

第一章 结晶学基础

§ 1-1 晶体的基本概念与性质

一、晶体的基本概念

1、**晶体的概念**：晶体是内部质点在三维空间按周期性重复排列的固体。晶体是具有格子构造的固体。

2、**等同点**：在晶体结构中占据相同的位置和具有相同的环境的几何点。

3、**空间点阵**：由一系列在三维空间按周期性排列的几何点。

4、**阵点 or 结点**：空间点阵中的几何点或等同点。

5、**行列**：在空间点阵中，分布在同一直线上的结点构成一个行列。

6、**结点间距**：行列中两个相邻结点间的距离。

7、**网面**：连接分布在三维空间内的结点构成空间格子。

二、晶体的性质

1、**结晶均一性**：由于晶体内部结构的特性，因此，晶体在其任一部位上都具有相同的性质。

2、**各向异性**：晶体在不同的方向上表现出的性质的差异。

3、**自限性**：or 自范性晶体能自发形成封闭的凸几何多面体外形的特征。

晶面：结晶多面体上的平面。

晶棱：晶面的交棱。

4、**对称性**：晶体中相同部分（包括晶面、晶棱等）以及晶体的性质能够在不同的方向或位置上有规律地重复出现。

5、**最小内能性**：在相同的热力学条件下，晶体与同组气体、液体以及非晶质固体相比其内能为最小。

§ 1-2 晶体的宏观对称性

一、对称的概念

1、**对称**：是指物体中相同部分之间的有规律重复。

2、**对称条件**：物体必须有若干个相同的部分以及这些相同部分能借助于某种特定的动作发生有规律的重复。

3、**对称变换(对称操作)**：指能使对称物体中各个相同部分作有规律重复的。

4、**对称要素**：指在进行对称变换时所凭借的几何要素一点、线、面等。

二、晶体的对称要素

宏观晶体中的对称要素有：

1、**对称中心(符号 C)**：是一个假象的几何点，其相应的对称变换是对于这个点的倒反（反伸）。

在晶体中如有对称中心存在必位于晶体的几何中心。

2、**对称面(符号 P)**：假想的平面，其相应的对称变换是对此平面的反映。

3、**对称轴(符号 Lⁿ)**：是一根假想的直线，相应的对称变换是绕此直线的旋转。

轴次 n：物体在旋转一周的过程中复原的次数对称该对称轴的轴次。

基转角 α：使物体复原所需的最小旋转角。

$$n=360/\alpha \quad (n=1、2、3、4、6; n<2 \text{ 的称高次轴})$$

4、倒转轴（旋转反伸轴、反轴）（符号 L_i^n ）：一根假想的直线和在此直线上 的一个定点。

相应的对称变换是绕此直线旋转一定角度以及对此定点的倒反，也可先倒反 后旋转，效果相同。

$N=1、2、3、4、6$

5、映转轴（符号 L_s^n ）：一根假想的直线和垂直在此直线的 一个平面，相应 的对称操作是绕此直线旋转一定角度以及对此平面的反映。

在晶体的宏观对称中不存在独立的映转轴。

三、对称要素的组合及对称型

对称要素的组合遵循对称要素组合规律。

对称型（点群）：指宏观晶体中对称要素的集合，包含了宏观晶体中全部对 称要素的总和以及它们间的组合关系。

宏观晶体中共有三十二种对称型。

§ 1-3 晶体的对称分类

晶体据是否有高次轴及其数目分三个晶族（共七个晶系）：

- | | |
|-----------------------|--------|
| 1、高级晶族（ $n < 2$ 多于一个） | ： 等轴晶系 |
| | { 六方晶系 |
| 2、中级晶族（ $n < 2$ 只有一个） | { 四方晶系 |
| | { 三方晶系 |
| 3、低级晶族（ $n < 2$ 有零个） | { 正交晶系 |
| | { 单斜晶系 |
| | { 三斜晶系 |

§ 1-4 晶体定向和结晶符号

一、晶体定向

晶体定向：就是在晶体中选定一个三维坐标系

1、**选晶体中的坐标轴**：优先选对称要素作坐标轴，三轴交点位于晶体的中 心（以立方体为例）

2、**决定坐标轴轴单位**：以轴率表示即 a 轴、b 轴、c 轴轴单位之比（a： b： c）。

其中：轴率 a： b： c 和 $\alpha、\beta、\gamma$ 轴角称为晶体几何常数。

二、结晶符号

表示晶面、晶棱在晶体上方位的简单的数字符号。

结晶符号 { **晶面符号**：用简单数字符号表达晶面在晶 体 上 的 方 位 ；
晶棱符号：用简单的数字符号表达晶棱或其它直线（如

坐标轴) 在晶体上的方向的结晶学符号。

1、晶面符号 (米氏符号)

由晶面在三个坐标轴的截距系数 p 、 q 、 r 的倒数比 $1/p: 1/q: 1/r$ ，经简化后按 a 、 b 、 c 轴次序写在小括号而得，通式为 (h, k, l) ，其中 h 、 k 、 l 为晶面的米氏指数。

如图晶面 ABDE 在 a 、 b 、 c 轴上的截距分别为 $2a$ 、 $3b$ 、 $6c$ 截距系数为 2 、 3 、 6 ，倒数比为 $1/2: 1/3: 1/6$ ，简化后为 $3: 2: 1$ ，则米氏符号为 (321) 。晶面平行与某一坐标轴时米氏指数为 0 。凡晶面与某一坐标轴的负端相交时，应在相应米氏指数上方加一负号“ $-$ ”。

2、晶棱符号

将任何晶棱平移到坐标轴交点，在此晶棱上任取一点 M 其坐标轴为 xyz ，以相应轴单位质量，取其比值连写加方括号，即为晶棱符号 $ox/a: oy/b: oz/c=u: v: w$ ，则 $[uvw]$ 为该晶棱的晶棱符号。其正负同晶面符号。

对应指数的绝对值相等而正负号完全相反的两个晶棱符号代表同一晶棱方向。如： $[102]$ 与 $[\bar{1}0\bar{2}]$ 是同一晶棱方向。

系数 0 表示晶棱垂直于相应的坐标轴 (在直角坐标系中)。

对三方和六方晶系采用四轴定向，晶面符号通式为 $(hki1)$ ，其中 I 对应于 d 轴，其它同三轴定向。

因 $h+k+i=0$ ，所以四轴定向的晶面符号也写成 $(hk \cdot 1)$ ，四轴定向的晶棱符号同三轴定向，通式为 $(uv \cdot w)$ 。

§ 1-5 晶体结构的基本特征

一、单位平行六面体的划分

1、划分原则

- (1) 所选平行六面体的对称性应符合整个空间点群的对称性。
- (2) 在 (1) 基础上，选棱间直角关系最多的平行六面体。
- (3) 在 (1)、(2) 基础上选体积最小的。
- (4) 当棱间交角不为直角时，选结点间距小的行列作为平行六面体的棱，且棱间交角接近于直角的平行六面体。

单位平行六面体：在空间格子中，按选择原则选取的平行六面体。

单位平行六面体参数或点阵参数：单位平行六面体的三根棱长 a_0, b_0, c_0 以及 α 、 β 、 γ 。

2、单位平行六面体形状的类型

(1) **等轴晶系**：空间格子为立方格子，其单位平行六面体为立方体单位平行六面体参数为 $a_0=b_0=c_0$ ； $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。

(2) **四方晶系**：四方格子，横截面为正方形的四方柱。 $a_0=b_0 \neq c_0$ ； $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。

(3) **正交晶系**：正交格子，长宽高都不等的长方体。 $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ ； $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

(4) **单斜晶系**：单斜格子，三对面中有两对是矩形，另一对是非矩形。 $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ ； $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ； $\beta \neq 90^\circ$ 。

(5) **三斜晶系**：三斜格子，三条棱不相等三对面相互间不垂直的斜平行六面体。 $a_0 \neq b_0 \neq c_0$ ； $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ 。

(6) **六方晶系**：六方格子，单位平行六面体底面是菱形的柱体。 $a_0 = b_0 \neq c_0$ ； $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ 。

(7) **三方晶系**：三方格子，同六方晶系；
菱面格子，菱面体。 $a_0 = b_0 = c_0$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ； 60° ， $109^\circ 29' 16''$ 。

二、十四种布拉维格子

1、**原始格子**：结点都分布在平行六面体角顶上的空间格子。

2、**体心格子**：在平行六面体中心还有一个结点时构成。

3、**面心格子**：在平行六面体所有三对面对面的中心都有结点时即为面心格子。

4、**单面心格子**：在平行六面体的某一对面的中心各有一个结点称为单面心格子。

$\left\{ \begin{array}{l} C \text{ 格子 (001) 面上有底心格子} \\ A \text{ 格子 (100) 面上有底心格子} \\ B \text{ 格子 (010) 面上有底心格子} \end{array} \right.$

对应于七个晶系有十四种布拉维格子。如图 1-17。

三、晶胞

1、**晶胞**：指晶体结构中的平行六面体单位，其形状大小与对应的空间格子中的单位平行六面体一致。

2、**单位晶胞**：如晶体结构中划分晶胞的平行六面体单位是对应的空间格子中的平行六面体时这样的晶胞为单位晶胞。

四、晶体的微观对称要素

1、**平移轴**：一直线方向，相应对称变换为沿此直线方向平移一定的距离。

平移轴的移距：能使图形复原的最小平移距离。

2、**象移面**：一个假想的平面和平行此平面的某一直线方向，相应对称变换，对此平面的反映和沿此直线方向平移的联合。

3、**螺旋轴**：一根假想的直线及与之平行的直线方向，相应的对称变换是绕此直线旋转一定角度和沿此直线方向平移的结合。

螺旋轴据其轴次和平移距离的大小分为： 2_1 、 3_1 、 2_1 、 4_1 、 4_2 、 4_3 、 6_1 、 6_2 、 6_3 、 6_4 、 6_5 共 11 种。

2_1 表示此 2 次旋转轴，其转角为 180° ，移距为螺旋轴方向行列结点间距的 $1/2$ 。

3_1 表示此 3 次旋转轴，其转角为 120° ，移距为螺旋轴方向行列结点间距的

2/3。

右旋：将右手拇指伸直，四指并拢弯曲，则四指弯曲所指方向为旋转方向，大拇指所指方向即为平移方向。

左旋：将左手拇指伸直，四指并拢弯曲，则四指弯曲所指方向为旋转方向，大拇指所指方向即为平移方向。

五、空间群的概念

1、**平移群**：指在晶体结构中，所有平移轴的集合。

2、**空间群**：指在一个晶体结构中所有一切对称要素的集合。即平移群和点群之和，共 230 种。

§ 1-6 晶体化学基本原理

一、原子半径和离子半径

有效半径：指离子或原子在晶体结构中处于相接触时的半径。

二、球体紧密堆积原理

1、等大球体的最紧密堆积及其空隙：

(1) 六方最紧密堆积：ABAB……紧密堆积方式，密排面平行于 (0001)。见 P158

(2) 立方最紧密堆积：ABCABC ……紧密堆积方式，密排面平行于 (111)。见 P158

空隙有四面体空隙和八面体空隙，若有 n 个等大球体作最紧密堆积时必有 n 个八面体空隙和 $2n$ 个四面体空隙。

2、不等大球体的紧密堆积

可看成较大的球体成等大球体紧密堆积方式，较小的球则按其本身大小，充填在八面体或四面体空隙中，形成不等大球体的紧密堆积。

三、配位数和配位多面体

1、配位数 (W)：

一个原子或离子的配位数，指在晶体结构中，该原子或离子的周围，与它直接相邻结合的原子个数或所有异号离子的个数。

2、配位多面体：

是指在晶体结构中，与某一个阳离子（或原子）成配位关系而相邻结合的各个阴离子（或原子），它们的中心连线所构成的多面体。如图 1-26。阳离子的几种类型的配位形式及其相应的配位多面体。

四、离子的极化

离子极化：指离子在外电场作用下，改变其形状和大小的现象。

极化过程包括两个方面：

1、一个离子在其它离子所产生的外电场的作用下发生极化即被极化。被极化程度用极化率 α 表示： $\alpha = \bar{u}/F$, $\bar{u} = e \cdot l$ 。

2、主极化：一个离子以其本身的电场作用于周围离子，使其它离子极化。主极化能力用极化力 β 表示： $\beta = w/y_2$ 。

五、电负性

六、鲍林规则

1、**鲍林第一规则**：围绕每一个阴离子，形成一个阴离子配位多面体，阴阳离子的间距决定于它们的半径之和，阳离子的配位数则取决于它们的半径之比。

表 1-10 列出阴阳离子半径与阳离子的配位数

2、**静电价规则（鲍林第二规则）**：在一个稳定的晶体结构中，从所有相邻的阳离子到达一个阴离子的静电键的总强度等于阴离子的电荷数。中心阳离子到达每一配位阴离子的静电键强度 S 等于该阳离子的电荷数 Z 除以它的配位数 n 。即 $S=Z/n$ 。

3、**鲍林第三规则**：在配位结构中，两个阴离子多面体以共棱，特别是共面方式存在时，结构的稳定性便降低，对于高电价低配位的阳离子更显著。

4、**鲍林第四规则**：在一个含有不同阳离子的晶体中，电价高而配位数小的那些阳离子，不趋向于相互共有配位多面体的要素。

5、**鲍林第五规则（节省规则）**：在一个晶体中，本质不同的结构组元的种类，倾向于为数最少。

本质不同的结构组元是指在性质上有明显差别的不同配位方式。如石榴萤石 ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$)，配位方式有两种。

第二章 晶体结构与晶体中的缺陷

1、证明等径圆球面心立方最密堆积的空隙率为 25.9%。

解：设球半径为 a ，则球的体积为 $4/3\pi a^3$ ，求的 $z=4$ ，则球的总体积(晶胞) $4 \times 4/3\pi a^3$ ，立方体晶胞体积： $(2\sqrt{2}a)^3 = 16\sqrt{2}a^3$ ，空间利用率=球所占体积/空间体积=74.1%，空隙率=1-74.1%=25.9%。

2、金属镁原子作六方密堆积，测得它的密度为 1.74 克/厘米³，求它的晶胞体积。

解： $\rho = m/V = 1.74\text{g/cm}^3$ ， $V = 1.37 \times 10^{-22}$ 。

3、根据半径比关系，说明下列离子与 O^{2-} 配位时的配位数各是多少？

解： Si^{4+} 4； K^+ 12； Al^{3+} 6； Mg^{2+} 6。

4、一个面心立方紧密堆积的金属晶体，其原子量为 M ，密度是 8.94g/cm^3 。试计算其晶格常数和原子间距。

解：根据密度定义，晶格常数

$$a_0 = \sqrt[3]{4M / (6.023 \times 10^{23} \times 8.94)} = 0.906 \times 10^{-8} M^{1/3} (\text{cm}) = 0.0906 M^{1/3} (\text{nm})$$

$$\text{原子间距} = 2r = 2 \times (\sqrt{2}a / 4) = 0.0906 M^{1/3} / \sqrt{2} = 0.0641 M^{1/3} (\text{nm})$$

5、试根据原子半径 R 计算面心立方晶胞、六方晶胞、体心立方晶胞的体积。

解：面心立方晶胞： $V = a_0^3 = (2\sqrt{2}R)^3 = 16\sqrt{2}R^3$

六方晶胞 (1/3)： $V = a_0^2 c \cdot \sqrt{3}/2 = (2R)^2 \cdot (\sqrt{8/3} \cdot 2R) \cdot \sqrt{3}/2 = 8\sqrt{2}R^3$

体心立方晶胞： $V = a_0^3 = (4R/\sqrt{3})^3 = 64/3\sqrt{3}R^3$

6、MgO 具有 NaCl 结构。根据 O^{2-} 半径为 0.140nm 和 Mg^{2+} 半径为 0.072nm，计算球状离子所占据的体积分数和计算 MgO 的密度。并说明为什么其体积分数小于 74.05%？

解：在 MgO 晶体中，正负离子直接相邻， $a_0 = 2(r_+ + r_-) = 0.424(\text{nm})$

体积分数 = $4 \times (4\pi/3) \times (0.14^3 + 0.072^3) / 0.424^3 = 68.52\%$

密度 = $4 \times (24.3 + 16) / [6.023 \times 10^{23} \times (0.424 \times 10^{-7})^3] = 3.5112(\text{g/cm}^3)$

MgO 体积分数小于 74.05%，原因在于 $r_+/r_- = 0.072/0.14 = 0.4235 > 0.414$ ，正负离子紧密接触，而负离子之间不直接接触，即正离子将负离子形成的八面体空隙撑开了，负离子不再是紧密堆积，所以其体积分数小于等径球体紧密堆积的体积分数 74.05%。

7、半径为 R 的球，相互接触排列成体心立方结构，试计算能填入其空隙中的最大小球半径 r 。体心立方结构晶胞中最大的空隙的坐标为 $(0, 1/2, 1/4)$ 。

解：在体心立方结构中，同样存在八面体和四面体空隙，但是其形状、大小和位置与面心立方紧密堆积略有不同（如图 2-1 所示）。

设：大球半径为 R ，小球半径为 r 。则位于立方体面心、棱心位置的八面体空隙能够填充的最大的小球尺寸为：

$$r = a_0 - 2R = 4/\sqrt{3}R - 2R = 0.3094R$$

位于立方体 $(0.5, 0.25, 0)$ 位置的四面体空隙能够填充的最大的小球尺寸为：

$$r = (\sqrt{5}/4)a_0 - R = \sqrt{5}/4 \times (4/\sqrt{3})R - R = 0.291R$$

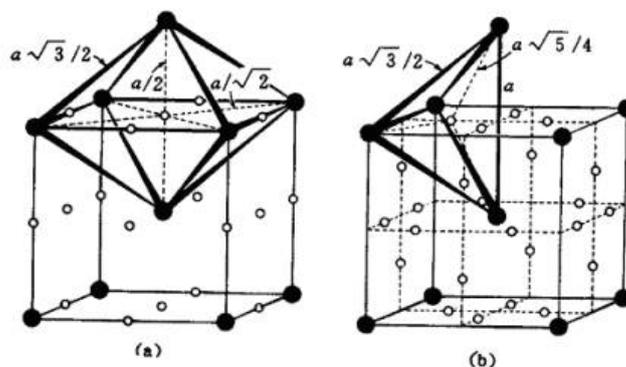


图 2-1 体心立方结构

8、纯铁在 912°C 由体心立方结构转变成面心立方，体积随之减小 1.06%。根据面心立方结构的原子半径 R 面心计算体心立方结构的原子半径 R 体心。

解：因为面心立方结构中，单位晶胞 4 个原子， $a_{0F} = 2\sqrt{2}R_F$ ；而体心立方结构中，单位晶胞 2 个原子， $a_{0I} = 4/\sqrt{3}R_I$

$$\text{所以，} \{2[4/\sqrt{3}]R_I\}^3 - (2\sqrt{2}R_F)^3 / \{2[(4/\sqrt{3})R_I]\}^3 = 0.0106$$

解得： $R_F=1.0251R_I$ ，或 $R_I=0.9755R_F$

9、有效离子半径可通过晶体结构测定算出。在下面 NaCl 型结构晶体中，测得 MgS 的晶胞参数为 $a=0.52\text{nm}$ (在这种结构中，阴离子是相互接触的)。若 CaS($a=0.567\text{nm}$)、CaO($a=0.48\text{nm}$)和 MgO($a=0.42\text{nm}$)为一般阳离子—阴离子接触，试求这些晶体中各离子的半径。

解：∵MgS 中 $a=5.20$ ，阴离子相互接触， $a=2\sqrt{2}r_-$ ，

$$\therefore r_{S^{2-}} = 1.84;$$

∵CaS 中 $a=5.67$ ，阴—阳离子相互接触， $a=2(r_+ + r_-)$ ，

$$\therefore r_{Ca^{2+}} = 0.95;$$

∵CaO 中 $a=4.80$ ，阴—阳离子相互接触， $a=2(r_+ + r_-)$ ，

$$\therefore r_{O^{2-}} = 1.40;$$

∵MgO 中 $a=4.20$ ，阴—阳离子相互接触， $a=2(r_+ + r_-)$ ，

$$\therefore r_{Mg^{2+}} = 0.70$$

10、氟化锂(LiF)为 NaCl 型结构，测得其密度为 2.6g/cm^3 ，根据此数据计算晶胞参数，并将此值与你从离子半径计算得到数值进行比较。

解：LiF 为 NaCl 型结构， $Z=4$ ， $V = a^3$ ， $\rho = m/v = 2.63\text{g/cm}^3$ ， $a = 4.05$ ，

根据离子半径 $a' = 2(r_+ + r_-) = 4.14$ ， $a < a'$ 。

11、Li₂O 的结构是 O²⁻作面心立方堆积，Li⁺占据所有四面体空隙位置。求：

(1) 计算四面体空隙所能容纳的最大阳离子半径，并与书末附表 Li⁺半径比较，说明此时 O²⁻能否互相接触。

(2) 根据离子半径数据求晶胞参数。

(3) 求 Li₂O 的密度。

解：(1) 如图 2-2 是一个四面体空隙，O 为四面体中心位置。

$$AO = r_+ + r_-, \quad BC = 2r_-, \quad CE = \sqrt{3}r_-, \quad CG = 2/3CE = 2\sqrt{3}r_-/3$$

$$AG = 2\sqrt{6}r_-/3,$$

$$\triangle OGC \sim \triangle EFC, \quad OG/CG = EF/CF, \quad OG = EF/CF \times CG = \sqrt{6}r_-/6$$

$$AO = AG - OG = \sqrt{6}r_-/2, \quad r_+ = AO - r_- = (\sqrt{6}/2r_- - 1) = 0.301$$

查表知 $r_{Li^+} = 0.68 > 0.301$, $\therefore O^{2-}$ 不能互相接触;

$$(2) \text{体对角线} = \sqrt{3}a = 4(r_+ + r_-), \quad a = 4.665; \quad (3) \rho = m/V = 1.963 \text{ g/cm}^3$$

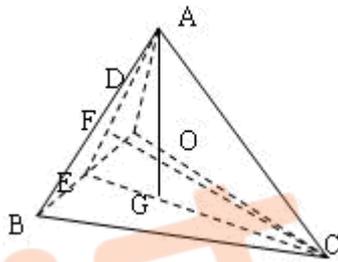


图 2-2 四面体空隙

12、MgO 和 CaO 同属 NaCl 型结构，而它们与水作用时，则 CaO 要比 MgO 活泼，试解释之。

解： $r_{Mg^{2+}}$ 与 $r_{Ca^{2+}}$, $r_{Ca^{2+}} > r_{Mg^{2+}}$, 使 CaO 结构较 MgO 疏松, H_2O 易于进入, 所以活泼。

13、根据 CaF_2 晶胞图画出 CaF_2 晶胞的投影图。

解：如图 2-3。

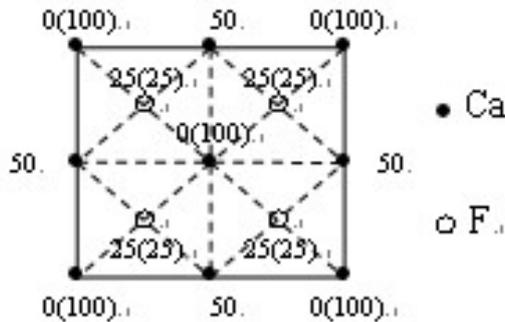


图 2-3

14、算一算 CdI_2 晶体中的 I 及 $CaTiO_3$ 晶体中 O^{2-} 的电价是否饱和。

解：CdI₂ 晶体，Cd²⁺：CN=6，I⁻与三个在同一边的 Cd²⁺相连；I⁻：CN=3，

$$\sum_i \frac{Z^+}{CN} = 1 = |Z^-|, \text{ I 电价饱和;}$$

CaTiO₃ 晶体，Ca²⁺：CN=12，Ti⁴⁺：CN=6，O²⁻[OTi₂Ca₄]：CN=6；

$$\sum_i \frac{Z^+}{CN} = 2 = |Z_{O^{2-}}^-|, \text{ O}^{2-} \text{ 电价饱和。}$$

- 15、(1) 画出 O²⁻作面心立方堆积时，各四面体空隙和八面体空隙的所在位置(以一个晶胞为结构基元表示出来)；
 (2) 计算四面体空隙数、八面体空隙数与 O²⁻数之比；
 (3) 根据电价规则，在下面情况下，空隙内各需填入何种价数的阳离子，并对每一种结构举出一个例子。
 I. 所有四面体空隙位置均填满；
 II. 所有八面体空隙位置均填满；
 III. 填满一半四面体空隙位置；
 IV. 填满一半八面体空隙位置。

解：(1) 略；

(2) 四面体空隙数/O²⁻数=2：1，八面体空隙数/O²⁻数=1：1；

(3) I. CN=4，z⁺/4×8=2，z⁺=1，Na₂O，Li₂O；

II. CN=6，z⁺/6×6=2，z⁺=2，FeO，MnO；

III. CN=4，z⁺/4×4=2，z⁺=2，BeO，

IV. CN=6，z⁺/6×3=2，z⁺=4，MnO₂。

16、下列硅酸盐矿物各属何种结构类型：

Mg₂[SiO₄]，K[AlSi₃O₈]，CaMg[Si₂O₆]，Mg₃[Si₄O₁₀](OH)₂，Ca₂Al[AlSiO₇]

解：岛状；架状；单链；层状（复网）；组群（双四面体）。

17、石棉矿如透闪石 Ca₂Mg₅[Si₄O₁₁](OH)₂ 具有纤维状结晶习性，而滑石 Mg₂[Si₄O₁₀](OH)₂ 却具有片状结晶习性，试解释之。

解：透闪石双链结构，链内的 Si-O 键要比链间的 Ca-O、Mg-O 键强很多，所以很容易沿链间结合力较弱处劈裂成为纤维状；滑石复网层结构，复网层由两个[SiO₄]层和中间的水镁石层结构构成，复网层与复网层之间靠较弱的分子间作用力联系，因分子间力弱，所以易沿分子间力联系处解理成片状。

18、石墨、滑石和高岭石具有层状结构，说明它们结构的区别及由此引起的性质上的差异。

解：石墨中同层 C 原子进行 SP² 杂化，形成大 π 键，每一层都是六边形网状结构。由于间隙较大，电子可在同层中运动，可以导电，层间分子间力作用，所以石墨比较软。

- 19、 (1) 在硅酸盐晶体中， Al^{3+} 为什么能部分置换硅氧骨架中的 Si^{4+} ；
 (2) Al^{3+} 置换 Si^{4+} 后，对硅酸盐组成有何影响？
 (3) 用电价规则说明 Al^{3+} 置换骨架中的 Si^{4+} 时，通常不超过一半，否则将使结构不稳定。

解：(1) Al^{3+} 可与 O^{2-} 形成 $[AlO_4]^{5-}$ ； Al^{3+} 与 Si^{4+} 处于第二周期，性质类似，易于进入硅酸盐晶体结构中，与 Si^{4+} 发生同晶取代，由于鲍林规则，只能部分取代；
 (2) Al^{3+} 置换 Si^{4+} 是部分取代， Al^{3+} 取代 Si^{4+} 时，结构单元 $[AlSiO_4][AlSiO_5]$ ，失去了电中性，有过剩的负电荷，为了保持电中性，将有一些半径较大而电荷较低的阳离子如 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 进入结构中；(3) 设 Al^{3+} 置换了一半的 Si^{4+} ，则 O^{2-} 与一个 Si^{4+} 一个 Al^{3+} 相连，阳离子静电键强度 $=3/4 \times 1 + 4/4 \times 1 = 7/4$ ， O^{2-} 电荷数为-2，二者相差为 $1/4$ ，若取代超过一半，二者相差必然 $>1/4$ ，造成结构不稳定。

20、说明下列符号的含义：

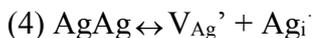


解：钠原子空位；钠离子空位，带一个单位负电荷；氯离子空位，带一个单位正电荷；最邻近的 Na^+ 空位、 Cl^- 空位形成的缔合中心； Ca^{2+} 占据 K.位置，带一个单位正电荷；Ca 原子位于 Ca 原子位置上； Ca^{2+} 处于晶格间隙位置。

21、写出下列缺陷反应式：

- (1) NaCl 溶入 $CaCl_2$ 中形成空位型固溶体；
- (2) $CaCl_2$ 溶入 NaCl 中形成空位型固溶体；
- (3) NaCl 形成肖脱基缺陷；
- (4) AgI 形成弗仑克尔缺陷(Ag^+ 进入间隙)。

解：(1) $NaCl \xrightarrow{CaCl_2} NaCa^{\cdot} + Cl_{Cl} + V_{Cl}^{\cdot}$



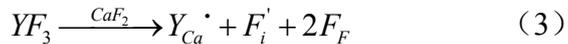
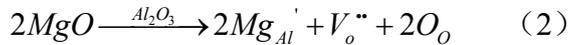
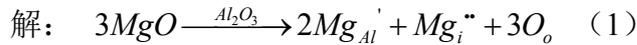
22、什么是肖特基缺陷、弗兰克尔缺陷？他们属于何种缺陷，发生缺陷时位置数是否发生变化？

答：肖特基缺陷：晶体的结构基元，从正常的结点位置上位移到晶体的表面而正常位置上出现了空位，这种缺陷即是。位置数增殖，体积增大。

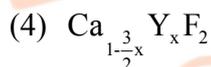
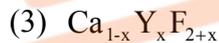
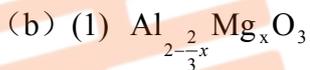
弗兰克尔缺陷：晶体结构中的结构基元，从正常的结点位置上位移到晶体的间隙位置上，而正常位置上出现了空位，这种缺陷即是。位置数不增殖，体积不增大。

23、试写出少量 MgO 掺杂到 Al₂O₃ 中和少量 YF₃ 掺杂到 CaF₂ 中的缺陷方程。

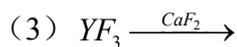
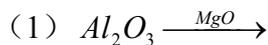
(a) 判断方程的合理性。(b) 写出每一方程对应的固溶式。



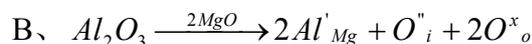
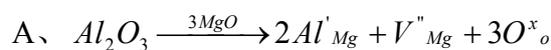
(a) 书写缺陷方程首先考虑电价平衡, 如方程 (1) 和 (4)。在不等价置换时, $3Mg^{2+} \rightarrow 2Al^{3+}$; $2Y^{3+} \rightarrow 3Ca^{2+}$ 。这样即可写出一组缺陷方程。其次考虑不等价离子等量置换, 如方程 (2) 和 (3) $2Mg^{2+} \rightarrow 2Al^{3+}$; $Y^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ 。这样又可写出一组缺陷方程。在这两组方程中, 从结晶化学的晶体稳定性考虑, 在离子晶体中除萤石型晶体结构可以产生间隙型固溶体以外, 由于离子晶体中阴离子紧密堆积, 间隙阴离子或阳离子都会破坏晶体的稳定性。因而间隙型缺陷在离子晶体中(除萤石型)较少见。上述四个方程以 (2) 和 (3) 较合理。当然正确的判断必须用固溶体密度测定法来决定。



24、试写出以下缺陷方程(每组写出二种), 并判断是否可以成立, 同时简单说明理由。

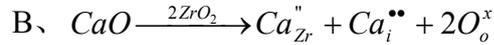
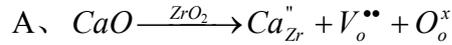


解: 1、(1) $Al_2O_3 \xrightarrow{MgO} \rightarrow$ 两种缺陷反应方程式为:



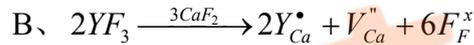
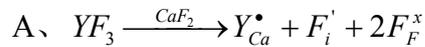
其中 A 可以成立，因为 NaCl 型的 MgO 晶体，只有较小的四面体空隙未被阳离子占据，Al³⁺离子填隙会破坏晶体的稳定性。

(2) $CaO \xrightarrow{ZrO_2}$ 两种缺陷反应方程式为：



A、B 两种都可能成立，其中在较低温度下，以 A 方式固溶；在高温下 (>1800℃)，以 B 方式固溶。因为 ZrO₂ 为萤石型结构，在高温下具有较大的立方体和八面体空隙，能够形成填隙型缺陷。

(3) $YF_3 \xrightarrow{CaF_2}$ 两种缺陷反应方程式为：



A 可能性较大。因萤石晶体中存较多的八面体空隙，F⁻离子半径较小，形成填隙型固溶体比较稳定。

25、试述晶体结构中点缺陷的类型。以通用的表示法写出晶体中各种点缺陷的表示符号。试举例写出 CaCl₂ 中 Ca²⁺ 置换 KCl 中 K⁺ 或进入到 KCl 间隙中去的两种点缺陷反应表示式。

解：晶体结构中的点缺陷类型共分为：间隙原子、空位和杂质原子等三种。在 MX 晶体中，间隙原子的表示符号为 M_i 或 X_i；空位缺陷的表示符号为：V_M 或 V_X。如果进入 MX 晶体的杂质原子是 A，则其表示符号可写成：A_M 或 A_X（取代式）以及 A_i（间隙式）。

当 CaCl₂ 中 Ca²⁺ 置换 KCl 中 K⁺ 而出现点缺陷，其缺陷反应式如下：



CaCl₂ 中 Ca²⁺ 进入到 KCl 间隙中而形成点缺陷的反应式为：



26、在缺陷反应方程式中，所谓位置平衡、电中性、质量平衡是指什么？

解：位置平衡是指在化合物 M_aX_b 中，M 格点数与 X 格点数保持正确的比例关系，即 M : X = a : b。电中性是指在方程式两边应具有相同的有效电荷。质量平衡是指方程式两边应保持物质质量的守恒。

27、TiO_{2-x} 和 Fe_{1-x}O 分别为具有阴离子空位和阳离子空位的非化学计量化合物。试说明其导电率和密度随氧分压 P_{O2} 变化的规律（以缺陷方程帮助说明）。

答：(1) TiO_{2-x} 的缺陷反应方程为： $2TiO_2 \rightarrow 2Ti_{Ti}^{\cdot} + V_O^{\bullet\bullet} + 3O_O + \frac{1}{2}O_2(g)$

根据质量守恒定律可得，故其密度随氧分压增加而增加，而电导率随氧分压的增加而减小，与氧分压的 1/6 次方成反比。

(2) $Fe_{1-x}O$ 缺陷反应方程式为： $2Fe_{Fe} + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow 2Fe_{Fe}^{\cdot} + O_O + V_{Fe}^{\bullet\bullet}$ ，或
 $\frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow 2h^{\cdot} + O_O + V_{Fe}^{\bullet\bullet}$

根据质量守恒定律可得，故其密度随氧分压增加而下降，而电导率随氧分压的增加而增加，与氧分压的 1/6 次方成正比。

28、对某晶体的缺陷测定生成能为 84KJ/mol，计算该晶体在 1000K 和 1500K 时的缺陷浓度。

解：根据热缺陷浓度公式：

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{2kT}\right)$$

由题意 $\Delta G=84KJ/mol=84000J/mol$

$$\text{则 } \frac{n}{M} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{2RT}\right)$$

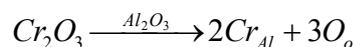
其中 $R=8.314J/mol \cdot K$

$$\text{当 } T_1=1000K \text{ 时, } \frac{n}{M} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{2RT}\right) = \exp\left(-\frac{84000}{2 \times 8.314 \times 1000}\right) = 6.4 \times 10^{-3}$$

$$\text{当 } T_2=1500K \text{ 时, } \frac{n}{M} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{2RT}\right) = \exp\left(-\frac{84000}{2 \times 8.314 \times 1500}\right) = 3.45 \times 10^{-2}$$

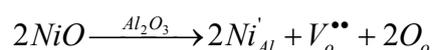
29、试写出在下列二种情况，生成什么缺陷？缺陷浓度是多少？(a) 在 Al_2O_3 中，添加 0.01mol% 的 Cr_2O_3 ，生成淡红宝石；(b) 在 Al_2O_3 中，添加 0.5mol% 的 NiO ，生成黄宝石。

解：(a) 在 Al_2O_3 中，添加 0.01mol% 的 Cr_2O_3 ，生成淡红宝石的缺陷反应式为：



生成置换式杂质原子点缺陷。其缺陷浓度为： $0.01\% \times \frac{2}{5} = 0.004\% = 4 \times 10^{-3} \%$

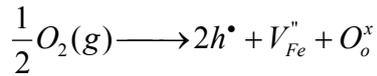
(b) 当添加 0.5mol% 的 NiO 在 Al_2O_3 中，生成黄宝石的缺陷反应式为：



生成置换式的空位点缺陷。其缺陷浓度为： $0.5\% \times \frac{3}{5} = 0.3\%$

30、非化学计量缺陷的浓度与周围气氛的性质、压力大小相关，如果增大周围氧气的分压，非化学计量化合物 $Fe_{1-x}O$ 及 $Zn_{1+x}O$ 的密度将发生怎样变化？增大？减少？为什么？

解：(a) 非化学计量化合物 Fe_{1-x}O ，是由于正离子空位，引起负离子过剩：



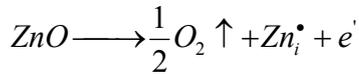
按质量作用定律，平衡常数

$$K = \frac{[\text{O}_\text{o}][V_{\text{Fe}}''] [h^\bullet]^2}{P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}$$

$$\text{由此可得：} [V_{\text{Fe}}''] \propto P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{6}}$$

即：铁空位的浓度和氧分压的 1/6 次方成正比，故当周围分压增大时，铁空位浓度增加，晶体质量减小，则 Fe_{1-x}O 的密度也将减小。

(b) 非化学计量化合物 Zn_{1+x}O ，由于正离子填隙，使金属离子过剩：



根据质量作用定律

$$K = [\text{Zn}_i^\bullet][e']^2 P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}$$

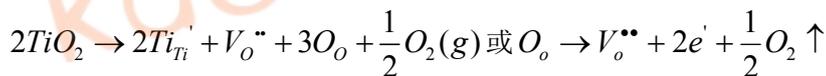
$$\text{得 } [\text{Zn}_i^\bullet] \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

即：间隙离子的浓度与氧分压的 1/6 次方成反比，故增大周围氧分压，间隙离子浓度减小，晶体质量减小，则 Zn_{1+x}O 的密度也将减小。

31、非化学计量氧化物 TiO_{2-x} 的制备强烈依赖于氧分压和温度：(a) 试列出其缺陷反应式。(b) 求其缺陷浓度表达式。

解：非化学计量氧化物 TiO_{2-x} ，其晶格缺陷属于负离子缺位而使金属离子过剩的类型。

(a) 缺陷反应式为：



(b) 缺陷浓度表达式：

$$[V_{\text{O}}''] \propto [P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{6}}$$

32、(a) 在 MgO 晶体中，肖特基缺陷的生成能为 6eV ，计算在 25°C 和 1600°C 时热缺陷的浓度。(b) 如果 MgO 晶体中，含有百万分之一 mol 的 Al_2O_3 杂质，则在 1600°C 时， MgO 晶体中是热缺陷占优势还是杂质缺陷占优势？说明原因。

解：(a) 根据热缺陷浓度公式：

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{2kT}\right)$$

由题意 $\Delta G = 6\text{eV} = 6 \times 1.602 \times 10^{-19} = 9.612 \times 10^{-19}\text{J}$

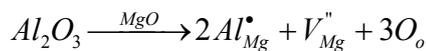
$k = 1.38 \times 10^{-23}\text{ J/K}$

$T_1 = 25 + 273 = 298\text{K}$ $T_2 = 1600 + 273 = 1873\text{K}$

$$298\text{K}: \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{9.612 \times 10^{-19}}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298}\right) = 1.92 \times 10^{-51}$$

$$1873\text{K}: \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{9.612 \times 10^{-19}}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 1873}\right) = 8 \times 10^{-9}$$

(b) 在 MgO 中加入百万分之一的 Al_2O_3 杂质，缺陷反应方程为：



此时产生的缺陷为 $[V_{\text{Mg}}^{\prime\prime}]$ 杂质。

而由上式可知： $[\text{Al}_2\text{O}_3] = [V_{\text{Mg}}^{\prime\prime}]$ 杂质

\therefore 当加入 $10^{-6}\text{ Al}_2\text{O}_3$ 时，杂质缺陷的浓度为

$$[V_{\text{Mg}}^{\prime\prime}]_{\text{杂质}} = [\text{Al}_2\text{O}_3] = 10^{-6}$$

由 (a) 计算结果可知：在 1873 K ， $[V_{\text{Mg}}^{\prime\prime}]_{\text{热}} = 8 \times 10^{-9}$

显然： $[V_{\text{Mg}}^{\prime\prime}]_{\text{杂质}} > [V_{\text{Mg}}^{\prime\prime}]_{\text{热}}$ ，所以在 1873 K 时杂质缺陷占优势。

33、对于刃位错和螺位错，区别其位错线方向、柏氏矢量和位错运动方向的特点。

解：刃位错：位错线垂直于 \vec{b} ，位错线垂直于位错运动方向；螺位错：位错线平行于 \vec{b} ，位错线平行于位错运动方向。

34、有两个相同符号的刃位错，在同一滑移面上相遇，它们将是排斥还是吸引？

答：排斥，张应力重叠，压应力重叠。

35、晶界对位错的运动将发生怎么样的影响？能预计吗？

答：晶界对位错运动起阻碍作用。

36、晶界有小角度晶界与大角度晶界之分，大角度晶界能用位错的阵列来描述吗？

答：不能，在大角度晶界中，原子排列接近于无序的状态，而位错之间的距离可能只有一、两个原子的大小，不适用于大角度晶界。

37、从化学组成、相组成考虑，试比较固溶体与化合物、机械混合物的差别。

解：

	固溶体	机械混合物	化合物
形成原因	以原子尺寸“溶解”生成	粉末混合	原子间相互反映生成
相数	单相均匀	多相	单相均匀
化学计量	不遵守定比定律		遵守定比定律
化学组成	不确定	有几种混合物就有多少化学组成	确定

38、对磁硫铁矿进行化学分析：按分析数据的 Fe / S 计算，得出两种可能的成分： $Fe_{1-x}S$ 和 FeS_{1-x} 。前者意味着是 Fe 空位的缺陷结构；后者是 Fe 被置换。设想用一种实验方法以确定该矿物究竟属哪一类成分。

答： $Fe_{1-x}S$ 中存在 Fe 空位， V_{Fe}'' 非化学计量，存在 h^+ ，P 型半导体； FeS_{1-x} 中金属离子过剩，存在 S^{2-} 空位，存在 e^- ，N 型半导体；因 $Fe_{1-x}S$ 、 FeS_{1-x} 分属不同类型半导体，通过实验确定其半导体性质即可。

39、说明为什么只有置换型固溶体的两个组份之间才能相互完全溶解，而填隙型固溶体则不能。

答：（1）晶体中间隙位置是有限的，容纳杂质质点能力 $\leq 10\%$ ；（2）间隙式固溶体的生成，一般都使晶格常数增大，增加到一定的程度，使晶格变得不稳定而离解；置换固溶体形成是同号离子交换位置，不会对接产生影响，所以可形成连续固溶体。

40、在 $MgO-Al_2O_3$ 和 $PbTiO_3-PbZrO_3$ 中哪一对形成有限固溶体，哪一对形成无限固溶体，为什么？

解： $MgO-Al_2O_3$ ：

$r_{大}-r_{小}/r_{大}=15\%$ ，即 r_{Mg} 、 r_{Al} 半径相差大， MgO （NaCl 型）、 Al_2O_3 （刚玉）结构类型差别大，形成有限固溶体；

$PbTiO_3-PbZrO_3$ ：

形成无限固溶体，因为尽管 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 半径相差较大（15.28），但都是 (ABO_3) 钙钛矿型结构， Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 都填充八面体空隙，该空隙体积较大，可填入的阳离子的半径 r 值可在一定范围内变化，而不至于使结构变化。

41、简述形成连续置换型固溶体的条件是什么？并举一实例。

答：形成连续置换型固溶体的条件：

（1）离子尺寸因素。相互替代的两离子尺寸应满足 $|(r_A - r_B)/r_A| < 15\%$ 。

- (2) 晶体结构类型相同。
- (3) 相互替代的两个离子电价相同或复合替代离子电价总和相同。
- (4) 相互替代的两个离子电负性相近。

42、ZnO 是六方晶系， $a=0.3242\text{nm}$ ， $c=0.5195\text{nm}$ ，每个晶胞中含 2 个 ZnO 分子，测得晶体密度分别为 5.74， 5.606g/cm^3 ，求这两种情况下各产生什么型式的固溶体？

解：六方晶系的晶胞体积

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = \frac{\sqrt{3}}{2} \times 3.242^2 \times 5.195 \times 10^{-24} = 4.73 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

在两种密度下晶胞的重量分别为

$$W_1 = d_1 v = 5.74 \times 4.73 \times 10^{-23} = 2.72 \times 10^{-22} (\text{g})$$

$$W_2 = d_2 v = 5.606 \times 4.73 \times 10^{-23} = 2.65 \times 10^{-22} (\text{g})$$

理论上单位晶胞重

$$W = \frac{2M_{\text{Zn}} + 2M_{\text{O}}}{N_0} = 2.69 \times 10^{-22} (\text{g})$$

∴ 密度是 d_1 时为间隙型固溶体，是 d_2 时为置换型固溶体。

43、对于 MgO、 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 ，其正、负离子半径比分别为 0.47、0.36 和 0.40。 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 形成连续固溶体。

(a) 这个结果可能吗？为什么？

(b) 试预计，在 MgO— Cr_2O_3 系统中的固溶度是有限还是很大？为什么？

解：(a) Al_2O_3 与 Cr_2O_3 有可能形成连续固溶体。因为：

$$\textcircled{1} \frac{R_1 - R_2}{R_1} = \frac{0.40 - 0.36}{0.40} = 10\% < 15\%$$

② 结构类型相同，均属刚玉型结构。

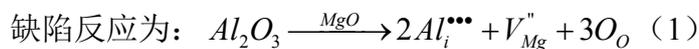
(b) 对于 MgO— Cr_2O_3 系统，由于结构类型相差较大，前者为 NaCl 型，后

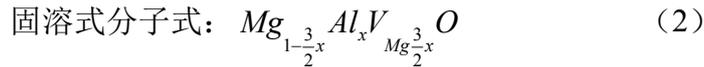
者为刚玉型。虽然 $\frac{R_1 - R_2}{R_1} = \frac{0.47 - 0.4}{0.47} = 14.89\% < 15\%$ ，也不可能形成完

全互溶的固溶体，而只能是有限固溶。

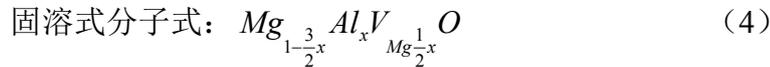
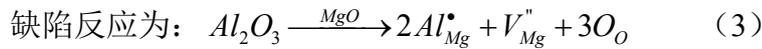
44、 Al_2O_3 在 MgO 中将形成有限固溶体，在低共熔温度 1995°C 时，约有 18wt% Al_2O_3 溶入 MgO 中，MgO 单位晶胞尺寸减小。试预计下列情况下密度的变化。(a) Al^{3+} 为间隙离子；(b) Al^{3+} 为置换离子。

解：(a) Al^{3+} 为间隙离子：





(b) Al^{3+} 为置换离子:



取 100g 试样为基准: (为摩尔数)

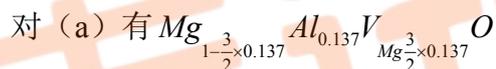
$$mAl_2O_3 = \frac{18}{M_{Al_2O_3}} = \frac{18}{102} = 0.176 \text{ (m 为摩尔数)}$$

$$mMgO = \frac{82}{M_{MgO}} = \frac{82}{40.3} = 2.035$$

∴ MgO 中固溶 18%wt 的 Al_2O_3 后的分子式为:



由 (6) 式得 $x=0.137$ 代入 (2) (4) 式,



设: 固溶前后晶胞体积不变, 则密度变化为:

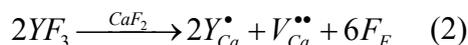
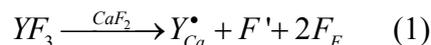
$$\frac{P'}{P_{MgO}} = \frac{0.176M_{Al_2O_3} + 2.035M_{MgO}}{2.563M_{MgO}} = \frac{0.176 \times 102 + 2.035 \times 40.3}{2.563 \times 40.3} = 0.968$$

(P_{MgO} , P' 分别代表固溶前后密度)

所以, 固溶后的密度小于固溶前的密度。

45、用 $0.2\text{mol} YF_3$ 加入 CaF_2 中形成固溶体, 实验测得固溶体的晶胞参数 $a=0.55\text{nm}$, 测得固溶体密度 $\rho=3.64\text{g/cm}^3$, 试计算说明固溶体的类型? (元素的相对原子质量: $Y=88.90$; $Ca=40.08$; $F=19.00$)

解: YF_3 加入 CaF_2 的缺陷反应方程如下:



方程 (1) 和 (2) 的固溶式: (1) $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ (2) $Ca_{(1-3/2x)}Y_xF_2$

按题意 $x=0.2$ 代入上述固溶式得: 间隙型固溶体分子式为 $Ca_{0.8}Y_{0.2}F_{2.2}$

置换型固溶体分子式为 $\text{Ca}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{F}_2$ ；它们的密度分别设为 ρ_1 和 ρ_2 。 CaF_2 是萤石型晶体，单位晶胞内含有 4 个萤石分子。

$$\rho_1 = \frac{4 \times 0.8 \times 40.08 + 4 \times 0.2 \times 88.9 + 8 \times 2.2 / 2 \times 19}{6.02 \times 10^{23} \times (0.55 \times 10^{-7})^3} = 3.659 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$\rho_2 = \frac{4 \times 0.7 \times 40.08 + 4 \times 0.2 \times 88.9 + 8 \times 2 / 2 \times 19}{6.02 \times 10^{23} \times (0.55 \times 10^{-7})^3} = 3.346 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

由 ρ_1 与 ρ_2 计算值与实测密度 $\rho = 3.64 \text{ g/cm}^3$ 比较， ρ_1 值接近 3.64 g/cm^3 ，因此 0.2 mol YF_3 加入 CaF_2 中形成间隙型固溶体。

3 熔体和玻璃体

熔体和玻璃体是物质另外的两种聚集状态，对这两种聚集状态的研究对无机材料的形成和性质的理解有着重要的作用。

3.1 熔体的结构

最开始，人们把液体看作是更接近于气体状态，是被压缩了的气体。内部质点排列是无序的，只是质点间距较短。

接着发现，液体结构在沸点和凝固点之间变化很大。实验证实，接近于结晶温度的液体中质点的排列形式和晶体相似。

由同一物质不同聚集状态的 x 射线衍射图知：

气体： θ 小， I 大，随 $\theta \nearrow$ ， $I \searrow$ 。

熔体和玻璃：质点有规则排列区域高度分散，峰宽阔，峰位对应晶体相应峰位区域。表明液体中某一质点最邻近的几个质点的排列形式与间距与晶体相似，体现了液体结构中的近程有序和远程无序的特征。

上述分析可以看出：液体是固体和气体的中间相（介于两态之间的一种物质状态）。在高温时与气体接近，在稍高于熔点时与晶体接近。

熔体结构理论有多种，近年来，熔体聚合物理论为较多人接受，用来解释熔体结构及结构—组成—性能关系。

硅酸盐熔体组成复杂，黏度大，其结构研究困难。

熔体聚合物理论，提出的结构模型比较具体，而且能进行一些定量计算。

介绍该理论的要点：

(1) 什么是聚合物？

对于硅酸盐熔体来说，不同聚合程度的负离子团（单体）（二聚体）（三聚体）等就是聚合物。

硅酸盐熔体中最基本的离子是硅、氧、碱土或碱金属离子。电荷高，半径小，有着很强的形成的能力。键具有高键能，有方向性和低配位等特点，导致硅酸盐倾向于形成相当大的、形状不规则的、短程有序的离子聚合体。

(2) 聚合物形成的三个阶段

① 熔融石英的分化过程

熔体中的键（指碱或碱土金属）的键型的离子键为主，

与两个相连的称为桥氧（ O^{B} ）

与一个相连的称为非桥氧（ O^{NB} ）

当引入熔体中时，键的键强比键弱得多。

能把键上的离子拉到自己周围，使桥氧断裂，并使键的键强、键长和键角都发生变动。

例如：

熔融石英中，连成架状，

若加入，使比例升高，
 随着加入量的增加，可达，
 此时，连接方式从架状（）→层状（）→链状（）→组群状（）→岛状（无桥氧）
 上述架状断裂称为熔融石英的分化过程。

初期：

随 \nearrow ，断裂成，使高聚体分化成三维碎片、高聚物、低聚物和单体。

② 缩聚和变形

分化过程产生的低聚物不是一成不变的，它可以相互发生作用，形成级次较高的聚合物，同时释放出部分——缩聚过程。

在熔融过程中，随着 \nearrow ，不同聚合程度的聚合物发生变形：

链状：绕轴转动，同时弯曲

层状：层本身折皱、翘曲

架状：热缺陷 \nearrow （氧桥断裂），同时键角变化。

中期：各类聚合物缩聚并伴随变形。

③ 分化与缩聚的平衡

缩聚释放的能进一步侵蚀石英骨架使其分化出低聚物，低聚物相互作用形成级次较高的高聚物、释放。

如此循环，最终体系出现分化缩聚平衡。

熔体中有各种不同聚合程度的负离子团同时并存（混合物），这些硅氧团除是单体外，其他称聚离子。

后期：在一定温度和时间下，聚合解聚达到平衡。

多种聚合物同时并存而不是一种独存，这就是熔体结构远程无序的实质。

最终得到的熔体是不同聚合程度的各种聚合体的混合物，聚合体的种类、大小、数量随熔体的组成和温度变化。

熔体的结构特点是近程有序而远程无序的。

3.2 熔体的性质

3.2.1 粘度

粘度是指液体流动时，一层液体受到另一层液体的牵制，其力的大小是和两层间的接触面积及垂流方向的速度梯度成正比。

式中：

粘度是指单位接触面积、单位速度梯度下两层液体间的摩擦力。

粘度是硅酸盐熔体无物理化学性质的最大特征，粘度实际上表征液体的内摩擦力，是由流体的结构本质所决定的。

一般说，聚合程度高的流体往往有较高的粘度。

硅酸盐熔体的粘度往往很大，通常。

熔体的粘度在晶体生长、玻璃熔制与成型、陶瓷的液相烧结等有很重要的作用，是材料制造过程中需要控制的一个重要工艺参数。

① 粘度与温度的关系

用聚合物理论解释它们之间的关系：

低温时，聚合物的缔合程度大，粘度上升 \nearrow

高温时，聚合物的缔合程度小，流动度 \nearrow ，粘度 \searrow

以数学式描述上述关系，以便求出任意温度对应的粘度，为解决许多工艺问题很重要，通常用波尔兹曼公式描述：

式中：— 常数（与熔体组成有关）

— 质点运动活化能

— 波尔兹曼常数

— 绝对温度

注意：

不是常数。

不仅与熔体组成有关，还与熔体中聚合程度有关。上式两边取对数：

由关系曲线可知：

两端区域近似直线（高温、低温）

中间熔体内结构变，随温度变

硅酸盐熔体由多种聚合物交织而成，增加了质点间的移动困难，使其粘度比一般液体高。

上述公式只是一个近似公式，实际生产、科研需实测数据，不同粘度范围采用不同方法、仪器。

式中：— 常数（与熔体组成有关）

— 温度常数

液体中分布不规则、大小不等的空洞，为液体分子运动流动提供空间：

系统中自由体积（温度下）

液体分子体积（温度下）

温度下液体分子有效硬核体积

时，液体分子不运动， $\nearrow \nearrow$ 形成 $\nearrow \searrow$

② 粘度与组成的关系

根据大量实践，等氧化物是 \nearrow 熔体粘度的。因为，熔体粘度首先决定于网络联结程度，即粘度随 \searrow 而 \searrow 。架 \rightarrow 岛

1 价碱金属氧化物（ \searrow ）都是 \searrow 熔体粘度的（称这些氧化物为助熔剂）。但含量较低与较高时影响不同，这与熔体结构有关。

高时（含量高），对粘度起主要作用是之间的键力，加入越小，夺取桥氧的能力大， \searrow 熔体粘度的作用大，熔体粘度按 \nearrow 。

低时（含量高），近岛状结构，四面体间主要依靠键力连接，键力大，最高，熔体粘度按 \searrow 。

2 价金属离子（ \searrow ）对粘度影响与有关

除了对影响同上下外，离子间的相互极化对粘度影响显著。由于极化使离子变形，共价键成分 \nearrow ，减弱了间的键力，其规律：

在低温时， \nearrow 熔体粘度

高温时，含量 $<10\%-12\%$ ， \searrow 熔体粘度；含量 $>10\%-12\%$ ， \nearrow 熔体粘度

含量不同，对熔体粘度的影响不同，这与离子配位状态有关。

含量较少时，离子处于三度空间连接的状态，结构紧密，粘度随含量 \nearrow

含量较多时，离子处于平面状三角形，结构疏松，粘度随含量 \searrow 。（硼反常现象）

作用复杂，因为，一般在碱金属离子存在下，使粘度 \nearrow 。

可以配位与联成复杂铝氧负离子团。

能使熔体粘度急剧 \searrow ，原因是与相近，易取代，但价态不同，原网络破坏，难成新网络，粘度 \searrow 。

总之，加入某一种氧化物所引起熔体粘度的改变，不仅取决于加入的氧化物的本性，而且也取决于熔体本身组成。（按化学成分的影响特性可进行近似计算）

3.2.2 表面张力（表面能）

在液体中表面张力和表面能在数值上是相同的。

表面能：将表面增大一个单位面积所需要作的功

表面张力：扩张表面单位长度所需要的力。（作用于表面单位长度上的力）表面张力的方向与表面相切。

在液体中，原子或原子团易于移动，形成新表面或扩张新表面，表面结构均可保持不

变。二者数值相同，概念也不予区分。

在固体中，形成新表面，原子距离可不变，扩张新表面，原子间距离要改变，因此，固体中特别是各向异性的晶体中，表面能和表面张力在数值上不一定相同。

① 熔体表面张力随温度变化

大多数硅酸盐熔体随 \nearrow 而 \searrow ，几乎成线形关系。

因为， \nearrow ，质点运动加剧，距离 \nearrow ，键松弛，相互作用力 \searrow ，内部质点能量与表面质点能量差 \searrow （物质表面质点能量较内部质点能量高，多出的能量为表面能）

② 熔体表面张力与熔体组成和结构的关系

从键型角度：具金属键熔体表面张力 $>$ 共价键 $>$ 离子键 $>$ 分子键

硅酸盐熔体介于典型离子键与共价键之间，既有离子键，又有共价键。

结构相同的离子晶体，其晶格能越大、单位晶胞边长越小，熔体表面张力越大。

既内部质点相互作用力越大，表面张力越大。

③ 氧化物加入的影响

\nearrow 表面张力；

\searrow 表面张力；

等氧化物，少量加入即可剧烈 \searrow 熔体表面张力，被称为表面活性物质。

④ 两熔体混合

不能单纯将各自的表面张力值用加和法计算。

硅酸盐熔体的表面张力值比一般液体高，为。

3.3 玻璃体的结构

玻璃态是一些物质的一种存在状态，玻璃在性质上的表现，和晶体状态、熔融体状态一样，往往是其微观结构的反映。

机械性能类似无机晶体，硬度高、脆性大；

外观是固体，断面呈贝壳状；

内部结构像液体。

玻璃体是玻璃态物质的总称，简称玻璃。玻璃一词大家很熟悉，要对其下一个定义却很困难。

传统的玻璃主要是由硅酸盐矿物、氧化物等经加热、熔融、冷却而形成的一种无定型的故态，是非晶材料的重要一族。玻璃是热力学不稳定态物质，与其他非晶材料一样，目前有许多像结构、性能等本质问题仍需深入研究。

因此，探索、掌握玻璃的内部结构成为掌握其本质的关键问题之一。列出 4 个通性，具有这 4 个通性的物质，不论其他化学性质如何，即为玻璃。

3.3.1 玻璃的通性

(1) 各向同性

与多数结晶体不同，玻璃的物理性质：热膨胀系数、折射率、导电性以及机械性能等在各个方向上是一致的。

表明它内部质点的随机分布和宏观的均匀状态。（内部质点无序排列而呈统计均质外在表现）

这是玻璃最明显的特征，也是与液体类似的地方。

(2) 介稳性

在一定的热力学条件下，系统虽未处于最低能量状态，却处于一种可以较长时间存在的状态，称为介稳状态。

一般在低温时保留了高温时结构的状态，都属于介稳状态。

当熔体转变为玻璃体时，放出的能量少于结晶热。所以，玻璃体与晶体相比，含有过剩的内能，因此是一种介稳状态。

从热力学角度看：

玻璃态是高能态，不稳定，有自发转变为晶体的内在条件。

事实上：

由于常温下，玻璃的粘度非常大，无限地阻止了（实际上消除了）玻璃自发转变的可能。（数百年不结晶）

从动力学观点看：

玻璃是稳定的。

要想使玻璃析晶，一般应适当 \nearrow 温度，使玻璃中质点克服析晶活化能（由玻璃态转变为晶态的势垒），方可使其转化为晶态。

(3) 凝固的逐渐性与可逆性

玻璃由熔融状态向玻璃态转变时，其凝固是逐渐和可逆的，这与熔体的结晶过程是有明显区别的。

结晶过程系统有新相出现，结晶温度时粘度有明显变化。 $\eta \nearrow$

向玻璃体转化时，过程始终没有新相出现，在较宽的温度范围内完成，随着 $T \searrow$ ， $\eta \nearrow$ ，最后形成固态玻璃。

转变的温度范围取决于玻璃的成分， T 波动于几十~几百 $^{\circ}\text{C}$ 。

同样，由玻璃加热为熔体的过程也是渐变的，因而，玻璃没有固定的熔点，只有一个软化温度范围。工业上利用这一性质，可将玻璃在一定温度下，用吹制、拉制等方法成型玻璃制品。

玻璃形成温度是区分玻璃与其他非晶态固体的重要特性。（玻璃与其他非晶态固体——凝胶、非晶态金属、合金、聚合物等的区别在于有无 ）

— 玻璃化温度

— 熔点

液体冷却时，随着热振动的减少，液体迅速而连续地收缩，原子进行更加有效的堆积排列方式。

在不发生结晶时，这种收缩从一直持续到，此时材料变为坚硬的玻璃。

当 \ll 时，原子不再重排，只是因为原子在它们固定的位置上的热振动变小，才有进一步的收缩。

玻璃体自高温逐渐冷却时，要通过一个过渡温度区，此区域内玻璃从典型的液体状态逐渐转变为具有固体各项性质（弹性、脆性）的物体。该区域称转变温度区，为上下限。二者与试验条件有关，一般以粘度作为标志。

— 膨胀转化温度 $\eta = 10^9$ 时的温度

— 转变温度 $\eta = 10^{13}$ 时的温度

以上：

由于此时温度较高，粘度相应小，质点流动和扩散较快，结构改变能立即适应温度变化，故结构变化几乎是瞬时的，经常保持其平衡状态。

此温度范围内，温度变化快慢对玻璃的结构及相应的性质影响不大。

以下：

玻璃基本上已经转变为具有弹性和脆性特点的固态物质，温度变化快慢对玻璃的结构、性质影响相当小。

~：

粘度介于上述两种情况之间，质点可适当移动，结构状态趋向平衡所需时间较短。

玻璃的结构状态以及玻璃的一些结构灵敏的性能由区间内保持的温度决定。

当玻璃冷却到室温时，它保持着与这一温度区间的某一温度相应的平衡结构状态和性能。——

图尔 Tool 提出的“假想温度”

(4) 物理化学性质随温度变化的连续性

玻璃体由熔融状态冷却转变为机械固体或加热的相反转变过程，其物理、化学性质的变化是连续的。

性质随温度变化可分为 3 类。

两个特征温度：

3.3.2 玻璃的结构

玻璃的结构是指玻璃中质点在空间的几何配置、有序程度以及它们彼此间的结合状态。

由于玻璃结构具有远程无序的特点，加之影响其结构的因素众多，这种结构复杂性导致至今尚未提出一个统一完善的玻璃结构理论。目前主要的学说有 2 种：

(1) 晶子假说

苏联学者列别捷夫 1921 年提出，基本要点为：

玻璃是由无数晶子组成的。

所谓晶子不同于一般微晶，而是带有晶格变形的有序区域，它们分散在无定形物质中，并且从晶子区到无定形区的过渡是逐步完成的，两者无明显界线。

此学说显然认为玻璃不是完全均匀的无定形物质，而是有不均匀区域，这种不均匀性属物理不均匀性，只是在结构排列上的差别。

其成功之处揭开了玻璃微不均匀及近程有序这一结构特征。

(2) 无规则网络假说

德国学者扎哈里阿森 1932 年提出，认为：

凡是成为玻璃态的物质与相应的晶体结构一样，是由一个三度空间网络构成，网络是离子多面体筑构起来的，晶体结构网络是由多面体无数次有规律重复而构成，而玻璃中结构多面体重复无规律性。

此学说着重说明玻璃结构的连续性、随机排列、均匀性。

上述 2 个假说表面上是矛盾的，实际上反映了玻璃结构问题的两个侧面。

根据大量数据可以认为：

玻璃的结构是近程有序的——存在一定数量、大小的有规则排列区域，因而具有微观不均匀性。

但这些有序区域之间的排列是无序的，从客观上看是均匀的。

上述不规则（远程）和有序（近程）、连续与不连续、均匀与不均匀并不是绝对的，在一定条件下可以转化。

3.4 玻璃的性质

3.4.1 密度与力学性质

(1) 密度

主要取决于构成玻璃的原子的质量，也与原子的堆积紧密程度有关。常见玻璃中：

密度最小的是石英玻璃 $\rho=2.21$

一般玻璃 $\rho=2.5$ 左右

特种玻璃可达 $\rho=8$ 左右

密度的变化规律：

随 $T \nearrow$ 而 \searrow ；

随固化时所加压力 \nearrow 而 \nearrow ；

与热处理条件有关。

(2) 弹性

在常温与低温下，无机玻璃可认为基本上遵循虎克定律的弹性体，可用弹性模量来度量，随玻璃成分不同而改变。

玻璃的 E 随 $T \nearrow$ 而 \searrow 。（质点间距 \nearrow ，相互作用力 \searrow ， $E \searrow$ ）

(3) 机械强度

用耐压、抗折、抗张、抗冲击强度等指标表示。

玻璃的耐压强度很高，抗冲击强度低。

一般情况，耐压强度比抗折、抗张强度大 10 倍左右。

(4) 硬度和脆性

硬度主要取决于组成原子的半径、电荷大小与堆积密度。

硅酸盐玻璃中，石英玻璃最硬，加入等离子 \searrow 硬度。

硬度随 $T \nearrow$ 而 \searrow 。

玻璃为脆性材料，用冲击强度表征。

3.4.2 热学性质

(1) 热膨胀系数 α

和其他固体一样，玻璃的热膨胀也是由于 $T \nearrow$ ，质点热运动振幅 \nearrow ，相应导致它们的间距 \nearrow ，使玻璃热膨胀。

α 主要取决于阳离子和氧离子之间的键力，因为它直接影响 $T \nearrow$ 后的离子间距。

影响 α 的主要因素是成分，一般：

增加等氧化物 $\searrow \alpha$ 。

增加等氧化物 $\nearrow \alpha$ 。

玻璃的热膨胀曲线在弹性变形范围内往往呈直线(也有例外——石英玻璃弹性变形温度范围内为复杂曲线,与其加热时结构变化有关)

α 与玻璃的稳定性有密切关系,一般, α 越小,热稳定性越高。

一般情况下, α 与温度的关系:

在以下近似常数,与玻璃的温度无关;

以上, α 迅速增加,直至软化。

(2) 比热

实际上,通常是用材料的平均比热。(测量的温度范围内真热容平均值)

玻璃的比热随 $T \nearrow$ 而 \nearrow 。

以下, \nearrow 缓慢;

软化温度范围,迅速 \nearrow ;

熔融态玻璃液中, \nearrow 较前一段减慢。

主要由成分决定: \nearrow 玻璃比热,最甚。

玻璃的比热可近似按加和公式计算。

化合物的分子热容大致等于各组分的原子热容之和,对玻璃同样适用。

玻璃比热比相应成分的晶体的稍高。

(3) 导热性

玻璃的导热性以导热系数 λ 表征。

组成对 λ 十分重要。石英玻璃 λ 大, $\lambda = 1.34$

λ 随 T 的 $\nearrow \searrow$ 而 $\nearrow \searrow$ 。

玻璃的 $\lambda <$ 晶体的 λ 。

玻璃导热率温度系数 >0 , 晶体 <0 , $T \nearrow$, $\lambda \searrow$ 。

用加和公式计算,

其他条件相同时, λ 小,热稳定性差。

玻璃是热的不良导体,不能以必备的速度传热,导致温差大,内应力大。

(4) 热稳定性

热稳定性是指玻璃受剧烈温度变化而不破坏的性能,是一系列物理性质的综合表现,并且和试样的几何形状有关。与其说是物理性质,不如作为工艺性能更妥当。

玻璃的热稳定性主要取决于热膨胀系数 α ,因而,组成对其影响,主要根据组成对 α 的影响决定。

石英玻璃有大的热稳定性,可经受水冷至 1000°C 以上和空气冷至 1300°C 以上的温度变化。

含有大量碱金属氧化物的玻璃,耐热性最差。

3.5 常见玻璃类型

通过氧桥形成网络结构的玻璃称为氧化物玻璃。

3.5.1 硅酸盐玻璃

硅酸盐玻璃中最简单结构是单组分石英玻璃,它是典型的玻璃形成剂,是其他硅酸盐玻璃的基础。

石英玻璃是以四面体顶角相连成连续的三维网络,这些网络没有对称性和周期性。

石英玻璃结构的近程有序性,在几个四面体以外 ($20\text{--}30\text{\AA}$) 就无规则了。

硅酸盐玻璃除了石英玻璃外,还有二元、三元、多组元玻璃。

当等氧化剂加入石英玻璃中,是网络形成剂。是网络改变剂。

会破坏网络,断裂,出现。

随改变,主体结构由架状 \rightarrow 层状 \rightarrow 链状 \rightarrow 组群状 \rightarrow 岛状 (无桥氧),独立的四面体中仅以弱离子键连接,不能形成玻璃。

随着三维架状结构的破坏,玻璃的性质也发生变化。

基于玻璃无规则网络假说,为了表示硅酸盐玻璃网络结构特征,引入一些基本结构参数: X、Y、Z、R。

玻璃的很多性质取决于结构参数 Y 值, $Y < 2$ 的硅酸盐不能构成网络。 Y 越小, 网络空间出现较大间隙, 易于网络变性、离子运动, 使之热膨胀系数 $\alpha \nearrow$, 电导 \nearrow , 粘度 $\eta \searrow$ 。

不是所有的玻璃都能简单地计算四个参数。

上述结构参数除了用于硅酸盐玻璃外, 也可用于其它玻璃。

3.5.2 硼酸盐玻璃

硼酸盐玻璃的结构和硅酸盐不同, 是一种很好的网络形成剂, 和一样能单独形成氧化硼玻璃。

以三角形作为基本结构单元, 故玻璃中三角体的顶角也是共有的。三角体无序相连组成向两度空间发展的网络。

由于玻璃的层状(链状)结构特征, 使其一些性能比玻璃差, 故纯玻璃实用价值小。它与氧化物组合制成稳定的有实用价值的硼酸盐玻璃。

在中加入, 开始时, 非但不破坏, 反而会加固网络, 使 $Y \nearrow$ (提供了游离氧)。因为加入 \nearrow 硼的配位数, 一部分硼变成, 另一部分仍, 使玻璃从层状结构转变为架状结构, 加强了网络。

但是, 加入一定量后, 如硅酸盐玻璃一样, 破坏成, 打开网络, 使 $Y \searrow$ 。

硼酸盐玻璃中, 由于含, 不能彼此直接连接, 但可以同连接, 要使硼全部在硼酸盐玻璃中进入坚固的四配位结构网络, 硼的含量有一定极限。

一般, 同样有硼反常现象。硼量少, $\eta \nearrow$, 架状; 硼量多, $\eta \searrow$, 层状。

玻璃转变温度 300°C , 比玻璃 (1200°C) 少得多。所以, 硼酸盐玻璃广泛用做焊接玻璃、易熔玻璃和涂层物质的防潮和抗氧化。

硼酸盐玻璃对 x 射线透过率高, 电绝缘性比硅酸盐玻璃高。

对中子射线灵敏度高, 作为原子反应堆窗口, 起屏蔽中子射线作用。

第四章 表面与界面

1、什么叫表面张力和表面能? 在固态下和液态下这两者有何差别?

答: 表面张力: 垂直作用在单位长度线段上的表面紧缩力或将物体表面增大一个单位所需作的功。表面能: 恒温、恒压、恒组成情况下, 可逆地增加物系表面积须对物质所做的非体积功称为表面能;

液体: 不能承受剪应力, 外力所做的功表现为表面积的扩展, 因为表面张力与表面能数量是相同的;

固体: 能承受剪切应力, 外力的作用表现为表面积的增加和部分的塑性形变, 表面张力与表面能不等。

2、一般说来, 同一种物质, 其固体的表面能要比液体的表面能大, 试说明原因。

解: 同一种物质, 其液体固体的表面结构不同, 液体分子可自由移动, 总是通过形成球形表面来降低其表面能; 固体则不能, 固体质点不能自由移动, 只能通过表面质点的极化、变形、重排来降低系统的表面能, 固体表面处于高能状态(由于表面力的存在)。

3、什么叫吸附、粘附? 当用焊锡来焊接铜丝时, 用锉刀除去表面层, 可使焊接更加牢固, 请解释这种现象。

解: 吸附: 固体表面力场与被吸附分子发生的力场相互作用的结果, 发生在固体表面上, 分物理吸附和化学吸附;

粘附：指两个发生接触的表面之间的吸引，发生在固液界面上；

铜丝放在空气中，其表面层被吸附膜（氧化膜）所覆盖，焊锡焊接铜丝时，只是将吸附膜粘在一起，锡与吸附膜粘附的粘附功小，锉刀除去表面层露出真正铜丝表面（去掉氧化膜），锡与铜相似材料粘附很牢固。

4、说明吸附的本质？

答：吸附是固体表面力场与吸附分子发出的力场相互作用的结果，它是发生在固体上的。根据相互作用力的性质不同，可分为物理吸附和化学吸附两种。

物理吸附：由分子间引力引起的，这时吸附物分子与吸附剂晶格可看作是两个分立的系统。

化学吸附：伴随有电子转移的键合过程，这时应把吸附分子与吸附剂晶格作为一个统一的系统来处理。

5、MgO—Al₂O₃—SiO₂系统的低共熔物放在 Si₃N₄ 陶瓷片上，在低共熔温度下，液相的表面张力为 $900 \times 10^{-3} \text{N/m}$ ，液体与固体的界面能为 $600 \times 10^{-3} \text{N/m}$ ，测得接触角为 70.52° ，求（1）Si₃N₄ 的表面张力。（2）把 Si₃N₄ 在低共熔温度下进行热处理，测试其热腐蚀的槽角 60° ，求 Si₃N₄ 的晶界能？

解：（1）已知 $\gamma_{LV} = 900 \times 10^{-3} \text{N/m}$ $\gamma_{SL} = 600 \times 10^{-3} \text{N/m}$ $\theta = 70.52^\circ$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta = 600 \times 10^{-3} + 900 \times 10^{-3} \times \cos 70.25 = 900.13 \times 10^{-3} \text{N/m}$$

（2）已知 $\phi = 60^\circ$

$$\gamma_{SS} = 2\gamma_{SV} \cos \phi / 2 = 2 \times 900 \times 10^{-3} \times \cos 60 / 2 = 1.559 \text{N/m}$$

6、氧化铝瓷件中需要被银，已知 1000°C 时 $\gamma_{(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{S}))} = 1.0 \times 10^{-3} \text{N/m}$, $\gamma_{(\text{Ag}(\text{L}))} = 0.92 \times 10^{-3} \text{N/m}$, $\gamma_{(\text{Ag}(\text{L})/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{S}))} = 1.77 \times 10^{-3} \text{N/m}$ ，问液态银能否湿润氧化铝瓷件表面？用什么方法改善它们之间的湿润性？

解：由于 $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$ $\therefore \cos \theta = -0.84$ $\therefore \theta = 147^\circ > 90^\circ$

\therefore 液态银不能湿润氧化铝瓷件表面，但可以通过降低 γ_{SL} 使其小于 γ_{SV} ，从而达到湿润的目的。

方法：加入一些金属降低 γ_{SL} 。

7、影响润湿的因素有那些？

答：（1）固体表面粗糙度。当真实接触角 θ 小于 90° 时，粗糙度越大，表面接触角越小，就越容易湿润；当 θ 大于 90° ，则粗糙度越大，越不利于湿润。

（2）吸附膜。吸附膜的存在使接触角增大，起着阻碍作用。

8、什么是晶界结构？

答：晶界结构是指晶界在多晶体中的形状、结构和分布。

9、试说明晶粒之间的晶界应力的对晶体性能的影响？

答：两种不同热膨胀系数的晶相，在高温燃烧时，两个相完全密合接触，处于一种无应力状态，但当它们冷却时，由于热膨胀系数不同，收缩不同，晶界中

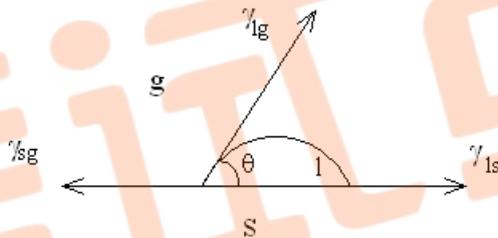
就会存在应力。晶界中的应力大则有可能在晶界上出现裂纹，甚至使多晶体破裂，小则保持在晶界内。

10、试说明晶界能总小于两个相邻晶粒的表面能之和的原因。

答：结构相同而取向不同的晶体相互接触，其接触界面称晶界。若相邻晶粒的原子彼此无作用，那么，每单位面积晶界能将等于两晶粒表面能之和，晶界结构和表面结构不同导致的。但实际上，两个相邻晶粒的表面层上的原子间存在相互作用，且很强（两者都力图使晶界上质点排列符合于自己的取向，所以晶界上原子形成某种过渡的排列方式，与晶格内却不同，晶界上原子排列疏松，处于应力畸变状态，晶界上原子比晶界内部相同原子有较高的能量），这种作用部分抵消了表面质点的剩余的键力。

11、真空中 Al_2O_3 的表面张力约为 $900\text{N}/\text{m}^{-1}$ ，液态铁的表面张力为 $1729\text{N}/\text{m}^{-1}$ ，同样条件下，界面张力（液态铁—氧化铝）约为 $2300\text{N}/\text{m}^{-1}$ ，问接触角有多大？液态铁能否润湿氧化铝？

解： $\gamma_{sg} = \gamma_{lg} \cos \theta + \gamma_{ls}$



$$\cos \theta = \frac{\gamma_{ss} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lg}} = 0.8097$$

$\theta = 144^\circ 7' > 90^\circ$ ，不能润湿。

12、名次解释：粘土的 ζ -电位。

粘土胶粒分散在水中时，因吸附层与扩散层各带有相反的电荷，所以相对移动时两者之间就存在着电位差，这个电位差称电动电位或 ζ -电位。其数值对黏土泥浆的稳定性有重要的作用。

第五章 热力学应用

什么是材料热力学

材料热力学是热力学基本原理在材料设计、制备与使用过程中的应用，包括相平衡（相图）热力学、相变热力学等

相图反映的是物质的存在状态，而热力学反映的是物质所包含的能量，而能量是物质状态变化的起因与，因此相图与热力学有非常密切的关系，目前材料热力学主要内容是相图（或相平衡）热力学

本课程包括热力学基本原理回顾、热力学在冶金材料过程中的应用、相平衡热力学与相图计

算，相图与合金设计

热力学基本原理回顾

通用热力学基本概念

体系：热力学上，我们具体的研究对象称为体系。

环境：与体系有能量交换的部分。

平衡状态：在体系的与外界不存在能量交换的情况下，热力学体系所处状态。

状态变量：能够引起体系能量发生变化的可控变量，如：温度、压力、成份等。

状态函数：以状态变量为自变量，用来描述体系热力学状态的一些量，如：焓、熵、自由能等。状态一定，描述系的状态变量与状态函数值一定。

通用热力学基本概念

容量性质：在状态函数与状态变量中，随体系所含物质多少变化而变化的性质，称为容量性质，如：内能、焓、熵、自由能等。1 摩尔物质所对应的容量性质称为摩尔量，如：摩尔分数、摩尔内能、摩尔焓、摩尔熵、摩尔自由能等。摩尔量仍然是容量性质。平衡状态下，体系的每一部分，容量性质可以不相同，如：在处于平衡状态的某一材料中，不同的相有不同的成份、不同的自由能、不同的焓、不同的熵等。

强度性质：在状态函数与状态变量中，不随体系所含物质多少变化而变化的性质，称为强度性质。平衡状态下，体系的每一部分，强度性质必需相等，如：在处于平衡状态的某一材料中，不同的相有相同的温度、压力、化学位等。

热力学第一定律及其相关基本概念

内能：某一热力学平衡状态下，体系所包含的能量总和。内能没有绝对值。

热力学第一定律：体系内能的增量等于体系从环境中吸收的热量 Q 与体系对环境所作功 W 之差。

在恒容、不做非体积功的情况下：

热力学第一定律及其相关基本概念

恒容热容：在不发生相变与化学变化、恒容、不做非体积功的情况下体系每升高 1 度体系所需吸收的热量：

在不发生相变与化学变化的情况下，温度由 T_1 升高至 T_2 所引起的内能变化为：

在发生相变与化学变化的情况下，内能的变化必须加上由于相变与化学变化引起的内能增量。

热力学第一定律及其相关基本概念

焓： $H=U+PV$

由于我们常见的状态转变都时在 1 大气压的情况下发生的，因此在用包含压力的状态函数对我们解决问题更有利，为此我们定义了焓。焓是热力学中常用的热力学函数，与内能一样，焓没有绝对值。在恒压、不做非体积功的情况下：

热力学第一定律及其相关基本概念

恒压热容：在不发生相变与化学变化、恒压、不做非体积功的情况下体系每升高 1 度体系所需吸收的热量：

在不发生相变与化学变化的情况下，温度由 T_1 升高至 T_2 所引起的焓变为：

在发生相变与化学变化的情况下，焓的变化必须加上由于相变与化学变化引起的焓增量。

常见的焓变有：化合物的生成热（焓变）、溶液的混合热（焓变）、相变热（焓变）、化学反应热（焓变）、燃烧热（焓变）等。相变与化学变化过程中的焓变遵循 Hess 定律：相变与化学反应无论是一步还是几步完成，只要起始状态与终止状态相同，其变化引起的焓变相等。

热力学第二定律及其相关基本概念

可逆过程：经过一个循环后体系与环境都不产生变化的过程称为热力学可逆过程，反之为热

力学不可逆过程。

熵：可逆过程中，体系吸收的热量与温度之商。

从统计热力学的角度，熵是体系混乱度的量度，

该式称为 Boltzman 关系式， k 为波尔兹曼常数， ω 为混乱度，即体系可能的微观状态数，体系可能的微观状态数越多，混乱度越大，熵越大。

热力学第二定律及其相关基本概念

化学反应过程中生成物的熵的总和减去反应物熵的总和即化学反应的熵变。

在不作非体积功的情况下，对于可逆过程有：

$$\delta Q_{rev} = SdT$$

$$dU = \delta Q - PdV = SdT - PdV$$

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP = SdT + PdV + VdP \\ = SdT + VdP$$

恒压可逆情况下，体系由温度 T_1 上升到 T_2 的熵变为：

热力学第二定律及其相关基本概念

热力学第二定律：孤立体系的自发不可逆过程总是向熵增加的方向进行。

换句话说，对于某一过程体系与环境的熵变和为零，则该过程可逆，体系与环境处于平衡状态；体系与环境的熵变和大于零，体系与环境不平衡，该过程能自发进行，直至达到平衡状态；体系与环境的熵变和小于零，体系与环境不平衡，该过程能自发沿反方向进行，直至达到平衡状态。

热力学第二定律及其相关基本概念

Gibbs 自由能： $G = H - TS$ ；

Helmholtz 自由能： $F = U - TS$

不做非体积功的情况下可逆过程

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT = SdT + VdP - TdS - SdT = -TdS + VdP$$

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT = SdT - PdV - TdS - SdT = -TdS - PdV$$

与内能和焓一样，Gibbs 自由能与 Helmholtz 自由能也没有绝对值

Gibbs 自由能与 Helmholtz 自由能的变化可以由焓变、熵变、内能的变化求出来

对于等温反应：

热力学第二定律及其相关基本概念

在恒温、恒容、不做非体积功的情况下：

为体系热力学过程所引起的环境熵变。

体系与环境熵变的总和大于零，过程能自发进行。

体系与环境熵变的总和等于零，体系处于平衡状态。

体系与环境熵变的总和小于零，过程自发向反方向进行。

热力学第二定律及其相关基本概念

同理，在恒温、恒压、不做非体积功的情况下：

为体系热力学过程所引起的环境熵变。

体系与环境熵变的总和大于零，过程能自发进行。

体系与环境熵变的总和等于零，体系处于平衡状态。

体系与环境熵变的总和小于零，过程自发向反方向进行。

由于通常情况下，相变与化学变化都是在恒压的情况下进行，因此我们常用 Gibbs 自由能来判断热力学过程进行的方向与限度。平衡状态下，Gibbs 自由能最小。

热力学第二定律及其相关基本概念

平衡状态

热力学第二定律及其相关基本概念

在恒压情况下，由于温度升高所引起的反应 Gibbs 自由能变化可以用下式求出：

其分别为 298 K，1 大气压下，该过程的焓变与熵变。

ΔC_p 为该过程的热容变化。

热力学第二定律及其相关基本概念

如果我们知道了 Gibbs 自由能，就可以计算出其它热力学量：

热力学第二定律及其相关基本概念

其中，除了上面介绍过的热力学变量与热力学函数外， α 为材料的恒压热膨胀系数，表示恒压下，温度每升高 1 度所引起的材料伸长率； β 为恒温压缩系数，表示恒温下，压力每增高 1 帕斯卡所对应的体积变化率； μ_i 为化学位，表示恒温恒压下无限大的体系中增加 1 摩尔 i 所产生的 Gibbs 自由能增量； a_i 为活度， i 的活度等于多组分溶液中， i 的蒸汽压除以纯 i 在同一温度下的蒸汽压。

为了进行相图计算必须选取一个热力学状态函数作为热力学模型的模型函数。由于实际相图与热力学测量数据恒温恒压数据比较多，因此一般选 Gibbs 自由能作为模型函数。如果我们知道了 Gibbs 自由能，根据以下关系式可以求出其它热力学量。

热力学第三定律

热力学第三定律

绝对零度下，纯的完整晶体的熵为零，这就是热力学第三定律，从统计热力学的角度，在绝对零度下，纯的完整晶体只有一种组态。

与内能、焓、Gibbs 自由能等能量不同，熵有绝对值。

归纳

在不作非体积功的情况下： $dU = \delta Q - PdV$

可逆过程： $\delta Q_{rev} = SdT$

在不作非体积功的情况下，可逆过程：

$$dU = SdT - PdV$$

$$dH = SdT + VdP$$

$$dG = -TdS + VdP$$

$$dF = -TdS - PdV$$

恒压， $\Delta G < 0$ 过程能自发进行。

恒容， $\Delta F < 0$ 过程能自发进行。

热力学数据测量与评估

通常热力学数据表能提供各元素及化合物 298K 时的生成热、标准熵、热容及适当的转变热、熔化热与气化热、蒸压等，以及部分二元金属体系的偏微分热、积分热、积分过剩熵与自由能。这些数据大都是综合大量实验数据评估出来的。本章将介绍这些实验数据的测量与评估方法。以便为在相图计算及实际应用中选用与评估热力学数据提供参考。

热容测量

除熔化外无其它相变，则可用下坠法测量热焓来推导热容。

所谓下坠法即先将试样加热到一定温度，然后落入室温介质中，测量两温度之间样品热量差的方法。测量一系列 H 后可由

相变热的测量

直接法

如果在冷却过程中相变能可逆进行，那么可用下坠法测相变热。否则用绝热量热计或算差扫描量热计测量。

由相图计算，对于纯组元与液态平衡：

第六章 相平衡

1、解释下列名词：凝聚系统，介稳平衡，低共熔点，双升点，双降点，马鞍点，连线规则，切线规则，三角形规则，重心规则。

答：凝聚系统：不含气相或气相可以忽略的系统。

介稳平衡：即热力学非平衡态，能量处于较高状态，经常出现于硅酸盐系统中。

低共熔点：是一种无变量点，系统冷却时几种晶相同时从熔液中析出，或加热时同时融化。

双升点：处于交叉位的单转熔点。

双降点：处于共轭位的双转熔点。

马鞍点：三元相图界线上温度最高点，同时又是二元系统温度的最低点。

连线规则：将一界线（或其延长线）与相应的连线（或其延长线）相交，其交点是该界线上的温度最高点。

切线规则：将界线上某一点所作的切线与相应的连线相交，如交点在连线上，则表示界线上该处具有共熔性质；如交点在连线的延长线上，则表示界线上该处具有转熔性质，远离交点的相被回吸。

三角形规则：原始熔体组成点所在副三角形的三个顶点表示的物质即为其结晶产物；与这三个物质相应的初晶区所包围的三元无变量点是其结晶结束点。

重心规则：如无变点处于其相应副三角形的重心位，则该无变点为低共熔点；如无变点处于其相应副三角形的交叉位，则该无变点为单转熔点；如无变点处于其相应副三角形的共轭位，则该无变点为双转熔点。

2、从 SiO_2 的多晶转变现象说明硅酸盐制品中为什么经常出现介稳态晶相？

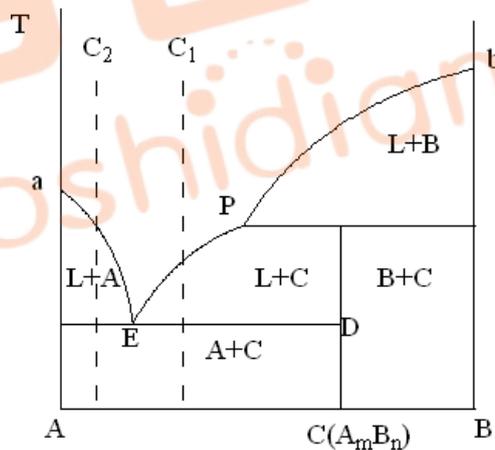
解：在 573°C 以下的低温， SiO_2 的稳定晶型为 β - 石英，加热至 573°C 转变为高温型的 α - 石英，这种转变较快；冷却时在同一温度下以同样的速度发生逆转变。如果加热速度过快，则 α - 石英过热而在 1600°C 时熔融。如果加热速度很慢，则在 870°C 转变为 α - 鳞石英。 α - 鳞石英在加热较快时，过热到 1670°C 时熔融。当缓慢冷却时，在 870°C 仍可逆地转变为 α - 石英；当迅速冷却时，沿虚线过冷，在 163°C 转变为介稳态的 β - 鳞石英，在 117°C 转变为介稳态的 γ - 鳞石英。加热时 γ - 鳞石英仍在原转变温度以同样的速度先后转变为 β - 鳞石英和 α - 鳞石英。 α - 鳞石英缓慢加热，在 1470°C 时转变为 α - 方石英，继续加热到 1713°C 熔融。当缓慢冷却时，在 1470°C 时可逆地转变为 α - 鳞石英；当迅速冷却时，沿虚线过冷，在 $180\sim 270^\circ\text{C}$ 转变

为介稳状态的 β 一方石英；当加热 β 一方石英仍在 $180\sim 270^\circ\text{C}$ 迅速转变为稳定状态的 α 一方石英。熔融状态的 SiO_2 由于粘度很大，冷却时往往成为过冷的液相——石英玻璃。虽然它是介稳态，由于粘度很大在常温下可以长期不变。如果在 1000°C 以上持久加热，也会产生析晶。熔融状态的 SiO_2 ，只有极其缓慢的冷却，才会在 1713°C 可逆地转变为 α 一方石英。对 SiO_2 的相图进行分析发现， SiO_2 的所有处于介稳状态的熔体的饱和蒸汽压都比相同温度范围内处于热力学稳定态的熔体的饱和蒸汽压高。而理论和实践证明，在给定的温度范围，具有最小蒸汽压的相一定是最稳定的相。所以由于晶型转变速度不同，在不同的加热或冷却速率下，硅酸盐制品中经常出现介稳态晶相。

- 3、 SiO_2 具有很高的熔点，硅酸盐玻璃的熔制温度也很高。现要选择一种氧化物与 SiO_2 在 800°C 的低温下形成均一的二元氧化物玻璃，请问，选何种氧化物？

解：根据 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统相图可知最低共熔点为 799°C 。故选择 Na_2O 能与 SiO_2 在 800°C 的低温下形成均一的二元氧化物玻璃。

- 4、 具有不一致熔融二元化合物的二元相图在低共熔点 E 发生如下析晶过程： $L \Leftrightarrow A+C$ ，已知 E 点的 B 含量为 20%，化合物 C 的 B 含量为 64%。今有 C_1 、 C_2 两种配料，已知 C_1 中 B 含量是 C_2 中 B 含量的 1.5 倍，且在高温熔融冷却析晶时，从该二配料中析出的初相（即达到低共熔温度前析出的第一种晶体）含量相等。请计算 C_1 、 C_2 的组成。



第 4 题图

解：设 C_2 中 B 含量为 x ，则 C_1 中 B 含量为 $1.5x$ ，由题意得：

$$x = 17.3$$

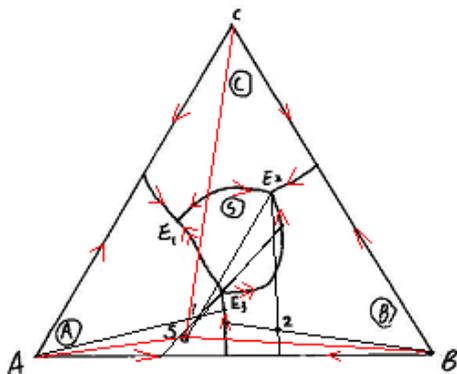
所以 C_1 组成 B 含量为 26%， C_2 组成 B 含量为 17.3%。

- 5、 分析相图中点 1、2 熔体的析晶路程。（注：S、1、E 在一条直线上）。

解：熔体 1 具有穿相区的特征，液相在 E_3 点反应完，固相只剩 S 一个相，所以穿过 S 相区，最终在 E_2 点结束。

熔体 2 液相在 E_3 点反应完，固相剩 S 和 B 两个相，无穿相区情况，最终在

E₂点结束。



第 5 题图

6、凝聚系统三元相图中液相面、分界曲线其自由度是多少？哪些变量可以改变？

答：液相面 $F=3-2+1=2$ ，温度、组成两个变量可以改变。分界曲线 $F=3-3+1=1$ ，

一个变量可以改变。

7、纯物质在任意指定温度下，固、液、气三相可以平衡共存，请用相律说明这个结论是否正确？请举例说明。

答：这个结论不正确。因为，固、液、气三相平衡时，相律为： $F=C-P+2$ ，其中， $C=1$ ， $P=3$ ，则 $F=0$ ，即自由度为 0 温度和压力均不可以变化。这时不能够指定温度。例如：水在 0 度时是三相共存，温度一变固、液、气三相就不平衡了。所以温度不能任意指定温度。

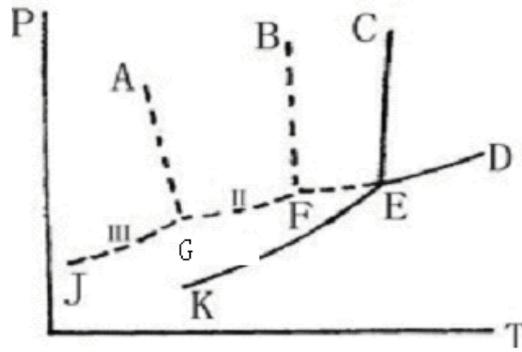
8、固体硫有两种晶型（单斜硫、斜方硫），因此硫系统可能有四个相，如果某人实验得到这四个相平衡共存，试判断这个实验有无问题。

答：有问题，根据相律， $F=C-P+2=1-P+2=3-P$ ，系统平衡时， $F=0$ ，则 $P=3$ ，硫系统只能是三相平衡系统。

9、下图是具有多晶转变的某物质的相图，其中 DEF 线是熔体的蒸发曲线。KE 是晶型 I 的升华曲线；GF 是晶型 II 的升华曲线；JG 是晶型 III 的升华曲线，回答下列问题：

(1) 在图中标明各相的相区，并把图中各无变点的平衡特征用式子表示出来。

(2) 系统中哪种晶型为稳定相？那种晶型为介稳相？



第 9 题图

解：(1) KEC 为晶型 I 的相区，EFBC 过冷液体的介稳区，AGFB 晶型 II 的介稳区，JGA 晶型 III 的介稳区；

(2) 晶型 I 为稳定相，晶型 II、III 为介稳相；因为晶型 II、III 的蒸汽压高于晶型 I 的，即它们的自由能较高，有自发转变为自由能较低的晶型 I 的趋势。

10、在 SiO_2 系统相图中，找出两个可逆多晶转变和两个不可逆多晶转变的例子。

答：可逆多晶转变： β -石英 $\longleftrightarrow\alpha$ -石英 α -石英 $\longleftrightarrow\alpha$ -鳞石英

不可逆多晶转变： β -方石英 $\longleftrightarrow\beta$ -石英 γ -鳞石英 $\longleftrightarrow\beta$ -石英

11、根据 Al_2O_3 — SiO_2 系统相图说明：

答：(1) 铝硅质耐火材料，硅砖 (含 $\text{SiO}_2 > 98\%$)、粘土砖 (含 Al_2O_3 35 ~ 50%)、高铝砖 (含 Al_2O_3 60 ~ 90%)、刚玉砖 (含 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 90\%$) 内，各有哪些主要的晶相。(2) 为了保持较高的耐火度，在生产硅砖时应注意什么？(3) 若耐火材料出现 40% 液相便软化不能使用，试计算含 40(mol) Al_2O_3 的粘土砖的最高使用温度。

解：(1) 硅砖(含 $\text{SiO}_2 > 98\%$) 主要晶相： SiO_2 、 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 固溶体 (莫来石)

粘土砖(含 Al_2O_3 35 ~ 50%) 主要晶相： SiO_2 、 A_3S_2

高铝砖(含 Al_2O_3 60 ~ 90%) 主要晶相： $60 \sim 72\% \text{A}_3\text{S}_2$ $72 \sim 90\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 A_3S_2 。

(2) 为了保持硅砖的耐火度，要严格防止原料中混如 Al_2O_3 。 SiO_2 熔点为 1723°C ， SiO_2 液相很陡，加入少量的 Al_2O_3 后，硅砖中会产生大量的液相， SiO_2 的熔点剧烈下降。如加入 1wt% Al_2O_3 ，在低共熔点(1595°C)时产生的液相量为 $1/5.5=18.2\%$ ，会使硅砖的耐火度大大下降；

(3) 略。

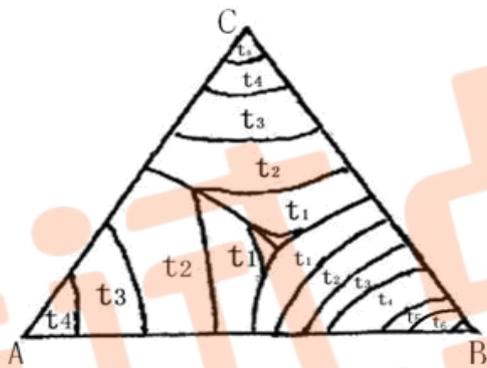
12、在 CaO - SiO_2 系统与 Al_2O_3 - SiO_2 系统中 SiO_2 的液相线都很陡，为什么在硅砖中可掺入约 2% 的 CaO 作矿化剂而不会降低硅砖的耐火度，但在硅砖中却要严格防止原料中混入 Al_2O_3 ，否则会使硅砖耐火度大大下降。

答：SiO₂ 中加入少量的 CaO，在低共熔点 1436 °C 时，液相量为 2/37=5.4%，液相量增加不多，不会降低硅砖的耐火度，故可加少量 CaO 作矿化剂。

13、下图是最简单的三元系统投影图，图中等温线从高温到低温的次序是 $t_6 > t_5 >$

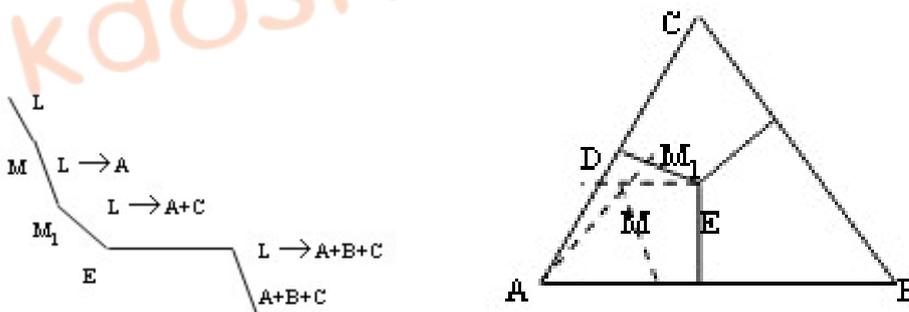
$t_4 > t_3 > t_2 > t_1$ 根据此投影图回答：

- (1) 三个组分 A、B、C 熔点的高低次序是怎样排列的。
- (2) 各液相面下降的陡势如何？那一个最陡？那一个最平坦？
- (3) 指出组成为 65%A，15%B，20%C 的系统的相组成点，此系统在什么温度下开始结晶？结晶过程怎样？（表明液、固相组成点的变化及结晶过程各阶段中发生的变化过程）。



第 13 题图

- 解：(1) 高 → 低 B → C → A
 (2) B 最陡，C 次之，A 最次；
 (3) 在 M 点所在的温度下开始析晶，



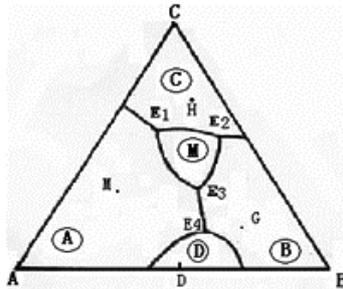
液相组成点 M → M → 1 → E （结晶结束）

固相组成点 A → A → D → M

14、下图 A-B-C 三元系统相图，根据相图回答下列问题：

- (1) 在图上划分副三角形、用箭头表示各条界线上温度下降方向及界线的性质；

- (2) 判断化合物 D、M 的性质；
 (3) 写出各三元无变量点的性质及其对应的平衡关系式；
 (4) 写出组成点 H 在完全平衡条件下进行加热时，开始出现液相的温度和完全熔融的温度；写出完全平衡条件下进行冷却，结晶结束时各物质的百分含量（用线段比表示）。



第 14 题图

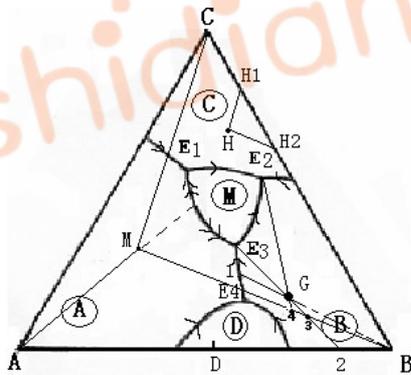
解：(1) 见图；

(2) D，一致熔融二元化合物，高温稳定、低温分解；M，不一致熔融三元化合物；

(3) E₁，单转熔点， $L+A \longleftrightarrow C+M$ E₂，低共熔点， $L \longleftrightarrow C+B+M$

E₃，单转熔点， $L+A \longleftrightarrow B+M$ E₄，过渡点， $D \xrightarrow{L} A+B$

(4) E₂ 温度，H 点所在温度；过 H 点做副三角形 BCM 的两条边 CM、BM 的平行线 HH₁、HH₂， $C\% = BH_2/BC \times 100\%$ ， $B\% = CH_1/BC \times 100\%$ ， $C\% = H_1H_2/BC \times 100\%$ 。



15、根据 K₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系统相图。如果要使瓷器中仅含有 40% 莫来石晶相及 60% 的玻璃相、原料中应含 K₂O 若干？若仅从长石中获得，K₂O 原料中长石的配比应是多少？

解：40%A₃S₂ + 6% 液相

原始组成点在 A₃S₂ 初晶区，在 A₃S₂ 组点与 E 点连线上，在图中 12 点附近，过原始组成点做△ SiO₂-K₂O-Al₂O₃ 各边平行线，确定出 K₂O、SiO₂、Al₂O₃ 百分含量。

K₂O: wt%=4.12% Al₂O₃: wt%=27.06% SiO₂: wt%=68.82%

长石 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ($94+102+360=556$)

仅从长石中获得 K_2O

100g K_2O : 4.12g Al_2O_3 : 27.06g SiO_2 : 68.82g

4.12g K_2O 化成长石 $4.12/94 \times 556=24.34g$

24.34g 长石提供 Al_2O_3 4.47g SiO_2 15.79g

另需加 Al_2O_3 : $27.06-4.47=22.59g$, SiO_2 : $68.82-15.79=53.03g$, 长石 wt%=
24.35

第七章 扩散与固相反应

1、名词解释:

非稳定扩散: 扩散过程中任一点浓度随时间变化;

稳定扩散: 扩散质点浓度分布不随时间变化。

无序扩散: 无化学位梯度、浓度梯度、无外场推动力, 由热起伏引起的扩散。
质点的扩散是无序的、随机的。

本征扩散: 主要出现了肖特基和弗兰克尔点缺陷, 由此点缺陷引起的扩散为本征扩散 (空位来源于晶体结构中本征热缺陷而引起的质点迁移);

非本征扩散: 空位来源于掺杂而引起的质点迁移。

正扩散和逆扩散:

正扩散: 当热力学因子时, 物质由高浓度处流向低浓度处, 扩散结果使溶质趋于均匀化, $D_T > 0$ 。

逆扩散: 当热力学因子 时, 物质由低浓度处流向高浓度处, 扩散结果使溶质偏聚或分相, $D_T < 0$ 。

2、简述固体内粒子的迁移方式有几种?

答 易位, 环转位, 空位扩散, 间隙扩散, 推填式。

3、说明影响扩散的因素?

化学键: 共价键方向性限制不利间隙扩散, 空位扩散为主。金属键离子键以空位扩散为主, 间隙离子较小时以间隙扩散为主。

缺陷: 缺陷部位会成为质点扩散的快速通道, 有利扩散。

温度: $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ Q 不变, 温度升高扩散系数增大有利扩散。 Q 越大温度变化对扩散系数越敏感。

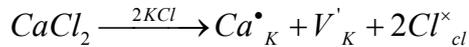
杂质: 杂质与介质形成化合物降低扩散速度; 杂质与空位缔合有利扩散; 杂质含量大本征扩散和非本征扩散的温度转折点升高。

扩散物质的性质: 扩散质点和介质的性质差异大利于扩散;

扩散介质的结构: 结构紧密不利扩散。

- 4、在 KCl 晶体中掺入 $10^{-5}\text{mol}\% \text{CaCl}_2$ ，低温时 KCl 中的 K^+ 离子扩散以非本征扩散为主，试回答在多高温度以上， K^+ 离子扩散以热缺陷控制的本征扩散为主？（KCl 的肖特基缺陷形成能 $\Delta H_s = 251\text{kJ/mol}$ ， $R = 8.314\text{J/mol}\cdot\text{K}$ ）

解：在 KCl 晶体中掺入 $10^{-5}\text{mol}\% \text{CaCl}_2$ ，缺陷方程为：



则掺杂引起的空位浓度为 $[V'_{\text{K}}] = 10^{-7}$

欲使扩散以热缺陷为主，则 $[V'_{\text{K}}]_{\text{肖}} > [V'_{\text{K}}]$

$$\text{即 } \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{2RT}\right) > 10^{-7}$$

$$\text{即 } \exp\left(-\frac{251000}{2 \times 8.314T}\right) > 10^{-7}$$

解得 $T > 936.5\text{K}$

- 5、（1）试述晶体中质点的扩散机构及方式。（2）设体积扩散与晶界扩散活化能间关系为 $Q_{\text{gb}} = Q_v/2$ （ Q_{gb} 、 Q_v 分别为晶界扩散与体积扩散活化能），试画出 $\ln D \sim 1/T$ 曲线，并分析在哪个温度范围内，晶界扩散超过体积扩散？

解：（1）晶体中质点的迁移机构主要有两种：空位机构和间隙机构。空位机构：晶格结点上的质点跃迁到邻近空位，空位则反向跃迁；间隙机构：处于间隙位置的质点从一个间隙位置迁移到另一个间隙位置；其它在亚间隙机构中，处于间隙位置的质点将晶格结点上的质点弹入间隙位置并占据该位置，其晶格变形程度介于空位机构与间隙机构之间。

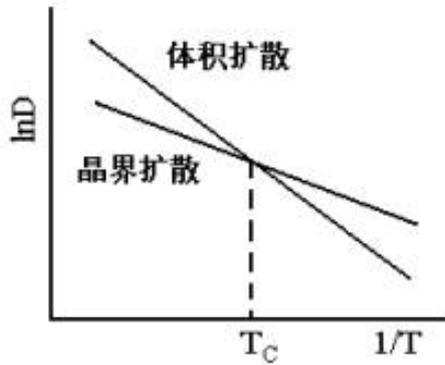
（2）由扩散系数： $D = D^0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ 或 $\ln D = \ln D^0 - \frac{Q}{RT}$ ，晶界扩散有：

$\ln D_{\text{gb}} = \ln D_{\text{gb}}^0 - \frac{Q_{\text{gb}}}{RT}$ ，体积扩散有： $\ln D_v = \ln D_v^0 - \frac{Q_v}{RT}$ ，欲使 $D_{\text{gb}} > D_v$ ，

即 $\ln D_{\text{gb}}^0 - \frac{Q_{\text{gb}}}{RT} > \ln D_v^0 - \frac{Q_v}{RT}$ ，则 $\ln \frac{D_{\text{gb}}^0}{D_v^0} + \frac{Q_v}{2RT} > 0$ ，移项得

$$T < \frac{Q_v}{2R \ln\left(\frac{D_v^0}{D_{\text{gb}}^0}\right)} \text{ 或 } T < \frac{Q_{\text{gb}}}{R \ln\left(\frac{D_v^0}{D_{\text{gb}}^0}\right)}, \text{ 令 } T_c < \frac{Q_v}{2R \ln\left(\frac{D_v^0}{D_{\text{gb}}^0}\right)}, \text{ 则当 } T < T_c \text{ 时，以}$$

晶界扩散为主， $D_{\text{gb}} > D_v$ ；当 $T > T_c$ 时，以体积扩散为主， $D_{\text{gb}} < D_v$ 。



6、 MoO_3 和 CaCO_3 反应时，反应机理受到 CaCO_3 颗粒大小的影响，当 $\text{MoO}_3 : \text{CaCO}_3 = 1 : 1$ ； $r_{\text{MoO}_3}=0.036\text{mm}$ ， $r_{\text{CaCO}_3}=0.13\text{mm}$ 时，反应由扩散控制。当 $\text{MoO}_3 : \text{CaCO}_3 = 1 : 15$ ； $r_{\text{CaCO}_3} < 0.03\text{mm}$ 时，反应由 MoO_3 升华控制，试解释这种现象。

答：当 $\text{CaCO}_3 : \text{MoO}_3$ 由 1:1 升高到 15:1 以及 CaCO_3 颗粒逐渐变细后， MoO_3 升华到 CaCO_3 表面反应所生成的产物扩散层很薄，故扩散极为迅速。因此整个反应的速度将由 MoO_3 升华到 CaCO_3 表面的速度决定。反应的动力学过程由如下方程描述： $F(G) = 1 - (1 - G)^{2/3} = Kt$ 。

7、浓度差会引起扩散，扩散是否总是从高浓度处向低浓度处进行？为什么？

解：扩散的基本推动力是化学位梯度，只不过在一般情况下以浓度梯度的方式表现出来；扩散是从高化学位处流向低化学位处，最终系统各处的化学位相等。如果低浓度处化学势高，则可进行负扩散，如玻璃的分相过程。

8、当锌向铜内扩散时，已知在 x 点处锌的含量为 2.5×10^{17} 个锌原子/ cm^3 ， 300°C 时每分钟每 mm^2 要扩散 60 个锌原子，求与 x 点相距 2mm 处锌原子的浓度。（已知锌在铜内的扩散体系中 $D_0=0.34 \times 10^{-14}\text{m}^2/\text{s}$ ； $Q=18.5\text{kJ}/\text{mol}$ ）

解：看成一维稳定扩散，根据菲克第一定律： $J_x = -D \frac{dC}{dx}$ ，

$$J_x = -D \frac{C_2 - C_x}{x - x_2}, C_x = 2.5 \times 10^{17} \text{ 个}/\text{cm}^3, x - x_2 = 2\text{mm}, J_x = 60 \text{ 个}/60\text{s} \cdot \text{mm}^2, \text{ 扩散系}$$

$$\text{数宏观表达式 } D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), D_0 = 0.34 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}, Q = 1.85 \times 10^4 \text{J}/\text{mol},$$

$$R = 8.314 \text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}, T = 300 + 273 = 573 \text{K}, D = 0.34 \times 10^{-14} \exp(-3.88) = 0.34 \times 10^{-14} \times 0.02 = 6.8 \times 10^{-17} \text{m}^2/\text{s},$$

$$J_x = -D \frac{C_2 - C_x}{2\text{mm}}, C_2 - C_x = -\frac{J_x \cdot 2\text{mm}}{D} = -2.94 \times 10^{16} \text{ 个}/\text{m}^3,$$

$$C_x = 2.5 \times 10^{17} / 10^{-6} = 2.5 \times 10^{23}, C_2 = C_x - 2.94 \times 10^{19} = 2.5 \times 10^{23}$$

9、在钢棒的表面，每 20 个铁的晶胞中含有一个碳原子，在离表面 1mm 处每 30 个铁的晶胞中含有一个碳原子，知铁为面心立方结构 ($a=0.365\text{nm}$)， 1000°C

时碳的扩散系数为 $3 \times 10^{-11} \text{m}^2 / \text{s}$ ，求每分钟内因扩散通过单位晶胞的碳原子数是多少？

解： $J = -D \frac{de}{dx}$, $D = 3 \times 10^{-11} \text{m}^2 / \text{s}$, $d_x = 1 \text{mm} = 10^{-3} \text{m}$, $a = 3.65 \times 10^{-10} \text{m}$, $V_{\text{Fe}} = a^3$, 20 个

Fe 的晶胞体积: $20a^3 \text{m}^3$, 30 个 Fe 的晶胞体积: $30a^3 \text{m}^3$, 浓度差: $\frac{1}{30a^3} - \frac{1}{20a^3}$,

$J = 1.02 \times 10^{19} \text{个} / \text{S} \cdot \text{m}^2$, 1 个晶胞面积 a^2 , $n = J_x \times 60 \times a^2 = 82 \text{个}$ 。

10、在恒定源条件下 820°C 时，钢经 1 小时的渗碳，可得到一定厚度的表面渗碳层，若在同样条件下，要得到两倍厚度的渗碳层需要几个小时？

解：根据恒定源扩散深度 $x = K\sqrt{Dt}$, $x \propto t^{1/2}$, 所以要得到两倍厚度的渗碳层，需 4h。

11、在不稳定扩散条件下 800°C 时，在钢中渗碳 100 分钟可得到合适厚度的渗碳层，若在 1000°C 时要得到同样厚度的渗碳层，需要多少时间 ($D_0 = 2.4 \times 10^{-12} \text{m}^2 / \text{sec}$; $D^{1000^\circ\text{C}} = 3 \times 10^{-11} \text{m}^2 / \text{sec}$) ?

解：不稳定扩散中恒定源扩散问题， $x = K\sqrt{Dt}$, 已知 x 不变, $x_1 = K\sqrt{D_1 t_1}$, $x_2 = K\sqrt{D_2 t_2}$, $x_1 = x_2$, $\therefore D_1 t_1 = D_2 t_2$, 已知 D_1, D_2, t_1 , 则可求 $t_2 = 480 \text{s}$ 。

12、在制造硅半导体器体中，常使硼扩散到硅单晶中，若在 1600K 温度下，保持硼在硅单晶表面的浓度恒定（恒定源半无限扩散），要求距表面 10^{-3}cm 深度处硼的浓度是表面浓度的一半，问需要多长时间（已知 $D_{1600^\circ\text{C}} = 8 \times 10^{-12} \text{cm}^2 / \text{sec}$ ）？

解：不稳定扩散恒定源半无限扩散 $c_{(x,t)} = c_0 \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$, 已知

$$c_{(10^{-3},t)} = c_0 / 2, D = 8 \times 10^{-12} \text{cm}^2 / \text{sec},$$

$$\text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 0.5 \text{ 时}, \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0.5, c_0 / 2 = c_0 \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0.5, \text{ 已知}$$

$$x = 10^{-3} \text{cm}, D, \text{ 求解 } t = 1.25 \times 10^5 \text{s} = 34.7 \text{h}.$$

13、 Zn^{2+} 在 ZnS 中扩散时， 563°C 时的扩散系数为 $3 \times 10^{-14} \text{cm}^2 / \text{sec}$; 450°C 时的扩散系数为 $1.0 \times 10^{-14} \text{cm}^2 / \text{sec}$, 求：（1）扩散的活化能和 D_0 ；（2） 750°C 时的扩散系数。

解：（1） $D = D_0 \exp(-Q/RT)$

$$T = 563 + 273 = 836 \text{K 时}, D = 3 \times 10^{-14} \text{cm}^2 / \text{s}$$

$$T = 450 + 273 = 723 \text{K 时}, D = 1.0 \times 10^{-14} \text{cm}^2 / \text{s} \text{ 代入上式可求 } Q = 48875 \text{J},$$

$$D_0 = 3.39 \times 10^{-15} \text{cm}^2 / \text{s}$$

（2）略。

14、在某种材料中，某种粒子的晶界扩散系数与体积扩散系数分别为 $D_{gb}=2.00 \times 10^{-10} \exp(-19100/T)$ 和 $D_v=1.00 \times 10^{-4} \exp(-38200/T)$ ，是求晶界扩散系数和体积扩散系数分别在什么温度范围内占优势？

解：晶界扩散 $D_{gb}=2.002 \times 10^{-10} \exp(-19100/T)$ ，体扩散 $D_v=1.00 \times 10^{-4} \exp(-38200/T)$ ， T 增大， $\exp(-19100/T)$ 减小， D_{gb} 减小， D_v 减小； T 减小， $\exp(-19100/T)$ 增大， D_{gb} 增大， D_v 增大；计算有 $T=1455.6K$ $D_{gb}=D_v$ ， $T>1455.6K$ 时， $D_{gb}<D_v$ ，高温时，体积扩散占优； $T<1455.6K$ 时， $D_{gb}>D_v$ ，低温时，晶界扩散占优。

15、假定碳在 α -Fe（体心立方）和 γ -Fe（面心立方）中的扩散系数分别为： $D_\alpha=0.0079 \exp[-83600 (J/mol) /RT] \text{cm}^2/\text{sec}$ ； $D_\gamma=0.21 \exp[-141284 (J/mol) /RT] \text{cm}^2/\text{sec}$ ，计算 800℃时各自的扩散系数并解释其差别。

解： $T=800+273=1073K$ 时， $D_\alpha=0.0079 \exp(-83600/RT)=6.77 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ ， $D_\beta=0.21 \exp(-141284/RT)=2.1 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ ， $D_\alpha>D_\beta$ ，扩散介质结构对扩散有很大影响，结构疏松，扩散阻力小而扩散系数大，体心较面心疏松； α -Fe 体心立方， β -Fe 面心立方。

16、试分析离子晶体中，阴离子扩散系数一般都小于阳离子扩散系数的原因？

解：离子晶体一般为阴离子作密堆积，阳离子填充在四面体或八面体空隙中。所以阳离子较易扩散。如果阴离子进行扩散，则要改变晶体堆积方式，阻力大。从而就会拆散离子晶体的结构骨架。

17、试从结构和能量的观点解释为什么 $D_{\text{表面}}>D_{\text{晶面}}>D_{\text{晶内}}$

解：固体表面质点在表面力作用下，导致表面质点的极化、变形、重排并引起原来的晶格畸变，表面结构不同于内部，并使表面处于较高的能量状态。晶体的内部质点排列有周期性，每个质点力场是对称的，质点在表面迁移所需活化能较晶体内部小，则相应的扩散系数大。同理，晶界上质点排列方式不同于内部，排列混乱，存在着空位、位错等缺陷，使之处于应力畸变状态，具有较高能量，质点在晶界迁移所需的活化能较晶内小，扩散系数大。但晶界上质点与晶体内部相比，由于晶界上质点受两个晶粒作用达到平衡态，处于某种过渡的排列方式，其能量较晶体表面质点低，质点迁移阻力较大因而 $D_{\text{晶界}}<D_{\text{表面}}$ 。

第八章 相变

1、一级相变：相变时两相化学势相等，但化学势的一级偏微商不相等。发生一级相变时有潜热和体积的变化；

二级相变：相变时两相化学势相等，其一阶偏微商也相等，但二阶偏微商不相等。发生二级相变时无潜热和体积变化，只有热容量、膨胀系数和压缩系数的变化。

2、马氏体相变具有什么特征？它和成核—生成机理有何差别？

特征：

- (1) 母相与马氏体之间不改变结晶学方位关系（新相总是沿一定的结晶学面形成，新相与母相之间有严格的取向关系）；
- (2) 相变时不发生扩散，是一种无扩散相变，马氏体在化学组成上与母体完全相同；
- (3) 转变速度极快；
- (4) 马氏体相变过程需要成核驱动力，有开始温度和终了温度。

区别：

成核—生长过程中存在扩散相变，母相与晶相组成可相同可不同，转变速度较慢，无明显的开始和终了温度。

3、均匀成核：从均匀的单相熔体中产生晶核的过程，其成核几率处处相同。

非均匀成核：借助于表面、界面、微粒裂纹、器壁以及各种催化位置而形成晶核的过程。

4、当一种纯液体过冷到平衡凝固温度（ T_0 ）以下时，固相与液相间的自由焓差越来越负。试证明在温度 T_0 附近随温度变化的关系近似地为：

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_v}{T_0}(T_0 - T), \text{ 式中 } \Delta H_v (< 0) \text{ 为凝固潜热。}$$

解： $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ，平衡温度 T_0 时， $\Delta G_v = \Delta H - T_0\Delta S = 0, \Delta S = \frac{\Delta H}{T_0}$ ， $T < T_0$ 时，

$$\Delta G_v = \Delta H - T_0\Delta S = \Delta H - T_0 \frac{\Delta H}{T_0} = \Delta H \frac{T_0 - T}{T_0}。$$

5、为什么在成核—生成机理相变中，要有一点过冷或过热才能发生相变？什么情况下需过冷，什么情况下需过热。

解：由热力学， $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ，平衡时， $\Delta G = \Delta H - T_m\Delta S = 0, \Delta S = \frac{\Delta H}{T_m}$ ， T_m ：

相变平衡温度； ΔH 相变热，温度 T 时，系统处于不平衡状态，则

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \neq 0, \Delta G = \Delta H - T \frac{\Delta H}{T_m} = \Delta H \frac{T_m - T}{T_m} = \Delta H \frac{\Delta T}{T_m},$$

要使相变自发进行， $\Delta G < 0$ ，则 $\Delta H \frac{\Delta T}{T_m} < 0$ ，对放热过程如结晶，凝聚 $\Delta H < 0$ 则 $\Delta T > 0, T_m > 0$ ，

必须过冷；对吸热过程如蒸发，熔融 $\Delta H > 0$ ，则 $\Delta T < 0, T_m > 0$ ，必须过热。

6、何谓均匀成核？何谓不均匀成核？晶核剂对熔体结晶过程的临界晶核半径 r^* 有何影响？

解：均匀成核——在均匀介质中进行，在整体介质中的核化可能性相同，与界面、缺陷无关；

非均匀成核——在异相界面上进行，如容器壁，气泡界面或附着于外加物（杂质或晶核剂）， $r^* = \frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_V}$ ，晶核剂降低 γ_{LS} ，因此 r^* 下降。

7、如在液相中形成边长为 a 的立方体晶核时，求出“临界核胚”立方体边长 a^* 和 ΔG^* 。为什么立方体的 ΔG^* 大于球形 ΔG^* ？

解： $\Delta G_a = \Delta G_V + \Delta G_S = a^3 \Delta G_V + 6a^2 \gamma_{LS}$ ， $\frac{\partial \Delta G_a}{\partial a} = 0$ ，则 $3a^2 \Delta G_V + 12a \gamma_{LS} = 0$ ，

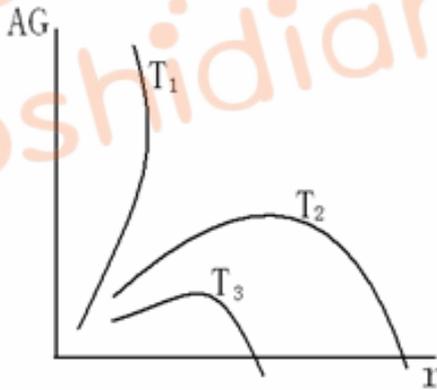
$$\therefore a^* = -\frac{4\gamma_{LS}}{\Delta G_V} \quad , \quad \text{而} \quad \Delta G_V^* = \frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3(\Delta G_V)^2} < \Delta G_a^* \quad ,$$

$$\Delta G_a^* = \frac{64\gamma_{LS}^3}{\Delta G_V^3} \cdot \Delta G_V + 6 \frac{16\gamma_{LS}^3}{\Delta G_V^2} = \frac{32\gamma_{LS}^3}{\Delta G_V^2} \quad , \quad \text{当形成体积相同的核时（}$$

$a^3 = \frac{4}{3}\pi r^3, a > r$ ），立方体表面积（ $6a^2$ ）>球形的表面积（ $4\pi r^2$ ），则

$$\Delta G_{\text{立方体}}^* > \Delta G_{\text{球体}}^* \quad , \quad \therefore \Delta G_a^* > \Delta G_V^* \quad .$$

8、如下图为晶核的半径 r 与 ΔG 间的关系，现有不同温度的三条曲线，请指出哪条温度最高？哪条温度最低？你的根据是什么？



解：晶核的半径 r 相同时 $\Delta G_1 > \Delta G_2 > \Delta G_3$ ， $T_1 > T_2 > T_3$ 。

9、什么叫斯宾那多分解？它和成核—生成机理有何差别？

解：斯宾那多分解，是由于组成起伏引起的热力学上的不稳定性产生的，又称不稳定分解。

两种相变机理的主要差别见下表：

成核 - 生长机理	斯宾那多机理
温度不变时，第二相组成不随时间而改变	组成发生连续的变化，直至达到平衡为止

成核相与基质之间的界面始终是清楚的	界面起初是很散乱的，最后才明显起来
平衡相的尺寸和位置存在着混乱倾向	相的尺寸和分布有一定的规律性
第二相分离成孤立的球形颗粒	第二相分离成有高度连续性的非球形颗粒
分相所需时间长，动力学障碍大	分相所需时间极短，动力学障碍小

10、什么叫登山扩散？为什么在散宾那多分解中能产生这种扩散，在成核一生长相变中则不能？

解：登山扩散-负扩散，爬坡扩散，扩散的结果是增大浓度梯度。

11、在最后的形态中，成核一生长机理相变和斯宾那多相变都有可能形成三维连贯的结构，在实验上能否区别是哪种机理？

解：在后期是无法区分的。但观察整个相变过程的变化情况可以区分。对于成核-生长机理的相变，在相分离早期，由于新相核的产生必须达到临界尺寸，因此在形态上就看不到同相之间的连接性，新相倾向于以球形析出。在相分离早期，系统出现孤立的分立颗粒。在中期，颗粒产生聚结，在后期，可能呈现高度的连续性。斯宾那多分解可由微小的成分波动产生，在相变初期不必形成明显的新相界面，系统中各组分之间逆浓度梯度方向进行登山扩散，促进了组成的波动。因此，其分解产物组织没有固定的周期性，但存在着高度的连续性。这样，就可以用小角度 x-ray 散射方法研究相变组织，用场离子显微镜加原子探针技术研究早期斯宾那多分解及有序化。还可以用电子显微镜对等温下相生长随时间变化进行观察。

12、（1）试证明均相成核临界状态下，新相界面能 γ 与单位体积中旧相和新相之间的自由能差 ΔG_v 有如下关系： $\gamma = -r^* / (2\Delta G_v)$ （晶胚为球形， r^* 为晶胚的临界半径）

（2）相平衡图中的热力学平衡态是否包括了界面能？说明原因。

解：（1）单位体积中半径为 r 的晶胚数为 n ，则

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot n \cdot \Delta G_v + 4\pi r^2 \cdot n\gamma, \frac{d(\Delta G)}{dr} = \frac{4}{3}\pi \cdot 3r^2 \cdot n \cdot \Delta G_v + 8\pi r \cdot n\gamma = 0, \text{ 得}$$

$$\text{临界半径: } r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}.$$

（2）略。

13、（1）比较 MgO-SiO₂ 和 CaO-SiO₂ 二元系统的液-液分相组成范围的大小，并说明原因。

（2）从一个硅酸盐熔体系统制备微晶玻璃，此系统的热处理温度曲线一般应具备什么特点？

解：(1) MgO-SiO₂ 二元系统的液-液分相组成范围大于 CaO-SiO₂ 二元系统，因为 Mg²⁺的离子势 Z/r 大于 Ca²⁺。

(2) 从一个硅酸盐熔体系统制备微晶玻璃时，热处理温度曲线一般为二段式，先在较低的温度核化，形成大量晶核，再在较高温度下晶化，使晶体生长。因为一般硅酸盐熔体晶核形成最大速率所对应的温度较低，在此温度核化能够得到大量的晶核；而晶体生长最大速率所对应的温度较高，在此温度下晶化速度较快，有利于晶体生长。

14、对比不稳分解和均匀成核成长这两种相变过程。讨论热力学和动力学特性以及过冷度和时间对产物组织的影响。如何用实验方法区分这两种过程？在玻璃工业中，分相有何作用？请举例说明。

解：不稳分解：在此区域内，液相会自发分相，不需要克服热力学势垒；无成核-长大过程，分相所需时间极短，第二相组成随时间连续变化。在不稳分解分相区内，随着温度的降低、时间的延长，析出的第二相在母液中相互贯通，形成蠕虫状结构。

成核-生成：在此区域内，在热力学上，系统对微小的组成起伏是亚稳的，形成新相需要做功，即存在成核势垒，新相形成如同结晶过程的成核-长大机理，分相所需时间长，分出的第二相组成不随时间变化。随着温度的降低、时间的延长，析出的第二相在母液中逐渐长大，形成孤立球状结构。

用 TEM 观察分相以后形貌，若两相无明显的连续性，第二相呈孤立球状，则为成核-生长分相；若两相形成互相交织的"蠕虫状"，则为不稳分解相变过程。

在玻璃工业中，利用玻璃分相可以改进结构和玻璃性能，制备新型玻璃。例如通过硼硅酸盐玻璃分相制备微孔玻璃、高硅氧玻璃，通过分相促进锂铝硅微晶玻璃的核化和晶化，通过磷硅酸盐玻璃的分相制备乳浊玻璃等。

15、如果 NiO 和 Cr₂O₃ 球形颗粒之间反应生成 NiCr₂O₄ 是通过产物层扩散进行的，请回答：

(1) 若 1300℃， $D_{Cr^{3+}} \gg D_{Ni^{2+}} > D_{O^{2-}}$ ，控制 NiCr₂O₄ 生成速率的扩散是哪一种离子的扩散？为什么？

(2) 试分析早期的这一反应转化率 $G-t$ 关系应符合哪一个动力学方程？

解：(1) 控制 NiCr₂O₄ 生成速率的扩散是 Ni²⁺ 离子。因为 NiO 与 Cr₂O₃ 主要阳离子经过产物层的逆向扩散生成 NiCr₂O₄。而 $D_{Cr^{3+}} \gg D_{Ni^{2+}} > D_{O^{2-}}$ ，Cr³⁺ 扩散速度快，而 Ni²⁺ 扩散速度慢。

(2) 这一反应早期转化率与时间之间的关系应符合杨德尔方程 $[1 - (1-G)^{1/3}]^2 = K_d t$ 。

16、讨论反应颗粒尺寸对加快固相反应的影响。

解：杨德尔方程： $Kt = R_0^2 [1 - (1-G)^{1/3}]^2$ ；金斯特林格动力学方程积分式： $K_k t =$

$(2D\mu C_0/R_0^2\rho n.) t=1-2/3G-(1-G)^{2/3}$ 公式中： R_0 ---反应物等径球颗粒半径； G ---转化率； K_k ---速度常数； t ---时间； D ---扩散系数； n ---分子数； C_0 ---初始气体浓度； μ ---分子量； ρ ---产物密度。由公式可见：速度常数 K 与 R_0 颗粒半径平方成反比，颗粒越小，反应体系比表面积越大，反应界面和扩散截面也相应增加，因此反应速率增大。威尔表面学说：颗粒尺寸减小，键强分布曲线变平，弱键比例增加，故而使反应和扩散能力增强。

17、说明影响固相反应的因素？

解：反应物化学组成与结构的影响；颗粒度和分布影响；反应温度、压力、气氛影响；矿化剂的影响。

18、试比较杨德尔方程和金斯特林格方程的优缺点及其适用条件。

解：杨德尔方程在反应初期具有很好的适应性，但杨氏模型中假设球形颗粒反应截面积始终不变，因而只适用反应初期转化率较低的情况。而金氏模型中考虑在反应进程中反应截面积随反应进程变化这一事实，因而金氏方程适用范围更广，可以适合反应初、中期。两个方程都只适用于稳定扩散的情况。

19、为观察尖晶石的形成，用过量的 MgO 粉包围 $1\mu m$ 的 Al_2O_3 球形颗粒，在固定温度实验中的第 1 小时内有 20% 的 Al_2O_3 反应形成尖晶石。试根据 (a) 无需球形几何修正时，(b) 作球形几何校正下，分别求出完全反应的时间。

解：(a) 不作球形几何修正时，用杨德尔方程描述。将 $t=1h$, $G=0.2$ 代入杨德尔方程，解得：完全反 ($G=1$) 应所需时间： $t=1/KJ=194.62$ (h)

(b) 作球形几何修正时，用金斯特林格方程描述。将 $t=1 h$, $G=0.2$ 代入金斯特林格方程中，解得：完全反应 ($G=1$) 所需时间： $t=1/(3KK)=68.12$ (h)

20、镍 (Ni) 在 0.1 大气压的氧气中氧化，测得其重量增量 ($\mu g/cm^2$) 如下表：

温 度	时 间				温 度	时 间			
	1 (h)	2 (h)	3 (h)	4 (h)		1 (h)	2 (h)	3 (h)	4 (h)
550 °C	9	13	15	20	650 °C	29	41	50	65
600 °C	17	23	29	36	700 °C	56	75	88	106

(1) 导出合适的反应速度方程；

(2) 计算其活化能。

解：(1) 将重量增量平方对 t 做图，呈抛物线关系，则符合 $X^2=kt$

(3) 速率常数 $k = c \exp(-\frac{Q}{RT})$, $\ln k = -\frac{Q}{RT} + \text{常数}$

由 $\ln k \sim \frac{1}{T}$ 作图呈直线关系，斜率即为： $tg\alpha = -\frac{Q}{R}$ 。

21、若由 MgO 和 Al₂O₃ 球形颗粒之间的反应生成 MgAl₂O₄ 是通过产物层的扩散进行的：

(1) 画出其反应的几何图形并推导出反应初期的速度方程。

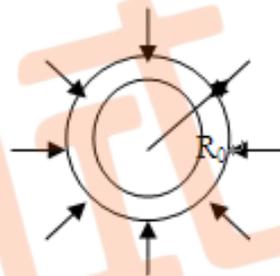
(2) 若 1300℃ 时 $D_{Al^{3+}} > D_{Mg^{2+}}$ ，O²⁻ 基本不动，那么哪一种离子的扩散控制着 MgAl₂O₄ 的生成？为什么？

解：(1) 反应物是半径为 R_0 的等径球粒 B，x 为产物层厚度。反应物 A 是扩散相，即 A 总是包围着 B 的颗粒，且 A，B 同产物 C 是完全接触的，反应自球表面向中心进行；A 在产物层中的浓度梯度是线性的，且扩散截面积一定。转化率 $G = \frac{\pi R_0^3 - \pi(R_0 - x)^3}{\pi R_0^3} = 1 - (1 - \frac{x}{R_0})^3$ ， $\frac{x}{R_0} = 1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}}$ ，

$$G = \frac{\pi R_0^3 - \pi(R_0 - x)^3}{\pi R_0^3} = 1 - (1 - \frac{x}{R_0})^3, \quad \frac{x}{R_0} = 1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}}$$

代入抛物线方程 $x^2 = k_4 t$ ，

$$\left[1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}} \right]^2 = \frac{k_4}{R_0^2} t = k_5 t$$



MgAl₂O₄

(2) 整个反应过程中速度最慢的一步控制产物生成 D 小的控制产物生成，即 $D_{Mg^{2+}}$ 小，Mg²⁺ 扩散慢，整个反应由 Mg²⁺ 的扩散慢，整个反应由 Mg²⁺ 的扩散控制。

22、由 Al₂O₃ 和 SiO₂ 粉末反应生成莫来石，过程由扩散控制，扩散活化能为 50 千卡/摩尔，1400℃ 下，一小时完成 10%，求 1500℃ 下，一小时和四小时各完成多少？（应用扬德方程计算）

解：由扬德方程， $\left[1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}} \right]^2 = kt$ ， $k = c \exp(-\frac{Q}{RT})$ ，代入 $T=1400^\circ\text{C}$ ， $G=10\%$

$t=1\text{h}$ ， $Q=50\text{kcal/mol}$ ，求得 $k_{1673}=0.001191$ ，根据 $\Delta G = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{1773}}{k_{1673}}$ 求得

$k_{1773}=0.002791$ ，代入扬德方程求出 $G_{1h}=15.03\%$ ， $G_{4h}=28.47\%$ 。

23、由 Al₂O₃ 和 SiO₂ 粉末形成莫来石反应，由扩散控制并符合扬德方程，实验在温度保持不变的条件下，当反应进行 1 小时的时候，测知已有 15% 的反应物起反应而作用掉了。

(1) 将在多少时间内全部反应物都生成产物？

(2) 为了加速莫来石的生产应采取什么有效措施？

解：(1) 由杨德尔方程 $\left[1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = kt$ ，已知 $t=1h$ ， $G=0.15$ 求得 $k=0.00278$ ，

反应完全 ($G=1$) 所需时间为 $t = \frac{1}{k} = 359.63h$ 。

(2) 影响扩散的因素：减小粒度、采用活性反应物，如 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 、适当加压等等。

24、如果要合成镁铝尖晶石，可供选择的原料为 $MgCO_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 MgO 、 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 、 $\gamma-Al_2O_3$ 、 $\alpha-Al_2O_3$ 。从提高反应速率的角度出发，选择什么原料较好？请说明原因。

解：选择 $MgCO_3$ 或 $Mg(OH)_2$ 及 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 较好，其活性较高。这些原料在反应中进行热分解和脱水，获得具有较大比表面和晶格缺陷的初生态或无定形物质从而提高了反应活性，加剧了固相反应的进行。

第九章 烧 结

1、解释下列名词

(1) 烧结：粉料受压成型后在高温作用下而致密化的物理过程。

烧成：坯体经过高温处理成为制品的过程，烧成包括多种物理变化和化学变化。烧成的含义包括的范围广，烧结只是烧成过程中的一个重要部分。

(2) 晶粒生长：无应变的材料在热处理时，平均晶粒尺寸在不改变其分布的情况下，连续增大的过程。

二次再结晶：少数巨大晶粒在细晶消耗时成核长大过程。

(3) 固相烧结：固态粉末在适当的温度、压力、气氛和时间条件下，通过物质与气孔之间的传质，变为坚硬、致密烧结体的过程。

液相烧结：有液相参加的烧结过程。

2、详细说明外加剂对烧结的影响？

答：(1) 外加剂与烧结主体形成固溶体使主晶格畸变，缺陷增加，有利结构基元移动而促进烧结；

(2) 外加剂与烧结主体形成液相，促进烧结；

(3) 外加剂与烧结主体形成化合物，促进烧结；

(4) 外加剂阻止多晶转变，促进烧结；

(5) 外加剂起扩大烧结范围的作用。

3、简述烧结过程的推动力是什么？

答：能量差，压力差，空位差。

4、说明影响烧结的因素？

答：(1) 粉末的粒度。细颗粒增加了烧结推动力，缩短原子扩散距离，提高颗粒在液相中的溶解度，从而导致烧结过程的加速；

(2) 外加剂的作用。在固相烧结中，有少量外加剂可与主晶相形成固溶体，促进缺陷增加，在液相烧结中，外加剂改变液相的性质（如粘度，组成等），促进烧结。

(3) 烧结温度：晶体中晶格能越大，离子结合也越牢固，离子扩散也越困难，烧结温度越高。

(4) 保温时间：高温段以体积扩散为主，以短时间为好，低温段为表面扩散为主，低温时间越长，不仅不引起致密化，反而会因表面扩散，改变了气孔的形状而给制品性能带来损害，要尽可能快地从低温升到高温，以创造体积扩散条件。

(5) 气氛的影响：氧化，还原，中性。

(6) 成形压力影响：一般说成型压力越大颗粒间接触越紧密，对烧结越有利。

5、在扩散传质的烧结过程中，使坯体致密的推动力是什么？哪些方法可促进烧结？说明原因。

答：在扩散传质的烧结过程中，系统内不同部位（颈部、颗粒接触点、颗粒内部）空位浓度不同，导致原子或质点由颗粒接触点向颈部迁移，填充到气孔中。因此使坯体致密化的推动力是空位浓度差。对于扩散传质：(1) 控制原料的起始粒度非常重要，颗粒细小的原料可促进烧结，因为颈部增长速率 x/r 与原料起始粒度 r 的 $3/5$ 次方成反比；(2) 温度对烧结过程有决定性作用，扩散系数与温度呈指数关系，因此提高温度可加速烧结。

6、固相烧结与液相烧结的主要传质方式？固相烧结与液相烧结之间有何相同与不同之处？

答：固相烧结的主要传质方式有蒸发-凝聚传质和扩散传质，液相烧结的主要传质方式有溶解-沉淀传质和流动传质。固相烧结与液相烧结的共同点是烧结的推动力都是表面能；烧结过程都是由颗粒重排、物质传递与气孔充填、晶粒生长等阶段组成。不同点是：由于流动传质比扩散传质速度快，因而致密化速率高；固相烧结主要与原料粒度和活性、烧结温度、气氛成型压力等因素有关，液相烧结与液相数量、液相性质、液-固润湿情况、固相在液相中的溶解度等有关。

7、氧化铝烧结到接近理论密度时，可使可见光几乎透过 100%，用它来装钠蒸气（在超过大气压的压力下）作为路灯。为通过烧结实现这一点，请你列出研究方案。

答：制备透明氧化铝陶瓷的主要技术措施是：

(1) 采用高纯氧化铝原料， $Al_2O_3 > 99.9\%$ ，无杂质和玻璃相；

- (2) 添加 0.1~0.5%MgO，在晶粒表面生成镁铝尖晶石，降低晶界移动速度，抑制晶粒生长；
- (3) 在氢气或真空中烧结，促进气孔扩散；
- (4) 采用热压烧结，提高制品致密度。

8、试述烧结的推动力和晶粒生长的推动力，并比较两者之大小。

答：烧结推动力是粉状物料的表面能 (γ_{sv}) 大于多晶烧结体的晶界能 (γ_{gb})，即 $\gamma_{sv} > \gamma_{gb}$ 。生长的推动力是晶界两侧物质的自由焓差，使界面向晶界曲率半径小的晶粒中心推进。烧结的推动力较大，约为 4~20J/g。晶粒生长的推动力较小，约为 0.4~2J/g，因而烧结推动力比晶粒生长推动力约大十倍。

9、99%Al₂O₃ 瓷的烧结实验测得在 1350℃ 烧结时间为 10min 时，收缩率 $\Delta L / L$ 为 4%；烧结时间为 45min，收缩率为 7.3%。试求这种氧化铝瓷烧结的主要传质方式是哪一种？

答：Al₂O₃ 瓷烧结的主要传质方式是扩散传质。

10、烧结推动力是什么？它可凭哪些方式推动物质的迁移，各适用于何种烧结机理？

解：烧结的推动力从广义上讲是化学位移梯度，具体的是系统的表面能；主要以流动传质，扩散传质，气相传质，溶解 - 沉淀方式推动物质迁移。其中：
固相烧结中传质机理：(1) 流动传质 (2) 扩散传质 (2) 气相传质。
液相烧结中的传质机理 (1) 流动传质 (2) 溶解-沉淀

11、烧结过程是怎样产生的，各阶段的特征是什么？

解：烧结过程是经过成型的固体粉状颗粒在加热到低于熔点温度的温度下，产生颗粒粘结；通过物质传递，使成型体逐渐变成具有一定几何形状和性能的整体过程。

烧结初期：颗粒仅发生重排和键和，颗粒和空隙形状变化很小，颈部相对变化 $x/r < 0.3$ ，线收缩率小于 0.06。

烧结中期：(1) 烧结中期，颈部进一步扩大，颗粒变形较大，气孔由不规则的形状逐渐变成由三个颗粒包围的，近似圆柱形的气孔，且气孔是联通的。

(2) 晶界开始移动，颗粒正常长大。与气孔接触的颗粒表面为空位源，质点扩散以体积扩散和晶界扩散为主而扩散到气孔表面，空位返乡扩散而消失。

(3) 坯体气孔率降为 5% 左右，收缩达 90%。

烧结末期：(1) 进入烧结末期，气孔封闭，相互孤立，理想情况为四个颗粒包围，近似球状。

(2) 晶粒明显长大，只有扩散机理是重要的，质点通过晶界扩散和体积扩散，进入晶界间近似球状的气孔中。

(3) 收缩率达 90~100%，密度达理论值的 95% 以上。

12、下列过程中哪一个能使烧结体强度增大，而不产生坯体宏观上的收缩？试说明之。

- (a) 蒸发冷凝； (b) 体积扩散； (c) 粘性流动； (d) 表面扩散；
(e) 溶解沉淀

解：a, d 能使烧结体强度增大，而不会产生坯体宏观上的收缩。因为这两种物质传递仅涉及坯体表面形状的变化，而并没有涉及到坯体内部气孔体积的变化。这样，坯体表面颗粒间接触面积增大，粘附力增加，从而使烧结体强度增大，但不产生坯体宏观上的收缩。

13、有人试图用延长烧结时间来提高产品致密度，你以为此法是否可行，为什么？

解：延长烧结时间一般都为不同程度地促使烧结完成，但对粘性流动机理的烧结较为明显，而对体积扩散和表面扩散机理影响较小。对体积扩散和表面扩散，低温下以表面扩散为主，高温下以体积扩散为主，而表面扩散并不改变为坯体的致密度，因此，可适当延长高温烧结时间。另外，在烧结后期，不合理的延长烧结时间，有时会加剧二次再结晶作用，反而得不到充分致密的制品。

14、材料的许多性能如强度、光学性能等要求其晶粒尺寸微小且分布均匀，工艺上应如何控制烧结过程以达到此目的？

- 解：(1) 晶粒的大小取决于起始晶粒的大小，烧结温度和烧结时间；
(2) 防止二次再结晶引起的晶粒异常长大。

15、试分析二次再结晶过程对材料性能有何种效应？

解：二次再结晶发生后，由于个别晶粒异常长大，气孔进入晶粒内部，成为孤立闭气孔，不易排除，使烧结速率降低甚至停止，坯体不再致密；加之大晶粒的晶界上有应力存在，使其内部易出现隐裂纹，继续烧结时坯体易膨胀而开裂，使烧结体的机械、电学性能下降。

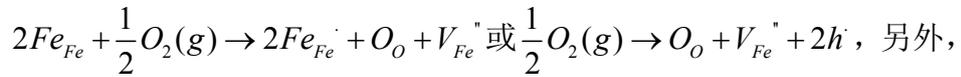
16、特种烧结和常规烧结有什么区别？试举例说明。

解：常规烧结过程主要是基于颗粒间的接触与键合，以及在表面张力推动下物质的传递过程。其总体的推动力由系统表面能提供。这就决定了其致密化是有一定限度的。常规条件下坯体密度很难达到理论密度值。对于特种烧结，它是为了适应特种材料对性能的要求而产生的。这些烧结过程除了常规烧结中由系统表面能提供的驱动力之外，还由特殊工艺条件增加了系统烧结的驱动力，因此提高了坯体的烧结速率，大大增加了坯体的致密化程度。例如热压烧结，它是加压成型与加压烧结同时进行的一种烧结工艺。由于同时加温加压，有利于粉末颗粒的接触、扩散和流动等传质过程，降低了烧结温度和烧结时间，抑制了晶粒的长大。其容易获得接近理论密度、气孔率接近零的烧结体。

17、(a) 烧结 MgO 时加入少量 FeO，在氢气氛和氧分压低时都不能促进烧结，只有在氧分压高的气氛下才促进烧结；

(b) 烧结 Al₂O₃ 时，氢气易促进致密化而氮气妨碍致密化。试分析其原因。

解：(a) 对 FeO，易形成负离子过剩型非化学计量化合物，其缺陷反应式为：



在 MgO 的烧结中是正离子起扩散起控制作用的烧结过程，因而氧气氛和氧分压较高是有利的。

(b) 烧结氧化铝 Al₂O₃ 时，由于氢原子半径很小，扩散系数较大，易于扩散而有利于闭气孔的清除；而原子半径大的氮则由于其扩散系数较小难于扩散而阻碍烧结。

18、某磁性氧化物材料被认为是遵循正常晶粒长大方程。当颗粒尺寸增大超出 1 μm 的平均尺寸时，则磁性和强度等性质就变坏，未烧结前的原始颗粒大小为 0.1 μm。烧结 30 分钟使晶粒尺寸长大为原来的 3 倍。因大坯件翘曲，生产车间主任打算增加烧结时间。你想推荐的最长时间是多少？

解：由 $D_0=0.1\mu\text{m}$ 和 $t=30\text{min}$, $D=3D_0=0.3\mu\text{m}$ 可得： $D^2-D_0^2=kt$, $K=0.08/30\mu\text{m}^2/\text{min}$,
 $D=1\mu\text{m}$, $1^2 - (0.1)^2 = kt = 0.08/30t$, $\therefore t=371.25\text{min}$ 。