

第一章 结晶学基础 第二章 晶体结构与晶体中的缺陷

1 名词解释：配位数与配位体，同质多晶、类质同晶与多晶转变，位移性转变与重建性转变，晶体场理论与配位场理论。晶系、晶胞、晶胞参数、空间点阵、米勒指数（晶面指数）、离子晶体的晶格能、原子半径与离子半径、离子极化、正尖晶石与反尖晶石、反萤石结构、铁电效应、压电效应。

答：配位数：晶体结构中 与一个离子直接相邻的异号离子数。

配位体：晶体结构中 与某一个阳离子直接相邻、形成配位关系的各个阴离子中心连线所构成的多面体。

同质多晶：同一化学组成在不同外界条件下（温度、压力、pH 值等），结晶成为两种以上不同结构晶体的现象。

多晶转变：当外界条件改变到一定程度时，各种变体之间发生结构转变，从一种变体转变成另一种变体的现象。

位移性转变：不打开任何键，也不改变原子最邻近的配位数，仅仅使结构发生畸变，原子从原来位置发生少许位移，使次级配位有所改变的一种多晶转变形式。

重建性转变：破坏原有原子间化学键，改变原子最邻近配位数，使晶体结构完全改变原样的一种多晶转变形式。

晶体场理论：认为在晶体结构中，中心阳离子与配位体之间是离子键，不存在电子轨道的重迭，并将配位体作为点电荷来处理的理论。

配位场理论：除了考虑到由配位体所引起的纯静电效应以外，还考虑了共价成键的效应的理论

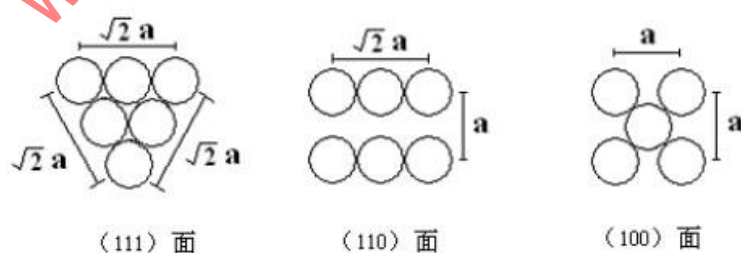


图 2-1 MgO 晶体中不同晶面的氧离子排布示意图

2 面排列密度的定义为：在平面上球体所占的面积分数。

- (a) 画出 MgO (NaCl 型) 晶体 (111)、(110) 和 (100) 晶面上的原子排布图;
 (b) 计算这三个晶面的面排列密度。

解: MgO 晶体中 O²⁻做紧密堆积, Mg²⁺填充在八面体空隙中。

(a) (111)、(110) 和 (100) 晶面上的氧离子排布情况如图 2-1 所示。

(b) 在面心立方紧密堆积的单位晶胞中, $a_0 = 2\sqrt{2}r$

(111) 面: 面排列密度 = $2\pi r^2 / [(4r^2) \cdot \sqrt{3}/2] = \pi/2\sqrt{3} = 0.907$

(110) 面: 面排列密度 = $2\pi r^2 / [(4r \cdot 2\sqrt{2}r)] = \pi/4\sqrt{2} = 0.555$

(100) 面: 面排列密度 = $2\pi r^2 / [(2\sqrt{2}r)^2] = \pi/4 = 0.785$

3、已知 Mg²⁺半径为 0.072nm, O²⁻半径为 0.140nm, 计算 MgO 晶体结构的堆积系数与密度。

解: MgO 为 NaCl 型, O²⁻做密堆积, Mg²⁺填充空隙。r_{O²⁻} = 0.140nm, r_{Mg²⁺} = 0.072nm, z=4, 晶胞中质点体积: $(4/3 \times \pi r_{O^{2-}}^3 + 4/3 \times \pi r_{Mg^{2+}}^3) \times 4$, a = 2(r₊ + r₋), 晶胞体积 = a³, 堆积系数 = 晶胞中 MgO 体积/晶胞体积 = 68.5%, 密度 = 晶胞中 MgO 质量/晶胞体积 = 3.49g/cm³。

4、(1) 一晶面在 x、y、z 轴上的截距分别为 2a、3b、6c, 求出该晶面的米勒指数; (2) 一晶面在 x、y、z 轴上的截距分别为 a/3、b/2、c, 求出该晶面的米勒指数。

解: (1) h:k:l = 1/2:1/3:1/6 = 3:2:1, ∴ 该晶面的米勒指数为 (321); (2) (321)

5 试证明等径球体六方紧密堆积的六方晶胞的轴比 c/a ≈ 1.633。

证明: 六方紧密堆积的晶胞中, a 轴上两个球直接相邻, a₀ = 2r; c 轴方向上, 中间的一个球分别与上、下

各三个球紧密接触, 形成四面体, 如图 2-2 所示:

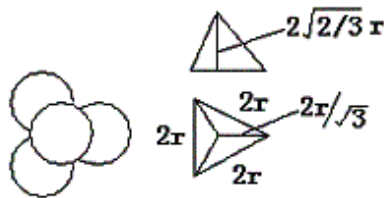


图 2-2 六方紧密堆积晶胞中 有关尺寸关系示意图

$$c_0 / a_0 = 4\sqrt{2/3}r / 2r = 2\sqrt{2/3} = 1.633 \quad c_0 / 2\sqrt{(2r)^2 - (2r/\sqrt{3})^2} = 2\sqrt{2/3}r$$

6、计算体心立方、面心立方、密排六方晶胞中的原子数、配位数、堆积系数。

解：体心：原子数 2，配位数 8，堆积密度 55.5%；

面心：原子数 4，配位数 6，堆积密度 74.04%；

六方：原子数 6，配位数 6，堆积密度 74.04%。

7 设原子半径为 R ，试计算体心立方堆积结构的 (100)、(110)、(111) 面的面排列密度和晶面族的面间距。

解：在体心立方堆积结构中： $a_0 = 4/\sqrt{3}R$

$$(100) \text{ 面: 面排列密度} = \pi R^2 / \left(4/\sqrt{3}R\right)^2 = 3\pi/16 = 0.589$$

$$\text{面间距} = a_0/2 = 2/\sqrt{3}R = 1.155R$$

$$(110) \text{ 面: 面排列密度} = 2\pi R^2 / \left[(4/\sqrt{3}R)(4\sqrt{2}/3R)\right] = 3\pi/8\sqrt{2} = 0.833$$

$$\text{面间距} = \sqrt{2}a_0/2 = 2\sqrt{2}/3R = 1.633R$$

$$(111) \text{ 面: 面排列密度} = (\pi R^2/2) / \left[(4\sqrt{2}/3R)^2 \cdot \sqrt{3}/4\right] = \sqrt{3}\pi/16 = 0.340$$

$$\text{面间距} = \sqrt{3}a_0/2 = 2R$$

8、以 NaCl 晶胞为例，试说明面心立方紧密堆积中的八面体和四面体空隙的位置和数量。

答：以 NaCl 晶胞中 (001) 面心的一个球 (Cl⁻离子) 为例，它的正下方有 1 个八面体空隙 (体心位置)，与其对称，正上方也有 1 个八面体空隙；前后左右各有 1 个八面体空隙 (棱心位置)。所以共有 6 个八面体空隙与其直接相邻，由于每个八面体空隙由 6 个球构成，所以属于这个球的八面体空隙数为 $6 \times 1/6 = 1$ 。

在这个晶胞中，这个球还与另外 2 个面心、1 个顶角上的球构成 4 个四面体空隙 (即 1/8 小立方体的体心位置)；由于对称性，在上面的晶胞中，也有 4 个四面体空隙由这个参与构成。所以共有 8 个四面体空隙与其直接相邻，由于每个四面体空隙由 4 个球构成，所以属于这个球的四面体空隙数为 $8 \times 1/4 = 2$ 。

9、临界半径比的定义是：紧密堆积的阴离子恰好互相接触，并与中心的阳离子也恰好接触的条件下，阳离子半径与阴离子半径之比。即每种配位体的阳、阴离子半径比的下

限。计算下列配位的临界半径比：（a）立方体配位；（b）八面体配位；（c）四面体配位；（d）三角形配位。

解：（1）立方体配位

在立方体的对角线上正、负离子相互接触，在立方体的棱上两个负离子相互接触。因此：

$$(2r_+ + 2r_-)^2 = (2r_-)^2 + [(2r_-)^2 + (2r_-)^2]$$

$$r_+ / r_- = (\sqrt{3} - 1) = 0.732$$

（2）八面体配位

在八面体中，中心对称的一对阴离子中心连线上正、负离子相互接触，棱上两个负离子相互接触。因此：

$$(2r_-)^2 + (2r_-)^2 = (2r_- + 2r_+)^2$$

$$r_+ / r_- = (\sqrt{2} - 1) = 0.414$$

（3）四面体配位

在四面体中中心正离子与四个负离子直接接触，四个负离子之间相互接触（中心角 $[180 - 2 \arcsin(1/\sqrt{3})]^\circ = 109.47^\circ$ ）。因此：

底面上对角中心线长为： $2r_-/\sqrt{3}$

$$\sqrt{(r_- + r_+)^2 - (2r_-/\sqrt{3})^2} = \sqrt{(2r_-)^2 - (2r_-/\sqrt{3})^2} - (r_- + r_+)$$

$$r_+ / r_- = [(\sqrt{8/3} - 1)^2 + 1/3] / [2 + 2(\sqrt{8/3} - 1)] = 0.2247$$

（4）三角体配位

在三角体中，在同一个平面上中心正离子与三个负离子直接接触，三个负离子之间相互接触。因此：

$$(2r_-)^2 = r_-^2 + \left[(r_- + r_+) + \sqrt{(r_- + r_+)^2 - r_-^2} \right]^2$$

$$r_+ / r_- = \frac{(\sqrt{3} - 1)^2}{2\sqrt{3}} = 0.1547$$

$$r_{O^{2-}} = 0.132 nm$$

$$r_{Si^{4+}} = 0.039 nm$$

$$r_{K^+} = 0.133 nm$$

$$r_{Al^{3+}} = 0.057 nm$$

$$r_{Mg^{2+}} = 0.0$$

$$78 nm$$

10、从理论计算公式计算 NaCl 与 MgO 的晶格能。MgO 的熔点为 2800℃, NaCl 为 801℃, 请说明这种差别的原因。

解: $u = z_1 z_2 e^2 N_0 A / r_0 \times (1 - 1/n) / 4\pi\epsilon_0$, $e = 1.602 \times 10^{-19}$, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$, $N_0 = 6.022 \times 10^{23}$, NaCl: $z_1 = 1$, $z_2 = 1$, $A = 1.748$, $n_{Na^+} = 7$, $n_{Cl^-} = 9$, $n = 8$, $r_0 = 2.819 \times 10^{-10} m$, $u_{NaCl} = 752 KJ/mol$; MgO: $z_1 = 2$, $z_2 = 2$, $A = 1.748$, $n_{O^{2-}} = 7$, $n_{Mg^{2+}} = 9$, $n = 7$, $r_0 = 2.101 \times 10^{-10} m$, $u_{MgO} = 392 KJ/mol$; $\therefore u_{MgO} > u_{NaCl}$, \therefore MgO 的熔点高。

11、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: $(2a)^3 = 8a^3$, 空间利用率 = 球所占体积/空间体积 = 74.1%, 空隙率 = $1 - 74.1\% = 25.9\%$ 。

12、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: $\rho = m/V_{晶} = 1.74 g/cm^3$, $V = 1.37 \times 10^{-22}$ 。

13、根据半径比关系, 说明下列离子与 O²⁻ 配位时的配位数各是多?

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

14、一个面心立方紧密堆积的金属晶体, 其原子量为 M , 密度是 8.94 g/cm³。试计算其晶格常数和原子间距。

解: 根据密度定义, 晶格常数

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

$$\text{原子间距} = 2r = 2 \times (\sqrt{2}a_0 / 4) = 0.0906 M^{1/3} / \sqrt{2} = 0.0641 M^{1/3} (nm)$$

15、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: $V = a_0^3 = (4R/\sqrt{3})^3 = 64/3\sqrt{3}R^3$

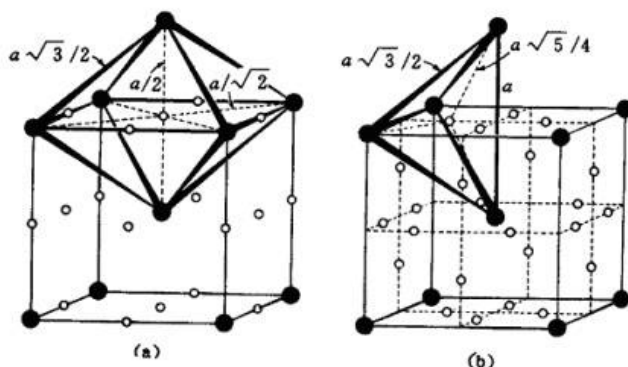
16、MgO 具有 NaCl 结构。根据 O²⁻ 半径为 0.140 nm 和 Mg²⁺ 半径为 0.072 nm, 计算球状离子所占据的体积分数和计算 MgO 的密度。并说明为什么其体积分数小于 74.05%?

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

$$\text{体积分数} = 4 \times (4\pi/3) \times (0.143 + 0.0723) / 0.424^3 = 68.52\%$$

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

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%。



17、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 2-3 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：

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

18、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， $a_{\text{面心}} = 2\sqrt{2}R_{\text{面心}}$ ；而体心立方结构中，单位晶胞 2 个原子， $a_{\text{体心}} = (4/\sqrt{3})R_{\text{体心}}$

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

$$\text{解得：} R_{\text{面心}} = 1.0251R_{\text{体心}} \text{，或 } R_{\text{体心}} = 0.9755R_{\text{面心}}$$

19、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 和 MnS 的晶胞参数均为 $a = 0.52\text{nm}$ （在这两种结构中，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 $a=5.20\text{Å}$ ，阴离子相互接触， $a=2\sqrt{2}r$ ， $\therefore r_{\text{S}^{2-}}=1.84\text{Å}$ ；CaS 中 $a=5.67\text{Å}$ ，阴-阳离子相互接触， $a=2(r_+ + r_-)$ ， $\therefore r_{\text{Ca}^{2+}}=0.95\text{Å}$ ；CaO 中 $a=4.80\text{Å}$ ， $a=2(r_+ + r_-)$ ， $\therefore r_{\text{O}^{2-}}=1.40\text{Å}$ ；MgO 中 $a=4.20\text{Å}$ ， $a=2(r_+ + r_-)$ ， $\therefore r_{\text{Mg}^{2+}}=0.70\text{Å}$ 。

20、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， $z=4$ ， $V=a^3$ ， $\rho=m/V=2.6\text{g/cm}^3$ ， $a=4.05\text{Å}$ ，根据离子半径 $a^1=2(r_+ + r_-)=4.14\text{Å}$ ， $a < a^1$ 。

21、 Li_2O 的结构是 O^{2-} 作面心立方堆积， Li^+ 占据所有四面体空隙位置。求：

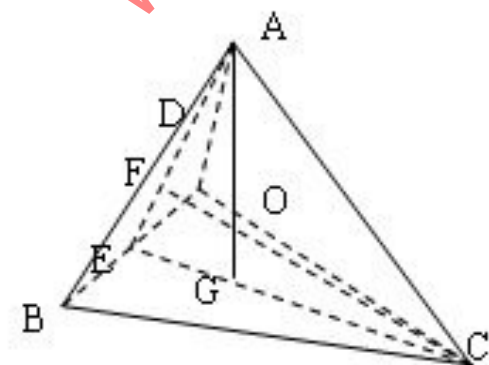
(1) 计算四面体空隙所能容纳的最大阳离子半径，并与书末附表 Li^+ 半径比较，说明此时 O^{2-} 能否互相接触。

(2) 根据离子半径数据求晶胞参数。

(3) 求 Li_2O 的密度。

解：(1) 如图是一个四面体空隙，O 为四面体中心位置。 $\text{AO}=r_+ + r_-$ ， $\text{BC}=2r$ ， $\text{CE}=\sqrt{3}r$ ， $\text{CG}=\frac{2}{3}\text{CE}=\frac{2\sqrt{3}}{3}r$ ， $\text{AG}=\frac{2\sqrt{6}}{3}r$ ， $\triangle\text{OGC} \sim \triangle\text{EFC}$ ， $\text{OG}/\text{CG}=\text{EF}/\text{CF}$ ， $\text{OG}=\text{EF}/\text{CF} \times \text{CG}=\frac{\sqrt{6}}{6}r$ ， $\text{AO}=\text{AG}-\text{OG}=\frac{\sqrt{6}}{2}r$ ， $r_+ = \text{AO}-r = (\frac{\sqrt{6}}{2}-1)r=0.301r$ ，查表知 $r_{\text{Li}^+}=0.68\text{Å} > 0.301r$ ， $\therefore \text{O}^{2-}$ 不能互相接触；

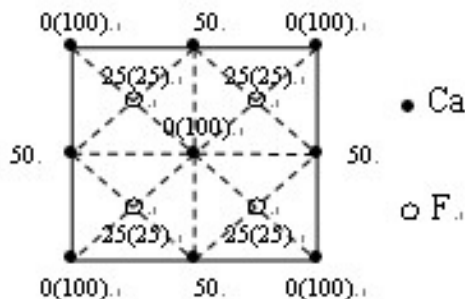
(2) 体对角线 $=\sqrt{3}a=4(r_+ + r_-)$ ， $a=4.665\text{Å}$ ；(3) $\rho=m/V=1.963\text{g/cm}^3$ 。



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

23、根据 CaF_2 晶胞图画出 CaF_2 晶胞的投影图。



24、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: CdI_2 晶体, Cd^{2+} : CN=6, I- 与三个在同一边的 Cd^{2+} 相连; I-: CN=3, $\sum_i \frac{z^+}{CN} = 1 = |z^-|$,
I- 电价饱和; $CaTiO_3$ 晶体, Ca^{2+} : CN=12, Ti^{4+} : CN=6, $O^{2-}[O(Ti_2Ca)]$: CN=6, $\sum_i \frac{z^+}{CN} = 2 = |z^-|$,
 O^{2-} 电价饱和。

25、(1)画出 O^{2-} 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 O^{2-} 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。

(a) 所有四面体空隙位置均填满;

(b) 所有八面体空隙位置均填满;

(c) 填满一半四面体空隙位置;

(d) 填满一半八面体空隙位置。

解: (1) 略;

(2) 四面体空隙数/ O^{2-} 数=2:1, 八面体空隙数/ O^{2-} 数=1:1;

(3) (a) CN=4, $z^+/4 \times 8 = 2$, $z^+=1$, Na_2O , Li_2O ; (b) CN=6, $z^+/6 \times 6 = 2$, $z^+=2$, FeO , MnO ; (c) CN=4, $z^+/4 \times 4 = 2$, $z^+=4$, ZnS , SiC ; (d) CN=6, $z^+/6 \times 3 = 2$, $z^+=4$, MnO_2 。

26、下列硅酸盐矿物各属何种结构类型:

$\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$, $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ 。

解：岛状；架状；单链；层状（复网）；组群（双四面体）。

27、根据 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 在(110)面的投影图回答：

(1) 结构中有几种配位多面体，各配位多面体间的连接方式怎样？

(2) O^{2-} 的电价是否饱和？

(3) 晶胞的分子数是多少？

(4) Si^{4+} 和 Mg^{2+} 所占的四面体空隙和八面体空隙的分数是多少？

解：(1) 有两种配位多面体， $[\text{SiO}_4]$ ， $[\text{MgO}_6]$ ，同层的 $[\text{MgO}_6]$ 八面体共棱，如 59 $[\text{MgO}_6]$ 和 49 $[\text{MgO}_6]$ 共棱 75 O^{2-} 和 27 O^{2-} ，不同层的 $[\text{MgO}_6]$ 八面体共顶，如 1 $[\text{MgO}_6]$ 和 51 $[\text{MgO}_6]$ 共顶是 22 O^{2-} ，同层的 $[\text{MgO}_6]$ 与 $[\text{SiO}_4]$ 共顶，如 1 $[\text{MgO}_6]$ 和 7 $[\text{SiO}_4]$ 共顶 22 O^{2-} ，不同层的 $[\text{MgO}_6]$ 与 $[\text{SiO}_4]$ 共棱，1 $[\text{MgO}_6]$ 和 43 $[\text{SiO}_4]$ 共 28 O^{2-} 和 28 O^{2-} ；

(2) O^{2-} 与 3 个 $[\text{MgO}_6]$ 和 1 个 $[\text{SiO}_4]$ 配位， $\frac{\sum z^+}{\sum z^-} = 2 = |z^-|$ ，饱和；(3) $z=4$ ；

$z=4$ ；

(4) Si^{4+} 占四面体空隙=1/8， Mg^{2+} 占八面体空隙=1/2。

28、石棉矿如透闪石 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH})_2$ 具有纤维状结晶习性，而滑石 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 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 键要比链外的 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 $[\text{SiO}_4]$ 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。

29、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 SP^2 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。

30、(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 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ； 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 $[\text{AlSiO}_4][\text{ASiO}_5]$ ，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。

31、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。

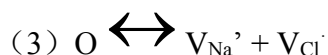
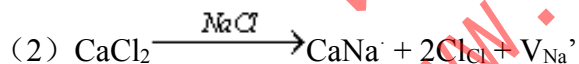
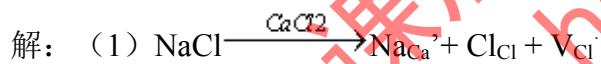
32、写出下列缺陷反应式：

(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 形成弗伦克尔缺陷 (Ag^+ 进入间隙)。



33、弗伦克尔缺陷：晶体内部质点由于热起伏的影响，质点从正常位置位移到晶体内部的间隙位置上，正常位置上出现空位。

34、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，

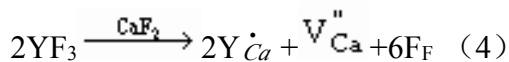
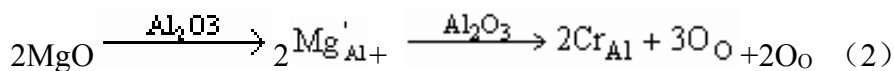
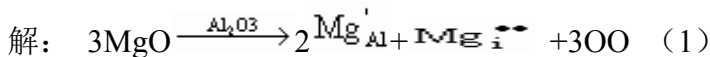
而正常位置上出现了空位，这种缺陷即是。位置数不增殖，体积不增大。

35、什么是非化学计量化合物：化合物原子数量的比例,不符合定比定律,即非简单的固定比例关系。

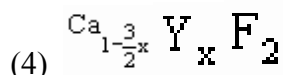
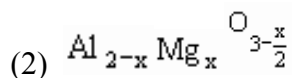
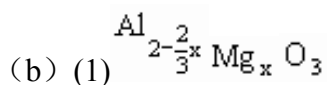
36、ZrO₂ 中加入 Y₂O₃ 形成置换固溶体，写出缺陷反应式？

答：Y₂O₃ -(2ZrO₂)-> 2Y_{Zr}' + 3O_O + V_O， Y₂O₃ -(2ZrO₂)-> 2Y_{Zr}3++2e+3O_O+V_O。。

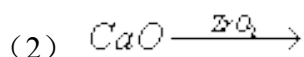
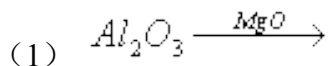
37、试写出少量 MgO 掺杂到 Al₂O₃ 中和少量 YF₃ 掺杂到 CaF₂ 中的缺陷方程。（a）判断方程的合理性。（b）写出每一方程对应的固溶式。

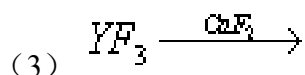


(a) 书写缺陷方程首先考虑电价平衡，如方程（1）和（4）。在不等价置换时，3Mg²⁺ → 2Al³⁺；2Y³⁺ → 3Ca²⁺。这样即可写出一组缺陷方程。其次考虑不等价离子等量置换，如方程（2）和（3）2Mg²⁺ → 2Al³⁺；Y³⁺ → Ca²⁺。这样又可写出一组缺陷方程。在这两组方程中，从结晶化学的晶体稳定性考虑，在离子晶体中除萤石型晶体结构可以产生间隙型固溶体以外，由于离子晶体中阴离子紧密堆积，间隙阴离子或阳离子都会破坏晶体的稳定性。因而间隙型缺陷在离子晶体中（除萤石型）较少见。上述四个方程以（2）和（3）较合理。当然正确的判断必须用固溶体密度测定法来决定。

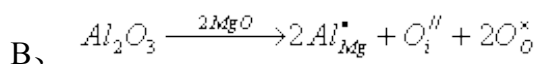
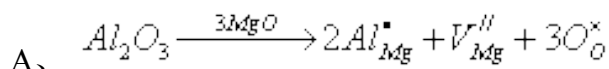


38、试写出以下缺陷方程（每组写出二种），并判断是否可以成立，同时简单说明理由。

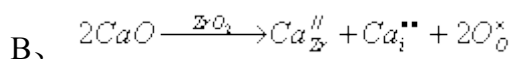
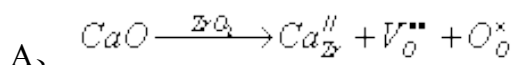
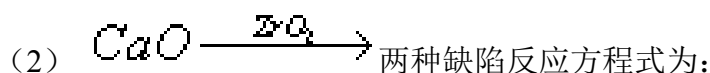




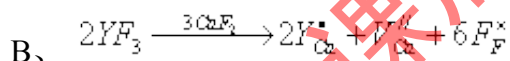
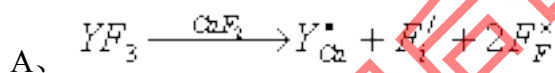
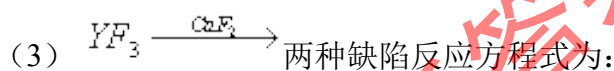
解：1、(1) $Al_2O_3 \xrightarrow{MgO} \rightarrow$ 两种缺陷反应方程式为：



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， Al^{3+} 离子填隙会破坏晶体的稳定性。



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 ($>1800^{\circ}C$)，以 B 方式固溶。因为 ZrO_2 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。

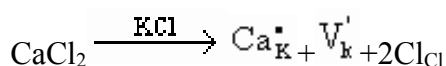


A 可能性较大。因萤石晶体中存较多的八面体空隙，F 离子半径较小，形成填隙型固溶体比较稳定。

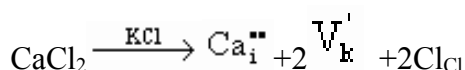
39、试述晶体结构中点缺陷的类型。以通用的表示法写出晶体中各种点缺陷的表示符号。试举例写出 $CaCl_2$ 中 Ca^{2+} 置换 KCl 中 K^{+} 或进入到 KCl 间隙中去的两种点缺陷反应表示式。

解：晶体结构中的点缺陷类型共分：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 MI 或 XI；空位缺陷的表示符号为：VM 或 VX。如果进入 MX 晶体的杂质原子是 A，则其表示符号可写成：AM 或 AX（取代式）以及 Ai（间隙式）。

当 $CaCl_2$ 中 Ca^{2+} 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:



40、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 MaXb 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。

41、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 PO₂ 变化的规律。(以缺陷方程帮助说明)

(1) TiO_{2-x} 的缺陷反应方程为:

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:

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。

42、晶体结构中的热缺陷有 (A) 和 (B) 二类。

(A) 肖特基缺陷, (B) 弗伦克尔缺陷

43、当 MgO 加入到 ZrO₂ 晶格中形成固溶体时, 试写出其缺陷反应方程式和对应的固溶式。

MgO 加入到 ZrO₂ 晶格中形成固溶体时, 其缺陷反应方程和对应的固溶式如下:

(1) 低温: ,

(2) 高温: ,

44、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 $\Delta G=84\text{KJ/mol}=84000\text{J/mol}$

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

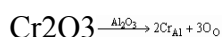
其中 $R=8.314\text{J/mol}\cdot\text{K}$

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

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

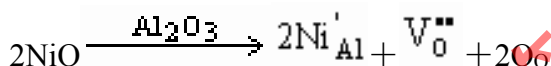
45、试写出在下列二种情况，生成什么缺陷？缺陷浓度是多少？（a）在 Al_2O_3 中，添加 0.01mol% 的 Cr_2O_3 ，生成淡红宝石（b）在 Al_2O_3 中，添加 0.5mol% 的 NiO ，生成黄宝石。

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： $0.01\% \times \frac{2}{5} = 0.004\% = 4 \times 10^{-3} \%$

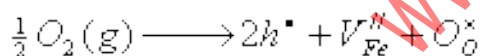
（b）当添加 0.5mol% 的 NiO 在 Al_2O_3 中，生成黄宝石的缺陷反应式为：



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

46、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

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

由此可得

$$[\text{V}_{\text{Fe}}''] \propto P_{\text{O}_2}^{1/6}$$

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

$$K = [Zn_i^{\bullet}] [e']^2 P_{O_2}^{1/2}$$

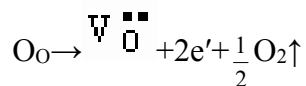
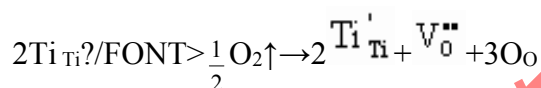
$$\text{得 } [Zn_i^{\bullet}] \propto P_{O_2}^{-1/6}$$

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。

47、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：

$$[V_O^{\bullet\bullet}] \propto [P_{O_2}]^{-\frac{1}{6}}$$

48、(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 Al₂O₃ 杂质，缺陷反应方程为：



此时产生的缺陷为[V_{Mg}'']杂质。

而由上式可知：[Al₂O₃]=[V_{Mg}'']杂质

∴当加入 10⁻⁶ Al₂O₃ 时，杂质缺陷的浓度为

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

由 (a) 计算结果可知：在 1873 K，[V_{Mg}'']_热 = 8 × 10⁻⁹

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

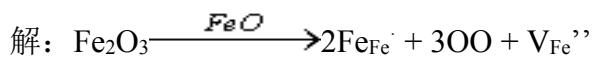
49、MgO 的密度是 3.58 克 / 厘米³，其晶格参数是 0.42nm，计算单位晶胞 MgO 的肖脱基缺陷数。

解：设有缺陷的 MgO 晶胞的晶胞分子数为 x，晶胞体积 V=(0.42)³，x=ρVN₀/M=3.96，单位晶胞的肖脱基缺陷数=4-x=0.04。

50、MgO 晶体的肖特基缺陷生成能为 84kJ / mol，计算该晶体在 1000K 和 1500K 的缺陷浓度。

解：n/N=exp(-E/2RT)，R=8.314，T=1000k：n/N=6.4×10⁻³；T=1500k：n/N=3.5×10⁻²。

51、非化学计量化合物 Fe_xO 中，Fe³⁺ / Fe²⁺=0.1，求 Fe_xO 中的空位浓度及 x 值。



$$y \quad 2y \quad y$$

$$\text{Fe}^{3+}_{2y}\text{Fe}^{2+}_{1-3y}\text{O}, \quad \frac{2y}{1-y} = 0.1 \rightarrow 2y = 0.1 - 0.3y \rightarrow y = 0.1 / 2.3 = 0.0435$$

$$X=1-y=1-0.0435=0.9565, \text{Fe}_{0.9565}\text{O}$$

$$[\text{V}_{\text{Fe}}''] = \frac{1-y}{x+1} = \frac{0.0435}{1+0.9565} = 2.22 \times 10^{-2}$$

52、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 的密度将发生怎么样的变化？增大还是减小？为什么？

解： $\text{Zn}(\text{g}) \rightarrow \text{Zn}^{\cdot} + \text{e}'$, $\text{Zn}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2 = \text{ZnO}$, $\text{Zn}^{\cdot} + \text{e}' + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$, $[\text{ZnO}] = [\text{e}']$,

$$\therefore \text{PO}_2 \uparrow \quad [\text{Zn}^{\cdot}] \downarrow \quad \rho \downarrow$$



$$k = [\text{OO}][\text{V}_{\text{Fe}}''][\text{h}]/\text{PO}_2^{1/2} = 4[\text{OO}][\text{V}_{\text{Fe}}'']^3/\text{PO}_2^{1/2}, [\text{V}_{\text{Fe}}''] \propto \text{PO}_2^{-1/6},$$

$$\therefore \text{PO}_2 \uparrow \quad [\text{V}_{\text{Fe}}''] \downarrow \quad \rho \downarrow$$

53、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 $\frac{\vec{a}}{b}$ ，位错线垂直于位错运动方向；螺位错：位错线平行于 $\frac{\vec{a}}{b}$ ，

位错线平行于位错运动方向。

54、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？

解：排斥，张应力重叠，压应力重叠。

55、晶界对位错的运动将发生怎么样的影响？能预计吗？

解：晶界对位错运动起阻碍作用。

56、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？

解：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。

57、试述影响置换型固溶体的固溶度的条件。

解：（1）原子或离子尺寸的影响， $\Delta r < 15\%$ 时，可以形成连续固溶体； $\Delta r = 15\% \sim 30\%$ 时，只能形成有限型固溶体； $\Delta r > 30\%$ 很难或不能形成固溶体； Δr 愈大，固溶度愈小；

（2）晶体结构类型的影响，只有两种结构相同和 $\Delta r < 15\%$ 时才是形成连续固溶体的充分必要条件；（3）离子类型和键性，相互置换的离子类型相同，化学键性质相近，容易形成固溶体；（4）电价因素，不等价置换不易形成连续固溶体。

58、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

59、试阐明固溶体、晶格缺陷和非化学计量化合物三者之间的异同点，列出简明表格比较。

解：固溶体、晶格缺陷、非化学计量化合物都是点缺陷，是晶体结构缺陷，都是单相均匀的固体，结构同主晶相。

热缺陷——本征缺陷；固溶体——非本征缺陷；

	分类	形成原因	形成条件	缺陷反应	化学式	溶解度、缺陷浓度
热缺陷	肖特基 弗伦克尔	热起伏	$T > 0K$	$O \leftrightarrow VM'' + V_x$ $MM \leftrightarrow M_i' + VM''$	MX MX	只受温度控制
固溶体	无限，有限，置换，	掺杂溶解	大小，电负性，电价，			无：受温度控制 有：掺杂量 < 固溶度 受温度控制 掺杂量 > 固溶度

	间隙		结构			受固溶度控制
非化学计量化合物	阳缺 阴间 阳间 阴缺	环境中 气氛 性质 和 压力 变化			Fe_{1-x}O UO_{2+x} Zn_{1+x}O TiO_{2-x}	$[\text{h}^{\cdot}] \propto \text{PO}^{2-1/6}$ $[\text{O}_i^{\cdot\cdot}] \propto \text{PO}^{2-1/6}$ $[\text{Zn}^{\cdot}]$ $\propto \text{PO}^{2-1/6}$ $[\text{VO}^{\cdot}]$ $\propto \text{PO}^{2-1/6}$

60、 Al_2O_3 在 MgO 中形成有限固溶体，在低共熔温度 1995°C 时，约有 18 重量% Al_2O_3 溶于 MgO 中，假设 MgO 单位晶胞尺寸变化可忽略不计。试预计下列情况的密度变化。

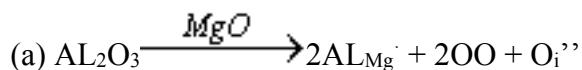
(a) O^{2-} 为填隙离子。

(b) Al^{3+} 为置换离子。

解：设 Al_2O_3 、 MgO 总重量为 100g，则 Al_2O_3 18g， MgO 82g，

溶于 MgO 中 Al_2O_3 的 mol 数： $\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ mol}\% = \frac{18/102}{18/102 + 82/40} = 0.08 = 8\%$ ， MgO

$\text{mol}\% = 1 - 8\% = 92\%$ ，固溶体组成：8% Al_2O_3 ，92% MgO ，固溶体组成式： $\text{Al}_{0.16}\text{Mg}_{0.92}\text{O}_{1.16}$



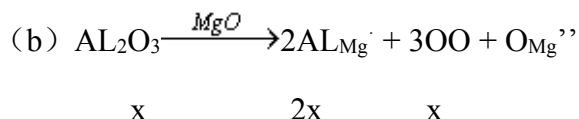
X 2x x 固溶体化学式： $\text{Al}_{2x}\text{Mg}_{1-2x}\text{O}_{1+x}$

将化学式与组成式一一对应，求出待定参数 x，由于 O^{2-} 的量不同，将 O^{2-} 的量化为 1

$\text{Al}_{0.16/1.16}\text{Mg}_{0.92/1.16}\text{O} \leftrightarrow \text{Al}_{2x/1+x}\text{Mg}_{1-2x/1+x}\text{O}^+ x = 0.074$ ，化学式 $\text{Al}_{0.148}\text{Mg}_{0.852}\text{O}_{1.074}$

$$d = \frac{\sum W_i}{V} = \frac{4 * 0.148 M_{\text{Al}} + 4 * 0.852 M_{\text{Mg}} + 4 * 1.074 M_{\text{O}^{2-}}}{V * N_0}$$

$$d_{\text{理想}} = \frac{4 * M_{\text{Mg}} + 4 * M_{\text{O}^{2-}}}{V * N_0}, \quad \frac{d}{d_{\text{理想}}} = 1.04$$



$$\text{Al}_{2x}\text{Mg}_{1-3x}\text{O} \leftrightarrow \text{Al}_{0.16/1.16}\text{Mg}_{0.92/1.16}\text{O} \xrightarrow{x = \frac{0.08}{1.16}} \text{Al}_{0.138}\text{Mg}_{0.793}\text{O} \quad \frac{d}{d_{\text{理想}}} = 0.97$$

61、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。

解：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 S²⁻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。

62、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。

(1) 晶体中间隙位置是有限的，容纳杂质质点能力 ≤ 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。

63、如果(1)溶剂和溶质原子的原子半径相差超过 ±15%；(2)两元素的电负性相差超过 ±0.4%，通常这一对元素将不利于形成置换型固溶体，其中前一因素往往起主导作用。仅根据提供的资料提出哪一对金属大概不会形成连续固溶体：Ta—W，Pt—Pb，Co—Ni，Co—Zn，Ti—Ta。

金属	原子半径 (nm)	晶体结构	金属	原子半径 (nm)	晶体结构
Ti	0.1461	六方 (<883 °C)	Zn	0.1332	六方
		体心立方 (>883 °C)	Ta	0.1430	体心立方
Co	0.1251		W	0.1370	体心立方

Ni	0.1246	六方 (<427 °C) 面心立方 (~427 °C) 面心立方	Pt Pd	0.1387 0.1750	面心立方 面心立方
----	--------	--	----------	------------------	--------------

解:

Ta—W	$r_{\text{大}} - r_{\text{小}} / r_{\text{大}} = 4.2\% < 15\%$ 电负性: $1.5 - 1.7 = -0.2$ 结构类型: 体心立方 相同	形成连续固溶体
Pt—Pd	$r_{\text{大}} - r_{\text{小}} / r_{\text{大}} = 20.7\% > 15\%$ 电负性差 $= 2.2 - 2.2 = 0$ 结构类型: 面心立方	形成有限固溶体
Co—Ni	$r_{\text{大}} - r_{\text{小}} / r_{\text{大}} = 0.4\% < 15\%$ 电负性差: $1.8 - 1.6 = 0.2$ 当 $T < 427^\circ\text{C}$, Co/Zn 结构类型相同	可形成连续固溶体
Ti—Ta	$r_{\text{大}} - r_{\text{小}} / r_{\text{大}} = 2.12\% < 15\%$ 电负性差 $= 1.5 - 1.5 = 0$ 当 $T > 883^\circ\text{C}$, Ti-Ta 结构类型相同	可形成连续固溶体

64、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，则 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?

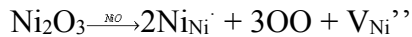
(b)试预计，在 $\text{MgO}—\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系统中的固溶度是有限的还是无限的?为什么?

解：(a) $\because r_{\text{大}} - r_{\text{小}} / r_{\text{大}} = 10\% < 15\%$ ， $\therefore \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Cr_2O_3 能形成连续固溶体；

(b) $\text{MgO}—\text{Cr}_2\text{O}_3$ 中， $r_{\text{大}} - r_{\text{小}} / r_{\text{大}} = 15\%$ ，加之两者结构不同， \therefore 固溶度是有限的。

65、某种 NiO 是非化学计量的，如果 NiO 中 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+} = 10^{-4}$ ，问每 m^3 中有多少载流子。

解：设非化学计量化合物为 Ni_xO ，



$$y \quad 2y \quad y \quad \text{Ni}^{3+}_{2y}\text{Ni}^{2+}_{1-3y}\text{O} \rightarrow \text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+} = 2y/(1-3y) = 10^{-x}$$

则 $y = 5 \times 10^{-5}$, $x = 1 - y = 0.99995$, $\rightarrow \text{Ni}_{0.99995}\text{O}$

每 m^3 中有多少载流子即为空位浓度: $[\text{V}_{\text{Ni}}''] = y/(1+x) = 2.5 \times 10^{-5}$ 。

66、在 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{PbTiO}_2\text{-PbZrO}_3$ 中哪一对形成有限固溶体, 哪一对形成无限固溶体, 为什么?

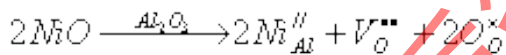
解: $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$: $r_{\text{大}} - r_{\text{小}} / r_{\text{大}} = 15\%$, 即 r_{Mg} 、 r_{Al} 半径相差大, MgO (NaCl 型)、 Al_2O_3 (刚玉) 结构类型差别大, 形成有限固溶体;

$\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 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。

67、(1) Al_2O_3 晶体中掺入 $x \text{ mol}\%$ NiO 和 $y \text{ mol}\%$ Cr_2O_3 可得人造黄玉, 试写出缺陷反应方程式 (置换型固溶体) 以及掺杂 Al_2O_3 的化学式。

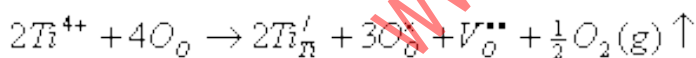
(2) 非化学计量化合物 TiO_x 中, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+} = 0.1$, 求 TiO_x 中的 x 值。(10 分)

解: (1) Al_2O_3 晶体中掺入 NiO 和 Cr_2O_3 的置换型缺陷反应为:



故掺入 $x \text{ mol}\%$ NiO 和 $y \text{ mol}\%$ Cr_2O_3 的 Al_2O_3 的化学式为 $\text{Al}_{2-x-2y}\text{Ni}_x\text{Cr}_{2y}\text{O}_{3-x/2}$

(2) TiO_x 缺陷方程为:



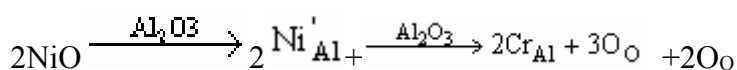
故固溶式可写成 $\text{Ti}_{1-y}^{4+}\text{Ti}_y^{3+}\text{O}_{2-y/2}$

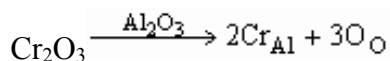
由 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+} = 0.1$ 知道 $y/(1-y) = 0.1$, 解得 $y = 0.091$

于是 TiO_x 中的 x 值为: $x = 2 - y/2 = 2 - 0.091/2 = 1.95$

68 一块金黄色的人造黄玉, 化学分析结果认为, 是在 Al_2O_3 中添加了 $0.5 \text{ mol}\%$ NiO 和 $0.02 \text{ mol}\%$ Cr_2O_3 。试写出缺陷反应方程 (置换型) 及化学式。

解: NiO 和 Cr_2O_3 固溶入 Al_2O_3 的缺陷反应为:

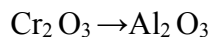
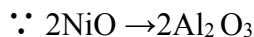




固溶体分子式为: $\text{Al}_{2-x-y}\text{Ni}_x\text{Cr}_y\text{O}_{3-\frac{x}{2}}$

取 1mol 试样为基准, 则

$$m_{\text{NiO}} = 0.005 ; \quad m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0.0002 ; \quad m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1 - 0.005 - 0.0002 = 0.9948$$



\therefore 取代前 Al_2O_3 所占晶格为:

$$0.9948 + 0.005/2 + 0.0002 = 0.9975 \text{mol (Al}_2\text{O}_3\text{)}$$

取代后各组份所占晶格分别为:

$$\text{Al}_2\text{O}_3: \frac{0.9948}{0.9975} = 0.9973 \text{ mol}$$

$$\text{NiO}: \frac{0.005}{0.9975} = 0.005 \text{ mol}$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3: \frac{0.0002}{0.9975} = 0.0002 \text{ mol}$$

\therefore 取代后, 固溶体的分子式为:

$$0.9973 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.005 \text{ NiO} \cdot 0.0002 \text{ Cr}_2\text{O}_3$$

$$\text{或 } \text{Al}_{1.9946}\text{Ni}_{0.005}\text{Cr}_{0.0004}\text{O}_{2.9975}$$

$$\therefore x=0.005, Y=0.0004$$

$$1.9946 = 2 - 0.005 - 0.0004 = 2 - x - y$$

$$2.9975 = 3 - \frac{1}{2} \times 0.005 = 3 - \frac{1}{2}x$$

69、什么是刃位错、螺旋位错? 试比较刃型位错和螺型位错的异同点。

答: 刃位错: 在位错线附近原子失去正常有规律排列, 并滑移一段距离, 由此产生的缺陷即是。

螺旋位错: 在位错线附近原子失去正常有规律排列, 产生螺旋位移, 这种缺陷即是。

刃型位错和螺型位错的异同点见表 4-1 所示。

表 4-1 刃型位错和螺型位错的异同点

	刃型位错	螺型位错
与柏格斯矢量 \vec{b} 的位置关系	柏格斯矢量 \vec{b} 与刃性位错线垂直	柏格斯矢量 \vec{b} 与螺型位错线平行
位错分类	刃性位错有正负之分	螺形位错分为左旋和右旋
位错是否引起晶体畸变和形成应力场	引起晶体畸变和形成应力场，且离位错线越远，晶格畸变越小	引起晶体畸变和形成应力场，且离位错线越远，晶格畸变越小
位错类型	只有几个原子间距的线缺陷	只有几个原子间距的线缺陷

70、说明非化学计量化合物与无限固溶体的异同；

解：1、非化学计量化合物与无限固溶体的共同点：（1）都属于晶体结构缺陷中的点缺陷；（2）相组成均为均匀单相。

不同之处在于：（1）形成原因不同。非化学计量化合物由气氛性质和压力变化引起，而无限固溶体则由掺杂溶解而引起。（2）形成条件不同。前者只有变价元素氧化物在氧化或还原气氛中才能形成，而后者则需满足离子半径和电负性差值较小、保持电中性、结构相同等条件才能形成。（3）组成范围不同。前者的组成变化范围很小，而后者可以在整个组成范围内变化。

71、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。

例如： $\text{MgO} \xrightarrow{\text{MgO}} \text{Mg}_{\text{Mg}}^{\times} + \text{O}_{\text{O}}^{\times}$ ，固溶式为： $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ （ $x=0\sim 1$ ）

72、非化学计量化合物 $Cd_{1-x}O$ 由于在化学组成上偏离化学计量而产生的晶格缺陷是 。

b

a. 阴离子空位 b. 阳离子空位 c. 阴离子填隙 d. 阳离子填隙

73、在下列几类晶体中，形成间隙型固溶体的次序是 。

a. 沸石 $> CaF_2 > TiO_2 > MgO$ b. $MgO > TiO_2 > CaF_2 > 沸石$

c. $CaF_2 > TiO_2 > MgO > 沸石$ d. $TiO_2 > MgO > CaF_2 > 沸石$

74、 $Na_2O \cdot CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ 玻璃的四个结构参数为 b

a. $Z=4, R=2.5, X=1, Y=3$

b. $Z=4, R=2.2, X=0.4, Y=3.6$

c. $Z=3, R=2.5, X=1, Y=3$

d. $Z=3, R=2.2, X=0.4, Y=3.69$

75、由于 (A) 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：(B) 和 (C) 。

(A) 不等价置换 (B) 掺杂量 (C) 固溶度

76、说明影响置换型固溶体形成的因素有哪些？

答：影响因素：(1)离子尺寸：15%规律：1. $(R_1 - R_2)/R_1 > 15\%$ 不连续。2. $< 15\%$ 连续。3. $> 40\%$ 不能形成固溶体。(2)离子价：电价相同，形成连续固溶体。(3)晶体结构因素：基质，杂质结构相同，形成连续固溶体。(4)场强因素。(5)电负性：差值小，形成固溶体。差值大形成化合物。

77、 ZnO 是六方晶系， $a=0.3242nm$ ， $c=0.5195nm$ ，每个晶胞中含 2 个 ZnO 分子，测得晶体密度分别为 $5.74, 5.606 g/cm^3$ ，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

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

在两种密度下晶胞的重量分别为

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

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

理论上单位晶胞重

$$W = \frac{2M_{Zn} + 2M_O}{N_0}$$

$$= 2.69 \times 10^{-22} (g)$$

∴密度是 d_1 时为间隙型固溶体，是 d_2 时为置换型固溶体。

78、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 $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 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：

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

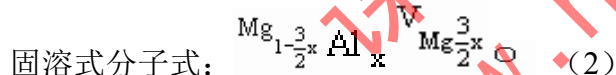
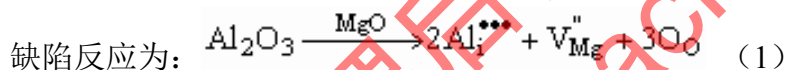
②结构类型相同，均属刚玉型结构。

(b) 对于 $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系统，由于结构类型相差较大，前者为 NaCl 型，后者为刚玉型。

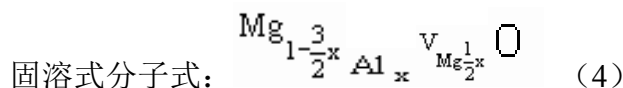
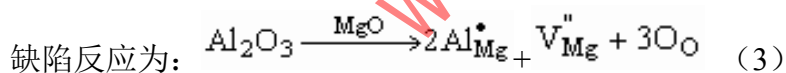
虽然 $\frac{R_1 - R_2}{R_1} = \frac{0.47 - 0.4}{0.47} = 14.89\% < 15\%$ ，也不可能形成完全互溶的固溶体，而只能是有限固溶。

79、 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 溶于 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）

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{18}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{18}{102} = 0.176 \quad (m \text{ 为摩尔数})$$

$$m_{\text{MgO}} = \frac{82}{M_{\text{MgO}}} = \frac{82}{40.3} = 2.035$$

∴ MgO 中固溶 18%wt 的 Al_2O_3 后的分子式为：

2.035 MgO·0.176 Al₂O₃ 或 Mg_{2.035}Al_{0.352}O_{2.563} (5)

(5) 式各项除以 2.563 得 Mg_{0.794}Al_{0.137}O (6)

由 (6) 式得 $x=0.137$ 代入 (2) (4) 式,

对 (a) 有 $\text{Mg}_{1-\frac{3}{2} \times 0.137} \text{Al}_{0.137} \text{O}_{\frac{3}{2} \times 0.137}$

即 Mg_{0.794}Al_{0.137}O_{0.206}

(b) 有 Mg_{0.794}Al_{0.137}O_{0.069}

设: 固溶前后晶胞体积不变, 则密度变化为:

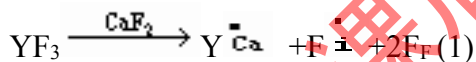
$$\frac{\rho'}{\rho_{\text{MgO}}} = \frac{0.176 M_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2.035 M_{\text{MgO}}}{2.563 M_{\text{MgO}}} = \frac{0.176 \times 102 + 2.035 \times 40.3}{2.563 \times 40.3} = 0.968$$

(ρ_{MgO} , ρ' 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。

80、用 0.2mol YF₃ 加入 CaF₂ 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: YF₃ 加入 CaF₂ 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_xF₂

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 Ca_{0.7}Y_{0.2}F₂; 它们的密度分别设为 ρ_1 和 ρ_2 。CaF₂ 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 3.64g/cm^3 , 因此 0.2mol YF₃ 加入 CaF₂ 中形成间隙型固溶体。

第二章 熔体和玻璃体

1、说明熔体中聚合物形成过程？

答：聚合物的形成是以硅氧四面体为基础单位，组成大小不同的聚合物。

可分为三个阶段 初期：石英的分化；

中期：缩聚并伴随变形；

后期：在一定时间和一定温度下，聚合和解聚达到平衡。

2、简述影响熔体粘度的因素？

答：影响熔体粘度的主要因素：温度和熔体的组成。

碱性氧化物含量增加，剧烈降低粘度。

随温度降低，熔体粘度按指数关系递增。

3、SiO₂ 熔体中随着 Na₂O 加入量的不同，粘度如何变化，为什么？

SiO₂ 熔体中加入 Na₂O,粘度随着 Na₂O 增多，使 O/Si 值上升，m 下降，[SiO₄]从网络变成孤岛状，粘度迅速下降。

4、名词解释（并比较其异同）

(1) 晶子学说和无规则网络学说

(2) 单键强

(3) 分化和缩聚

(4) 网络形成剂和网络变性剂

答：(1)晶子学说：玻璃内部是由无数“晶子”组成，微晶子是带有晶格变形的有序区域。

它们分散在无定形介质中，晶子向无定形部分过渡是逐渐完成时，

二者没有明显界限。

无规则网络学说：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。

(2)单键强：单键强即为各种化合物分解能与该种化合物配位数的商。

(3)分化过程：架状[SiO₄]断裂称为熔融石英的分化过程。

缩聚过程：分化过程产生的低聚化合物相互发生作用，形成级次较高的聚合物，次过程为缩聚过程。

(4)网络形成剂：正离子是网络形成离子，对应氧化物能单独形成玻璃。即凡氧化物的单键能/熔点 $> 0.74\text{kJ/mol}\cdot\text{K}$ 者称为网络形成剂。

网络变性剂：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，即单键强/熔点 $< 0.125\text{kJ/mol}\cdot\text{K}$ 者称为网络变形剂。

5、试用实验方法鉴别晶体 SiO_2 、 SiO_2 玻璃、硅胶和 SiO_2 熔体。它们的结构有什么不同？

答：利用 X—射线检测。

晶体 SiO_2 —质点在三维空间做有规律的排列，各向异性。

SiO_2 熔体—内部结构为架状，近程有序，远程无序。

SiO_2 玻璃—各向同性。

硅胶—疏松多孔。

6、玻璃的组成是 13wt% Na_2O 、13wt% CaO 、74wt% SiO_2 ，计算桥氧分数？

解：

	Na_2O	CaO	SiO_2
wt%	13	13	74
mol	0.21	0.23	1.23
mol%	12.6	13.8	73.6

$$R = (12.6 + 13.8 + 73.6 \times 2) / 73.6 = 2.39$$

$$\because Z = 4 \quad \therefore X = 2R - Z = 2.39 \times 2 - 4 = 0.72$$

$$Y = Z - X = 4 - 0.72 = 3.28$$

$$\text{氧桥}\% = 3.28 / (3.28 \times 0.5 + 0.72)$$

$$= 69.5\%$$

7、有两种不同配比的玻璃，其组成如下：

序号	$\text{Na}_2\text{O}(\text{wt}\%)$	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{wt}\%)$	$\text{SiO}_2(\text{wt}\%)$
1	8	12	80
2	12	8	80

试用玻璃结构参数说明两种玻璃高温下粘度的大小？

解：对于 1： $Z=4$ $R_1=O/Si=2.55$

$\therefore X_1=2R_1 - 4=1.1$ $Y_1=Z - X_1= 4 - 1.1=2.9$

对于 2： $R_2= O/Si=2.45$

$\therefore X_2=2R_2 - 4=0.9$ $Y_2= 4 - X_2= 4 - 0.9=3.1$

$\because Y_1 < Y_2$ \therefore 序号 1 的玻璃组成的粘度比序号 2 的玻璃小。

8、试述石英晶体、石英熔体、 $Na_2O \cdot 2SiO_2$ 熔体结构和性质上的区别。

解：	石英晶体	石英熔体	$Na_2O \cdot 2SiO_2$
结构	[SiO ₄] 按共顶方式对称有规律有序排列， 远程有序	基本结构单元 [SiO ₄] 呈架状结构， 远程无序	基本结构单元 [Si ₆ O ₁₈] ¹²⁻ 呈六节环或八节环， 远程无序
性质	固体无流动性，熔点高，硬度大，导电性差，结构稳定，化学稳定性好	有流动性， η 大，电导率大，表面张力大	有流动性， η 较石英熔体小，电导率大，表面张力大

9、某熔体粘度在 727℃ 时是 108 泊，1156℃ 时是 104 泊，要获得粘度为 107 泊的熔体，要加热到什么温度？

解：根据 $\ln \eta = A + B/T$ ，727℃ 时， $\eta = 108 P_0$ ，1156℃ 时， $\eta = 104 P_0$ ， $\therefore A = -5.32$ ， $B = 13324$ ，当 $\eta = 107 P_0$ 时，则 $t = 80^\circ C$ 。

10、在 Na_2O-SiO_2 系统及 $RO-SiO_2$ 系统中随着 SiO_2 含量的增加，熔体的粘度将升高而表面张力则降低，说明原因。

解： Na_2O-SiO_2 系统中， SiO_2 含量增加， η 增大， σ 减小；因为 SiO_2 含量增加，聚合离子团尺寸增大，迁移阻力增大， η 增大， e/r 减小，相互作用力减小， σ 减小； $RO-SiO_2$ 系统中， SiO_2 含量增加， η 增大， σ 减小；因为无 SiO_2 时 $RO-O_2$ 系统 η 很低，表面张力大；加

入 SiO_2 ，系统中出现聚合离子团， SiO_2 增加，聚合离子团尺寸增大，数目增大， η 增大， σ 减小。

11、简述硅酸盐晶体结构分类的原则，及其各类硅酸盐晶体结构的特点。

答：硅酸盐晶体结构分类是按 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的连接方式进行分类，分为岛状、组群状、链状、层状和架状。各类硅酸盐晶体结构特点参见表 3-1。

12、试从结构上比较硅酸盐晶体和硅酸盐玻璃的区别。3、硅酸盐玻璃在结构上与相应的硅酸盐晶体有显著的区别：

(1) 在晶体中， $[\text{SiO}_4]$ 按一定的对称规律排列；在玻璃中则是无序的。(2) 在晶体中，骨架外的 M^+ 或 M^{2+} 金属阳离子占据了点阵的固定位置；在玻璃中则是统计均匀地分布在骨架的空腔内，并起着平衡非桥氧负电荷的作用。(3) 在晶体中，只有当骨架外的阳离子半径相近时，才能发生同晶置换；在玻璃中则不论半径如何，只要遵守静电价规则，骨架外阳离子均能发生相互置换。(4) 在晶体中（除固溶体外），氧化物之间有固定的化学计量；在玻璃中氧化物可以非化学计量的任意比例混合。

13、在 SiO_2 中应加入多少 Na_2O ，使玻璃的 $\text{O}/\text{Si}=2.5$ ，此时析晶能力是增强还是削弱？

解：设加入 $x \text{ mol}$ 的 Na_2O ，而 SiO_2 的量为 $y \text{ mol}$ 。

则 $\text{O}/\text{Si} = (x+2y) / y = 2.5$

$\therefore x=y/2$ 即二者的物质量比为 1:2 时， $\text{O}/\text{Si}=2.5$ 。

因为 O/Si 增加了，粘度下降，析晶能力增强了。

14、有一种平板玻璃组成为 $14\text{Na}_2\text{O}-13\text{CaO}-73\text{SiO}_2$ (wt%重量百分比)，其密度为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ ，

计算玻璃的原子堆积系数 (AFP) 为多少？计算该玻璃的结构参数值？

解：该玻璃的平均分子量

$$GM=0.14 \times 62 + 0.13 \times 56 + 0.73 \times 60.02 = 59.77$$

在 1\AA^3 中原子数为

$$n = \rho N_A / GM = 2.5 \times 10^{-24} \times 6.02 \times 10^{23} / 59.77 = 0.252 \text{ 个}/\text{\AA}^3$$

在 1\AA^3 原子所占体积

$$\begin{aligned} V &= 0.0252 \times 4/3\pi [0.14 \times 2 \times 0.98^3 + 0.13 \times 1.06^3 + 0.73 \times 0.39^3 + (0.14 + 0.13 + 0.73 \times 2) \\ &\quad \times 1.32^3] \\ &= 0.4685 \end{aligned}$$

$$\therefore \text{AFP}=0.46$$

结构参数:

	Na ₂ O	CaO	SiO ₂
wt%	14	13	73
mol	0.23	0.23	1.22
mol%	13.7	13.7	72.6

$$R=(13.7+13.7+72.6 \times 2)/72.6=2.38$$

$$\because Z=4 \quad \therefore X=2R-Z=2.38 \times 2-4=0.76$$

$$Y=Z-X=4-0.76=3.24$$

15、说明在一定温度下同组成的玻璃比晶体具有较高的内能及晶体具有一定的熔点而玻璃体没有固定熔点的原因。

解：玻璃的介稳性：熔体转变为玻璃过程中，是快速冷却，使玻璃在低温下保留了高温时的结构状态，玻璃态是能量的介稳态，有自发放热而转变为晶体的趋势；玻璃无固定熔点：熔体结晶过程中，系统必有多个相出现，有固定熔点；熔体向玻璃体转变时，其过程是渐变的，无多个相出现，无固定的熔点，只有一个转化温度范围。

16、某窗玻璃含 14Na₂O—14CaO—72SiO₂(重量百分数)，求非桥氧百分数。

化成 mol 百分数，8Na₂O—14CaO—78SiO₂

$$R=\frac{8+14+78 \times 2}{78}=2.28=\frac{\text{全部氧离子}}{\text{全部网络形成离子数}}$$

$$\text{平均非桥氧数: } x=2R-z, \text{ 平均桥氧数: } y=2z-2R, \text{ 非桥氧百分含量}=\frac{x}{x+y/2}$$

17、网络外体(如 Na₂O)加到 SiO₂ 熔体中，使氧硅比增加，当 O/Si≈2.5~3 时，即达到形成玻璃的极限，O/Si>3 时，则不能形成玻璃，为什么？

解：在熔体结构中，不 O/Si 比值对应着一定的聚集负离子团结构，如当 O/Si 比值为 2 时，熔体中含有大小不等的歪扭的[SiO₂]_n聚集团（即石英玻璃熔体）；随着 O/Si 比值的增加，硅氧负离子集团不断变小，当 O/Si 比值增至 4 时，

硅-氧负离子集团全部拆散成为分立状的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ，这就很难形成玻璃。

18、按照在形成氧化物玻璃中的作用，把下列氧化物分为网络变体，中间体和网络形成体：

SiO_2 , Na_2O , B_2O_3 , CaO , Al_2O_3 , P_2O_5 , K_2O , BaO 。

解：网络变体 Na_2O CaO K_2O BaO 中间体 Al_2O_3

网络形成体 SiO_2 B_2O_3 P_2O_5

19、试述微晶学说与无规则网络学说的主要观点，并比较两种学说在解释玻璃结构上的共同点和分歧。

解：微晶学说：玻璃结构是一种不连续的原子集合体，即无数“晶子”分散在无定形介质中；“晶子”的化学性质和数量取决于玻璃的化学组成，可以是独立原子团或一定组成的化合物和固溶体等微晶多相体，与该玻璃物系的相平衡有关；“晶子”不同于一般微晶，而是带有晶格极度变形的微小有序区域，在“晶子”中心质点排列较有规律，愈远离中心则变形程度愈大；从“晶子”部分到无定形部分的过渡是逐步完成的，两者之间无明显界限。无规则网络学说：玻璃的结构与相应的晶体结构相似，同样形成连续的三维空间网络结构。但玻璃的网络与晶体的网络不同，玻璃的网络是不规则的、非周期性的，因此玻璃的内能比晶体的内能要大。由于玻璃的强度与晶体的强度属于同一个数量级，玻璃的内能与相应晶体的内能相差并不多，因此它们的结构单元（四面体或三角体）应是相同的，不同之处在与排列的周期性。微晶学说强调了玻璃结构的不均匀性、不连续性及有序性等方面特征，成功地解释了玻璃折射率在加热过程中的突变现象。网络学说强调了玻璃中离子与多面体相互间排列的均匀性、连续性及无序性等方面结构特征。

20、试比较硅酸盐玻璃与硼酸盐玻璃在结构与性能上的差异。

答：结构差异：硅酸盐玻璃：石英玻璃是硅酸盐玻璃的基础。石英玻璃是硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 以顶角相连而组成的三维架状结构。由于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角变动范围大，使石英玻璃中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体排列成无规则网络结构。 SiO_2 是硅酸盐玻璃中的主要氧化物。

硼酸盐玻璃：B和O交替排列的平面六角环的B—O集团是硼酸盐玻璃的重要基元，这些环通过B—O—B链连成三维网络。

B_2O_3 是网络形成剂。这种连环结构与石英玻璃硅氧四面体的不规则网络不同，任何 O—B 三角体的周围空间并不完全被临接的三角体所填充，两个原子接近的可能性较小。

性能差异：硅酸盐玻璃：试剂和气体介质化学稳定性好、硬度高、生产方法简单等优点。

硼酸盐玻璃：硼酸盐玻璃有某些优异的特性。例如：硼酐是唯一能以制造有吸收慢中子的氧化物玻璃；氧化硼玻璃的转化温度比硅酸盐玻璃低得多；硼对 neutron 射线的灵敏度高，硼酸盐玻璃作为原子反应堆的窗口对材料起屏蔽 neutron 射线的作用。

21、解释硼酸盐玻璃的硼反常现象？

答：硼反常现象：随着 Na_2O (R_2O) 含量的增加，桥氧数增大，热膨胀系数逐渐下降。

当 Na_2O 含量达到 15%—16% 时，桥氧又开始减少，热膨胀系数重新上升，这种反常现象就是硼反常现象。

硼反常现象原因：当数量不多的碱金属氧化物同 B_2O_3 一起熔融时，碱金属所提供的氧不像熔融 SiO_2 玻璃中作为非桥氧出现在结构中，而是使硼转变为由桥氧组成的硼氧四面体。致使 B_2O_3 玻璃从原来二度空间层状结构部分转变为三度空间的架状结构，从而加强了网络结构，并使玻璃的各种物理性能变好。这与相同条件下的硅酸盐玻璃性能随碱金属或碱土金属加入量的变化规律相反。

22、试述熔体粘度对玻璃形成的影响？在硅酸盐熔体中，分析加入一价碱金属氧化物、二价金属氧化物或 B_2O_3 后熔体粘度的变化？为什么？

答：熔体粘度对玻璃形成具有决定性作用。熔体在熔点时具有很大粘度，并且粘度随温度降低而剧烈地升高时，容易形成玻璃。在硅酸盐熔体中，加入 R_2O ，随着 O/Si 比增加，提供游离氧，桥氧数减小，硅氧网络断裂，使熔体粘度显著减小。加入 RO ，提供游离氧，使硅氧网络断裂，熔体粘度降低，但是由于 R^{2+} 的场强较大，有一定的集聚作用，降低的幅度较小。加入 B_2O_3 ，加入量少时， B_2O_3 处于三度空间连接的 $[BO_4]$ 四面体中，使结构网络聚集紧密，粘度上升。随着 B_2O_3 含量增加， B^{3+} 开始处于 $[BO_3]$ 三角

形中使结构网络疏松，粘度下降。

23、试述 X 射线粉末衍射分析法中如何确定晶体物相。

答：在 X 射线衍射仪中，入射的 X 射线通过晶体粉末样品时发生衍射后，出射的 X 射线被计数器所接收，经过计算机处理后绘制成 XRD 图谱，即 2θ 角（即晶面间距 d 值）与衍射强度之间的关系曲线。根据测得的 d 值和相对强度先查找 PDF 卡片索引（若已知样品的化学组成，也可以先查找字顺索引），找出基本符合的 PDF 卡片，再将测得的数据与 PDF 卡片比对分析，使测得的数据与卡片上的全部符合（在误差范围内），就可以确定物相。也可以先使用计算机自动检索，再比对 PDF 卡片。

若物相比较复杂，比对 PDF 卡片确定物相时，需要注意重迭的衍射峰，从最强的衍射峰入手，逐步确定，直至所有的数据全部符合。

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？

解：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； $\sigma = \text{力} / \text{总长度}$ N/m

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； $\text{J/m}^2 = \text{N/m}$

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，固体表面处于高能量状态（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、方镁石的表面能为 1000 尔格/cm²，如果密度为 3.68 克/cm³，求将其粉碎为 1μ 颗粒时，每克需能量多少卡？

解：1J=10⁷ 尔格（erg），1 卡=4.1868J，

设方镁石为正方体边长为 a， $V=a^3$ ， $S_{表}=6a^2$ ，比表面积 $S_{表}/V=6a^2/a^3=6/a$ ，1cm 方镁石颗粒粉碎为 1μm 颗粒时，比表面积 增加为:10⁴ 倍，

增加的

表

面 $\frac{\text{表面能} \times \text{增加的比表面积}}{\text{密度}} = 0.06 \text{ 卡/g}。$

能

为：

6、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 900×10⁻³N/m，液体与固体的界面能为 600×10⁻³N/m，测得接触角为 70.52°，

(1) 求 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 $\phi=60^\circ$

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

7、氧化铝瓷件中需要被银，已知 1000℃时 $\gamma_{(Al_2O_3(S))}=1.0\times 10^{-3}N/m$, $\gamma_{(Ag(L))}=0.92\times 10^{-3}N/m$, $\gamma_{(Ag(L)/Al_2O_3(S))}=1.77\times 10^{-3}N/m$,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。

方法如下：加入一些金属降低 γ_{sl} 。

8、影响湿润的因素有那些？

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。

9、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。

10、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。

11、试说明晶界能总小于两个相邻晶粒的表面能之和的原因。

解：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。

12、1 克石英在粉碎机中轧成粒度为 1μ 的粉末时，重量增至 1.02 克，若这是吸附了空气中水分的结果，试求吸附水膜的厚度（假定破碎后颗粒为立方体）。

解：设水膜厚度为 h ，水密度 1g/cm^3 ，1 个粒度 1μ 的颗粒水膜重量为 $6 \times (10^{-4})^2 \times h \times 1$ ， 1g 石英可粉碎为 N 个 1μ 的粉末，石英密度 2.65g/cm^3 ， $N \cdot (10^{-4})^3 \times 2.65 = 1 \rightarrow N = 3.77 \times 10^{11}$ ， N 个 μ 微粒水的量为 $1.02 \times 1 = 0.02\text{g}$

$$h = \frac{0.02 \times 2.65 \times 10^{-4}}{6} = 8.83 \times 10^{-7} \text{m} = 8.83 \text{nm}。$$

13、真空中 Al_2O_3 的表面张力约为 900erg/cm^2 ，液态铁的表面张力为 1729erg/cm^2 ，同样条件下，界面张力（液态铁—氧化铝）约为 2300erg/cm^2 ，问接触角有多大？液态铁能否润湿氧化铝？

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

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lg}} = \frac{900 - 2300}{1729} = -0.8097$$

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

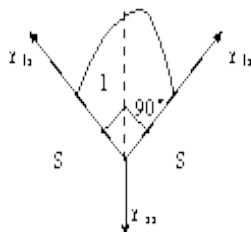


14、表面张力为 500erg/cm^2 的某液态硅酸盐与某种多晶氧化物表面相接触，接触角 $\theta = 45^\circ$ ；若与此氧化物相混合，则在三晶粒交界处，形成液态小球，二面角 ϕ 平均为 90° ，假如没有液态硅酸盐时，氧化物—氧化物界面的界面张力为 1000dyn/cm ，试计算氧化物的表面张力。

15、解： $\gamma_{lg} = 500\text{erg/cm}^2$ ，求氧化物表面张力 γ_{sg} ，

$$\gamma_{sg} = \gamma_{lg} \cos 45^\circ + \gamma_{ls}, \quad 2 \times \gamma_{ls} \cos 45^\circ = \gamma_{ss}$$

$$\gamma_{ss} = 1000\text{dyn/cm} = 10^{-2} \text{N/cm} = 1\text{N/m} = 1\text{J/m}^2 = 10^3\text{erg/cm}^2$$



动性。如再静止又重新凝固，这样可以重复无数次。泥浆从流动状态到触变状态是逐渐的，非突变的，并伴随着黏度的增高。

20、Na₂CO₃ 稀释的泥浆对黏土边面结合的结构拆散的得不完全，因而 泥浆流动差而注浆速度高，触变性大，坯体致密度低。

21、影响因素：1) 含水量 ， 2) 电解质， 3) 颗粒大小， 4) 黏土的矿物组成， 5) 泥料处理工艺， 6) 腐殖质含量， 添加剂。泥料经过真空练泥排除气体；经过一定时间陈腐使水分均匀；适宜的腐殖质含量；添加朔化剂等方法提高瘠性物料的朔化。

22、 黏土层面上的负电荷：黏土晶格内离子的同晶置换造成电价不平衡使之面板上带负电；

在一定条件下，黏土的边棱由于从介质中接受质子而使边棱带正电荷。由于黏土的负电荷一般都大于正电荷，因此黏土是带有负电荷的。

23、 为使非黏土瘠性材料呈现可朔性而解决制品成型得其进行朔化。

天然朔化剂：黏土。

有机朔化剂：聚乙烯醇，羟甲基纤维素，聚醋酸乙烯脂等。

第五章 热力学应用

1、碳酸钙的加热分解： ΔG_r° 。试用一般热力学方程求分解反应的 ΔG_r° 及分解温度？

答案：1123K

提示：查表获得有关热力学数据，计算 800-1400K 间的 ΔG_r° ，再作 $\Delta G_r^\circ - T$ 图， $\Delta G_r^\circ = 0$ 所对应的温度为即为分解温度。

解：由《硅酸盐热力学》查得下列数据

化合物	ΔH°_{298} (千卡/摩尔)	ΔG°_{298} (千卡/摩尔)	a	b	c
CaCO ₃	-288.45	-269.78	24.98	5.24×10^{-3}	-6.20×10^5
CaO	-151.90	-144.40	11.67	1.08×10^{-3}	-1.56×10^5

CO ₂	-94.05	-94.26	10.55	2.16×10^{-3}	-2.04×10^5
-----------------	--------	--------	-------	-----------------------	---------------------

$$\bullet \quad H^\circ_{298} = \sum (\Delta H^\circ_{\text{生}, 298})_{\text{产物}} - \sum (\Delta H^\circ_{\text{生}, 298})_{\text{反应物}}$$

$$= -151.90 \times 10^3 - 94.05 \times 10^3 + 288.45 \times 10^3 = 42.5 \times 10^3 \text{ 卡/摩尔}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = \sum \Delta G^\circ_{\text{生}, 298})_{\text{产物}} - \sum \Delta G^\circ_{\text{生}, 298})_{\text{反应物}}$$

$$= -1.44.40 \times 10^3 - 94.26 \times 10^3 + 269.78 \times 10^3 = 31.12 \times 10^3 \text{ 卡/摩尔}$$

$$\text{因为 } \Delta a = 11.67 + 10.55 - 24.98 = -2.76$$

$$\Delta b = 1.08 \times 10^{-3} + 2.16 \times 10^{-3} - 5.24 \times 10^{-3} = -2 \times 10^{-3}$$

$$\Delta c = -1.56 \times 10^5 - 2.04 \times 10^5 + 6.20 \times 10^5 = 2.6 \times 10^5$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{298} - \Delta a \cdot 298 - 1/2 \Delta b (298)^2 + \Delta c (298)^{-1}$$

$$= 42500 + 2.76 \times 298 + 1/2 \times 2 \times 10^{-3} \times (298)^2 + 2.6 \times 10^5 \times (298)^{-1} = 44283.76$$

$$\text{积分常数 } I = (\Delta G^\circ_{298} - \Delta H^\circ) (298)^{-1} + \Delta a \ln 298 + 1/2 \Delta b \cdot 298 + 1/2 \Delta c (298)^{-2}$$

$$= -44.17 - 15.72 - 0.298 + 1.46$$

$$= -58.73$$

因为当 $\Delta G^\circ > 0$ 时, CaCO_3 不能自发分解, 当 $\Delta G^\circ < 0$ 时, CaCO_3 自发分解, 所以,

$\Delta G^\circ = 0$ 的温度为 CaCO_3 开始分解的温度

$$\text{由热力学方程 } \Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ - \Delta a T \ln T - 1/2 \Delta b T^2 - 1/2 \Delta c T^{-1} + IT$$

$$\text{令 } \Delta G^\circ_T = 0 \text{ 解得方程得 } T = 1123 \text{ K}$$

2、碳酸钙的加热分解: ΔG°_r 。试用热力学势函数法求分解反应的 ΔG°_r 及分解温度?

答案: 1120K

提示: 查表获得有关热力学数据, 计算 800-1400K 间的 ΔG°_r , 再作 $\Delta G^\circ_r - T$ 图, $\Delta G^\circ_r = 0$

解: 用热力学势函数法求解

$$\text{根据自由焓变化公式 } \Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ - \Delta a T \ln T - 1/2 \Delta b T^2 - 1/2 \Delta c T^{-1} + IT$$

计算出 800~1400K 的 ΔG°_T 值如下表所示

T, K	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
ΔG°_T T 卡/ 摩尔	12550.76	9019.76	5533.76	1995.76	-1324.24	-4710.24	-8054.24

由以上数据作 $\Delta G^\circ_T - T$ 图

当 $\Delta G_r = 0$ 时, $T=1120$ 为其分解温度。

3、试用热力学的方法从理论上分析 Li_2CO_3 的分解温度?

答案: 1055K

提示: 查表获得有关热力学数据, 计算 700-1200K 间的 ΔG_r° , 再作 $\Delta G_r^\circ - T$ 图, 或

作线性回归得一直线方程, 并令 $\Delta G_r^\circ = 0$, 求出对应的 T 值。所对应的温度为即为分解温度。

4、氮化硅粉可用于制造性能极好的氮化硅陶瓷, 由硅粉与氮气在 1623K 剧烈反应而生成氮化硅粉, 试计算硅粉氮化时的热效应?

答案: -718681.28J

提示: $3\text{Si}(\text{固}) + 2\text{N}_2(\text{气}) \xrightarrow{1623} \text{Si}_3\text{N}_4(\text{固})$, 计算 ΔH_{1623} 。

查表可知

化合物	a	b	c
Si ₃ N ₄	16.83	23.6	0
Si	5.664	0.79	-1.04
N ₂	0	0	0

$$\Delta a = 16.83 - 3 \times 5.664 = -0.162$$

$$\Delta b = (23.6 - 3 \times 0.79) \times 10^{-3} = 0.02123$$

$$\Delta c = 3 \times 1.04 \times 10^5 = 3.12 \times 10^5$$

$$\Delta H_{R,298} = -177.7 \times 4.2 = -746.34 \text{ 千焦}$$

$$\Delta H = \Delta H_{R,298} - 298 \Delta a - \frac{1}{2} \times 298^2 \Delta b + \frac{1}{298} \Delta c$$

$$= -746340 - 298 \times (-0.162) - \frac{1}{2} \times 298 / 0.02123 + 3.12 \times 10^5 / 298$$

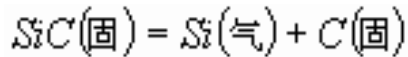
$$= -746187.39$$

$$\Delta H_{1623} = \Delta H^\circ + \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \Delta c / T$$

$$= -746187.39 - 262.93 + 27961.28 - 192.24$$

= -718681.28 焦

5、计算固体 SiC 在 2000K 下是否具有显著的挥发？ SiC 在 2000K 时，可能出现如下四种情况： $\text{SiC}(\text{固}) = \text{Si}(\text{气}) + \text{C}(\text{气})$



答案：按第种情况显著挥发

提示：可采用热力学势函数法求得 2000K 时，各反应式的 ΔG_r° 和平衡常数 K 进行比较。

6、 SiC 是高温导体、金属陶瓷、磨料等不可缺少的原料，以硅石和焦炭为原料制备碳化硅，反应方程： $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$ 试用 $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$ 的方法计算 ΔG_r° 及平衡常数，从理论上分析该反应在什么温度下才能进行？

答案： $\Delta G_r^\circ = 495325.76 \text{ J/mol}$ ， $K = 1.55 \times 10^{-11}$ ，反应在 2021K 时可开始反应

提示：由计算得知， $\Delta H > 0$ ，此过程为吸热过程，故必须提高温度，至 $\Delta G_r^\circ = 0$ 时，反应才能出现转折。

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。

解：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？

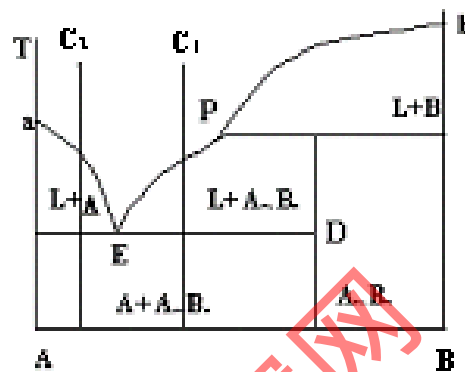
解：在 573°C 以下的低温， SiO_2 的稳定晶型为 b 一石英，加热至 573°C 转变为高温型的 a 一石英，这种转变较快；冷却时在同一温度下以同样的速度发生逆转变。如果加热速度过快，则 a 一石英过热而在 1600°C 时熔融。如果加热速度很慢，则在 870°C 转变为 a 一鳞石英。a 一鳞石英在加热较快时，过热到 1670°C 时熔融。当缓慢冷却时，在 870°C 仍可逆地转变为 a 一石英；当迅速冷却时，沿虚线过冷，在 163°C 转变为介稳态的 b 一鳞石英，在 117°C 转变为介稳态的 g 一鳞石英。加热时 g 一鳞石英仍在原转变温度以同样的速度先后转变为 b 一鳞石英和 a 一鳞石英。a 一鳞石英缓慢加热，在 1470°C 时转变为 a 一方石英，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 a 一鳞石英；当迅速冷却时，沿虚线过冷，在 $180\sim 270^\circ\text{C}$ 转变为介稳态的 b 一方石英；当加热 b 一方石英仍在 $180\sim 270^\circ\text{C}$ 迅速转变为稳定状态的 a 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 a 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？加入量是多少？

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〔图 10-12 (c)〕在低共熔点 E 发生如下析晶过程： $L \rightleftharpoons A+C$ ，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。



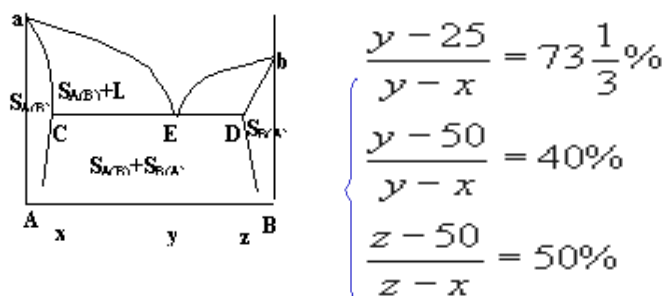
解：设 C_2 中 B 含量为 x ，则 C_1 中 B 含量为 $1.5x$ ，由题意得：

$$\text{解得 } x = 17.3 \quad \frac{20-x}{1.5x} = \frac{1.5x-20}{64-20}$$

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

5、已知 A，B 两组分构成具有低共熔点的有限固溶体二元相图〔图 10-12 (i)〕。试根据下列实验数据绘制相图的大致形状：A 的熔点为 1000°C ，B 的熔点为 700°C 。含 B 为 0.25mol 的试样在 500°C 完全凝固，其中含 0.733mol 初相 α 和 0.267mol ($\alpha+\beta$) 共生体。含 B 为 0.5mol 的试样在同一温度下完全凝固，其中含 0.4mol 初相 α 和 0.6mol ($\alpha+\beta$) 共生体，而 α 相总量占晶相总量的 50%。实验数据均在达到平衡状态时测定。

解：设 C 点含 B 为 $x\%$ ，E 点含 B 为 $y\%$ ，D 点含 B 为 $z\%$ ，由题意借助杠杆规则得关系式：



解得： $x=5.1\%$ $y=79.9\%$ $z=94.9\%$

由此可确定 C、D、E 三点的位置，从而绘出其草图。

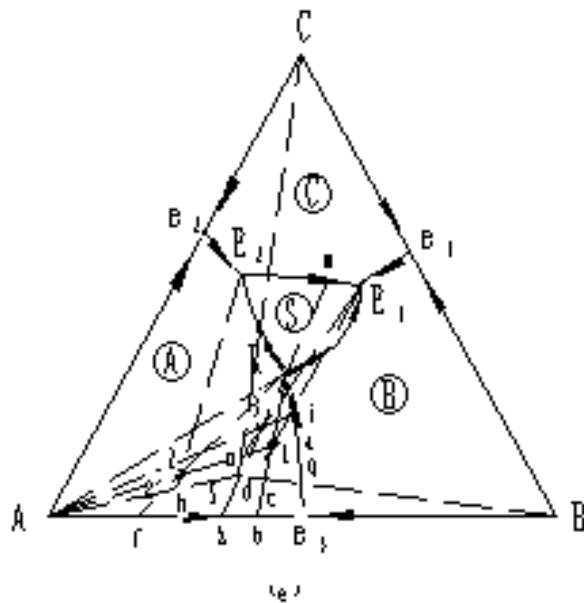
6、 在三元系统的浓度三角形上画出下列配料的组成点，并注意其变化规律。

1. $A=10\%$, $B=70\%$, $C=20\%$ （质量百分数，下同）
2. $A=10\%$, $B=20\%$, $C=70\%$
3. $A=70\%$, $B=20\%$, $C=10\%$

今有配料（1）3kg，配料（2）2kg，配料（3）5kg，若将此三配料混合加热至完全熔融，试根据杠杆规则用作图法求熔体的组成。

解：根据题中所给条件，在浓度三角形中找到三个配料组成点的位置。连接配料（1）与配料（2）的组成点，按杠杆规则求其混合后的组成点。再将此点与配料（3）的组成点连接，此连线的中点即为所求的熔体组成点。

7、 图（10-24（e））是具有双降升点的生成一个不一致熔融三元化合物的三元相图。请分析 1，2，3 点的析晶路程的各自特点，并在图中用阴影标出析晶时可能发生穿相区的组成范围。组成点 n 在 SC 连线上，请分析它的析晶路程。



解：熔体 1 的析晶路程：

$$\begin{aligned}
 \text{熔体 1} &\xrightarrow[P-1, F-3]{L} 1[A, (A)] \xrightarrow[P-2, F-2]{L \rightarrow A} a[A, A+(B)] \xrightarrow[P-3, F-1]{L \rightarrow A+B} R_{1 \text{ 消失}}[b, A+B+(S)] \\
 &\xrightarrow[P-4, F=0]{L+A+B \rightarrow S} R_{1 \text{ 消失}}[c, S+B+(A \text{ 消失})] \xrightarrow[P-3, F=1]{L+B \rightarrow S} E_{11 \text{ 消失}}[d, S+B+(C)] \\
 &\xrightarrow[P-4, F=0]{L \rightarrow S+B+C} E_{11 \text{ 消失}} \quad (1. S+B+C)
 \end{aligned}$$

熔体 2 的析晶路程：

$$\begin{aligned}
 \text{熔体 2} &\xrightarrow[P-1, F-3]{L} 2[A, (A)] \xrightarrow[P-2, F-2]{L \rightarrow A} a[A, A+(B)] \xrightarrow[P-3, F-1]{L \rightarrow A+B} R_{1 \text{ 消失}}[f, A+B+(S)] \\
 &\xrightarrow[P-4, F=0]{L+A+B \rightarrow S} R_{1 \text{ 消失}}[g, A+S+(B \text{ 消失})] \xrightarrow[P-3, F=1]{L+B \rightarrow S} E_{11 \text{ 消失}}[h, A+S+(C)] \\
 &\xrightarrow[P-4, F=0]{L \rightarrow A+S+C} E_{11 \text{ 消失}} \quad (2. A+S+C)
 \end{aligned}$$

熔体 3 的析晶路程：

$$\begin{aligned}
 \text{熔体 3} &\xrightarrow[P-1, F-3]{L} 3[A, (A)] \xrightarrow[P-2, F-2]{L \rightarrow A} j[A, A+(B)] \xrightarrow[P-3, F-1]{L \rightarrow A+B} R_{1 \text{ 消失}}[k, A+B+(S)] \\
 &\xrightarrow[P-4, F=0]{L+A+B \rightarrow S} R_{1 \text{ 消失}}[S, S+(A, B \text{ 同时消失})] \xrightarrow[P-3, F=2]{L \rightarrow S+B} m[S, S+(C)] \\
 &\xrightarrow[P-3, F=1]{L \rightarrow S+B} E_{11 \text{ 消失}}[n, S+C+(B)] \xrightarrow[P-4, F=0]{L \rightarrow S+B+C} E_{11 \text{ 消失}} \quad (3. S+B+C)
 \end{aligned}$$

8、在（图 10-36）中：

- (1).划分副三角形；
- (2).用箭头标出界线上温度下降的方向及界线的性质；
- (3).判断化合物的性质；
- (4).写出各无变量点的性质及反应式；分析 M 点的析晶路程，写出刚到达析晶终点时各晶相的含量。

解：（1）、（2）见图解；

（3）S1 不一致熔融化合物，S2 一致熔融化合物，S3 不一致熔融化合物，S4 不一致熔融化合物，S5 一致熔融化合物，S6 一致熔融化合物。

（4）E 为单转熔点： $L + C \rightleftharpoons S_6 + S_5$

F 为双转熔点： $L \rightleftharpoons S_4 - S_6 - S_5$

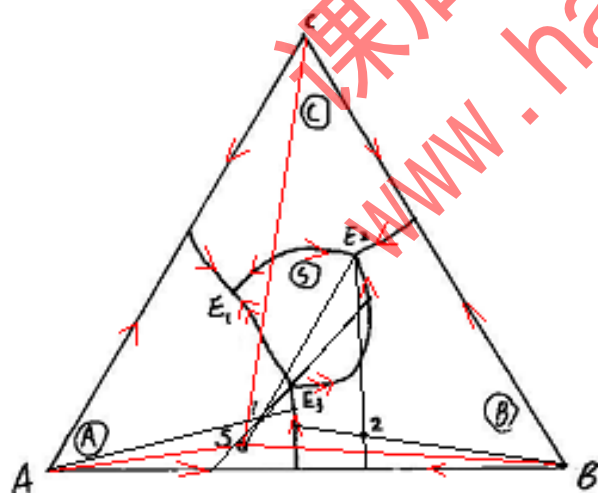
G 为单转熔点： $L + S_6 \rightleftharpoons S_3 + S_4$

H 为单转熔点： $L + S_4 \rightleftharpoons S_3 + S_5$

9、分析相图（图 10-37）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 E3 点反应完，固相只剩 S 一个相，所以穿过 S 相区，最终在 E2 点结束。

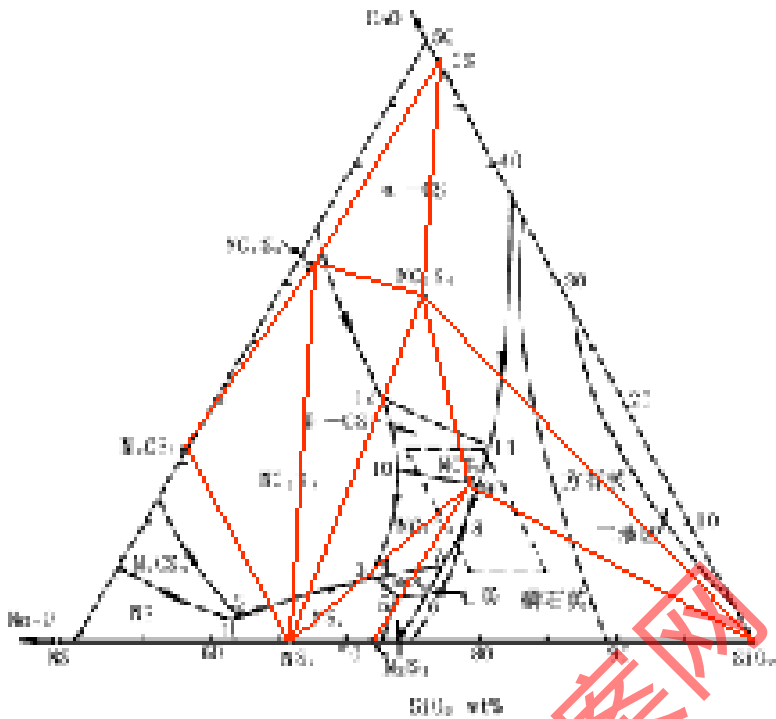
熔体 2 液相在 E3 点反应完，固相剩 S 和 B 两个相，无穿相区情况，最终在 E2 点结束。



10、在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 相图（图 10-35）中：

- (1)划分出全部的副三角形；
- (2)判断界线的温度变化方向及界线的性质；
- (3)写出无变量点的平衡关系式；

(4)分析并写出 M 点的析晶路程 (M 点在 CS 与 NC₃S₆连线的延长线上, 注意穿相区的情况)。



解：(1)、(2)见图解；

(3)见下表：

表 10-14 Na₂O-CaO-SiO₂ 系统富硅部分的无变量点的性质

图中 点号	相平衡	平衡 性质	平衡温 度(℃)	化学组成 (wt%)		
				Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	$L \Leftrightarrow NS + NS_2 + N_2CS_3$	低共熔点	821	37.5	1.8	60.7
2	$L + NC_2S_3 \Leftrightarrow NS_2 + N_2CS_3$	双升点	827	36.6	2.0	61.4
3	$L + NC_2S_3 \Leftrightarrow NS_2 + NC_3S_6$	双升点	785	25.4	5.4	69.2

4	$L + NC_3S_6 \rightleftharpoons NS_2 + NCS_5$	双升点	785	25.0	5.4	69.6
5	$L \rightleftharpoons NS_2 + N_3S_8 + NCS_5$	低共熔点	755	24.4	3.6	72.0
6	$L \rightleftharpoons N_3S_8 + NCS_5 + S \text{ (石英)}$	低共熔点	755	22.0	3.8	74.2
7	$L + S \text{ (石英)} + NC_3S_6 \rightleftharpoons NCS_5$	双降点	827	19.0	6.8	74.2
8	$\alpha \text{ 石英} \rightleftharpoons \alpha \text{ 磷石英 (存在 L 及 } NC_3S_6 \text{)}$	晶型转变	870	18.7	7.0	74.3
9	$L + \beta CS \rightleftharpoons NC_3S_6 + S \text{ (石英)}$	双升点	1035	13.7	12.9	73.4
10	$L + \beta CS \rightleftharpoons NC_2S_3 + NC_3S_6$	双升点	1035	19.0	14.5	66.5
11	$\alpha CS \rightleftharpoons \beta CS \text{ (存在 L 及 } \alpha \text{ 磷石英)}$	晶型转变	1110	14.4	15.6	73.0
12	$\alpha CS \rightleftharpoons \beta CS \text{ (存在 L 及 } NC_2S_3 \text{)}$	晶型转变	1110	17.7	16.5	62.8

(4) M 点位于 $\triangle NC_3S_6 - NS_2 - NCS_5$ 内, 在 4 点析晶结束, 最终晶相为: NC_3S_6 、 NS_2 、 NCS_5 。开始析出 βCS , 经过晶型转变、转熔等一系列反应, 连穿三个相区, 最终在 4 点析晶结束。

11、一个陶瓷配方, 含长石 ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) 39%, 脱水高岭土 ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 61%, 在 $1200^\circ C$ 烧成。问: (1) 瓷体中存在哪几相? (2) 所含各相的重量百分数是多少?

解：在 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图的配料三角形（图 10-32）中根据长石与脱水高岭土的含量确定配料组成点，然后在产物三角形（图 10-32）找最终平衡相，根据杠杆规则计算各相组成。

12、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。

13、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。

14、在下面相图中

(1) 画出此相图的 b、c 点对应的副三角形？

b 点对应的副三角形 $SiO_2-KAS6-A3S2$ ，c 点对应的副三角形 $KAS4-KAS6-A3S2$

(2) 画出交于 b、c 点的界线的温度下降方向？见图

(3) 找出交于 b、c 点的界线一致分界曲线和不一致分界曲线？

c-a 为不一致分界曲线，其他为一致分界曲线

(4) 判断三元无变点 b、c 点的性质？

b 点为最低共熔点；c 点为双升点也叫单转熔点，KAS4（白榴石）被转熔（回吸）。

(5) P 点的最后析晶产物是什么？

P 点的最后析晶产物是 SiO_2 （石英）-KAS6（钾长石）-A3S2（莫来石）。

(6) 液相组成点到达分界曲线的瞬间，其固相量和液相量分别是多少？

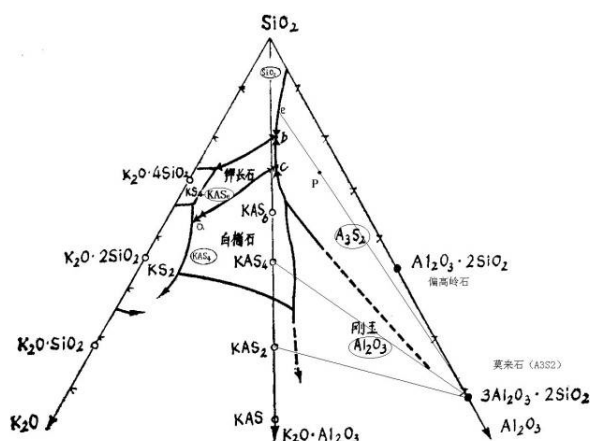
固相量 $= (p - A3S2) / (e - A3S2) \times 100\%$

液相量 $= (p - e) / (e - A3S2) \times 100\%$

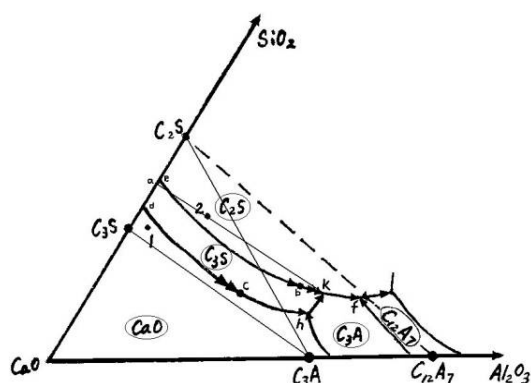
(7) 在石英的相变中，属于重建型相变的是（A），属于位移式相变的是（B）。

a. α -石英 \rightarrow α -鳞石英 b. α -石英 \rightarrow β -石英

c. α -鳞石英 \rightarrow α -方石英 d. α 方石英 \rightarrow β -方石英



三题图



四题图

15、在下面相图中

(1) 画出此相图的 h、k、f 点相对应的副三角形？

CaO-C3S-C3A, C2S-C3S-C3A, C2S-C12A7-C3A

(2) 画出交于 h、k、f 点的界线的温度下降方向？ 见图。

(3) 找出交于 h、k、f 点的界线一致分界曲线和不一致分界曲线？

见图:cd 为不一致分界曲线, CaO 被转熔 (回吸), 反应式: $L + CaO = C3S$

ch 为一致分界曲线, 反应式: $L = C3S + CaO$

be 为一致分界曲线, 反应式: $L = C2S + C3S$

bk 为不一致分界曲线, C3S 被转熔 (回吸), 反应式: $L + C3S = C3A + C2S$

(4) 判断三元无变点 h、k、f 点的性质? h 双升点, CaO 被转熔、k 双升点 C3S 被转熔、f 最低共熔点。

(5) 1 点的最后析晶产物是什么? 图中 1 点的最后析晶产物是 k 点 C2S-C3S-C3A。

(6) 2 点的液相组成点到达终点的瞬间, 其固相量和液相量分别是多少?

图中 2 点的液相组成点到达 (k 点结束) 终点的瞬间, 其固相量= $2k/ka$, 液相量= $2a/ka$ 。

16、(20 分) A-B-C 三元相图如附图所示

(1) 说明 D、E、F、G、H、I 六个化合物的性质;

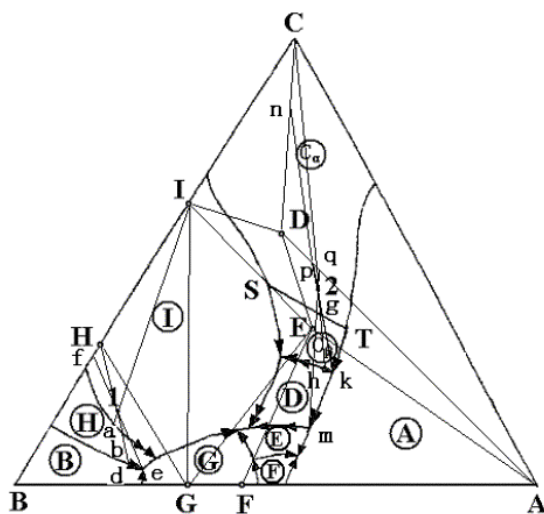
答: D 不一致熔融三元化合物, E 不一致熔融三元化合物, F 不一致熔融二元化合物, G 一致熔融二元化合物, H 不一致熔融二元化合物, I 一致熔融二元化合物。

(2) 画出有意义的副三角形 (如图所示)。

(3) 用单、双箭头表示界线的性质 (ST 为晶型转变界线);

如图所示 (其中 C-D 相界线均为转熔线, 但温度走向不同)。

(4) 分析 1#、2#熔体的冷却平衡结晶过程并写出相变式。(附相图见后)



华东理工大学 2001 年试卷第四题分析解答图

(5) 熔体 1#、2#的冷却平衡结晶过程如下:

1# $L \rightarrow I$ $L+I \rightarrow H$ $L \rightarrow H$ $L \rightarrow H+B$

液: $1 \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow d \rightarrow e$ (始) $(L_e \rightarrow B+H+G) \rightarrow e$ (终)

$f=2$ $f=1$ $f=2$ $f=1$ $f=0$
 I $I+H$ H $H+B$ $H+B+G$

固: $I \rightarrow I \rightarrow H \rightarrow H \rightarrow f \rightarrow 1$

2# $L \rightarrow C_\alpha$ $L \rightarrow C_\beta$ $L+C \rightarrow D$ $L \rightarrow D+A$

液: $2 \rightarrow g(C_\alpha \rightarrow C_\beta) \rightarrow h \rightarrow k$ (始) $(L_k+C \rightarrow D+A) \rightarrow k$ (终) $\rightarrow m$ (始) $(L_m+D+A \rightarrow E) \rightarrow m$ (终)

$f=2$ $f=2$ $f=1$ $f=0$ $f=1$ $f=0$
 C_α C_β $C_\beta+D$ $C+D+A$ $D+A$ $D+A+E$

固: $C \rightarrow C \rightarrow C \rightarrow n \rightarrow p \rightarrow q \rightarrow 2$

17、下图为 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统的富钙部分相图, 对于硅酸盐水泥的生产有一定的参考价值。试:

(1) 画出有意义的付三角形; (如图所示);

(2) 用单、双箭头表示界线的性质; (如图所示);

(3) 说明 F、H、K 三个化合物的性质和写出各点的相平衡式;

F 点低共熔点, $LF \rightarrow \text{C}_3\text{A} + \text{C}_{12}\text{A}_7 + \text{C}_2\text{S}$

H 点单转熔点, $LH + \text{CaO} \rightarrow \text{C}_3\text{A} + \text{C}_3\text{S}$

K 点单转熔点, $LK+C_3S \rightarrow C_3A+C_2S$

(4) 分析 M 熔体的冷却平衡结晶过程并写出相变式;

M 点:

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

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

$f=2$ $f=1$ $f=1$ $f=0$

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

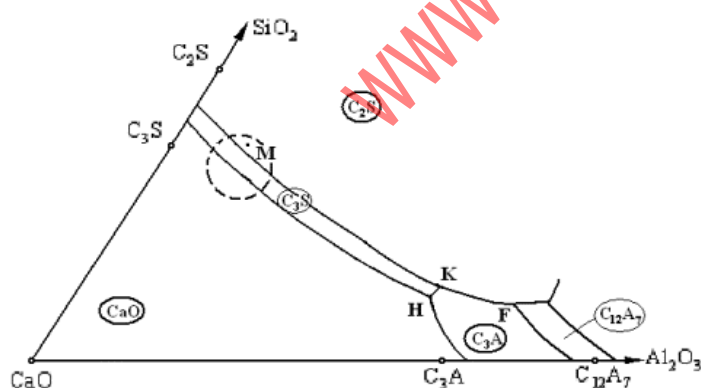
固: $D \rightarrow D \rightarrow b \rightarrow d \rightarrow M$

(5) 并说明硅酸盐水泥熟料落在小圆圈内的理由;

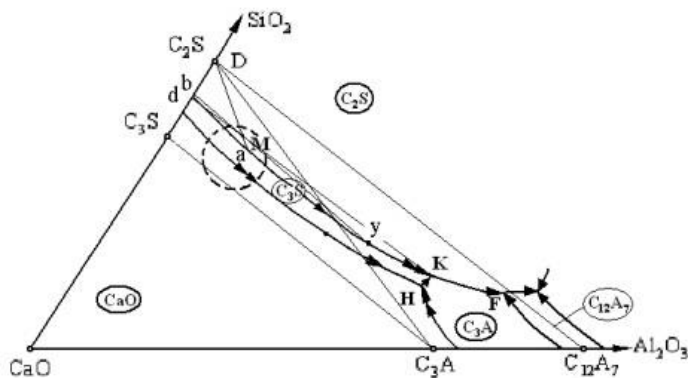
因为硅酸盐水泥熟料中三个主要矿物是 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 。根据三角形规则, 只有当组成点落在 C_3S - C_2S - C_3A 付三角形中, 烧成以后才能得到这三种矿物。从早期强度和后期强度、水化速度、矿物的形成条件等因素考虑, 水泥熟料 C_3S 的含量应当最高, C_2S 次之, C_3A 最少。根据杠杆规则, 水泥熟料的组成点应当位于 C_3S - C_2S - C_3A 付三角形中小圆圈内。

(6) 为何在缓慢冷却到无变量点 K (1455°C) 时再要急剧冷却到室温? (20 分)

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 β - C_2S , 而不是非水硬性的 γ - C_2S ; (3) 液相成为玻璃相, 可以提高熟料的易磨性。



华东理工大学 2003 年试卷第五题图



18、相图分析（20 分）

(1) 划分付三角形。如图所示；

(2) 标出界线的性质（共熔界线用单箭头，转熔界线用双箭头）。如图所示；

(3) 指出三元化合物 S 的性质。

S 是不一致熔融三元化合物

(4) 说明 M、L、K 点的性质，并列出相变式。

K 点是单转熔点， $LK+A \rightarrow B+SL$ 点是低共熔点， $LL \rightarrow B+C+SM$ 点是低共熔点， $LM \rightarrow A+C+S$

(5) 分析点 1 和点 2 的析晶路程（表明液、固相组成点的变化，并在液相变化的路径中注明各阶段的相变化和自由度数）。

1 点： $L \rightarrow B$ $L \rightarrow S+B$

液： $1 \rightarrow a \rightarrow E_{\text{始}} (L \rightarrow S+B+C) \rightarrow E_{\text{终}}$

$f=2$ $f=1$ $f=0$
 B $B+S$ $B+S+C$

固： $B \rightarrow B \rightarrow b \rightarrow 1$

2 点： $L \rightarrow A$ $L \rightarrow A+B$ $L+A \rightarrow S$ $L \rightarrow S$ $L \rightarrow S+C$

液： $2 \rightarrow d \rightarrow R_{\text{始}} (L_R+C \rightarrow D+A) \rightarrow R_{\text{终}} \rightarrow f \rightarrow g \rightarrow E_{\text{始}} (L \rightarrow S+C+B) \rightarrow E_{\text{终}}$

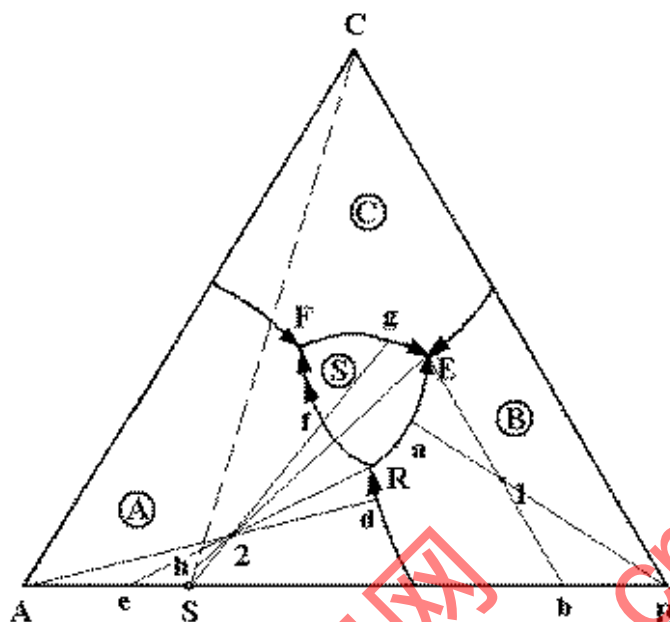
终

$f=2$ $f=1$ $f=0$ $f=1$ $f=2$ $f=1$ $f=0$

A A+B A+B+S A+S S S+C S+C+B

固:

A → A → e → e → S → S → h → 2



南京工业大学 2001 年试卷第六题分析解答图

(6) 在 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系相图中，有低共熔点 8 个、双升点 7 个、鞍形点 9 个，按相平衡规律，该系统可划分成分三角形。(鞍形点为界线与连线的交点) a. 8 个 b. 7 个 c. 9 个 d. 15 个 e. 22 个 6、d:

19、图 4 为部分 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 相图，相图中有一组成点 A，请回答：

(1) 点 A 的晶相组成是什么？

(2) 将 A 点加热，判断初始液相的出现温度，首先全部熔化成液相的晶相是什么，最后熔化的晶相是什么？

(3) 求点 A 开始出现液相至全部熔融的加热变化过程；

(4) 首先熔化的晶相全部变成液相时，求此时的液相量。(用线段表示) (14 分)

(2)在三元系统中,分界曲线有几种,各有什么特点? 分界曲线有 2 种: 一致分界曲线,

特点是两个固相一致熔融或两个固相一致析出。不一致分界曲线, 两个固相一致析出后有一个固相被回析。

(3)在三元系统中根据相律方程(只考虑温度、压力对系统的影响时):当 $P=4$, 当 $P=3$, 当 $P=2$, F 分别等于: 1、2、3

(4)双升点: 从点向外看, 二个线温度升高。

21、在下面相图中

(1) 画出此相图的 h、k、f 点相对应的副三角形?

CaO-C3S-C3A, C2S-C3S-C3A, C2S-C12A7-C3A

(2) 画出交于 h、k、f 点的界线的温度下降方向? 见图。

(3) 找出交于 h、k、f 点的界线一致分界曲线和不一致分界曲线?

见图:cd 为不一致分界曲线, CaO 被转熔(回吸), 反应式: $L + \text{CaO} = \text{C}_3\text{S}$; ch 为一致分界曲线, 反应式: $L = \text{C}_3\text{S} + \text{CaO}$; be 为一致分界曲线, 反应式: $L = \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{S}$; bk 为不一致分界曲线, C3S 被转熔(回吸), 反应式: $L + \text{C}_3\text{S} = \text{C}_3\text{A} + \text{C}_2\text{S}$ 。

(4) 判断三元无变点 h、k、f 点的性质?

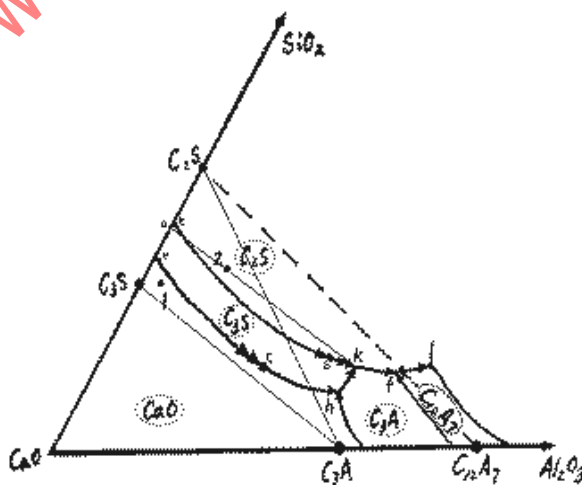
h 双升点, CaO 被转熔、k 双升点 C3S 被转熔、f 最低共熔点。

(5) 图中 1 点的最后析晶产物是什么? 图中 1 点的最后析晶产物是 k 点

C2S-C3S-C3A。

(6) 图中 2 点的液相组成点到达终点的瞬间, 其固相量和液相量分别是多少?

图中 2 点的液相组成点到达(k 点结束)终点的瞬间, 其固相量= $2k/ka$, 液相量= $2a/ka$ 。



22、(24 分) 在下面相图中

(1) 画出此相图的 b、c 点相对应的副三角形?

b 点对应的副三角形 $\text{SiO}_2\text{-KAS}_6\text{-A}_3\text{S}_2$, c 点对应的副三角形 $\text{KAS}_4\text{-KAS}_6\text{-A}_3\text{S}_2$

(2) 画出交于 b、c 点的界线的温度下降方向? 见图

(3) 找出交于 b、c 点的界线一致分界曲线和不一致分界曲线?

c-a 为不一致分界曲线, 其他为一致分界曲线。点 2, 双降点

(4) 判断三元无变点 b、c 点的性质?

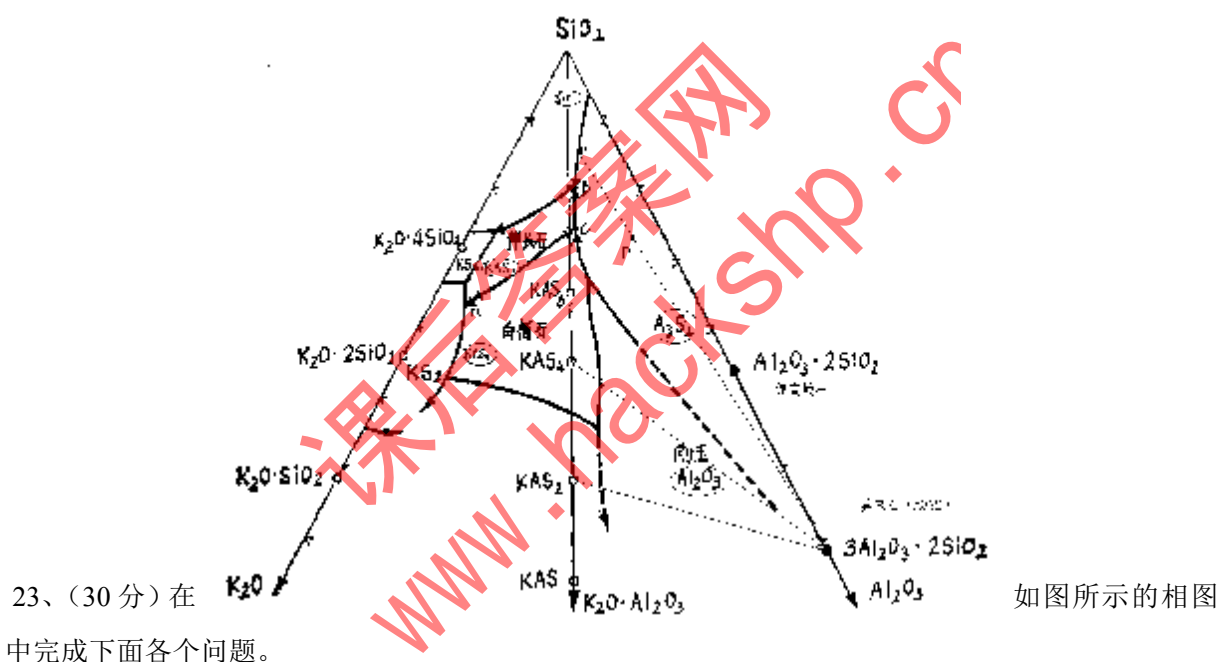
b 点为最低共熔点; c 点为双升点也叫单转熔点, KAS_4 (白榴石) 被转熔 (回吸)。

(5) P 点的最后析晶产物是什么?

P 点的最后析晶产物是 SiO_2 (石英) - KAS_6 (钾长石) - A_3S_2 (莫来石)。

(6) 液相组成点到达分界曲线的瞬间, 其固相量和液相量分别是多少?

$$\text{固相量} = (p - \text{A}_3\text{S}_2) / (e - \text{A}_3\text{S}_2) \times 100\% \quad \text{液相量} = (p - e) / (e - \text{A}_3\text{S}_2) \times 100\%$$



(1) 画出此相图的副三角形? 并说明根据什么?

答: ΔAEC , ΔAES , ΔBEC , ΔBES 。副三角形应该有相应的无变点。

(2) 画出各个界线的温度下降方向? 并说明根据什么?

答: $1 \rightarrow 4$, $3 \rightarrow 6$, $5 \rightarrow 6$, $8 \rightarrow 5$, $7 \rightarrow 6$, $2 \rightarrow 3$, $4 \rightarrow 3$, $4 \rightarrow 5$ 。根据连接线规则。

(3) 找出一致分界曲线和不一致分界曲线? 说明根据什么?

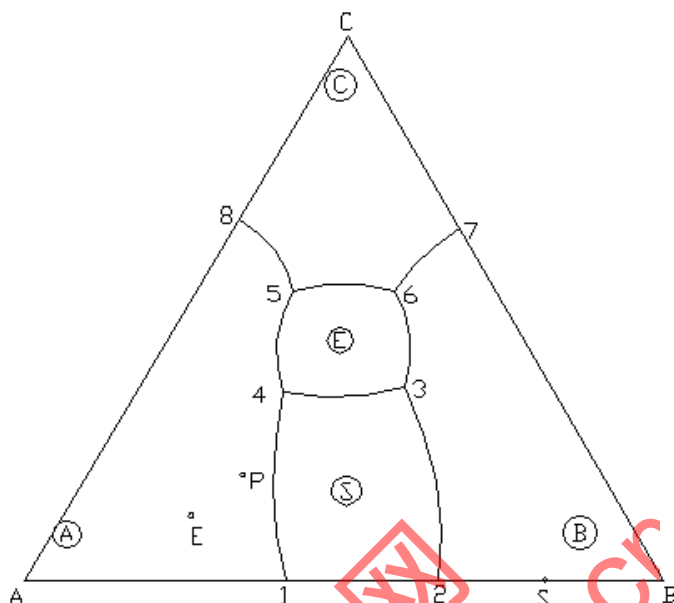
答: 一致分界曲线: 单箭头, 不一致分界曲线: 双箭头。根据切线规则。

(4) 判断最低共熔点, 双升点 (单转熔点), 双降点 (双转熔点)? 并说明根据什么?

答: 最低共熔点: 6。双升点: 5, 3, 双降点: 4。根据重心、交叉、共轭位规则。

(5) 写出 P 点的析晶路线？见图

(6) P 点的最后析晶产物是什么？根据什么判断？答：P 点最后析晶产物：B, E, C。（即 6 点）。根据三角形规则判断析晶点。



24、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。

解：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。

25、图（1）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？
- (3) 各晶型之间的转变是单向转变还是双向转变？

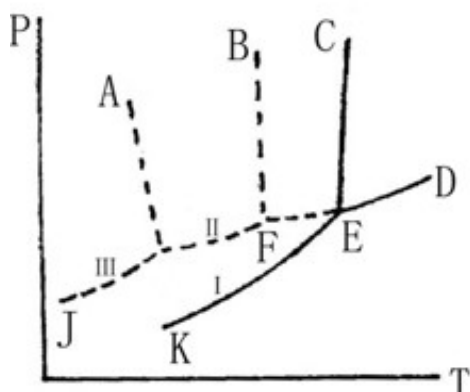
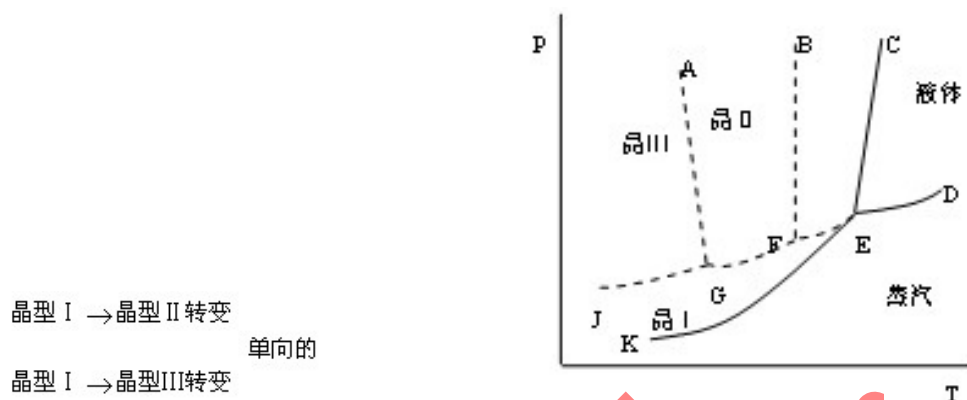


图 (1)

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;



多晶转变点的温度高于两种晶型的熔点;

II、III转变可逆的，双向的，多晶转变点温度低于II、III的熔点。

26、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。

解：可逆多晶转变： $\beta\text{-石英} \longleftrightarrow \alpha\text{-石英}$ $\alpha\text{-石英} \longleftrightarrow \alpha\text{-鳞石英}$

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

27、根据 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ 系统相图说明:

(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 ~ 72% A_3S_2

$$72 \sim 90\% \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ 、 } \text{A}_3\text{S}_2$$

(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 ,

SiO₂ 液相很陡, 加入少量的 Al₂O₃ 后, 硅砖中会产生大量的液相, SiO₂ 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。

28、在 CaO-SiO_2 系统与 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 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。

解： SiO_2 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。

29、加热粘土矿物高岭石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 至 600 °C时，高岭石分解为水蒸气和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ，继续加热到 1595 °C时会发生什么变化？在这温度下长时间保温达到平衡，系统的相组成如何？当系统生成 40 %液相时，应达到什么温度？在什么温度下该粘土完全熔融？

解： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 相图中 $\text{SiO}_2 \text{ \%}=33\%\text{mol}$

(1)加热到 1595 °C 时，生成 A_3S_2

(2) 1595 °C 长时间保温，系统中为液相和 A_3S_2 ， $L\%=21.8\%$

(3)略；

(4)完全熔融即固相完全消失，应为 33% 直线与液相线交点处温度。

30、图(2)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）。

(4) 计算第一次析晶过程析出晶相的百分数是多少？第二次析晶过程结束时，系统的相组成如何？结晶结束时系统的相组成又如何？

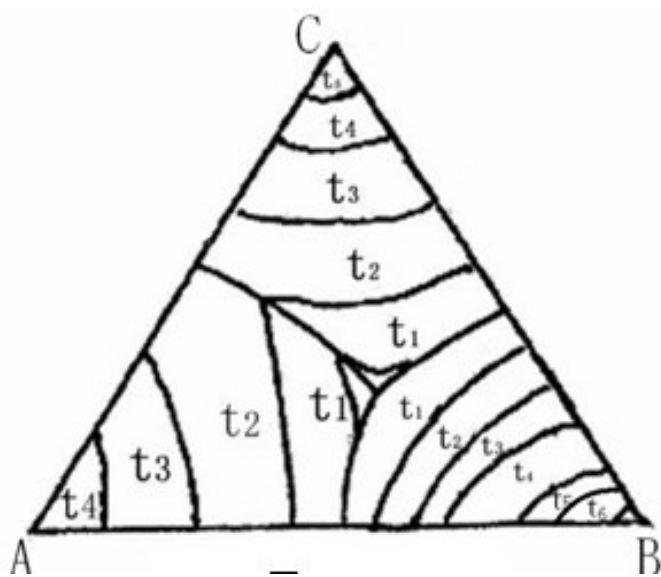


图 (2)

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 $M \rightarrow M \rightarrow 1 \rightarrow E$ (结晶结束)

固相组成点 $A \rightarrow A \rightarrow D \rightarrow M$

(4)第一次析晶仅析出晶相 A , 到 M1 时第一次析晶结束, 晶相 A 的百分数为 65% ,

$$(A+B) = \frac{MB}{DE} \quad K = \frac{DC}{AC} \cdot \frac{ME}{DE} \quad B = \frac{AD}{AC} \cdot \frac{ME}{DE} \quad \text{液相} = \frac{DM}{DE}$$

结晶结束时, 析晶相 A 、 B 、 C , 液相消失, 固相组成点在 M 点。

31、图 (3) 为生成二个一致熔融二元化合物的三元系统, 据图回答下列问题:

(1) 可将其划分为几个简单的三元系统 ?

(2) 标出图中各边界及相区界线上温度下降方向,

(3) 判断各无变量点的性质, 并将它们的平衡特征式子表示出来。

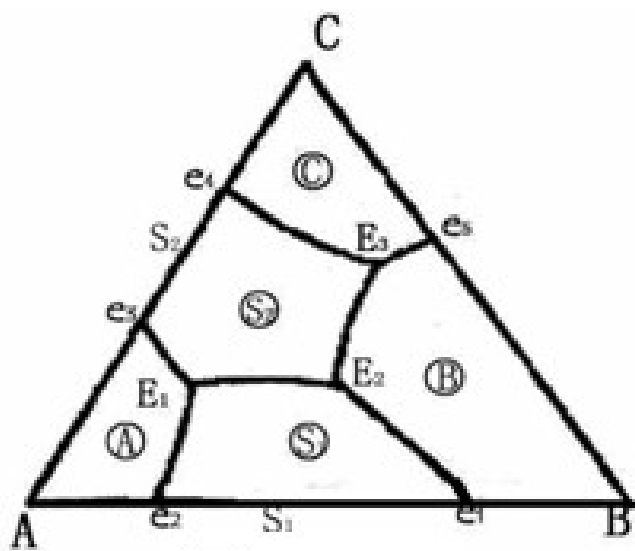
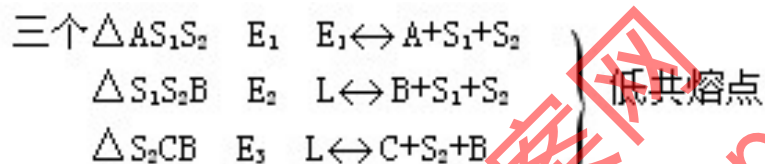


图 (3)

解:



32、图 (4) 是生成一致熔融二元化合物 (BC) 的三元系统投影图。设有组成为: A : 35 %, B : 35 %, C : 30 % 的熔体, 试确定其在图中的位置。冷却时该熔体在何温度下开始析出晶体。

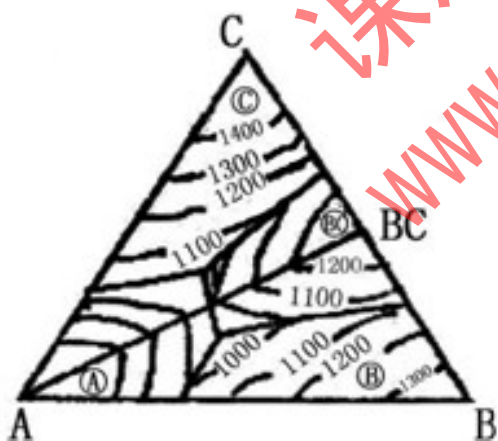


图 (4)

解: M 点所在温度约 1050 °C , 1050 °C 开始析晶。

33、如图(5) 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 G 在完全平衡条件下的冷却结晶过程；
- (5) 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）。

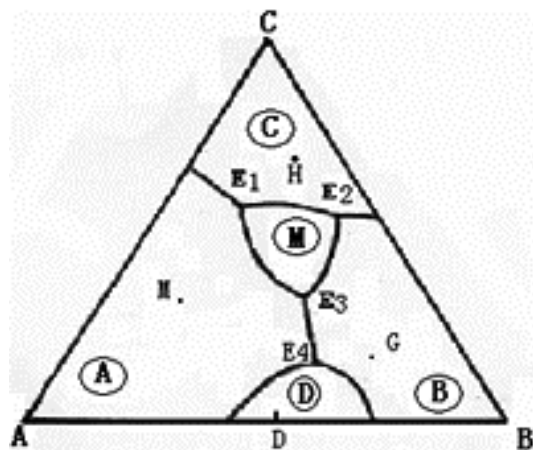


图 (5)

解：(1) 见图，付三角形 3 分，界线性质 1 分，界线上温度降低的方向；

(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， $L \longleftrightarrow C+B+M$

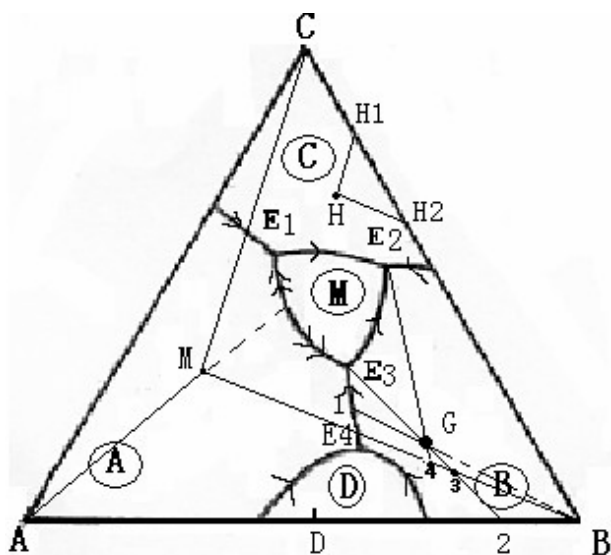
E3，单转熔点， $L+A \longleftrightarrow B+M$ E4，过渡点， $D \xrightarrow{L} A+B$

(4) L

$G \xrightarrow{L \rightarrow A} 1 \xrightarrow{L \rightarrow A+B} E_3 \xrightarrow{L \rightarrow A+B+M} E_3 \xrightarrow{L \rightarrow M+B} E_2 \xrightarrow{L \rightarrow B+C+M} E_2$ (结晶结束)

$S \rightarrow B \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow G$ (产物 C+B+M)

(5) 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 HH_1 、 HH_2 ， $C\% = BH_2/BC \times 100\%$ ， $B\% = CH_1/BC \times 100\%$ ， $C\% = H_1H_2/BC \times 100\%$ 。



34、根据图(6) 回答下列问题：

- (1) 说明化合物 S_1 、 S_2 的性质；
- (2) 在图中划分三元系统并用箭头指示出各界线的温度下降方向及性质；
- (3) 指出各无变点的性质并写出各点的平衡关系；
- (4) 写出 1 、 3 组成的熔体的冷却结晶过程（表明液、固相组成点的变化及结晶过程各阶段系统中发生的变化过程）。并总结判断结晶产物和结晶过程结束点的规律；
- (5) 计算熔体 1 结晶结束时各相百分含量，若在第三次结晶过程开始前将其急冷却（这时液相凝固成为玻璃相）各相的百分含量又如何？（用线段表示即可）；
- (6) 加热组成 2 的三元混合物将于哪一点温度开始出现液相？在该温度下生成的最大液相量是多少？在什么温度下完全熔融？写出它的加热过程。

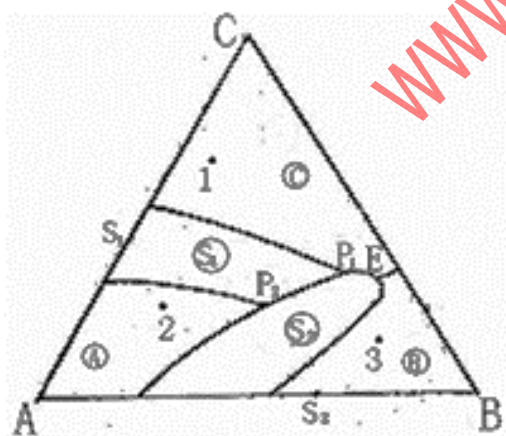
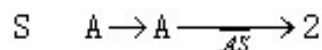
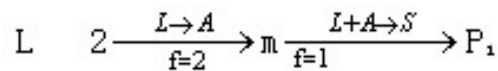


图 (6)

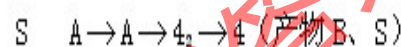
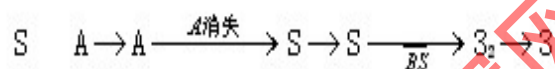
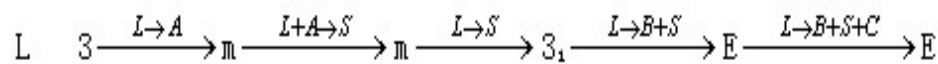
解：(1) S_1 组成点在三角形内且位于初晶区外，不一致熔融三元化合物；

界线 mP_2 转熔线 $\left. \begin{array}{l} mP_1 \text{ 转熔线} \\ P_2E \text{ 低共熔线} \\ P_2E \text{ 低共熔线} \end{array} \right\} \begin{array}{l} L+A \leftrightarrow S \\ L \leftrightarrow C+S \\ L \leftrightarrow B+S \end{array}$
 $E \quad L \leftrightarrow C+S+B$
 $P_1 \text{ 双开点 } L+A \leftrightarrow C+S$
 $P_2 \text{ 双开点 } L+A \leftrightarrow B+S$

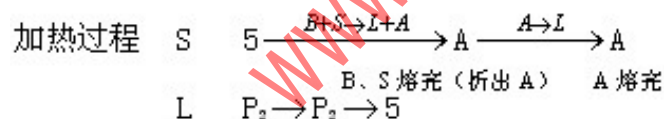
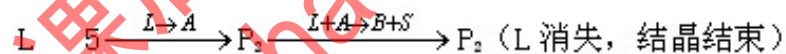
(2) 结晶过程 2 点 位于 A 初晶区, 在 AS 连线上, 结晶产物为 A、S



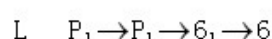
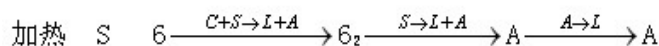
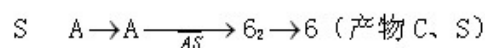
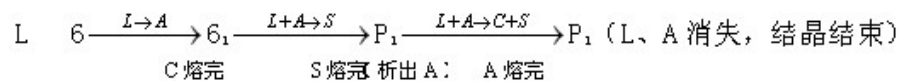
3 点 位于 A 初晶区, 在 $\triangle BCS$ 内, 结晶产物为 B、C、S



(3) 5 点 冷却过程



6 点 冷却过程



35、 下图为具有化合物生成的三元系统相图, 根据此三元系统相图解答下列问题

(1) 判断各化合物的性质;

(2) 用箭头表示相区界线温度变化方向及界线性质;

(3) 划分副三角形，并写出各三元无变量点的平衡过程及性质；

(4) 用规范化写法写出 M 点对应组分的平衡结晶过程；

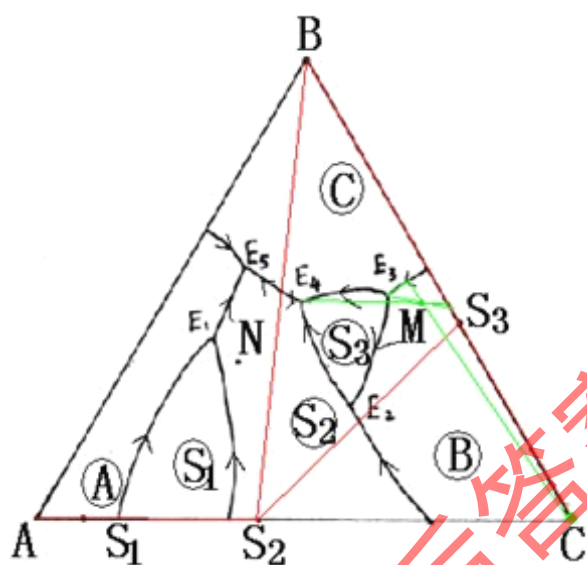
(5) N 点对应的三元组成点加热时在那一点温度下开始出现？哪一点温度下完全熔化？

解：(1) S1 不一致熔融二元化合物，高温稳定，低温分解

S2 一致熔融二元化合物

S3 不一致熔融二元化合物，低温稳定，高温分解

(2) 见图



(3) E1，过渡点， $S_1 \xleftrightarrow{L} A + S_2$

E2，单转熔点， $L + B \leftrightarrow S_2 + S_3$

E3，过渡点， $C + B \xleftrightarrow{L} S_3$

E4，低共熔点， $L \leftrightarrow C + S_3 + S_2$

E5，低共熔点， $L \leftrightarrow C + A + S_2$

(4)

L $M \xrightarrow{L+B} 1 \xrightarrow{L+C+B} E_3 \xrightarrow{C+B \rightarrow L} S_3 \rightarrow E_3 \xrightarrow{L \rightarrow C+S_3} E_4 \xrightarrow{L \rightarrow S_3+C+S_3} E_4$ 结晶结束
S $B \rightarrow B \rightarrow 2 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow M$ (产物 C+S₂+S₃)

(5) 在 E5 点出现液相，在 N 点所在温度完全熔融。

36、参看 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图，回答下列问题：

(1) 组成为 66 % CaO，26 % SiO₂，8 % Al₂O₃，即书中 3 点的水泥配料将于

什么温度开始出现液相？这时生成的最大液相量是多少（根据详 6 图 CaO-C₂S-C₁₂A₄ 部分系统计算）。

(2) 为了得到较高的 C₂S 含量，题 (1) 组成的水泥烧成后急冷好，还是缓冷让其充分结晶好？

(3) 欲得到题 (1) 组成的水泥，若只用高岭土和石灰石 (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O 和 CaCO₃) 配料，能否得到该水泥的组成点？为

什么？若不能，需要加入何种原料？并计算出所需各种原料的百分含量。

解：(1) k 点开始出现液相，温度为 1455 °C，连接 3k 交 CaO-C₃S 线于 6 点， $L_k = \frac{36}{6k}$ 线段长度可直接量取

(2) 急冷好，k 点将进行转熔过程 $L + C_3S \rightarrow C_3A$

这样 C₃S 量会减少，急冷使转熔过程来不及进行，从而提高 C₃S 含量；

(3) AS₂ 与 CaCO₃ 配料，不能得到 3 点矿物组成

3 点组成 66CaO 1.179mol 26SiO₂ 0.433mol 8Al₂O₃ 0.078mol

化成 mol% 69.76% 25.62% 4.62%

SiO₂ mol%/Al₂O₃ mol%=5.55

题目中组成点 Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O 与 CaCO₃ 配料，SiO₂ mol%/Al₂O₃ mol%=2 : 1

二者比较，SiO₂ 量不够，所以需加入 SiO₂。

设配料 100g，含 66g CaO，26g SiO₂，8g Al₂O₃

66g CaO 化成 CaCO₃ 量 $66/56 \times 100 = 117.86g$

8g Al₂O₃ 化成 Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O 量 $8/102 \times 258 = 20.24g$

AS₂·2H₂O 提供 SiO₂ $8/102 \times 2 \times 60 = 9.41g$

还需 SiO₂ 量 $20.24 - 9.41 = 10.83g$

CaCO₃ wt%=79.14%，AS₂·2H₂O wt%=13.59%，SiO₂ wt%=7.27%

37、根据 Na₂O-CaO-SiO₂ 系统相图回答：

(1) 组成为 13 % Na₂O，13 % CaO，74 % SiO₂ 玻璃配合料将于什么温度熔化？在什么温度完全熔融？

(2) 上面组成的玻璃，当加热到 1050 °C，1000 °C，900 °C，800 °C 时，可能会析出什么晶体？

(3) NC₂S₆ 晶体加热时是否会不一致熔化？分解出什么晶体，熔化温度如何？

解：(1)该点位于 $\triangle \text{NC}_3\text{S}_6\text{-NCS}_5\text{-SiO}_2$ 中， Q 点附近 $\beta\text{-CS}$ 初晶区

对应无变量点 H 点 $1:3:6 + \alpha\text{-石英} + \text{L } 1:1:5$

配料在 827°C 熔化，完全熔化为 1050°C 左右

(2)加热到 1050°C $\text{L} \rightarrow \beta\text{-CS}$

1000°C $\text{L} \rightarrow 1:3:6 + \alpha\text{-磷石英}$

900°C $\text{L} \rightarrow 1:3:6 + \alpha\text{-石英}$

800°C 加热到 800°C 时未熔化，冷却到 800°C 时三个晶相 $1:3:6$ $1:1:5$

(3) NC_3S_6 加热是不一致熔融，加热分解

$1:3:6$ 析晶，先析出 $\alpha\text{-CS}$ ， $\alpha\text{-CS} \rightarrow \beta\text{-CS}$ ，RQ 线上 $\text{L} + \beta\text{-CS} \rightarrow 1:3:6$

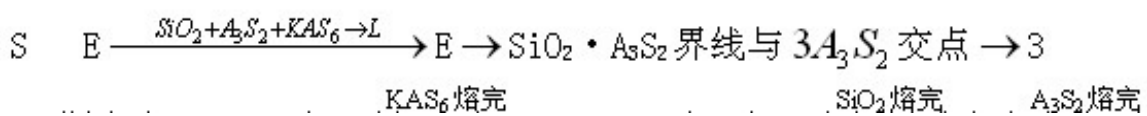
$1:3:6$ 加热到 RQ 界线与 $\text{CS-}1:3:6$ 交点温度开始熔化(1050°C 左右) 分解出 $\beta\text{-CS}$

38、在陶瓷生产中一般出现 35 %液相就足以使瓷坯玻化。而当液相达到 45 %时，将使瓷坯变形，成为过烧。根据课本 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 具体计算含 10 %偏高岭， 90 %偏滑石的配料的烧成温度范围。

解：组成点确定下来，图中 M 点， $\triangle \text{MS-M}_2\text{Al}_2\text{S}_{35}\text{-SiO}_2$ 对应无变量点 1 点(1355°C) 加热该组成点，于 1 点开始出现液相，液相组成点在 MS 与 SiO_2 界线上移动，固相组成点在 MS-SiO_2 连线上变化，以 M 点为支点连成杠杆，当 $\text{L}\%=35\%$ 时，对应温度 1390°C ， $\text{L}\%=45\%$ 时，对应温度 1430°C ，烧成温度范围为 $1390 \sim 1430^\circ\text{C}$ 。

39、计算含 50 %高岭石， 30 %长石， 20 %石英的一个瓷器配方在 1250°C 烧成达到平衡时的相组成及各相的相对量。

解：50% AS_2 30% KAS_6 20% SiO_2 组成点在 $\triangle \text{QWD}$ 中 3 点， 3 点位于初晶区，对应 E 点结晶结束 985°C $\text{L-SiO}_2 + \text{A}_3\text{S}_2 + \text{KAS}_6$ ，加热组成为 3 物质，于 E 点开始出现液相



升温于 1250°C 时，固相中有 $\text{SiO}_2 \cdot \text{A}_3\text{S}_2$ 及 L 相，液相组成点在莫来石与石英界线上（与 1250°C 等温线交点），固相组成点在 SiO_2 与 A_3S_2 连线上，用杠杆规则计算。

40、根据课本图 $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 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 K_2O 若干？若仅从长石石中获得， K_2O 原料中长石的配比应是多少？

解：40% A_3S_2 + 6% 液相

原始组成点在 A_3S_2 初晶区，在 A_3S_2 组点与 E 点连线上，在图中 12 点附近，过原始组成点做 $\triangle SiO_2-K_2O-Al_2O_3$ 各边平行线，确定出 K_2O 、 SiO_2 、 Al_2O_3 百分含量

K_2O : wt%=4.12% Al_2O_3 : wt%=27.06% SiO_2 : 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 : $68.82-15.79=53.03g$

$$\text{长石 wt\%} = \frac{24.34}{24.34 + 22.59 + 53.03} = 24.35$$

第七章 扩散与固相反应

1、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。

2、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。

3、互扩散推动力：化学位梯度。

4、间隙扩散：质点沿间隙位置扩散。

5、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。

6、菲克第一定律： $J=-Ddc/dx$ ，菲克第二定律： $dc/dt=Ddc/dx$ ，应用条件：菲克第一定律应用于稳定扩散，菲克第二定律应用于非稳定扩散。

7、根据扩散的热力学理论，扩散的推动力是（A）化学位梯度，而发生逆扩散的条件是（B）热力学因子 $\partial^2 G / \partial c^2 < 0$ 。

8、本征扩散是由（A）而引起的质点迁移，本征扩散的活化能由（B）和（C）两部分组成，扩散系数与温度的关系式为：（D）。

（A）空位来源于晶体结构中本征热缺陷，（B）空位形成能，（C）空位迁移能，（D） $D=D_0 \exp[-Q/(RT)]$

9、正扩散和逆扩散

正扩散：当热力学因子 $\Delta G_D > 0$ 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， $D_i > 0$ 。

逆扩散：当热力学因子 $\Delta G_D < 0$ 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， $D_i < 0$ 。

10、简述固体内粒子的迁移方式有几种？

易位，环转位，空位扩散，间隙扩散，推填式。

11、浓度梯度是扩散的推动力，物质总是从高浓度处向低浓度处扩散。

12、大多数固相反应是由扩散速度所控制的。

13、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。

14、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 $\Delta H_s = 251\text{kJ/mol}$ ， $R = 8.314\text{J/mol}\cdot\text{K}$ ）（8 分）

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 $[V_{\text{K}}']_{\text{th}} > [V_{\text{K}}']$

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 $T > 936.5\text{K}$

15、非化学计量化合物 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，试说明：

16、其缺陷反应方程；

17、分别说明氧分压和温度与晶格中空位浓度的数学关系；并分别画出晶体密度随氧分压和温度而改变的示意图。（20 分）

解：1、非化学计量化合物 TiO_{2-x} 缺陷反应方程式如下：

2、因为若晶体中氧离子的浓度基本不变，，在一定的温度下，显然若温度不变，则空位浓度与氧分压的 $1/6$ 次方成反比，故密度 d 与氧分压的 $1/6$ 次方成正比，若以 $\ln d$ 与 $\ln P_{\text{O}_2}$ 作图得直线斜率为 $1/6$ ；若氧分压不变，则 $\ln d \sim 1/T$ 图直线斜率为。晶体密度与氧分压和温度的关系如图所

18、（15 分）

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？

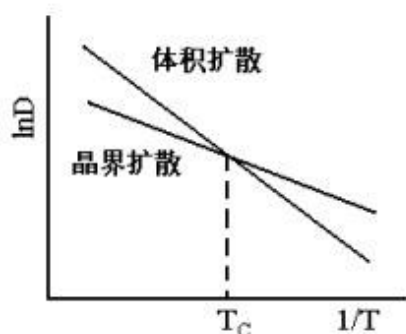
解：1、晶体中质点的迁移机构主要有两种：空位机构和间隙机构。

（1）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。

（2）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。

19、由扩散系数 得：



晶界扩散系数

欲使

即

$$F(G) = 1 - (1 - G)^{2/3} = Kt$$

又 $Q_{gb} = Q_v/2$

则

得 或

令当 $T < T_c$ 时以晶界扩散为主，。如图所示。

20、 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：

21、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

22、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 $D_0 = 0.34 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$ ； $Q = 4.5 \text{kcal/mol}$ ）

$$J_x = -D \frac{dc}{dx}$$

解：看成一维稳定扩散，根据菲克第一定律

$$J_x = -D \cdot \frac{c_2 - c_x}{x - x_2}, \quad c_2 = 2.5 \times 10^{17} \text{个}/\text{cm}^3, \quad x - x_2 = 2\text{mm}, \quad J_x = 60 \text{个}/60\text{s} \cdot \text{mm}^2$$

扩散系数宏观表达式 $D = D_0 \exp(-Q/RT)$

$$D_0 = 0.34 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$$

$$Q = 4.5 \text{kcal/mol} = 4.5 \times 10^3 \times 4.1868 \text{J/mol} = 1.85 \times 10^4 \text{J/mol}$$

$$R = 8.314 \text{J/mol}^\circ\text{K}, \quad T = 300 + 273 = 573 \text{K}$$

$$D=0.34 \times 10^{-14} \exp(-3.88)=0.34 \times 10^{-14} \times 0.02=6.8 \times 10^{-17} \text{m}^2/\text{s}$$

$$J_x = -D \frac{c_2 - c_x}{2\text{mm}}, \quad c_2 - c_x = -\frac{J_x 2\text{mm}}{D} = -2.94 \times 10^{19} \text{个}/\text{m}^3$$

$$c_x = 2.5 \times 10^{17} / 10^{-6} = 2.5 \times 10^{23}$$

$$c_2 = c_x - 2.94 \times 10^{19} = 2.5 \times 10^{23}$$

23、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？(类似题)

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

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: $\frac{1}{30a^3} - \frac{1}{20a^3} \Rightarrow J = 1.02 \times 10^{19} \text{个}/\text{s} \cdot \text{m}^2$
 $J = 1.02 \times 10^{19} \text{个}/\text{s} \cdot \text{m}^2$

1 个晶胞面积 a^2 , $n = J \times 60 \times a^2 = 82 \text{个}$

24、在恒定源条件下 820°C 时，刚经 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 $x = k \sqrt{Dt}$, $x \propto t^{1/2}$

\therefore 要得到两倍厚度的渗碳层，需 4h。

25、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 $t_2 = 480\text{s}$

26、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 $D_{1600\text{ }^{\circ}\text{C}}=8\times 10^{-12}\text{cm}^2/\text{sec}$ ；当 时，)?

$$c_{(x,t)} = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

不稳定扩散恒定源半无限扩散

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

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

$$c_0/2 = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0.5$$

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

27、 Zn^{2+} 在 ZnS 中扩散时， $563\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的扩散系数为 $3 \times 10^{-14} \text{cm}^2/\text{sec}$; $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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) $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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。

28、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 $D_{gb} = 2.002 \times 10^{-10} \exp(-19100/T)$

$$\text{体扩散 } D_v = 1.00 \times 10^{-4} \exp(-38200/T)$$

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;

$$\text{计算有 } T = 1455.6 \text{K } D_{gb} = D_v$$

$T > 1455.6 \text{K}$ 时, $D_{gb} < D_v$, 高温时, 体积扩散占优;

$T < 1455.6 \text{K}$ 时, $D_{gb} > D_v$, 低温时, 晶界扩散占优。

29、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:

$$D_{\alpha}=0.0079\exp[-83600(\text{J/mol}/RT)\text{cm}^2/\text{sec} ; D_{\gamma}=0.21\exp[-141284(\text{J/mol}/RT)\text{cm}^2/\text{ssec}$$

计算 800 °C 时各自的扩散系数并解释其差别。

解: $T=800+273=1073\text{K}$ 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。

30、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。

31、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？

解：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、分析说明：为什么非均相成核比均相成核更易进行？

因为： $\Delta G^{\#}_c = \Delta G_c \times f(\theta)$ 并且 $f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}$ ，当 $\theta = 90^\circ$ 度时， $f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} = \frac{(2 + 0)(1 - 0)^2}{4} = \frac{2}{4} = 1/2$ ，所以： $\Delta G^{\#}_c = \Delta G_c \times f(\theta) = 1/2 \Delta G_c$ ，即：非均相成核所需能量是均相成核的一半，杂质存在有利成核。

5、相变过程的推动力：

相变推动力为过冷度（过热度）的函数，相平衡理论温度与系统实际温度之差即为相变过程的推动力。

$\Delta G = \Delta H - T\Delta H/T_0 = \Delta H(T_0 - T)/T_0 = \Delta H \cdot \Delta T/T_0$ 式中： T_0 --相变平衡温度， ΔH --相变热， T ---任意温度。

自发反应时： $\Delta G < 0$ ，即 $\Delta H \cdot \Delta T/T_0 < 0$

相变放热（凝聚，结晶）： $\Delta H < 0$ 则须： $\Delta T > 0$ ， $T_0 > T$ ，过冷，即实际温度比理论温度要低，相变才能自发进行。

相变吸热（蒸发，熔融）： $\Delta H > 0$ ， $\Delta T < 0$ ， $T_0 < T$ ，过热。即实际温度比理论温度要高，相变才能自发进行。

6、马氏体相变具有什么特征？它和成核生长机理有何区别？

答：1、马氏体相变有以下特征：（1）相变体和母体之间的界面保持既不扭曲变形也不旋转。这种界面称习性平面，其结晶学方向不变。（2）无扩散位移式相变。（3）相变速度快，有时可高达声速。（4）相变不是在特定的温度，而是在一个温度范围内进行。

成核生长的新相与母相有完全不同的晶格结构，新相是在特定的相变温度下产生的，相变具有核化与晶化位垒。

7、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：

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

解：

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\text{平衡温度 } T_0 \text{ 时 } \Delta G_v = \Delta H - T_0 \Delta S = 0 \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T_0}$$

$$T < T_0 \text{ 时, } \Delta G_v = \Delta H - T_0 \Delta S = \Delta H - T_0 \frac{\Delta H}{T_0} = \Delta H \frac{T_0 - T}{T_0}$$

8、在纯液体平衡凝固温度 T_0 以下， ΔG_r^* 临界相变势垒随温度下降而减小，于是有一个使热起伏活化因子 $\exp(-\Delta G_r^*/KT)$ 为极大值的温度。试证明当 $T = T_0/3$ 时， $\exp(-\Delta G_r^*/KT)$ 有极大值。

(提示：利用 $\Delta G_v = \frac{\Delta H_v}{T_0} (T_0 - T)$ 表达式)

$$\Delta G_r^* = \frac{16\pi\gamma_L^3 T_0^2}{3(\Delta G_v)^2} \quad \text{将 } \Delta G_v = \Delta H \frac{T_0 - T}{T_0} \text{ 代入}$$

$$\text{则 } \Delta G_r^* = \frac{16\pi\gamma_L^3 T_0^2}{3\Delta H_v^2} \cdot \frac{1}{(T_0 - T)^2} \quad \text{令 } \frac{16\pi\gamma_L^3 T_0^2}{3\Delta H_v^2} = A$$

$$\text{解：} \quad \text{则 } -\frac{\Delta G_r^*}{kt} = -\frac{A}{k} \frac{1}{T(T_0 - T)^2} = y$$

即求 y 的极值

$$\text{当 } T = \frac{T_0}{3} \text{ 时 } y' = 0$$

此时 $y' < 0$ 且 $y' \neq 0$ 即 y 有极大值

$$\therefore \text{当 } T = \frac{T_0}{3} \text{ 时, } \exp(-\Delta G_r^*/KT) \text{ 有极大值}$$

9、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 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

$$\text{平衡时} \quad \Delta G_v = \Delta H - T_m \Delta S = 0 \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T_m}$$

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 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S \neq 0$

$$\Delta G = \Delta H - T \frac{\Delta H}{T_m} = \Delta H \frac{T_m - T}{T_m} = \Delta H \frac{\Delta T}{T_m}$$

$$\text{要使相变自发进行} \quad \Delta G < 0 \quad \text{则} \quad \Delta H \frac{\Delta T}{T_m} < 0$$

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

10、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？

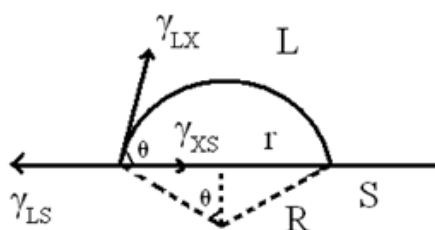
解：

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)

$$r^* = \frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_v} \quad \text{晶核剂降低} \gamma_{LS}, \text{ 因此} r^* \text{ 下降}$$

11、在不均匀成核的情况下, 相变活化能与表面张力有关, 试讨论不均匀成核的活化能 ΔG_r^* 与接触角 θ 的关系, 并证明当 $\theta = 90^\circ$ 时, ΔG_r^* 是均匀成核活化能的一半。



$$\Delta G_h = V\Delta G_v + \Delta G_s \quad ①$$

$$V_{\text{球核}} = \pi R^3 \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{3} \quad ②$$

$$\Delta G_s = A_{LX}\gamma_{LX} + \pi r^2\gamma_{XS} - \pi r^2\gamma_{LS} \quad ③$$

$$A_{LX} = 2\pi R^2(1 - \cos\theta) \quad ④$$

$$\text{平衡时 } \gamma_{LS} = \gamma_{LX} \cos\theta + \gamma_{XS}$$

$$\text{则 } \cos\theta = \frac{\gamma_{LS} - \gamma_{XS}}{\gamma_{LX}} \quad ⑤$$

$$\text{将②③④⑤代入①式, 并令 } \frac{\partial(\Delta G_h)}{\partial R} = 0 \text{ 则 } R^* = -\frac{2\gamma_{LX}}{\Delta G_v}$$

$$\therefore \Delta G_h^* = \frac{16\pi\gamma_{LX}^3}{3(\Delta G_v)^2} \left[\frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \right]$$

$$\theta = 90^\circ \quad \Delta G_h^* = \frac{1}{2} \Delta G_v^*$$

12、铁的原子量为 55.84，密度为 7.32 克 /cm³，熔点为 1593℃，熔化热为 2750 卡 / 克原子，固液界面能为 204 尔格 /cm²，试求在过冷度为 10℃、100℃时的临界晶核大小并估计这些晶核分别由多少个晶胞所组成（已知铁为体心立方晶格，晶格常数 a=3.05？）

解:

$$\gamma^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_v}$$

$$\Delta G_v = \frac{\rho}{M} \frac{\Delta H \Delta T}{T_m}$$

$$\text{晶核体积} = \frac{4}{3} \pi (\gamma^*)^3 \quad \text{晶胞体积} \cdot a^3$$

$$\therefore \text{晶胞个数} = \frac{4}{3} \pi (\gamma^*)^3 / a^3$$

13、熔体析晶过程在 1000℃时，单位体积自由焓变化 $\Delta G_v = 100 \text{ cal/cm}^3$ ；在 900℃时是 500 cal/cm^3 。设固-液界面能 $\gamma_{SL} = 500 \text{ erg/cm}^2$ ，求：

(1) 在 900℃和 1000℃时的，临界晶核半径；

(2) 在 900 °C 和 1000 °C 时进行相变所需的能量.

$$T=1000^{\circ}\text{C} \quad \Delta G_v=100\text{cal/cm}^3$$

$$T=900^{\circ}\text{C} \quad \Delta G_v=500\text{cal/cm}^3$$

$$\gamma_{LS}=500\text{erg/cm}^2$$

$$\gamma_{900}^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_v}$$

$$\gamma_{1000}^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_v}$$

$$\Delta G_v^* = \frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3(\Delta G_v)^2}$$

14、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：

$$\Delta G_a = \Delta G_v + \Delta G_s = a^3 \Delta G_v + 6a^2 \gamma_{LS}$$

$$\frac{\partial \Delta G_a}{\partial a} = 0 \quad \text{则} \quad 3a^2 \Delta G_v + 12a \gamma_{LS} = 0$$

$$\therefore a^* = -\frac{4\gamma_{LS}}{\Delta G_v}$$

$$\text{而} \quad \Delta G_v^* = \frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3(\Delta G_v)^2} < \Delta G_a^* \quad \Delta G_a^* = -\frac{64\gamma_{LS}^3}{\Delta G_v^3} \cdot \Delta G_v + 6 \frac{16\gamma_{LS}^3}{\Delta G_v^2} = \frac{32\gamma_{LS}^3}{\Delta G_v^2}$$

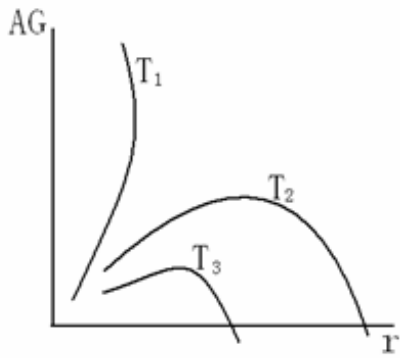
$$\therefore \text{当形成体积相同的核时} \left(a^3 = \frac{4}{3}\pi r^3, a > r \right)$$

$$\text{立方体表面积} (6a^2) > \text{球形} (4\pi r^2)$$

$$\text{则} \Delta G_s > \Delta G_{s\pi}$$

$$\therefore \Delta G_a^* > \Delta G_v^*$$

15、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 r 相同时 $\Delta G_1 > \Delta G_2 > \Delta G_3$

$T_1 > T_2 > T_3$

16、什么叫斯宾那多分解？它和成核—生长机理有何差别？

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	
成核 - 生长机理	斯宾那多机理
1、温度不变时, 第二相组成不随时间而改变	1、组成发生连续的变化, 直至达到平衡为止
2、成核相与基质之间的界面始终是清除的	2、界面起初是很散乱的, 最后才明显起来
3、平衡相的尺寸和位置存在着混乱倾向	3、相的尺寸和分布有一定的规律性
4、第二相分离成孤立的球形颗粒	4、第二相分离成有高度连续性的非球形颗粒
5、分相所需时间长, 动力学障碍大	5、分相所需时间极短, 动力学障碍小

17、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—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。

18、在最后的形态中，成核-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。

斯宾纳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纳多分解及有序化。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。

19、(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。（8分）

解：(1) 单位体积中半径为 r 的晶胚数为 n ，则

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot n \cdot \Delta G_v + 4\pi r^2 \cdot n\gamma$$

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

得临界半径： $r^* = -2\gamma/\Delta G_v$

20、(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？（6分）

答：(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。

21、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。（25 分）

答：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。

固相反应

22、矿化剂：在固相反应中加入少量非反应物，反应过程中不与反应物起化学反应只起加速反应作用的物质。

23、如果 NiO 和 Cr_2O_3 球形颗粒之间反应生成 NiCr_2O_4 是通过产物层扩散进行的，请回答：（1）若 1300°C ， $D_{\text{Cr}^{3+}} \gg D_{\text{Ni}^{2+}} > D_{\text{O}^{2-}}$ ，控制 NiCr_2O_4 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？（8 分）

答：（1）控制 NiCr_2O_4 生成速率的扩散是 Ni^{2+} 离子。因为 NiO 与 Cr_2O_3 主要阳离子经过产物层的逆向扩散生成 NiCr_2O_4 。而 $D_{\text{Cr}^{3+}} \gg D_{\text{Ni}^{2+}} > D_{\text{O}^{2-}}$ ， Cr^{3+} 扩散速度快，而 Ni^{2+} 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 $[1-(1-G)^{1/3}]^2 = K_d t$ 。

24、反应颗粒尺寸对加快固相反应的影响。

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：
$$K_k t = (2D\mu C_0 / R_0^2 p n.) t = 1 - 2/3G - (1-G)^{2/3}$$

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。

25、说明影响固相反应的因素？

答：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。

26、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。

27、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。

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

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

28、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 $X^2=kt$

(2) 速度常数 $k = c \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$

$$\ln k = -\frac{Q}{R} \frac{1}{T} + \text{常数}$$

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

29、若由 MgO 和 Al_2O_3 球形颗粒之间的反应生成 MgAl_2O_4 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°C 时 $D_{\text{Al}^{3+}} > D_{\text{Mg}^{2+}}$ ，基本不动，那么哪一种离子的扩散控制着 MgAl_2O_4 的生成？为什么？

解：(a) 1 反应物是半径为 R_0 的等径球粒， x 为产物层厚度。

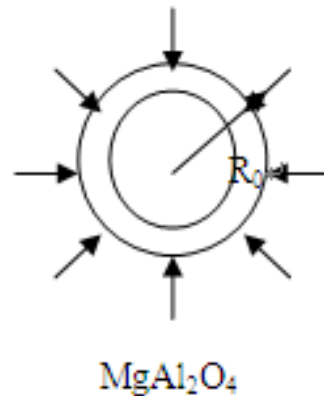
2. 反应物 A 是扩散相，即 A 总是包围着 B 的颗粒，且 A、B 同产物 C 是完全接触的，反应自球表面向中心进行

3. A 在产物层中的浓度梯度是线性的，且扩散截面积一定。

$$\text{转化率 } G = \frac{\pi R_0^3 - \pi (R_0 - x)^3}{\pi R_0^3} = 1 - \left(1 - \frac{x}{R_0}\right)^3$$

$$\frac{x}{R_0} = 1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}} \quad \text{代入抛物线方程 } x^2 = k_4 t$$

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



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

30、由 Al_2O_3 和 SiO_2 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°C 下，一小时完成 10%，求 1500°C 下，一小时和四小时各完成多少？（应用扬德方程计算）

解：

$$\text{由} \begin{cases} \text{杨德方程} \left[1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}} \right]^2 = kt \\ k = c \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \end{cases}$$

代入 $T=1400^{\circ}\text{C}$ $G=10\%$ $t=1\text{h}$

$Q=50\text{kcal/mol}$

求得 k 及 c $c=3.35'\times 10^{-7}$

代入杨德方程 $T=1500^{\circ}\text{C}$ $t=1\text{h}$ 4h 求出 $G=0.0999$ 0.1930

31、当测量氧化铝—水化物的分解速率时，发现在等温反应期间，重量损失随时间线性增加到 50%左右，超过 50%时重量损失的速率就小于线性规律。速率随温度指数增加，这是一个由扩散控制的反应还是由界面一级控制的反应？当温度从 451°C 增至 493°C 时，速率增大到 10 倍，计算此过程的活化能（利用表 9-1 及图 22 进行分析）

解:根据表 9-1 （P324~P325）部分重要的固相反应动力学方程

及图 9-18 各种类型反应中 $G-t/t^{0.5}$ 曲线

分析

$G<50\%$, $G-t$ 呈线性关系

$G>50\%$, $G-t$ 小于线性规律，是由扩散控制的反应， $G^2=kt$

$$\text{由} k = c \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$$G^2=kt$$

将 $T_1=451^{\circ}\text{C}$, $T_2=493^{\circ}\text{C}$

$G_1=G$, $G_2=10G$,

代入求得 Q

32、由 Al_2O_3 和 SiO_2 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)

由杨德方程
$$\left[1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}} \right]^2 = kt$$

已知 $t=1h$, $G=0.15$

求 $G=100\%$ $t=?$

(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

33、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、详细说明外加剂对烧结的影响？

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。

2、简述烧结过程的推动力是什么？

能量差，压力差，空位差。

3、(20 分) 说明影响烧结的因素？

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。

4、烧结宏观定义：粉体在一定温度作用下，发生团结，使气孔率下降，致密度提高，强度增大，晶粒增长，这种现象即为烧结。

5、在烧结过程中，只改变坯体中气孔的形状而不引起坯体致密化的传质方式是别 (b)：

a. 流动传质 b. 蒸发-凝聚传质 c. 溶解-沉淀传质 d. 扩散传质 7、

6、在制造 Al_2O_3 陶瓷时，原料粉末粒度为 $2\mu\text{m}$ 。在烧结温度下保温 30 分钟，测得晶粒尺寸为 $10\mu\text{m}$ 。则在同一烧结温度下保温 2 小时，晶粒尺寸为 (A) d、(B) c；(A)，为抑制晶粒生长加入 $0.1\%\text{MgO}$ ，同样在烧结温度下保温 30 分钟，测得晶粒尺寸为 $10\mu\text{m}$ ，则保温 2 小时晶粒尺寸为：(B) a. $10\mu\text{m}$ b. $12\mu\text{m}$ c. $16\mu\text{m}$ d. $20\mu\text{m}$ e. $24\mu\text{m}$ 8、

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。

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。

8、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。

9、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。

10、固相烧结和液相烧结

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。

液相烧结：有液相参加的烧结过程。

11、一般来说，晶界是气孔通向烧结体外的主要扩散通道。

12、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。

13、烧结的主要传质方式有（A）、（B）、（C）和（D）四种。这四种传质过程的坯体线收缩 $\Delta L/L$ 与烧结时间的关系依次为（E）、（F）、（G）和（H）。1

（A）（A） 蒸发-凝聚，（B）扩散，（C）流动，（D）溶解-沉淀，

（E） $\Delta L/L=0$ ，（F） $\Delta L/L \propto t^{2/5}$ ，（G） $\Delta L/L \propto t$ ，（H） $\Delta L/L \propto t^{1/3}$

14、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。

15、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。

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。

16、99% Al_2O_3 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？ Al_2O_3 瓷烧结的主要传质方式是扩散传质。

17、在烧结过程中，只改变气孔形状不引起坯体收缩的传质方式是。

a. 表面扩散 b. 流动传质 c. 蒸发-凝聚 d. 晶界扩散

18、间隙扩散：质点沿间隙位置扩散。

19、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，气象传质，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

20、. 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，使成型题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。

21、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。应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。

22、某氧化物粉末的表面能是 1000erg/cm^2 ，烧结后晶界能是 550erg/cm^2 今用粒径为 $1\mu\text{m}$ 的粉料(假定为立方体)压成 1cm^3 的压块进行烧结，试计算烧结时的推动力。

解：粉料立方体 $1\text{mm}=10^{-4}\text{cm}$

1cm³ 压块中有 $1/(10^{-4})^3=10^{12}$ 个颗粒

最初表面能= $6 \times (10^{-4})^2 \times 1000 \text{erg/cm}^3 \times 10^{12} \text{个/cm}^3 = 6 \times 10^7 \text{erg/cm}^3$

最后晶界能= $1/2 \times 6 \times (10^{-4})^2 \times 550 \text{erg/cm}^3 \times 10^{12} \text{个/cm}^3 = 1.65 \times 10^7 \text{erg/cm}^3$

推动力 $D = 6 \times 10^7 \text{erg/cm}^3 - 1.65 \times 10^7 \text{erg/cm}^3 = 5.35 \times 10^7 \text{erg/cm}^3$

23、试就 (a) 推动力来源; (b) 推动力大小; (c) 在陶瓷系统的重要性来区别初次再结晶, 晶粒长大和二次再全结晶。

解:

	初次再结晶	晶粒长大	二次再结晶
推动力来源	基质塑性变形而储存于基质中的能量	晶界过剩的界面能	
推动力大小	小 0.5~1cal/g	较大	很大
在陶瓷系统中重要性	影响不大	关键	尽量避免

24、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, 为什么了?

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胚体的致密度, 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。

25、假如直径为 5 μm 的气封闭在表面张力为 280 达因 / 厘米的玻璃内, 气孔内氮气压力是 0.8 大气压, 当气体压力与表面张力产生的负压平衡时, 气孔尺寸是多少?

解: $\Delta P = g(1/r_1 + 1/r_2)$

$\Delta P = 0.8$ 大气压

$g = 280$ 达因/厘米

$r_1 = 5\mu\text{m}$

求 r_2

26、假定 NiCr_2O_4 的表面能为 600erg / cm², 由半径 0.5 μm 的 NiO 和 Cr_2O_3 粉末合成尖晶石。在 1200℃ 和 1400℃ 时 Ni^{2+} 和 Cr^{3+} 离子的扩散系数分别为: Ni^{2+} 在 NiO 中

$D_{1473}=1\times 10^{-11}$; $D_{1673}=3\times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$; Cr^{3+} 在 Cr_2O_3 中 $D_{1473}=7\times 10^{-11}$; $D_{1673}=10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$, 求在 1200°C 和 1400°C 烧结时, 开始 1 秒的线收缩率是多少? (假定扩散粒子的半径为 $0.59\mu\text{m}$)

解: 线收缩率:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left[\frac{5\gamma\delta^3 D_v}{\sqrt{2KT}} \right]^{\frac{2}{5}} r^{-\frac{6}{5}} t^{\frac{2}{5}}$$

$$1200^\circ\text{C}, \text{对 NiO 和 } \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ 粉末, 其 } \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\text{NiO}} = \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$$

则可求出 K_{1473} , 同理, 可求出 K_{1673} , 代入上式, 即可求出 $\frac{\Delta L}{L_0}$

式中 $g=600\text{erg}/\text{cm}^2$, $\phi=0.59\text{\AA}$ $T=1473\text{K}, 1673\text{K}, r=0.5\mu\text{m}$

27、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

28、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。

29、特种烧结和常规烧结有什么区别? 试举例说明。

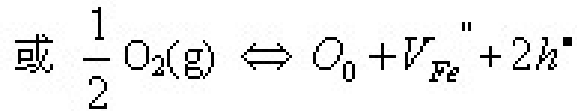
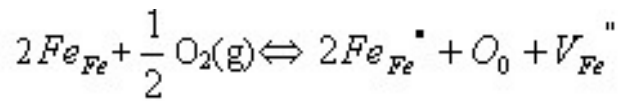
解: 常规烧结过程主要是基于颗粒间的接触与键合, 以及在表面张力推动下物质的传递过程。其总体的推动力由系统表面能提供。这就决定了其致密化是有一定限度的。常规条件下坯体密度很难达到理论密度值。对于特种烧结, 它是为了适应特种材料对性能的要求而产生的。这些烧结过程除了常规烧结中由系统表面能提供的驱动力之外, 还由特殊工艺条件增加了系统烧结的驱动力, 因此提高了坯体的烧结速率, 大大增加了坯体的致密化程度。例如热压烧结, 它是加压成型与加压烧结同时进行的一种烧结工艺。由于同时加温加压, 有利于粉末颗粒的接触、扩散和流动等传质过程, 降低了烧结温度和烧结时间, 抑制了晶粒的长大。其容易获得接近理论密度、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

30、(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 Al_2O_3 时，氢气易促进致密化而氮气妨碍致密化。试分析其原因。

解：(1) 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：



另外，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。

(2) 烧结氧化铝 Al_2O_3 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。

31、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 $1\mu\text{m}$ 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 $0.1\mu\text{m}$ 。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：

$$D^2 - D_0^2 = kt \quad K = 0.08/30\mu\text{m}^2/\text{min}$$

$$D = 1\mu\text{m}, 1^2 - (0.1)^2 = kt = 0.08/30t$$

$$\therefore t = 371.25\text{min}$$