

## 一、名词解释 (20 分) (8\*2.5 分)

点群、晶子假说、正尖晶石、网络变性剂、液相独立析晶、本征扩散、二级相变、液相烧结  
点群：又名对称型，是指宏观晶体中对称要素的集合。

空间群：空间群：指在一个晶体结构中所存在的一切对称要素的集合

晶子假说：苏联学者列别捷夫提出晶子假说，他认为玻璃是高分散晶体（晶子）的结合体，硅酸盐玻璃的晶子的化学性质取决于玻璃的化学组成，玻璃的结构特征为微不均匀性和近程有序性。

正尖晶石：二价阳离子分布在  $1/8$  四面体空隙中，三价阳离子分布在  $1/2$  八面体空隙的尖晶石。

反型尖晶石：二价阳离子分布在八面体空隙中，三价阳离子一半在四面体空隙中，另一半在八面体空隙中的尖晶石。

网络变性剂：单键强度  $< 250 \text{ KJ/mol}$ 。这类氧化物不能形成玻璃，但能改变网络结构，从而使玻璃性质改变。

网络形成剂：这类氧化物单键强度大于  $335 \text{ KJ/mol}$ ，其正离子为网络形成离子，可单独形成玻璃。

液相独立析晶：是在转熔过程中发生的，由于冷却速度较快，被回收的晶相有可能会被新析出的固相包裹起来，使转熔过程不能继续进行，从而使液相进行另一个单独的析晶过程，就是液相独立析晶。

本征扩散：是指空位来源于晶体结构中本征热缺陷而引起质点的迁移。

非本征扩散：空位来源于掺杂而引起的质点迁移。

一级相变：体系由一相变为另一相时，如两相的化学势相等但化学势的一级偏微商(一级导数)不相等的称为一级相变

二级相变：相变时两相化学势相等，其一级偏微商也相等，但二级偏微商不等的称为二级相变。

液相烧结：凡有液相参加的烧结过程称为液相烧结。

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

反萤石结构：这种结构与萤石完全相同，只是阴、阳离子的个数及位置刚好与萤石中的相反，即金属离子占有萤石结构中  $\text{F}^-$  的位置，而  $\text{O}^{2-}$  离子或其他负离子占  $\text{Ca}^{2+}$  的位置，这种结构称为反萤石结构。(2.5 分)

晶胞：从晶体结构中取出来的以反映晶体周期性和对称性的最小重复单元。

触变性：是泥浆从稀释流动状态到稠化的凝聚状态之间存在的介于两者之间的中间状态。即泥浆静止不动时似凝固体，一经扰动或摇动，凝固的泥浆又重新获得流动。如再静止又重新凝固，可重复无数次。(2.5 分)

硼反常现象：硼酸盐玻璃与相同条件下的硅酸盐玻璃相比，其性质随  $\text{R}_2\text{O}$  或  $\text{RO}$  加入量的变化规律相反，这种现象称硼反常现象

线缺陷：指在一维方向上偏离理想晶体中的周期性、规则性排列所产生的缺陷。

面缺陷：指在两维方向上偏离理想晶体中的周期性、规则性排列所产生的缺陷。

可塑性：粘土与适当比例的水混合均匀制成泥团，该泥团受到高于某一个数值剪应力作用后，可以塑造成任何形状，当去除应力泥团能保持其形状，这种性质称为可塑性。(2.5 分)

晶胞参数：表示晶胞的形状和大小可用六个参数即三条边棱的长度  $a$ 、 $b$ 、 $c$  和三条边棱

的夹角 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 即为晶胞参数。

聚沉值：凡能引起溶胶明显聚沉（如溶胶变色浑浊）所需外加电解质的最小浓度称为聚沉值。（2.5 分）

晶面指数：结晶学中经常用（hkl）来表示一组平行晶面，称为晶面指数。数字 hkl 是晶面在三个坐标轴（晶轴）上截距的倒数的互质整数比。

聚合：由分化过程产生的低聚合物，相互作用，形成级次较高的聚合物，同时释放出部分  $\text{Na}_2\text{O}$ ，这个过程称为缩聚，也即聚合。（2.5 分）

解聚：在熔融  $\text{SiO}_2$  中，O/Si 比为 2: 1， $[\text{SiO}_4]$  连接成架状。若加入  $\text{Na}_2\text{O}$  则使 O/Si 比例升高，随加入量增加，O/Si 比可由原来的 2: 1 逐步升高到 4: 1， $[\text{SiO}_4]$  连接方式可从架状变为层状、带状、链状、环状直至最后断裂而形成  $[\text{SiO}_4]$  岛状，这种架状  $[\text{SiO}_4]$  断裂称为熔融石英的分化过程，也即解聚。（2.5 分）

点缺陷：三维方向上缺陷尺寸都处于原子大小的数量级上。（2.5 分）

热缺陷：晶体温度高于绝对 0K 时，由于热起伏使一部分能量较大的质点（原子或离子）离开平衡位置所产生的空位和/或间隙质点。（2 分）

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。

玻璃分相：一个均匀的玻璃相在一定的温度和组成范围内有可能分成两个互不溶解或部分溶解的玻璃相(或液相)，并相互共存的现象称为玻璃的分相(或称液相不混溶现象)。

不一致熔融合合物：是一种不稳定的化合物。加热这种化合物到某一温度便发生分解，分解产物是一种液相和一种晶相，两者组成与化合物组成皆不相同，故称不一致熔融合合物。

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。

泰曼温度：反应物开始呈现显著扩散作用的温度

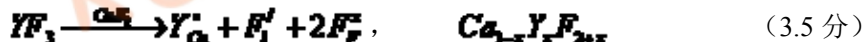
## 二、问答题（70 分）

1、试写出少量  $\text{MgO}$  掺杂到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中和少量  $\text{YF}_3$  掺杂到  $\text{CaF}_2$  中的缺陷反应方程与对应的固溶式。（7 分）

解：少量  $\text{MgO}$  掺杂到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中缺陷反应方程及固溶式为：



少量  $\text{YF}_3$  掺杂到  $\text{CaF}_2$  中缺陷反应方程及固溶式如下：



2、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。（8 分）

答：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。（4 分）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。（4 分）

3、 $\text{MoO}_3$  和  $\text{CaCO}_3$  反应时，反应机理受到  $\text{CaCO}_3$  颗粒大小的影响。当  $\text{MoO}_3 : \text{CaCO}_3 = 1: 1$ ， $\text{MoO}_3$  的粒径  $r_1$  为 0.036mm， $\text{CaCO}_3$  的粒径  $r_2$  为 0.13mm 时，反应是扩散控制的；而当  $\text{CaCO}_3 : \text{MoO}_3 = 15: 1$ ， $r_2 < 0.03\text{mm}$  时，反应由升华控制，试解释这种现象。（7 分）

答：当  $\text{MoO}_3$  的粒径  $r_1$  为 0.036mm， $\text{CaCO}_3$  的粒径  $r_2$  为 0.13mm 时， $\text{CaCO}_3$  颗粒大于  $\text{MoO}_3$ ，由于产物层较厚，扩散阻力较大，反应由扩散控制，反应速率随着  $\text{CaCO}_3$  颗粒度减小而加速，（3.5 分）当  $r_2 < r_1$  时存在过量  $\text{CaCO}_3$ ，反应由  $\text{MoO}_3$  粒径升华控制，并随着  $\text{MoO}_3$  粒径减小而加剧。（3.5 分）

4、什么是润湿？改善润湿的方法有那些？（8 分）

答：润湿：固体与液体接触后，体系（固体+液体）的吉布斯自由能降低时，就称润湿。（2分）

改善润湿的方法有：①降低  $\gamma_{SL}$  S、V 两相组成尽量接近；（1.5分）

②降低  $\gamma_{LV}$  在液相中加表面活性剂；（1.5分）

③提高  $\gamma_{SV}$  去除固体表面吸附膜；（1.5分）

④改变粗糙度。（1.5分）

5、为什么等轴晶系有原始、面心、体心格子，而没有单面心格子？（4分）

答：因为从结构分布看，单面心格子不符合立方格子所固有的  $4L^3$  的对称性。（4分）

6、二次再结晶与晶粒生长有何异同？生产中避免二次再结晶的方法有哪些？（6分）

答：相同点：（1）两者推动力均为界面两侧质点的吉布斯自由能之差；（2）进行方式都是通过界面迁移。（1分）

不同点：（1）前者是个别晶粒异常生长，后者是晶粒尺寸均匀生长；（2）前者气孔被包裹到晶粒内部，后者气孔维持在晶界交汇处。（2分）

生产中避免二次再结晶的方法有：（1）合理选择原料的细度，提高粉料粒度的均匀性；（2）控制温度；（3）引入添加剂。（3分）

7、说明高岭石和蒙脱石的结构特点，并解释为什么蒙脱石具有膨胀性和高的阳离子交换容量，而高岭石则不具有膨胀性、阳离子交换容量也很低。（10分）

答：高岭石的阳离子交换容量较小，而蒙脱石的阳离子交换容量较大。因为高岭石是 1:1 型结构，离子的取代很少，单网层与单网层之间以氢键相连，氢键强于范氏键，水化阳离子不易进入层间，因此阳离子交换容量较小。（5分）而蒙脱石是为 2:1 型结构，铝氧八面体层中大约  $1/3$  的  $Al^{3+}$  被  $Mg^{2+}$  取代，为了平衡多余的负电价，在结构单位层之间有其他阳离子进入，而且以水化阳离子的形式进入结构。水化阳离子和硅氧四面体中  $O^{2-}$  离子的作用力较弱，因而，这种水化阳离子在一定条件下容易被交换出来。C 轴可膨胀以及阳离子交换容量大，是蒙脱石结构上的特征。（5分）

4、二次再结晶与晶粒生长有何异同？生产中避免二次再结晶的方法有哪些？（7分）

答：相同点：（1）两者推动力均为界面两侧质点的吉布斯自由能之差；（2）进行方式都是通过界面迁移。（2分）

不同点：（1）前者是个别晶粒异常生长，后者是晶粒尺寸均匀生长；（2）前者气孔被包裹到晶粒内部，后者气孔维持在晶界交汇处。（2分）

生产中避免二次再结晶的方法有：（1）合理选择原料的细度，提高粉料粒度的均匀性；（2）控制温度；（3）引入添加剂。（3分）

5、在硅酸盐晶体结构中， $[SiO_4]$ 四面体或孤立存在，或共顶连接，而不共棱，更不共面，解释之。（6分）

答：在硅酸盐晶体结构中， $[SiO_4]$ 四面体中的  $Si^{4+}$  是高电价低配位的阳离子，以共棱、共面方式存在时，两个中心阳离子（ $Si^{4+}$ ）间距离较近、排斥力较大，所以不稳定，而孤立存在，或共顶连接。（6分）

7、用图例说明过冷度对核化、晶化速率和晶粒尺寸等的影响，如无析晶区又要使其析晶应采取什么措施？要使自发析晶能力大的熔体形成玻璃应采取什么措施？（8分）

答：过冷度过大或过小对成核与生长速率均不利，只有在一定过冷度下才能有最大成核和生长速率，如下图。（4分）

若  $\Delta T$  大，控制在成核率较大处析晶，易得晶粒多而尺寸小的细晶；（1分）

若  $\Delta T$  小，控制在生长速率较大处析晶则容易获得晶粒少而尺寸大的粗晶；（1分）

如果成核与生长两曲线完全分开而不重叠，则无析晶区，该熔体易形成玻璃而不易析晶；若要使其在一定过冷度下析晶，一般采用移动成核曲线的位置，使它向生长曲线靠拢。可以



用加入适当的核化剂，使成核位垒降低，用非均匀成核代替均匀成核。使两曲线重叠而容易析晶。（1分）

要使自发析晶能力大的熔体形成玻璃，采取增加冷却速度以迅速越过析晶区的方法，使熔体来不及析晶而玻璃化。（1分）

8、试解释说明为什么在硅酸盐结构中  $Al^{3+}$  经常取代  $[SiO_4]$  中  $Si^{4+}$ ，但  $Si^{4+}$  一般不会置换  $[AlO_6]$  中的  $Al^{3+}$ ？（（配位数为 6 时， $Si^{4+}$ 、 $Al^{3+}$  和  $O^{2-}$  的离子半径分别为 0.40Å、0.53Å 和 1.40Å；配位数为 4 时，一离子半径依次为 0.26Å、0.40Å 和 1.38Å））。（8分）

答：CN=4， $r_{Al^{3+}}/r_{O^{2-}}=0.4/1.38=0.29$ ， $Al^{3+}$  四配位稳定，故在硅酸盐结构中  $Al^{3+}$  经常取代  $[SiO_4]$  中  $Si^{4+}$  形成  $[AlO_4]$ ；（4分）CN=6， $r_{Si^{4+}}/r_{O^{2-}}=0.4/1.38=0.29$ ， $Si^{4+}$  四配位稳定，六配位不稳定，故在硅酸盐结构中  $Si^{4+}$  一般不会置换  $[AlO_6]$  中的  $Al^{3+}$ ，形成  $[SiO_6]$

9、网络变性体（如  $Na_2O$ ）加到石英玻璃中，使硅氧比增加。实验观察到当  $O/Si=2.5\sim 3$  时，即达到形成玻璃的极限，根据结构解释为什么在  $2<O/Si<2.5$  的碱和硅石混合物可以形成玻璃，而  $O/Si=3$  的碱和硅石混合物结晶而不形成玻璃？（8分）

答：在  $2<O/Si<2.5$  的碱和硅石混合物中，氧硅比较低，在高温熔体中高聚物含量较高，熔体黏度较高，不易析晶，所以可以形成玻璃；（4分）而在  $O/Si=3$  的碱和硅石混合物中，氧硅比较高，在高温熔体中低聚物含量较高，熔体黏度较低，所以易析晶，而不形成玻璃。（4分）

10、试述  $B_2O_3$  中加入  $Na_2O$  后，结构发生的变化，解释硼酸盐玻璃的硼反常现象？

答： $B_2O_3$  中加入  $Na_2O$  后， $Na_2O$  所提供的氧使  $[BO_3]$  三角体变成  $[BO_4]$  四面体，导致  $B_2O_3$  玻璃结构由两度空间的层状结构部分转变为三维的架状结构，从而加强了网络，并使玻璃的各种物理性质变好，这与相同条件下的硅酸盐玻璃相比，其性质随  $R_{2O}$  或  $R_{O}$  加入量的变化规律相反，出现硼酸盐玻璃的硼反常现象。

四、计算题（10分）

有两种不同配比的玻璃，其组成如下：

序号	$Na_2O$ mol%	$Al_2O_3$ mol%	$SiO_2$ mol%
1	10	12	78
2	20	6	74

试用玻璃结构参数说明两种玻璃高温下粘度的大小？

解：1#玻璃： $Na_2O/Al_2O_3=10/12<1$ ，所以  $Al^{3+}$  在玻璃中起网络变性离子的作用（1分）

$$R_1=(10+12*3+78*2)/78=2.59 \quad X_1=2*2.59-4=1.18 \quad Y_1=4-1.18=2.82 \quad (3分)$$

2#玻璃： $Na_2O/Al_2O_3=20/6>1$ ，所以  $Al^{3+}$  在玻璃中起网络形成离子的作用（1分）

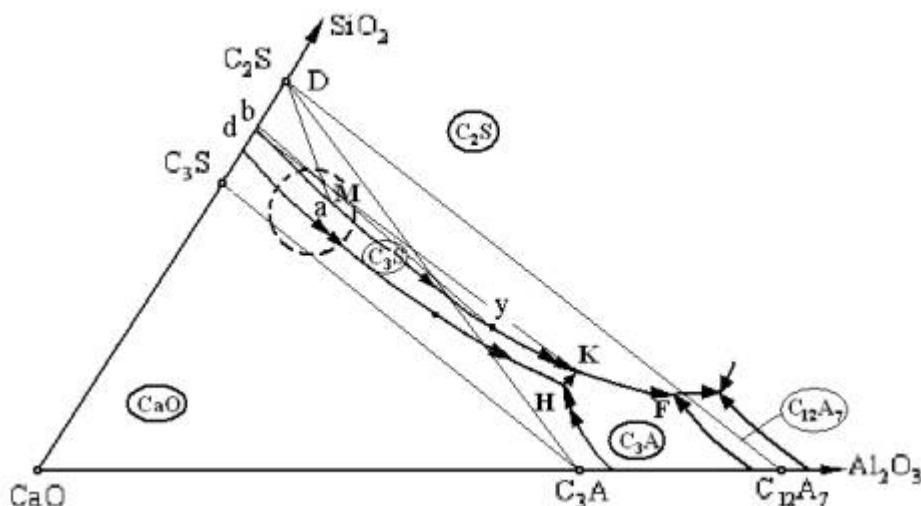
$$R_2=(20+6*3+74*2)/(74+6*2)=2.16 \quad X_2=2*2.16-4=0.32 \quad Y_2=4-0.32=3.68 \quad (3分)$$

因而  $Y_1<Y_2$   $R_1>R_2$  即 2#玻璃桥氧分数大于 1#， $O/Si$  比小于 1#玻璃，所以在高温下 1#熔体黏度小于 2#。（2分）

五：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。

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面积始终不变，因而只适用反应初期转化率较低的情况。（4分）而金氏模型中考虑在反应进程中反应截面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。（4分）

六、相图分析（20分）



1、如图所示；（3 分）

2、如图所示（7 分）

3、F 点低共熔点， $LF \rightarrow C_3A + C_{12}A_7 + C_2S$  （1 分）

H 点单转熔点， $LH + CaO \rightarrow C_3A + C_3S$  （1 分）

K 点单转熔点， $LK + C_3S \rightarrow C_3A + C_2S$  （1 分）

4、M 点：

$L \rightarrow C_2S$   $L \rightarrow C_2S + C_3S$   $L + C_2S \rightarrow C_3S$

液：M-----a-----y-----K 始( $LK + C_3S \rightarrow C_2S + C_3A$ )→K 终（2 分）

$f=2$

$f=1$

$f=1$

$f=0$

$C_2S$   $C_2S + C_3S$   $C_2S + C_3S$   $C_2S + C_3S + C_3A$

固：D---D-----b-----d-----M （1 分）

5、因为硅酸盐水泥熟料中三个主要矿物是  $C_3S$ 、 $C_2S$ 、 $C_3A$ 。根据三角形规则，只有当组成点落在  $C_3S$ - $C_2S$ - $C_3A$  付三角形中，烧成以后才能得到这三种矿物。从早期强度和后期强度、水化速度、矿物的形成条件等因素考虑，水泥熟料  $C_3S$  的含量应当最高， $C_2S$  次之， $C_3A$  最少。根据杠杆规则，水泥熟料的组成点应当位于  $C_3S$ - $C_2S$ - $C_3A$  付三角形中小圆圈内。（2 分）

6、因为缓慢冷却到 K 点，可以通过转熔反应  $L + C_2S \rightarrow C_3S$  得到尽可能多的  $C_3S$ 。到达 K 点后，急剧冷却到室温，可以（1）防止  $C_3S$  含量降低，因为 K 点的转熔反应  $LK + C_3S \rightarrow C_2S + C_3A$ ；（2）使  $C_2S$  生成水硬性的  $\beta$ - $C_2S$ ，而不是非水硬性的  $\gamma$ - $C_2S$ ；（3）液相成为玻璃相，可以提高熟料的易磨性

7、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。（8 分）

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。（4 分）

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。（4 分）

1 螺位错：柏格斯矢量与位错线平行的位错。

- 2 同质多晶：同一化学组成在不同热力学条件下形成结构不同的晶体的现象。
- 3 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。
- 4 肖特基缺陷：如果正常格点上的原子，热起伏过程中获得能量离开平衡位置，迁移到晶体的表面，在晶格内正常格点上留下空位，即为肖特基缺陷。肖特基缺陷：如果正常格点上的原子，热起伏过程中获得能量离开平衡位置，迁移到晶体的表面，在晶格内正常格点上留下空位，即为肖特基缺陷。
- 5 聚合：由分化过程产生的低聚合物，相互作用，形成级次较高的聚合物，同时释放出部分  $\text{Na}_2\text{O}$ ，这个过程称为缩聚，也即聚合。
- 6 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。
- 7 稳定扩散：扩散质点浓度分布不随时间变化。
- 8 玻璃分相：一个均匀的玻璃相在一定的温度和组成范围内有可能分成两个互不溶解或部分溶解的玻璃相(或液相)，并相互共存的现象称为玻璃的分相(或称液相不混溶现象)。
- 9 不一致熔融合合物：是一种不稳定的化合物。加热这种化合物到某一温度便发生分解，分解产物是一种液相和一种晶相，两者组成与化合物组成皆不相同，故称不一致熔融合合物。
- 10 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。
- 11 非本征扩散：受固溶引入的杂质离子的电价和浓度等外界因素所控制的扩散。或由不等价杂质离子取代造成晶格空位，由此而引起的质点迁移。(2.5) 本征扩散：空位来源于晶体结构中本征热缺陷，由此而引起的质点迁移。
- 12 稳定扩散：若扩散物质在扩散层  $dx$  内各处的浓度不随时间而变化，即  $dc/dt=0$ 。不稳定扩散：扩散物质在扩散层  $dx$  内的浓度随时间而变化，即  $dc/dt \neq 0$ 。这种扩散称为不稳定扩散。(2.5 分)
- (2.5 分)
- 13 可塑性：粘土与适当比例的水混合均匀制成泥团，该泥团受到高于某一个数值剪应力作用后，可以塑造成任何形状，当去除应力泥团能保持其形状，这种性质称为可塑性。(2.5 分)
- 晶胞参数：表示晶胞的形状和大小可用六个参数即三条边棱的长度  $a$ 、 $b$ 、 $c$  和三条边棱的夹角  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  即为晶胞参数。
- 14 一级相变：体系由一相变为另一相时，如两相的化学势相等但化学势的一级偏微商(一级导数)不相等的称为一级相变。
- 15 二次再结晶：是液相独立析晶：是在转熔过程中发生的，由于冷却速度较快，被回收的晶相有可能会被新析出的固相包裹起来，使转熔过程不能继续进行，从而使液相进行另一个单独的析晶过程，就是液相独立析晶。(2.5)
- 16 泰曼温度：反应物开始呈现显著扩散作用的温度。(2.5)
- 17 晶子假说：苏联学者列别捷夫提出晶子假说，他认为玻璃是高分散晶体(晶子)的结合体，硅酸盐玻璃的晶子的化学性质取决于玻璃的化学组成，玻璃的结构特征为微不均匀性和近程有序性。无规则网络假说：凡是成为玻璃态的物质和相应的晶体结构一样，也是由一个三度空间网络所构成。这种网络是由离子多面体(三角体或四面体)构筑起来的。晶体结构网是由多面体无数次有规律重复构成，而玻璃中结构多面体的重复没有规律性。
- 18 正尖晶石：二价阳离子分布在  $1/8$  四面体空隙中，三价阳离子分布在  $1/2$  八面体空隙的尖晶石。
- 19 液相独立析晶：是在转熔过程中发生的，由于冷却速度较快，被回收的晶相有可能会被新析出的固相包裹起来，使转熔过程不能继续进行，从而使液相进行另一个单独的析晶过程，

就是液相独立析晶。

20 触变性：是泥浆从稀释流动状态到稠化的凝聚状态之间存在的介于两者之间的中间状态。即泥浆静止不动时似凝固体，一经扰动或摇动，凝固的泥浆又重新获得流动。如再静止又重新凝固，可重复无数次。

21 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。

24 点缺陷：三维方向上缺陷尺寸都处于原子大小的数量级上。(2.5 分)

热缺陷：晶体温度高于绝对 0K 时，由于热起伏使一部分能量较大的质点（原子或离子）离开平衡位置所产生的空位和/或间隙质点。(2.5 分)

聚合：由分化过程产生的低聚合物，相互作用，形成级次较高的聚合物，同时释放出部分  $\text{Na}_2\text{O}$ ，这个过程称为缩聚，也即聚合。(2.5 分)

25 解聚：在熔融  $\text{SiO}_2$  中，O/Si 比为 2:1， $[\text{SiO}_4]$  连接成架状。若加入  $\text{Na}_2\text{O}$  则使 O/Si 比例升高，随加入量增加，O/Si 比可由原来的 2:1 逐步升高到 4:1， $[\text{SiO}_4]$  连接方式可从架状变为层状、带状、链状、环状直至最后断裂而形成  $[\text{SiO}_4]$  岛状，这种架状  $[\text{SiO}_4]$  断裂称为熔融石英的分化过程，也即解聚。(2.5 分)

26 聚沉值：凡能引起溶胶明显聚沉（如溶胶变色浑浊）所需外加电解质的最小浓度称为聚沉值。(2.5 分)

27 硼反常现象：硼酸盐玻璃与相同条件下的硅酸盐玻璃相比，其性质随  $\text{R}_2\text{O}$  或  $\text{RO}$  加入量的变化规律相反，这种现象称硼反常现象。

28 晶面指数：结晶学中经常用 (hkl) 来表示一组平行晶面，称为晶面指数。数字 hkl 是晶面在三个坐标轴（晶轴）上截距的倒数的互质整数比。

1、粘土泥浆胶溶必须使介质呈（ ）

A、酸性 B、碱性 C、中性

2、硅酸盐玻璃的结构是以硅氧四面体为结构单元形成的（ ）的聚集体。

A、近程有序，远程无序 B、近程无序，远程有序 C、近程有序，远程有序

3、依据等径球体的堆积原理得出，六方密堆积的堆积系数（ ）体心立方堆积的堆积系数。

A、大于 B、小于 C、等于 D、不确定

4、某晶体 AB， $\text{A}^-$  的电荷数为 1， $\text{A}-\text{B}$  键的  $S=1/6$ ，则  $\text{A}^+$  的配位数为（ ）。

A、4 B、12 C、8 D、6

5、在单位晶胞的  $\text{CaF}_2$  晶体中，其八面体空隙和四面体空隙的数量分别为（ ）。

A、4, 8 B、8, 4 C、1, 2 D、2, 4

6、点群  $L^6PC$  属（ ）晶族（ ）晶系。

A、高级等轴 B、低级正交 C、中级六方 D、高级六方

7、下列性质中（ ）不是晶体的基本性质。

A、自限性 B、最小内能性 C、有限性 D、各向异性

8、晶体在三结晶轴上的截距分别为  $1/2a$ 、 $1/3b$ 、 $1/6c$ 。该晶面的晶面指数为（ ）。

A、(236) B、(326) C、(321) D、(123)

9、非化学计量化合物  $\text{Cd}_{1+x}\text{O}$  中存在（ ）型晶格缺陷

A、阴离子空位 B、阳离子空位 C、阴离子填隙 D、阳离子填隙

10、可以根据 3T 曲线求出熔体的临界冷却速率。熔体的临界冷却速率越大，就（ ）形



成玻璃。

A、越难 B、越容易 C、很快 D、缓慢

11、晶体结构中一切对称要素的集合称为( )。

A、对称型 B、点群 C、微观对称的要素的集合 D、空间群

12、在  $ABO_3$ (钙钛矿)型结构中, B 离子占有( )。

A、四面体空隙 B、八面体空隙 C、立方体空隙 D、三方柱空隙晶体

### 三、填空(17 分)

1、在玻璃形成过程中,为避免析晶所必须的冷却速率的确定采用( )的方法。

2、 $a=b \neq c \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  的晶体属( )晶系。

3、六方紧密堆积的原子密排面是晶体中的( )面,立方紧密堆积的原子密排面是晶体中的( )面。

4、 $Zn_{1+x}O$  在还原气氛中可形成( )型半导体,缺陷浓度与氧分压的  $1/6$  次方成( ),如果减少周围氧气的分压,  $Zn_{1+x}O$  的密度将( )。

5、 $\vec{b}$  与位错线( )的位错称为刃位错,  $\vec{b}$  与位错线( )的位错称为螺位错,。

6、形成连续固溶体的条件是( )、( )和( )。

7、在  $AB_2O_4$  型尖晶石结构中,若以氧离子作立方紧密堆积排列,在正尖晶石结构中, A 离子占有( )空隙, B 离子占有( )空隙。

8、晶体的热缺陷有( )和( )两类,热缺陷浓度与温度的关系式为( )。

9、硅酸盐晶体分类的依据是( )。按此分类法可将硅酸盐矿物分为( )结构、( )结构、( )结构、( )结构和( )结构。

10、陶瓷元件表面被银,为提高瓷件与银层间的润湿性,瓷面表面应( )。

11、同价阳离子饱和的黏土胶粒的  $\xi$  电位随阳离子半径的增加而( )。

12、Ca-黏土泥浆胶溶时,加入 NaOH 和  $Na_2SiO_3$  电解质,( )效果好? 1、B;

2、A; 3、A; 4、D; 5、A; 6、C、C; 7、C; 8、A; 9、D; 10、A; 11、D; 12、B

### 三、填空(17 分, 3 个空 2 分)

1、绘制 3T 曲线 2、四方 3 (0001)、(111) 4、n、反比、增大 5、垂直、平行

6、 $|(r_1-r_2)/r_1| < 15\%$ 、相同的晶体结构类型、离子价相同或离子价总和相等

7、四面体、八面体 8、肖特基缺陷、弗伦克尔缺陷、 $n/N=\exp(-\Delta G_f/2kT)$

9、硅氧四面体的连接方式、岛状结构、组群状结构、链状结构、层状结构、架状结构

10、抛光 11、降低  $12Na_2SiO_3$ 、

2、晶体在三结晶轴上的截距分别为  $2a$ 、 $3b$ 、 $6c$ 。该晶面的晶面指数为( )。

A、(236) B、(326) C、(321) D、(123)

4、某晶体 AB,  $A^-$  的电荷数为 1,  $A-B$  键的  $S=1/6$ , 则  $A^+$  的配位数为( )。

A、4 B、12 C、8 D、6



- 5、在单位晶胞的  $\text{CaF}_2$  晶体中，其八面体空隙和四面体空隙的数量分别为（ ）。
- A、4，8      B、8，4      C、1，2      D、2，4
- 6、在  $\text{ABO}_3$ (钙钛矿)型结构中，B 离子占有（ ）。
- A、四面体空隙      B、八面体空隙      C、立方体空隙      D、三方柱空隙晶体
- 7、在硅酸盐熔体中，当  $R=\text{O}/\text{Si}$  减小时，相应熔体组成和性质发生变化，熔体析晶能力（ ），熔体的黏度（ ），低聚物数量（ ）。
- A、增大      B、减小      C、不变      D、不确定
- 8、当固体表面能为  $1.2\text{J}/\text{m}^2$ ，液体表面能为  $0.9\text{J}/\text{m}^2$ ，液固界面能为  $1.1\text{J}/\text{m}^2$  时，降低固体表面粗糙度，（ ）润湿性能。
- A、降低      B、改善      C、不影响
- 9、一种玻璃的组成为  $32.8\%\text{CaO}$ ， $6.0\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $61.2\%\text{SiO}_2$ ，此玻璃中的  $\text{Al}^{3+}$  可视为网络（ ），玻璃结构参数  $Y=（ ）$ 。
- A、变性离子，3.26      B、形成离子，3.26      C、变性离子，2.34      D、形成离子，2.34
- 12、晶体结构中一切对称要素的集合称为（ ）。
- A、对称型      B、点群      C、微观对称的要素的集合      D、空间群

### 三、填空（15分）

- 1、 $a=b\neq c$   $\alpha=\beta=90^\circ$ ， $\gamma=120^\circ$  的晶体属（ ）晶系。
- 2、晶体的对称要素中宏观晶体中可能出现的对称要素种类有（ ）、（ ）、（ ）、（ ）。
- 3、六方紧密堆积的原子密排面是晶体中的（ ）面，立方紧密堆积的原子密排面是晶体中的（ ）面。
- 4、 $\text{TiO}_2$  在还原气氛中可形成（ ）型非计量化合物，可形成（ ）型半导体，缺陷浓度与氧分压的  $1/6$  次方成（ ），如果减少周围氧气的分压， $\text{TiO}_{2-x}$  的密度将（ ）。
- 6、晶体的热缺陷有（ ）和（ ）两类，热缺陷浓度与温度的关系式为（ ）。
- 7、Ca-黏土泥浆胶溶时，加入  $\text{NaOH}$  和  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  电解质，（ ）效果好？
- 8、黏土带电荷的主要原因是（ ）、（ ）和（ ），黏土所带静电荷为（ ）。

- 1、C；2、C；3、C；4、D；5、A；6、B；7、B，A，B；8、A；9、B，B；10、B；11、B；12、D
- 1、六方 2、对称中心、对称面、对称轴、倒转轴 3、(0001)、(111)
- 4、阴离子缺位型、n、反比、减小
- 5、 $|(r_1-r_2)/r_1| < 15\%$ 、相同的晶体结构类型、离子价相同或离子价总和相等
- 6、弗伦克尔缺陷、肖特基缺陷、 $n/N=\exp(-\Delta G_f/2kT)$
- 7、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  8、黏土晶格内离子的同晶置换、黏土边面断裂、黏土内腐殖质溶解、负
- 2、晶体在三结晶轴上的截距分别为  $2a$ 、 $3b$ 、 $6c$ 。该晶面的晶面指数为（ ）。
- A、(236)      B、(326)      C、(321)      D、(123)
- 4、在单位晶胞的  $\text{CaF}_2$  晶体中，其八面体空隙和四面体空隙的数量分别为（ ）。
- A、4，8      B、8，4      C、1，2      D、2，4

- 5、一种玻璃的组成为  $\text{Na}_2\text{O} 1/3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ，此玻璃中的  $\text{Al}^{3+}$  可视为（ ），玻璃结构参数  $Y=$

- ( )。
- A、 变性离子；2 B、 形成离子；2 C、 变性离子；3.5 D、 形成离子；3.5
- 6、金红石晶体中，所有  $O^{2-}$  作稍有变形的立方密堆排列， $Ti^{4+}$  填充了 ( )。
- A、 全部四面体空隙 B、 全部八面体空隙 C、  $1/2$  四面体空隙 D、  $1/2$  八面体空隙
- 7、滑石 ( $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ) 和高岭土 ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) 分别属于 ( ) 层状结构的硅酸盐矿物。
- A、 1: 1 和 2: 1 B、 2: 1 和 1: 1 C、 3: 1 和 2: 1
- 8、在硅酸盐熔体中，当  $R=O/Si$  减小时，相应熔体组成和性质发生变化，熔体析晶能力 ( )，熔体的黏度 ( )，低聚物数量 ( )。
- A、 增大 B、 减小 C、 不变 D、 不确定
- 9、当固体表面能为  $1.2J/m^2$ ，液体表面能为  $0.9 J/m^2$ ，液固界面能为  $1.1 J/m^2$  时增加固体表面光滑度，( ) 润湿性能。
- A、 降低 B、 改善 C、 不影响
- 1、黏土带电荷的主要原因是 ( )、( ) 和 ( )，黏土所带静电荷为 ( )。
- 2、晶体的对称要素中微观对称要素种类有 ( )、( )、( )。
- 3、由于 ( ) 的结果，必然会在晶体结构中产生“组分缺陷”，组分缺陷的浓度主要取决于：( ) 和 ( )。
- 4、 $UO_{2+x}$  在氧化气氛中可形成 ( ) 型非计量化合物，可形成 ( ) 型半导体，缺陷浓度与氧分压的  $1/6$  次方成 ( )，如果减少周围氧气的分压， $UO_{2+x}$  的密度将 ( )。
- 5、 $\vec{b}$  与位错线 ( ) 的位错称为刃位错，可用符号 ( ) 表示； $\vec{b}$  与位错线 ( ) 的位错称为螺位错，可用符号 ( ) 表示。
- 6、 $a=b \neq c$   $\alpha=\beta=90^\circ$ ， $\gamma=120^\circ$  的晶体属 ( ) 晶系。
- 7、立方紧密堆积的原子密排面是晶体中的 ( ) 面，六方紧密堆积的原子密排面是晶体中的 ( ) 面。
- 8、为使瘠性料泥浆悬浮，一般常用的两种方法是 ( ) 和 ( )
- 1、A；2、C；3、C；4、A；5、D，D；6、D；7、B；8、B、A、B；9、B；10、B；11、D；12、A1 黏土晶格内离子的同晶置换、黏土边面断裂、黏土内腐殖质离解、负 2 平移轴、像移面、螺旋轴 3 不等价置换、掺杂量（溶质数量）、固溶度
- 4 阴离子间隙型、P、正比、增大 5 垂直、 $\perp$ 、平行、6 六方 7 (111)、(0001) 8、控制料浆的 pH 值、有机表面活性剂  $\curvearrowright$  的吸附
- 1、什么是 1. 陶瓷经烧结后在宏观上的变化表述不正确的是 ( )
- A. 强度增加 B. 体积收缩 C. 气孔率降低 D. 致密度减少
2. 在反应温度下，当固相反应的某一相发生晶型转变时，反应速度是 ( )
- A. 无影响 B. 加快 C. 减慢
3. 表面扩散系数  $D_s$ ，界面扩散系数  $D_g$ ，晶格扩散系  $D_b$  的关系是 ( )

- A.  $D_s > D_g > D_b$                       B.  $D_s > D_b > D_g$   
C.  $D_b > D_s > D_g$                       D.  $D_b > D_g > D_s$
4. 下列属于逆扩散过程的是 ( )  
A. 二次再结晶                      B. 杂质的富集于晶界                      C. 布朗运动
5. A, B 进行反应生成  $AmBn$ , 为扩散控制的固相反应, 若  $D_B \gg D_A$ , 则在  $AmBn$ -A 界面上, 反应物 B 的浓度  $C_B$  为 ( )  
A. 1                      B. 0                      C. 不确定
6. 烧结中晶界移动的推动力是 ( )  
A. 表面能                      B. 晶界两侧自由焓差                      C. 空位浓度差
7. 同一种物质在晶体中的扩散系数 ( ) 在玻璃中的扩散系数  
A. 大于                      B. 等于                      C. 小于                      D. 不确定
8. 金斯特林格方程采用的反应截面模型为 ( )  
A. 平板                      B. 球体                      C. 球壳                      D. 圆柱
9. 下列过程中, 哪一个能使烧结体的强度增加而不引起坯体收缩?  
A. 蒸发-凝聚                      B. 体积扩散                      C. 流动传质                      D. 溶解-沉淀
10. 纯固相反应, 反应过程是 ( )  
A. 放热过程                      B. 等温过程                      C. 吸热过程
11. 在制造透明  $Al_2O_3$  陶瓷材料时, 原料粉末的粒度为  $2 \mu m$ , 在烧结温度下保温 30 分钟, 测得晶粒尺寸为  $10 \mu m$ 。若在同一烧结温度下保温 4 小时, 晶粒尺寸为 ( ), 为抑制晶粒生长加入 0.1%  $MgO$ , 此时若保温 4 小时, 晶粒尺寸为 ( )。  
A.  $16 \mu m$                       B.  $20 \mu m$                       C.  $24 \mu m$                       D.  $28 \mu m$
1. 烧结的主要传质方式有蒸发-凝聚传质、扩散传质、流动传质和溶解-沉淀传质四种, 产生这四种传质的原因依次为 ( )、( )、( ) 和 ( )。
2. 均匀成核的成核速率  $I_v$  由 ( ) 和 ( ) 因子所决定的。
3. 菲克第一定律的应用条件是 ( ), 菲克第二定律的应用条件是 ( )
4. 液-固相变过程的推动力为 ( )、( ) 和 ( )。
5. 固体内粒子的主要迁移方式有 ( )、( )。
6. 如杂质的量增加, 扩散系数与温度关系曲线中本征与非本征扩散的转折点 ( )。
7. 合成镁铝尖晶石, 可选择的原料为  $MgCO_3$ ,  $MgO$ ,  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ , 从提高反应速率的角度出发选择 ( ), ( ) 原料较好。
8. 在均匀成核时, 临界成核位垒  $\Delta G_k = ( )$ , 其值相当于 ( )

- 具有临界半径  $r_k$  的粒子数  $n_k/N =$  ( )。
9. 液-固相变时, 非均匀成核位垒与接触角  $\theta$  有关, 当  $\theta$  为 ( ) 时, 非均匀成核位垒为零。
10. 成核生长机理的相变过程需要有一定的过冷或过热, 相变才能发生, 在 ( ) 情况下需要过冷。
11. 在制硅砖时, 加入氧化铁和氧化钙的原因 ( ), 能否加入氧化铝 ( )。
12. 在液相线以下的分相区的亚稳区内, 其分解机理为 ( ), 新相成 ( ) 状, 不稳定区的分解机理为 ( ), 新相成 ( ) 状。

1. D    2. B    3. A    4. B    5. B    6. B    7. C    8. B    9. A    10. A    11. D, B

1. 压力差、空位浓度差、应力-应变和溶解度;
2. 受核化位垒影响的成核率因子、受原子扩散影响的成核率因子
3. 稳定扩散、不稳定扩散
4. 过冷度、过饱和浓度、过饱和蒸汽压
5. 空位机构、间隙机构
6. 向左
7.  $MgCO_3$ 、 $\alpha-Al_2O_3$
8.  $1/3A_k\gamma$ 、新相界面能的  $1/3$ 、 $\exp(-\Delta G_k/RT)$
9.  $0^\circ$
10. 相变过程放热
11. 作为矿化剂, 产生不同晶型石英溶解度不同的液相, 不能
12. 成核-生长机理、孤立的球形颗粒、旋节分解区 (Spinodale)、高度连续性的非球形颗粒、

1 润湿? 改善润湿的方法有那些? (10 分)

答: 润湿: 固体与液体接触后, 体系 (固体+液体) 的吉布斯自由能降低时, 就称润湿。改善润湿的方法有: ①降低  $\gamma_{SL}$  S、V 两相组成尽量接近; (2 分)

②降低  $\gamma_{LV}$  在液相中加表面活性剂; (2 分)

③提高  $\gamma_{SV}$  去除固体表面吸附膜; (2 分)

④改变粗糙度。 (2 分)

2.、用 KCl 和  $CaCl_2$  分别稀释同一种黏土泥浆, 当电解质加入量相同时, 试比较两种泥浆下列性质的差异。 (6 分)

(1) 泥浆的流动性    (2) 泥浆的触变性    (3) 泥浆的可塑性

(4) 坯体的致密度    (5) 黏土的  $\zeta$  电位    (6) 泥浆的稳定性

(1) 泥浆的流动性     $KCl > CaCl_2$  (1 分)

(2) 泥浆的触变性     $KCl < CaCl_2$  (1 分)

(3) 泥浆的可塑性     $KCl < CaCl_2$  (1 分)

(4) 坯体的致密度     $KCl > CaCl_2$  (1 分)

(5) 黏土的  $\zeta$  电位     $KCl > N CaCl_2$  (1 分)

(6) 泥浆的稳定性     $KCl > CaCl_2$  (1 分)

3 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。 (8 分)

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。 (4 分)

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。

4 试解释说明为什么在硅酸盐结硅酸盐晶体结构分类依据是什么？可分为哪几类，每类的结构特点是什么？（9 分）

答：硅酸盐晶体结构分类依据是：结构中硅氧四面体的连接方式。（1.5 分）

可分为岛状：硅氧四面体孤立存在；（1.5 分）组群状：硅氧四面体以两个、三个、四个或六个，通过共用氧相连成硅氧四面体群体，群体之间由其它阳离子连接；（1.5 分）链状：硅氧四面体通过共用氧相连，在一维方向延伸成链状，链与链之间由其它阳离子连接；（1.5 分）层状：硅氧四面体通过三个共用氧在两维平面内延伸成硅氧四面体层；（1.5 分）架状：每个硅氧四面体的四个顶角都与相邻的硅氧四面体共顶，形成三维空间结构。（1.5 分）

5、构中  $Al^{3+}$  经常取代  $[SiO_4]$  中  $Si^{4+}$ ，但  $Si^{4+}$  一般不会置换  $[AlO_6]$  中的  $Al^{3+}$ ？（（配位数为 6 时， $Si^{4+}$ 、 $Al^{3+}$  和  $O^{2-}$  的离子半径分别为  $0.40\text{\AA}$ 、 $0.53\text{\AA}$  和  $1.40\text{\AA}$ ；配位数为 4 时，一离子半径依次为  $0.26\text{\AA}$ 、 $0.40\text{\AA}$  和  $1.38\text{\AA}$ ））。（7 分）

答：CN=4,  $r_{Al^{3+}}/r_{O^{2-}}=0.4/1.38=0.29$ ,  $Al^{3+}$  四配位稳定，故在硅酸盐结构中  $Al^{3+}$  经常取代  $[SiO_4]$  中  $Si^{4+}$  形成  $[AlO_4]$ ；（3.5 分）CN=6,  $r_{Si^{4+}}/r_{O^{2-}}=0.4/1.38=0.29$ ,  $Si^{4+}$  四配位稳定，六配位不稳定，故在硅酸盐结构中  $Si^{4+}$  一般不会置换  $[AlO_6]$  中的  $Al^{3+}$ ，形成  $[SiO_6]$ 。

6、说明影响扩散的因素？答：（1）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。（2 分）

（2）缺陷：缺陷部位会成为质点扩散的快速通道，有利扩散。（2 分）

（3）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。（2 分）

（4）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。（2 分）

（5）扩散物质的性质和扩散介质的结构：扩散质点和介质的性质差异大利于扩散。（2 分）

7、试比较杨德尔方程和金斯林格方程的优缺点及其适用条件。（8 分）

答：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。（4 分）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。（4 分）

8 相变过程的推动力是什么？（8 分）

答：总的推动力：相变过程前后自由能的差值

1、相变过程的温度条件

在等温等压下， $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

在平衡条件下， $\Delta G = 0$ ，则  $\Delta S = \Delta H/T_0$  式中： $T_0$ ——相变的平衡温度； $\Delta H$ ——相变热。

在任意一温度了的不平衡条件下，则有  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S \neq 0$

若  $\Delta H$  与  $\Delta S$  不随温度而变化， $\Delta G = \Delta H - T \Delta H/T_0 = \Delta H (T_0 - T) / T_0 = \Delta H \Delta T / T_0$

相变过程放热  $\Delta H < 0$ ，要使  $\Delta G < 0$ ，须有  $\Delta T > 0$ ， $T < T_0$ ，过冷；

相变过程吸热  $\Delta H > 0$ ，要使  $\Delta G < 0$ ，须有  $\Delta T < 0$ ， $T > T_0$ ，过热。

因此相平衡理论温度与系统实际温度之差即为该相变过程的推动力。（2 分）

2. 相变过程的压力和浓度条件

(1) 气相，恒温下  $\Delta G = RT \ln P_0/P$  欲使  $\Delta G < 0$ ，须  $P > P_0$  即汽相过饱和。（2 分）

(2) 溶液  $\Delta G = RT \ln C_0/C$  欲使  $\Delta G < 0$ ，须  $C > C_0$  即液相过饱和。（2 分）

综上所述，相变过程的推动力应为过冷度、过饱和浓度、过饱和蒸汽压。即相变时系统温度、

浓度和压力与相平衡时温度、浓度和压力之差值。(2分)

9 影响固相反应的因素有那些?

答:影响固相反应的因素有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。(6分)

10 烧结的主要传质方式有那些?分析产生的原因是什么?(8分)

答:烧结初期,晶界上气孔数目很多,此时气孔阻止晶界移动, $V_b=0$ 。(1分)烧结中、后期,温度控制适当,气孔逐渐减少。可以出现  $V_b=V_p$ ,此时晶界带动气孔以正常速度移动,使气孔保持在晶界上,气孔可以利用晶界作为空位传递的快速通道而迅速汇集或消失。(2分)继续升温导致  $V_b \gg V_p$ ,晶界越过气孔而向曲率中心移动,气孔包入晶体内部,只能通过体积扩散排除,这是十分困难的。(2分)

从实现致密化目的考虑,晶界应带动气孔以正常速度移动,使气孔保持在晶界上,气孔可以利用晶界作为空位传递的快速通道而迅速汇集或消失。(1分)

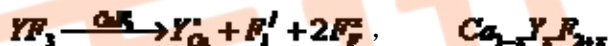
控制方法:控制温度,加入外加剂等。(2分)

11、试写出少量  $MgO$  掺杂到  $Al_2O_3$  中和少量  $YF_3$  掺杂到  $CaF_2$  中的缺陷反应方程与对应的固溶式。(7分)

解:少量  $MgO$  掺杂到  $Al_2O_3$  中缺陷反应方程及固溶式为:



少量  $YF_3$  掺杂到  $CaF_2$  中缺陷反应方程及固溶式如下:



12 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。(8分)

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。(4分)

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。

13 二次再结晶与晶粒生长有何异同?生产中避免二次再结晶的方法有哪些?(7分)

答:相同点:(1)两者推动力均为界面两侧质点的吉布斯自由能之差;(2)进行方式都是通过界面迁移。(2分)

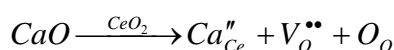
不同点:(1)前者是个别晶粒异常生长,后者是晶粒尺寸均匀生长;(2)前者气孔被包裹到晶粒内部,后者气孔维持在晶界交汇处。(2分)

生产中避免二次再结晶的方法有:(1)合理选择原料的细度,提高粉料粒度的均匀性;(2)控制温度;(3)引入添加剂。(3分)

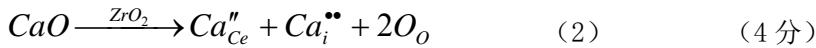
14 在硅酸盐晶体结构中,  $[SiO_4]$ 四面体或孤立存在,或共顶连接,而不共棱,更不共面,解释之。(6分)

答:在硅酸盐晶体结构中,  $[SiO_4]$ 四面体中的  $Si^{4+}$ 是高电价低配位的阳离子,以共棱、共面方式存在时,两个中心阳离子( $Si^{4+}$ )间距离较近、排斥力较大,所以不稳定,而孤立存在,或共顶连接。

1、 $CeO_2$ 为萤石结构,其中加入  $0.15molCaO$ 形成固溶体,实验测得固溶体晶胞参数  $a_0=0.542nm$ ,测得固溶体密度  $\rho=6.54g/cm^3$ ,试计算说明固溶体的类型?(其中  $Ce=140.12, Ca=40.08, O=16$ )



(1) (4分)



(1) 式固溶式为:  $Ce_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$  (1.5分)

$$D_{01} = \frac{4 \times (0.85 \times 140.12 + 0.15 \times 40.08 + 1.85 \times 16)}{(0.542 \times 10^{-7})^3 \times 6.02 \times 10^{23}} = 6.456 \text{ g/cm}^3 \quad (1.5分)$$

(2) 式固溶式为:  $Ce_{0.925}Ca_{0.15}O_2$  (1.5分)

$$D_{02} = \frac{4 \times (0.925 \times 140.12 + 0.15 \times 40.08 + 2 \times 16)}{(0.542 \times 10^{-7})^3 \times 6.02 \times 10^{23}} = 6.995 \text{ g/cm}^3 \quad (1.5分)$$

实测  $D = 6.54 \text{ g/cm}^3$ , 接近  $D_{01}$ , 说明方程(1)合理, (1分)

固溶体化学式:  $Ce_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$  为氧空位型固溶体

2、右图为生成一个三元化合物的三元相图,

1.判断三元化合物N的性质,说明理由?

不一致熔融三元化合物,因其组成点不在其初晶区内。(1分)

2.标出边界曲线的温降方向(转熔界限用双箭头);

见图 (3分)

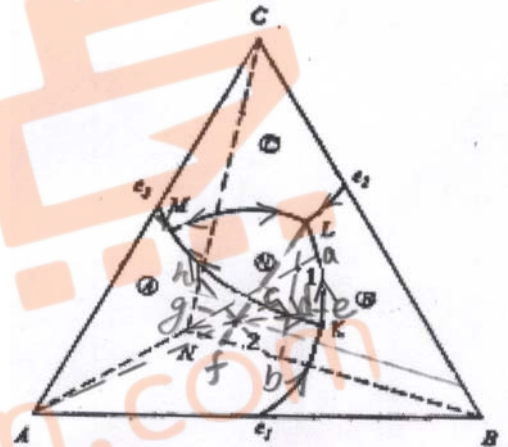
3.指出无变量点的性质(L、K、M); (3分)

M : 低共熔点

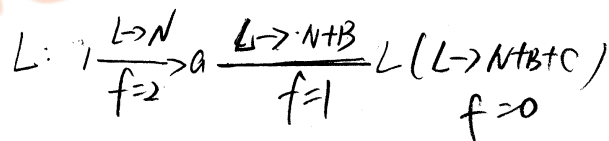
L : 低共熔点

K : 单转熔点

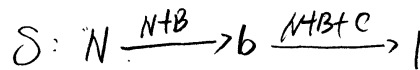
4.析点1,2的结晶路程;(6分)



(2分) 1点:

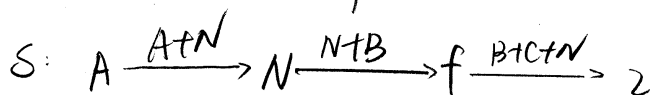
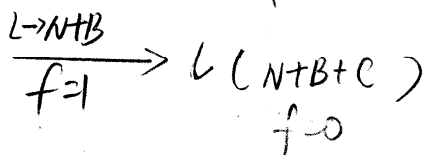
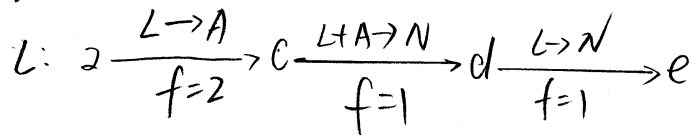


(1分)



2点:

(2分)



(1 分)

5. 计算 2 点液相刚到结晶结束点和结晶结束后各相的含量。

2 点液相刚到结晶结束点时存在 B、N、液相 L

$$L\% = fM_2/FL \quad N\% = (L_2/Lf)(Bf/NB) \quad B\% = (L_2/Lf)(Nf/NB) \quad (3 \text{ 分})$$

结晶结束后存在 N、B、C，各相的含量过 2 点作平行线或用双线法求得，

$$N\% = hc \quad C\% = gn \quad B\% = gh \quad (2 \text{ 分})$$

3 相图分析 (20 分) 右图为生成一个三元化合物的三元相图，

(1) 判断三元化合物 D 的性质，说明理由？不一致熔融三元化合物，因其组成点不在其初晶区内。(2 分)

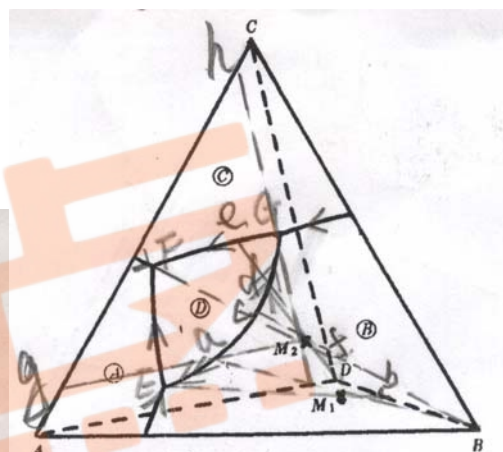
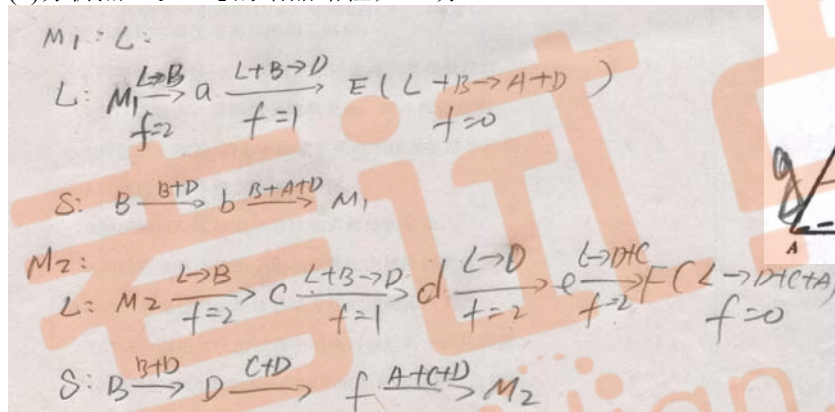
(2) 标出边界曲线的温降方向 (转熔界限用双箭头)；

见图 (3 分)

(3) 指出无变量点的性质 (E、F、G)；(3 分)

E : 单转熔点 F : 低共溶点 G : 单转熔点

(4) 分析点 M<sub>1</sub>，M<sub>2</sub> 的结晶路程；(6 分)



(5) 计算 M<sub>2</sub> 点液相刚到结晶结束点和结晶结束后各相的含量。

M<sub>2</sub> 点液相刚到结晶结束点时存在 C、D、液相 L

$$L\% = fM_2/Ff \quad C\% = (FM_2/Ff)(Df/DC) \quad D\% = (FM_2/Ff)(Cf/DC) \quad (3 \text{ 分})$$

结晶结束后存在 A、D、C，各相的含量过 M<sub>2</sub> 点作平行线或用双线法求得，

$$C\% = Ag \quad A\% = Ch \quad D\% = gh \quad (3 \text{ 分})$$