

第二章 晶体结构

【例 2-1】 计算 MgO 和 GaAs 晶体中离子键成分的多少。

【解】 查元素电负性数据得 $X_{\text{Mg}} = 1.31$, $X_{\text{O}} = 3.44$, $X_{\text{Ga}} = 1.81$, $X_{\text{As}} = 2.18$, 则

$$\text{MgO 离子键 \%} = \frac{1 - \exp\left[-\frac{1}{4}(1.31 - 3.44)^2\right]}{1} = 0.68$$

$$\text{GaAs 离子键 \%} = \frac{1 - \exp\left[-\frac{1}{4}(1.81 - 2.18)^2\right]}{1} = 0.04$$

由此可见, MgO 晶体的化学键以离子键为主, 而 GaAs 则是典型的共价键晶体。

【提示】 除了以离子键、共价键结合为主的混合键晶体外, 还有以共价键、分子间键结合为主的混合键晶体。且两种类型的键独立地存在。如, 大多数气体分子以共价键结合, 在低温下形成的晶体则依靠分子间键结合在一起。石墨的层状单元内共价结合, 层间则类似于分子间键。正是由于结合键的性质不同, 才形成了材料结构和性质等方面的差异。从而也满足了工程方面的不同需要。

【例 2-2】 NaCl 和 MgO 晶体同属于 NaCl 型结构, 但 MgO 的熔点为 2800℃, NaCl 仅为 801℃, 请通过晶格能计算说明这种差别的原因。

【解】 根据：晶格能
$$E_L = \frac{N_A z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

(1) NaCl 晶体 : $N_0 = 6.023 \times 10^{23}$ 个/mol , $A = 1.7476$, $z_1 = z_2 = 1$, $e = 1.6 \times 10^{-19}$ 库仑 ,

$$n = \frac{n_{\text{Na}^+} + n_{\text{Cl}^-}}{2} = \frac{7 + 9}{2} = 8 , r_0 = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-} = 0.110 + 0.172 = 0.282 \text{ nm} = 2.82 \times 10^{-10} \text{ m} ,$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \times 10^9 \text{ m/F} , \text{ 计算, 得 : } E_L = 752.48 \text{ kJ/mol}$$

(2) MgO 晶体 : $N_0 = 6.023 \times 10^{23}$ 个/mol , $A = 1.7476$, $z_1 = z_2 = 2$, $e = 1.6 \times 10$

- 19 库伦

$$n = \frac{n_{Mg^{2+}} + n_{O^{2-}}}{2} = \frac{7+7}{2} = 7, r_0 = r_{Mg^{2+}} + r_{O^{2-}} = 0.080 + 0.132 = 0.212 \text{ nm} = 2.12 \times 10$$

- 10 m ,

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \times 10^9 \text{ m/F, 计算, 得: } EL = 3922.06 \text{ kJ/mol}$$

则 MgO 晶体的晶格能远大于 NaCl 晶体的晶格能 ,即相应 MgO 的熔点也远高于 NaCl

的熔点。

【例 2-3】根据最紧密堆积原理，空间利用率越高，结构越稳定，但是金刚石的空间利用率很低，只有 34.01%，为什么它也很稳定？

【解】最紧密堆积的原理只适用于离子晶体，而金刚石为原子晶体，由于 C-C 共价键很强，且晶体是在高温和极大的静压力下结晶形成，因而熔点高，硬度大，很稳定。（金刚石结构属于立方晶系，碳原子的配位数为 4，在三维空间形成架状结构，刚性非常大）

【例 2-4】证明：对于一个密排面中的每个原子，在两个密排面之间有两个四面体空隙和一个八面体空隙。

【解】根据密堆积中四面体和八面体空隙出现的规律，在两层密排面之间，每个原子周围有四个四面体空隙和三个八面体空隙。同时，该原子也与上层原子形成密排堆积。故每个原子周围相邻的四面体空隙数为 $N_T = 2 \times 4 = 8$ ；八面体空隙数 $N_O = 2 \times 3 = 6$ 个。

因四面体空隙由 4 个原子（或球）构成，八面体空隙由六个原子构成，故平均属每一个原子的四面体空隙数 $N_T = 1/4 \times 8 = 2$ 个，而八面体空隙数为 $N_O = 1/6 \times 6 = 1$ 个。

【例 2-5】指出等径球面心立方堆积中的八面体和四面体空隙位置，并计算其空间利用率。

【解】 参阅教材图 2-17 (b)，等径球单位面心立方晶胞内球体数目为 $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2$

= 4 个，则八面体空隙数为 4 个，分别位于：体中心和每条棱的中点。位于棱中点的八面体空隙位置共有 12 个，但属于单位晶胞的仅为 $1/4$ ，即 $12 \times 1/4 = 3$ 个，加上体心 1 个，单位晶胞中共有 4 个八面体空隙。四面体空隙数为 $2 \times 4 = 8$ ，分别位于：单位晶胞的 4 条体对角线上，每条体对角线 $1/4$ 和 $3/4$ 位置处为 2 个四面体空隙位置，每个四面体空隙由顶角球与其相邻的三个面心球围成。

若球体半径为 r ，晶胞参数为 a ，则 $\sqrt{2}a = 4r$ ，即 $a = 2\sqrt{2}r$ ，于是：

$$\text{空间利用率 (堆积系数)} \quad PC = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{(2\sqrt{2}r)^3} = 0.7405$$

【提示】 采用同样方法可以计算出六方密堆积的 PC 亦为 0.7405。通过比较晶体空间利用率的大小，可以判断晶体宏观物理性质密度、折射率等的相对大小，建立起结构和性质之间的相互关系。

【例 2-6】 有一个面心立方结构的晶体，密度为 8.94 g/cm^3 ，计算其晶胞参数和原子间距。

【解】 设该晶体的原子相对质量为 M ，晶胞体积为 V 。在面心立方紧密堆积晶胞中，原子

$$\text{数为 } n = 4。 \text{ 据此可求得：晶胞体积 } V = \frac{nM}{N_A \rho} = \frac{4 \times M}{6.023 \times 10^{23} \times 8.94} = 7.43 \times 10^{-24} M \text{ nm}^3$$

$$\text{晶胞参数 } a = \sqrt[3]{7.43 \times 10^{-24} M} = 0.0906 M^{\frac{1}{3}} \text{ nm}$$

在面心立方密堆积中原子半径 r 与晶胞参数之间有如下关系： $a = 2\sqrt{2}r$

$$\text{则：原子间距 } d = 2r = 2 \left(\frac{a}{2\sqrt{2}} \right) = 0.064 M^{\frac{1}{3}} \text{ nm}$$

【例 2-7】 对于 AX 型化合物，当正、负离子为 1 价时，大多数为离子化合物；正负离子为 2 价时，形成的离子化合物减少， ZnS 即为共价型化合物；正负离子为 3 价、4 价时，则形成共价化合物，如 AlN 、 SiC 等，试解释原因。

【解】 对于 1 价正离子而言，最外层只有 1 个电子，很容易失去，其电负性比较小；对于

1 价负离子而言，最外层有 7 个电子，很容易得到 1 个电子而形成满壳层结构，其电负性比较大。两种 1 价离子形成化合物时因电负性相差较大，故多形成离子化合物。随价态升高，正离子极化能力增强，负离子极化率增大，形成化合物时，极化效应很强。加之两元素之间电负性差值减小，故共价键成份增加，形成的为共价化合物。

【例 2-8】临界半径比的定义是：密堆的负离子恰好互相接触，并与中心的正离子也恰好接触的条件下，正离子与负离子半径之比。即出现一种形式配位时，正离子与负离子半径比的下限。计算下列各类配位时的临界半径比：（1）立方体配位；（2）八面体配位；（3）四面体配位；（4）三角形配位。

【解】（1）立方体配位在（110）面上正负离子正好接触。则体对角线长为：

$$L = \sqrt{3}a = 2(r_+ + r_-)$$

且 $a = 2r_-$

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

故得：立方体配位的临界半径比

$$\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0.732$$

（2）八面体配位为中间层正负离子接触，可得

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

$$\therefore \frac{r_+}{r_-} = \sqrt{2} - 1 = 0.414$$

（3）已知正四面体的夹角为 $109^\circ 28'$ ，可得：

$$\sin \frac{109^\circ 28'}{2} = \frac{r_-}{r_+ + r_-}$$

$$\frac{r_+}{r_-} = \frac{1}{\frac{\sin 109^\circ 28'}{2}} - 1 = 0.225$$

\therefore

(4) 三角形配位, 有:

$$\sin 60^\circ = \frac{r_-}{r_+ + r_-}$$

$$\frac{r_+}{r_-} = \frac{1}{\sin 60^\circ} - 1 = 0.155$$

\therefore

【例 2-9】 MgO 具有 NaCl 结构。(1) 画出 MgO 在 (111)、(110) 和 (100) 晶面上的离子排布图, 计算每种晶面上离子排列的面密度, 并指出四面体及八面体空隙的位置; (2) 根据 O^{2-} 半径为 0.132nm 和 Mg^{2+} 半径为 0.080nm, 计算 MgO 晶体的空间利用率及密度。

【解】 (1) MgO 在 (111)、(110) 和 (100) 晶面上的原子排布图如图 2-1 所示。

面排列密度的定义为: 在该面上接触球体所占的面积分数。

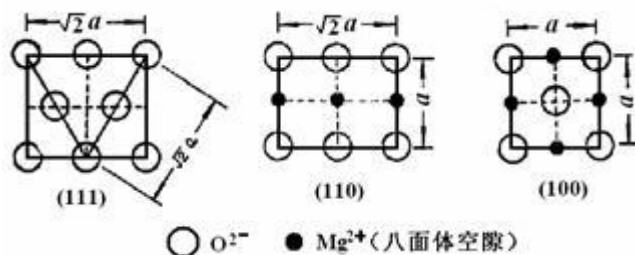


图 2-1 MgO 在 (111)、(110) 和 (100) 晶面上的原子排布

① (111) 晶面上排布的全是 O^{2-} , 个数为 $n_{O^{2-}} = 4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} + 2 = 4$

每个 O^{2-} 的截面积 $A_{O^{2-}} = \pi r_{O^{2-}}^2 = 3.14 \times (0.132)^2 = 0.0547 \text{ nm}^2$

$\therefore a = 2(r_{Mg^{2+}} + r_{O^{2-}}) = 2(0.080 + 0.132) = 0.424 \text{ nm}$

(111) 晶面面积 $A_{(111)} = \sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \sin 60^\circ = 2 \times (0.424)^2 \sin 60^\circ = 0.3114 \text{ nm}^2$

则: (111) 晶面离子的面排列密度 $\rho_{(111)} = \frac{n \cdot A_{O^{2-}}}{A_{(111)}} = \frac{4 \times 0.0547}{0.3114} = 0.7026$

② (110) 面上离子排列个数为： $n_{\text{O}^{2-}} = 4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2} = 2$ ， $n_{\text{Mg}^{2+}} = 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$

每个 Mg^{2+} 的截面积为 $A_{\text{Mg}^{2+}} = \pi r_{\text{Mg}^{2+}}^2 = 3.14 \times (0.080)^2 = 0.0201 \text{ nm}^2$

(110) 晶面面积 $A_{(110)} = a \cdot \sqrt{2}a = \sqrt{2} \times (0.424)^2 = 0.2542 \text{ nm}^2$

则：(110) 晶面离子的面排列密度

$$\rho_{(110)} = \frac{n_{\text{O}^{2-}} \times A_{\text{O}^{2-}} + n_{\text{Mg}^{2+}} \times A_{\text{Mg}^{2+}}}{A_{(110)}} = \frac{2 \times 0.0547 + 2 \times 0.0201}{0.2542} = 0.5885$$

③ (100) 面上离子排列个数： $n_{\text{O}^{2-}} = 1 + 4 \times \frac{1}{4} = 2$ ， $n_{\text{Mg}^{2+}} = 4 \times \frac{1}{2} = 2$

(100) 晶面面积 $A_{(100)} = a^2 = (0.424)^2 = 0.1798 \text{ nm}^2$

则：(100) 晶面离子的面排列密度

$$\rho_{(100)} = \frac{n_{\text{O}^{2-}} \times A_{\text{O}^{2-}} + n_{\text{Mg}^{2+}} \times A_{\text{Mg}^{2+}}}{A_{(100)}} = \frac{2 \times 0.0547 + 2 \times 0.0201}{0.1798} = 0.8320$$

四面体空隙在 $(\frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a)$ 处，故在上述三个晶面上无四面体空隙位置，为悬空。

八面体空隙位在图 2-1 中 (110) 和 (100) 晶面上可见，即 Mg^{2+} 所占位置。

(2) 单位晶胞中离子个数 $n_{\text{O}^{2-}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ， $n_{\text{Mg}^{2+}} = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$

∴ 单位晶胞中离子所占体积

$$V_{\text{MgO}} = V_{\text{O}^{2-}} + V_{\text{Mg}^{2+}} = 4 \times \frac{4}{3} \pi r_{\text{O}^{2-}}^3 + 4 \times \frac{4}{3} \pi r_{\text{Mg}^{2+}}^3 = 4 \times \frac{4}{3} \times 3.14 (0.132^3 + 0.080^3) = 0.0471 \text{ nm}^3$$

单位晶胞晶胞体积 $V = a^3 = 0.424^3 = 0.0762 \text{ nm}^3 = 0.0762 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$

则：MgO 晶体的空间利用率 $\text{PC} = \frac{V_{\text{MgO}}}{V} = \frac{0.0471}{0.0762} = 0.6181$

MgO 晶体的密度

$$\rho = \frac{\text{单位晶胞质量}}{\text{单位晶胞体积}} = \frac{n \times \frac{M_{\text{MgO}}}{N_A}}{V} = \frac{4(24.3 + 16.0)}{6.023 \times 10^{23} \times 0.0762 \times 10^{-21}} = 3.5123 \text{ g/cm}^3$$

【例 2-10】钙钛矿 (CaTiO_3) 是 ABO_3 型结构的典型，属 D_{2h}^7 - Pmna。它是由 Ca

原子和 Ti 原子的正交简单格子各一套，O 原子的正交简单格三套，相互穿插配置组成其结

构晶胞。若以 Ca 原子的格子作为基体，Ti 原子的简单格子错位 $\frac{1}{2} [a+b+c]$ 插入，而三套

O 原子的格子分别配置于 $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ 。

(1) 画出钙钛矿的理想晶胞结构。(提示：单位晶胞中含一个分子 CaTiO_3)。

(2) 结构中离子的配位数各为若干？

(3) 结构遵守鲍林规则否？

【解】(1) 钙钛矿的理想晶胞结构略。

(2) 结构中各离子的配位数为：

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = 12, n_{\text{Ti}^{4+}} = 6, n_{\text{O}_2} = 6$$

$$(3) \quad \because Z_{\text{O}^{2-}} = \frac{2}{12} \times 4 + \frac{4}{6} \times 2 = \frac{2}{3} + \frac{4}{3} = 2$$

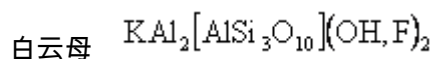
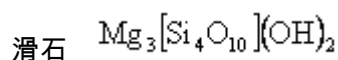
即：在 CaTiO_3 结构中， O^{2-} 离子周围最邻近的是四个 Ca^{2+} 和二个 Ti^{4+} 正离子，

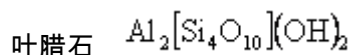
所以 O^{2-} 离子的两价负电荷被价强度为 $\frac{2}{12}$ 的四个 Ca-O 键与价强度为 $\frac{4}{6}$ 的 2 个 Ti-O 键所抵消，结构保持电中性，故符合鲍林第二规则——静电价规则。

【例 2-11】在实验中，从一种玻璃熔体中结晶出层状晶体，经 X 射线衍射图谱鉴定，它们是单相，即只有一种晶体结构，而化学分析结果表明，它具有复杂的化学式：

$\text{KF} \cdot \text{AlF}_3 \cdot \text{BaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{MgSiO}_3$ ，请说明：(1) 这与滑石、白云母（钾云母）或叶腊石哪一类晶体有关；(2) 这个晶体是在滑石中进行了何种置换而形成的。

【解】(1) 滑石、白云母及叶蜡石均属 2:1 复网层结构，它们的结构式分别为：





可看出：滑石是 2：1 层状结构三八面体型；叶腊石是 2：1 层状结构二八面体型；

白云母可视为原叶腊石结构中硅氧四面体层中有四分之一 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代（产生多余的负电荷），而铝氢氧八面体层中有 $1/2$ 的 OH^- 被 F^- 取代，为保持电中性，层间进入 K^+ 。

目前结晶出的片状晶体，据化学分析所得的化学式可写成相应的结构式为：

$\text{KBaMg}_6[\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{20}]\text{F}_4$ ，可见，在层间存在 K^+ ， Ba^{2+} ，层间有 Al^{3+} 取代了 Si^{4+} ，故将其归于与白云母有关的晶体。

（2）成分中含有 Mg^{2+} ，恰是 2：1 层状结构三八面体型，因而可认为此片状晶体的原型是滑石结构，即看成为滑石结构中硅氧层有 $1.5/4$ 的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代，多余的负电荷由 K^+ 与 Ba^{2+} 进入层间而中和；在铝氢氧八面体层中的 OH^- 全部为 F^- 所取代。

【例 2-12】 Si 和 Al 原子的相对质量非常接近（分别为 28.09 和 26.98），但 SiO_2 和 Al_2O_3 的密度相差很大（分别为 2.65g/cm^3 和 3.96g/cm^3 ），试计算 SiO_2 和 Al_2O_3 堆积密度，并用晶体结构及鲍林规则说明密度相差大的原因。

【解】（1）计算 SiO_2 堆积系数，计算中 $r_{\text{Si}^{4+}} = 0.034\text{nm}$ （四配位）， $r_{\text{O}^{2-}} = 0.127\text{nm}$ （二配位）

$$\text{每 cm}^3 \text{ 中含 } \text{SiO}_2 \text{ 分子数 } n_{\text{SiO}_2} = \frac{2.65}{(28.09 + 32.0)/(6.023 \times 10^{23})} = 2.6562 \times 10^{23} \text{ 个/cm}^3$$

$$\text{即 } n_{\text{Si}^{4+}} = 2.6562 \times 10^{23} \text{ 个/cm}^3, n_{\text{O}^{2-}} = 2.6562 \times 10^{23} \times 2 = 5.3124 \times 10^{23} \text{ 个/cm}^3$$

每 cm^3 中 Si^{4+} 和 O^{2-} 各自所占体积为：

$$V_{\text{Si}^{4+}}/\text{cm}^3 = \frac{4}{3} \pi \times 2.6562 \times 10^{23} \times (0.0340 \times 10^{-7})^3 = 0.0044 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$$

$$V_{\text{O}^{2-}}/\text{cm}^3 = \frac{4}{3} \pi \times 5.3124 \times 10^{23} \times (0.127 \times 10^{-7})^3 = 0.4556 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$$

则 SiO_2 晶体中离子堆积系数 $= 0.0044 + 0.4556 = 0.46$

（2）计算 Al_2O_3 堆积系数，计算中 $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.061\text{nm}$ （六配位）， $r_{\text{O}^{2-}} = 0.128\text{nm}$ （三配位）

每 cm^3 中含 Al_2O_3 分子数 $n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{3.96}{(26.98 \times 2 + 16.0 \times 3) / 6.023 \times 10^{23}} = 2.3393 \times 10^{22}$ 个
/ cm^3

即 $n_{\text{Al}^{3+}} = 2.3393 \times 10^{22} \times 2 = 4.6786 \times 10^{22}$ 个/ cm^3 ,

$n_{\text{O}^{2-}} = 2.3396 \times 10^{22} \times 3 = 7.0186 \times 10^{22}$ 个/ cm^3

每 cm^3 中 Al^{3+} 和 O^{2-} 各自所占体积为:

$$V_{\text{Al}^{3+}} / \text{cm}^3 = \frac{4}{3} \pi \times 4.6786 \times 10^{22} \times (0.061 \times 10^{-7})^3 = 0.0445 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3$$

$$V_{\text{O}^{2-}} / \text{cm}^3 = \frac{4}{3} \pi \times 7.0186 \times 10^{22} \times (0.128 \times 10^{-7})^3 = 0.6162 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3$$

则 Al_2O_3 中离子堆积系数 $= 0.0445 + 0.6162 = 0.6607$

由于 Al_2O_3 离子堆积系数 0.6607 大于 SiO_2 晶体中离子堆积系数, 故 Al_2O_3 密度大于 SiO_2 。

从鲍林规则可得, Al_2O_3 中 Al^{3+} 配位数为 6, Al^{3+} 填充 O^{2-} 六方密堆中八面体空隙的 $2/3$ 。而 SiO_2 晶体中, Si^{4+} 为高电价低配位, Si^{4+} 配位数为 4, Si^{4+} 仅填充结构中四面体空隙的 $1/4$, $\text{Si}-\text{O}$ 四面体以顶角相连成骨架状结构, 堆积疏松, 空隙率大, 故密度低。

【提示】 SiO_2 堆积密度为 0.46, 表明结构有相当开放的空间, 大多数简单原子 (氢除外) 必须以离子形式将进行扩散。因此, 它们带的电荷妨碍它们在室温下进行剧烈地运动。

【例 2-13】 石墨、云母和高岭石具有相似的结构。说明它们结构区别及由此引起的性质上的差异。

【解】 石墨、云母和高岭石均具有层状结构, 但层的形状及层间情况各不相同。石墨的每层基面上的碳原子有强的定向共价键结合在一起形成六角形排列, 层与层之间由微弱的范德华力键合, 使石墨结构具有很强的方向性, 表现出垂直于层方向的线膨胀系数比层平面方向大 27 倍。

云母具有复网层状 (2:1 层状) 结构 , 其硅氧片中有四分之一的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代 , 表现出荷电性 , 于是在两复网层的六节环间隙中 , 存在着配位数为 12 的 K^+ 。 K^+ 呈统计分布 , 与硅氧层的结合能力较弱 , 所以云母在层面上易发生解理 , 可被剥成片状。

高岭石的结构是单网层状 (1 : 1 层状) , 层与层以氢键相联成一体。由于层间的结合力弱 (比分子间力强) , 使它容易理解为片状小晶体 , 但 $\text{OH}-\text{O}$ 之间仍有一定的吸引力 , 单网层间不易进入水分子 , 故不因含水量增加而发生膨胀。

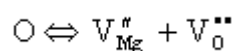
第三章 晶体结构缺陷

【例 3-1】 写出 MgO 形成肖特基缺陷的反应方程式。

【解】 MgO 形成肖特基缺陷时 , 表面的 Mg^{2+} 和 O^{2-} 离子迁到表面新位置上 , 在晶体内部留下空位 , 用方程式表示为 :

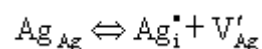


该方程式中的表面位置与新表面位置无本质区别 , 故可以从方程两边消掉 , 以零 0 (naught) 代表无缺陷状态 , 则肖特基缺陷方程式可简化为 :



【例 3-2】 写出 AgBr 形成弗伦克尔缺陷的反应方程式。

【解】 AgBr 中半径小的 Ag^+ 离子进入晶格间隙 , 在其格点上留下空位 , 方程式为 :



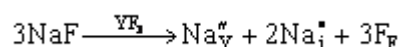
【提示】 一般规律 : 当晶体中剩余空隙比较小 , 如 NaCl 型结构 , 容易形成肖特基缺陷 ;

当晶体中剩余空隙比较大时，如萤石 CaF_2 型结构等，容易产生弗伦克尔缺陷。

【例 3-3】 写出 NaF 加入 YF_3 中的缺陷反应方程式。

【解】 首先以正离子为基准， Na^+ 离子占据 Y^{3+} 位置，该位置带有 2 个单位负电荷，同时，引入的 1 个 F^- 离子位于基质晶体中 F^- 离子的位置上。按照位置关系，基质 YF_3 中正负离子格点数之比为 1/3，现在只引入了 1 个 F^- 离子，所以还有 2 个 F^- 离子位置空着。反应方程式为：
$$\text{NaF} \xrightarrow{\text{YF}_3} \text{Na}_{\text{Y}}^{\bullet} + \text{F}_{\text{F}} + 2\text{V}_{\text{F}}^{\bullet}$$
 可以验证该方程式符合上述 3 个原则。

再以负离子为基准，假设引入 3 个 F^- 离子位于基质中的 F^- 离子位置上，与此同时，引入了 3 个 Na^+ 离子。根据基质晶体中的位置关系，只能有 1 个 Na^+ 离子占据 Y^{3+} 离子位置，其余 2 个 Na^+ 位于晶格间隙，方程式为：



此方程亦满足上述 3 个原则。当然，也可以写出其他形式的缺陷反应方程式，但上述 2 个方程所代表的缺陷是最可能出现的。

【例 3-4】 写出 CaCl_2 加入 KCl 中的缺陷反应方程式。

【解】 以正离子为基准，缺陷反应方程式为：
$$\text{CaCl}_2 \xrightarrow{\text{KCl}} \text{Ca}_{\text{K}}^{\bullet} + \text{Cl}_{\text{Cl}} + \text{Cl}_{\text{i}}'$$

以负离子为基准，则缺陷反应方程式为：
$$\text{CaCl}_2 \xrightarrow{\text{KCl}} \text{Ca}_{\text{K}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{K}}' + 2\text{Cl}_{\text{Cl}}$$

这也是 2 个典型的缺陷反应方程式，与后边将要介绍的固溶体类型相对应。

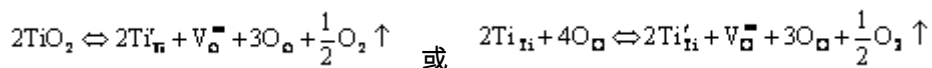
【提示】 通过上述 2 个实例，可以得出 2 条基本规律：

(1) 低价正离子占据高价正离子位置时, 该位置带有负电荷。为了保持电中性, 会产生负离子空位或间隙正离子。

(2) 高价正离子占据低价正离子位置时, 该位置带有正电荷。为了保持电中性, 会产生正离子空位或间隙负离子。

【例 3-5】 TiO_2 在还原气氛下失去部分氧, 生成非化学计量化合物 TiO_{2-x} , 写出缺陷反应方程式。

【解】 非化学计量缺陷的形成与浓度取决于气氛性质及其分压大小, 即在一定气氛性质和压力下到达平衡。该过程的缺陷反应可用



方程式表示, 晶体中的氧以电中性的氧分子的形式从 TiO_2 中逸出, 同时在晶体中产生带正电荷的氧空位和与其符号相反的带负电荷的 Ti_{Ti}' 来保持电中性, 方程两边总有效电荷都等于零。 Ti_{Ti}' 可以看成是 Ti^{4+} 被还原为 Ti^{3+} , 三价 Ti 占据了四价 Ti 的位置, 因而带一个单位有效负电荷。而二个 Ti^{3+} 替代了二个 Ti^{4+} , Ti:O 由原来 2:4 变为 2:3, 因而晶体中出现一个氧空位, 带二个单位有效正电荷。

【例 3-6】假定把一个 Na 原子从钠的晶体内部移到边界上所需的能量是 1ev, 计算定温时 (300K) 的肖特基空位浓度。

【解】 $\because \Delta_s^G = 1\text{ev} = 1 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{J}$

$$\therefore \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{1.60 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}\right) = 1.643 \times 10^{-15}\%$$

【例 3-7】在 MgO 晶体中，肖特基缺陷的生成能为 6ev，计算在 25℃ 和 1600℃ 时热缺陷的浓度；如果 MgO 晶体中，含有百万分之一的 Al₂O₃ 杂质，则在 1600℃ 时，MgO 晶体中是热缺陷占优势还是杂质缺陷占优势？请说明原因。

【解】 (1) 根据 MX 型晶体中肖特基缺陷浓度公式： $\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{2kT}\right)$

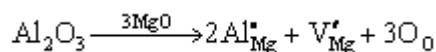
$$\text{已知：} \Delta H_s = 6\text{ev} = 6 \times 1.602 \times 10^{-19} = 9.612 \times 10^{-19} \text{J}$$

当 $T = 25^\circ\text{C} = 298\text{K}$ 及 $T = 1600^\circ\text{C} = 1873\text{K}$ 时，

$$\left(\frac{n}{N}\right)_{298\text{K}} = \exp\left(-\frac{9.612 \times 10^{-19}}{2 \times 1.380 \times 10^{-23} \times 298}\right) = 1.92 \times 10^{-51}$$

$$\left(\frac{n}{N}\right)_{1873\text{K}} = \exp\left(-\frac{9.612 \times 10^{-19}}{2 \times 1.380 \times 10^{-23} \times 1873}\right) = 8 \times 10^{-9}$$

(2) 在 MgO 中加入 Al₂O₃ 的杂质缺陷反应为：



此时产生的缺陷为 $[\text{V}_{\text{Mg}}^{\bullet}]_{\text{杂质}}$ ，而 $[\text{Al}_2\text{O}_3] = [\text{V}_{\text{Mg}}^{\bullet}]_{\text{杂质}}$

\therefore 当加入 10^{-6} Al₂O₃ 时，杂质缺陷的浓度为 $[\text{V}_{\text{Mg}}^{\bullet}]_{\text{杂质}} = [\text{Al}_2\text{O}_3] = 10^{-6}$

由 (1) 计算在 1873K 时， $[\text{V}_{\text{Mg}}^{\bullet}]_{\text{热}} = 8 \times 10^{-9}$

所以： $[\text{V}_{\text{Mg}}^{\bullet}]_{\text{杂质}} > [\text{V}_{\text{Mg}}^{\bullet}]_{\text{热}}$ ，即 1873K 时杂质缺陷占优势。

【例 3-8】 许多晶体在高能射线照射下产生不同的颜色，经退火后晶体的颜色又消失，试解释原因。

【解】 可通过“色心”的概念来解释。“色心”是由于电子补偿而引起的一种缺陷。一些晶体受到 X 射线、 γ 射线、中子或电子辐照，往往会产生颜色。例如，金刚石用电子轰击，产生蓝色；石英在反应堆中用中子辐照以后，产生棕色。这些颜色的产生是由于辐照破坏晶格，并产生各种类型的点缺陷的缘故。为在缺陷区域保持电中性，过剩的电子或过剩正电荷（电子空穴）就处在缺陷的位置上，与原子周围的电子具有一系列分离的允许能级一样，束缚在点缺陷上的电荷，也具有这样的一组能级。这些允许能级相当于在可见光谱区域的光子能级。因而，在缺陷位置上也就能吸收一定波长的光，这样材料就出现某种颜色。把这种经过辐照而变色的晶体加热，能使缺陷扩散而消失或产生复合，使辐照破坏得到修复，晶体失去颜色。

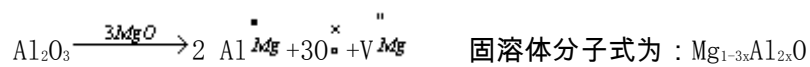
【提示】 研究最详细的色心是 F-色心（F-centre）（由德语 Farbe-Colout 而得），当碱金属卤化物晶体在碱金属蒸汽中加热，然后快速淬火时，就产生 F-色心。例如，NaCl 在 Na 蒸汽中加热得到黄棕色。当 NaCl 晶体被加热时，Na 扩散到晶体的内部，以过剩的 Na^+ 离子存在。由于缺乏 Cl^- 离子，过剩的 Na^+ 离子将伴随相当数目的氯离子空位。为了保持电中性，从 Na 来的一个价电子被吸引到负离子空位上，并在那里被捕获（正象在理想晶体中，一个价电子将被一个 Cl 原子所吸引，生成一个 Cl^- 离子一样）。因此，F-色心是由一个负离子空位和一个在此位置上的电子组成的。它是一个陷落电子中心（captured traopped-electron centre），F-色心如教材图 3-11 所示，F-色心也就是捕获了电子的负离子空位。前面曾提到负离子空位带正电荷，对于氯离子空位是带一个正电荷，现在它又捕获了一个电子，因此，F-色心的构造很象一个氯原子。

【例 3-9】在 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$, 哪一对形成有限固溶体 , 哪一对形成无限固溶体 ?

为什么 ?

【解】 (1) $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 只能形成有限固溶体。

原因 : MgO 与 Al_2O_3 的结构类型不同 , 虽然可以通过不等价离子代换并且形成空位来平衡电荷以形成置换型固溶体 , 但是置换量总是有限的。固溶方程 :



(2) $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 能形成完全互溶的置换型固溶体。

原因 : 1) 结构类型相同

$$2) r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.068\text{nm} , \quad , \quad r_{\text{Zr}^{4+}} = 0.079 \text{ nm}$$

$$\frac{r_{\text{大}} - r_{\text{小}}}{r_{\text{大}}} = \frac{0.079 - 0.068}{0.079} \times 100\% = 13.9\% < 15\%$$

【例 3-10】将 CaO 外加到 ZrO_2 中去生成固溶体 , 具有立方萤石结构 , 试验测定 : 当溶入量为 0.15molCaO 时 , 晶胞常数 $a=0.5131\text{nm}$, 密度 $D=5.477\text{g/cm}^3$ 。试通过计算判断生成哪种类型固溶体 (置换性型或间隙型) 。已知 : 原子量 $\text{Ca } 40.08$, $\text{Zr } 91.22$, $\text{O } 16.00$

【解】 (1) 设形成置换型固溶体



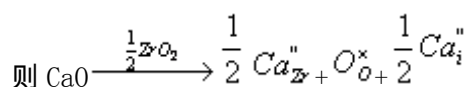
$$\text{即 : } \text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$$

置换型固溶体的密度为：

$$D_1 = \frac{4M_{Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}}}{N_0 a^3} = \frac{4(0.85 \times 91.22 + 0.15 \times 40.08 + 1.85 \times 16)}{6.023 \times 10^{23} \times (5.131 \times 10^{-8})^3} = 5.568 \text{ g/cm}^3$$

其中 M——置换型固溶体的分子量 N_0 ——阿佛加德罗常数

(2) 又设形成间隙型固溶体



固溶体分子式为： $Zr_{1-\frac{1}{2}x}Ca_xO_2$ $x=0.15$ 即： $Zr_{0.925}Ca_{0.15}O_2$

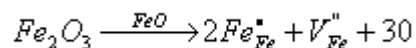
形成间隙型固溶体的密度为：

$$D_2 = \frac{4M_{Zr_{0.925}Ca_{0.15}O_2}}{N_0 a^3} = \frac{4(0.925 \times 91.22 + 0.15 \times 40.08 + 2 \times 16)}{6.023 \times 10^{23} (5.131 \times 10^{-8})^3} = 6.017 \text{ g/cm}^3$$

将计算结果与实验测定结果比较 D_1 更接近于实测值，所以生成置换型固溶体。

【例 3-11】非化学计量化合物 Fe_xO 中， $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 0.1$ ，求 Fe_xO 中空位浓度及 x 值。

【解】非化学计量化合物 Fe_xO ，可认为是 $a(\text{mol})$ 的 Fe_2O_3 溶入 FeO 中，缺陷反应式为：

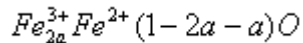


a

$2a$

a

此固溶体（非化学计量化合物）的组成为：



$$\text{已知: } Fe^{3+} / Fe^{2+} = 0.1 \quad \text{则: } \frac{2a}{1-2a-a} = 0.1$$

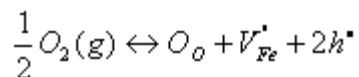
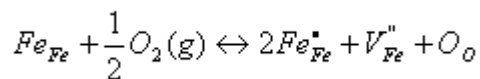
$$\therefore a = 0.044 \quad \therefore x = 2a + (1-3a) = 1-a = 0.956$$

$$\text{又} \because [V_{Fe^{2+}}] = a = 0.044 \quad \text{正常格点数 } N = 1+x = 1+0.956 = 1.956$$

$$\therefore \text{空位浓度为 } \frac{[V_{Fe^{2+}}]}{N} = \frac{0.044}{1.956} = 2.25 \times 10^{-2} \quad (\text{热缺陷浓度可忽略不计})$$

【例 3-12】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压，非化学计量化合物及的密度将发生怎样的变化？增大？减小？为什么？

【解】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



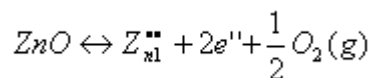
按质量作用定律，平衡常数

$$K = \frac{[O_O][V_{Fe}''][h^{\bullet}]^2}{P_{O_2}^{1/2}} \quad \text{得: } [V_{Fe}^{\bullet}] \propto P_{O_2}^{1/6}$$

即：铁空位浓度和氧分压的 $\frac{1}{6}$ 次方成正比，故当周围氧分压增大时，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。

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：



按质量作用定律： $K = [Z_{\text{zn}}^{\bullet\bullet}] [e'']^2 P_{O_2}^{1/2}$ 得： $[Z_{\text{zn}}^{\bullet\bullet}] \propto P_{O_2}^{1/6}$

即：间隙离子的浓度与氧分压的 $\frac{1}{6}$ 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 $Zn_{1+x}O$ 的密度也减小。

【例 3-13】试确定面心立方晶体在 $(1\bar{1}1)$ $[110]$ 滑移系统滑移时的伯氏矢量。

【解】 晶体在 $(1\bar{1}1)$ $[110]$ 滑移系统滑移时，其滑移矢量在 $[110]$ 晶向上。从任一原子位置向前方另一原子位置引出的矢量，也就是从晶胞坐标原点 $[0, 0, 0]$ 向 (001) 晶面的晶胞面心 $[1/2, 1/2, 0]$ 所引出的矢量。该矢量在晶胞坐标轴 X 、 Y 、 Z 三轴上的分量依次为 $a/2$ 、 $a/2$ 、 0 ，因此，用它表示的伯氏矢量的符号为： $b = [\frac{a}{2} \frac{a}{2} 0] = \frac{a}{2} [110]$ ，此即位错的单位滑移矢量。

【提示】对于面心立方晶体而言，其密排面的密排方向在面对角线方向，因此，晶体滑移时，每次滑移的距离即为面对角线的一半，即 $\sqrt{2}a/2$ 。这与滑移矢量 b 的模的大小是一致的。

第四章 非晶态结构与性质

【例 4-1】一种用于制造灯泡的苏打 - 石灰 - 石英玻璃的退火点是 514°C ，软化点是 696°C ，计算这种玻璃的熔融范围和工作范围。

【解】 按公式 $\eta = \eta_0 \exp(\frac{\Delta E}{RT})$

退火点：514 + 273 = 787K 时粘度 $\eta = 1012 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

软化点：696 + 273 = 969K 时粘度 $\eta = 4.5 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

$$10^{13} = \eta_0 \exp \frac{\Delta E}{8.314 \times 787}, \quad 4.5 \times 10^6 = \eta_0 \exp \frac{\Delta E}{8.314 \times 969}$$

$$\text{则：} \frac{10^{13}}{4.5 \times 10^6} = \exp \left[\left(\frac{\Delta E}{8.314} \right) \times \left(\frac{1}{787} - \frac{1}{969} \right) \right]$$

$$\text{解之：} \Delta E = 429 \text{ kJ/mol}, \text{ 得：} \eta_0 = 10^{12} \exp \left(-\frac{429 \times 10^3}{8.314 \times 787} \right) = 3.35 \times 10^{-17} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

$$T = \frac{\Delta E}{R \ln \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)}$$

工作温度范围粘度一般为 $10^3 \sim 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，由于

$$T = \frac{429 \times 10^3}{8.314 \ln \left(\frac{10^4}{3.35 \times 10^{-17}} \right)} = 1150 \text{ K} = 877^\circ \text{C}$$

当 $\eta = 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时，

$$T = \frac{429 \times 10^3}{8.314 \ln \left(\frac{10^3}{3.35 \times 10^{-17}} \right)} = 955 \text{ K} = 682^\circ \text{C}$$

当 $\eta = 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时，

所以工作温度范围是 $682 \sim 877^\circ \text{C}$

熔融范围粘度一般是 $10 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

$$T = \frac{429 \times 10^3}{8.314 \ln \left(\frac{10}{3.35 \times 10^{-17}} \right)} = 1282 \text{ K} = 1009^\circ \text{C}$$

当 $\eta = 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时，

$$T = \frac{429 \times 10^3}{8.314 \ln \left(\frac{500}{3.35 \times 10^{-17}} \right)} = 1213 \text{ K} = 940^\circ \text{C}$$

当 $\eta = 50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时，

所以熔融温度范围是 $940 \sim 1009^\circ \text{C}$

【例 4-2】 已知石英玻璃的密度为 2.3g/cm^3 ，假定玻璃中原子尺寸与晶体 SiO_2 相同。试计算玻璃原子堆积系数 (APC) 是多少？

【解】 设在体积为 1nm^3 内 SiO_2 原子数为 n ，则密度 $\rho = \frac{nM}{N_A}$

按题意 $\rho = 2.3\text{g/cm}^3 = 2.3 \times 10^{-21}\text{g/nm}^3$ ， SiO_2 相对分子质量 $M = 60.02\text{g}$ 代入上式求得 n ：

$$n = \rho \frac{N_A}{M} = \frac{2.3 \times 10^{-21} \times 6.023 \times 10^{23}}{60.02} = 23 \quad \text{个/nm}^3$$

$$\text{在 } 1\text{nm}^3 \text{ 中 } \text{SiO}_2 \text{ 所占体积 } V_{\text{SiO}_2} = n \cdot \frac{4}{3} \pi (r_{\text{Si}^{4+}}^3 + 2r_{\text{O}^{2-}}^3) = 23 \times \frac{4}{3} \pi (0.039^3 + 2 \times 0.132^3) = 0.45$$

$$\text{则：} \text{APC} = V_{\text{SiO}_2} = 0.45$$

【例 4-3】 正硅酸铅玻璃密度为 7.36g/cm^3 ，求这个玻璃中氧的密度为若干？试把它与熔融石英（密度为 2.2g/cm^3 ）中的氧密度比较，试指出铅离子所在位置。

【解】 正硅酸铅 PbSiO_3 的相对分子质量为 $GM = 207.2 + 28 + 16 \times 3 = 283.2$

$$\text{在 } 1\text{cm}^3 \text{ 中 } \text{PbSiO}_3 \text{ 的个数为：} n_1 = \rho \frac{N_A}{GM} = \frac{7.36 \times 6.023 \times 10^{23}}{283.2} = 1.57 \times 10^{22} \quad \text{个/cm}^3$$

$$\text{在 } \text{PbSiO}_3 \text{ 玻璃中氧的密度为：} \rho_1 = \frac{3n_1 M_{\text{O}}}{N_A} = \frac{3 \times 1.57 \times 10^{22} \times 16}{6.023 \times 10^{23}} = 1.25 \quad \text{g/cm}^3$$

同样求得石英玻璃中 SiO_2 的个数 n_2 和氧的密度为 ρ_2 ：

$$n_1 = \frac{2.2 \times 6.023 \times 10^{23}}{60.02} = 2.2 \times 10^{22} \text{ 个/cm}^3, \quad \rho_1 = \frac{2.2 \times 10^{22} \times 2 \times 16}{6.023 \times 10^{23}} = 1.17 \text{ g/cm}^3$$

显然 $\rho_1 > \rho_2$ ，即 PbSiO₃ 玻璃中氧的密度高于石英玻璃 SiO₂ 中氧的密度。因而 PbSiO₃ 玻璃中 Pb²⁺ 作为网络改变离子而统计均匀分布在 Si - O 形成的网络骨架空隙中。

【例 4-4】一种玻璃的组成为 80wt%SiO₂ 和 20wt%Na₂O，试计算其非桥氧百分数？

【解】将玻璃组成由质量百分比换算成摩尔百分比，如下表所示：

	wt %	mol 数	mol %
SiO ₂	80	1.33	80.6
Na ₂ O	20	0.32	19.4

$$R = \frac{80.6 \times 2 + 19.4}{80.6} = 2.24, \quad X = 2R - Z = 2 \times 2.24 - 4 = 0.48, \\ Y = Z - X = 4 - 0.48 = 3.52$$

$$\text{非桥氧} \% = \frac{X}{\frac{Y}{2} + X} \times 100\% = \frac{0.48}{\frac{3.52}{2} + 0.48} \times 100\% = 21.5\%$$

【例 4-5】有两种不同配比的玻璃，其组成如下，请用玻璃结构参数说明两种玻璃高温下粘度的大小？

序号	Na ₂ Owt %	Al ₂ O ₃ wt %	SiO ₂ wt %
1	10	20	70
2	20	10	70

【解】将玻璃组成由质量百分比换算成摩尔百分比，如下表所示：

No	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Y
----	-------------------	--------------------------------	------------------	---

	wt %	mol %	wt %	mol %	wt %	mol %	
1	10	10.6	20	12.9	70	76.5	2.72
2	20	20.4	10	6.2	70	73.4	3.66

对 1 # 玻璃： $\because \frac{Na_2O}{Al_2O_3} = \frac{10.6}{12.9} < 1$, $\therefore Al^{3+}$ 被视为网络改变离子，

$$R_1 = \frac{10.6 + 12.9 \times 3 + 76.5 \times 2}{76.5} = 2.64, \quad X_1 = 2 \times 2.64 - 4 = 1.28, \quad Y_1 = 4 - 1.28 = 2.72$$

对 2 # 玻璃： $\because \frac{Na_2O}{Al_2O_3} = \frac{20.4}{6.2} > 1$, $\therefore Al^{3+}$ 作为网络形成离子，

$$R_2 = \frac{20.4 + 6.2 \times 3 + 73.4 \times 2}{73.4 + 6.2 \times 2} = 2.17, \quad X_2 = 2 \times 2.17 - 4 = 0.34, \quad Y_2 = 4 - 0.34 = 3.66$$

即：1 # 玻璃 $Y_1 <$ 玻璃 Y_2 , \therefore 在高温下 1 # 粘度 $<$ 2 # 粘度。

【例 4-6】在组成为 $16Na_2O \cdot xB_2O_3 \cdot (84-x)SiO_2$ 的熔体中，当 $x < 15$ 时，增加 B_2O_3 的含量使粘度升高，当 $x > 15$ 时，增加 B_2O_3 ，则反而会使粘度降低，为什么？

【解】当 $x = 0$ 时，组成为 $16Na_2O \cdot 84SiO_2$

$$\because R = \frac{O^{2-} \text{数}}{Si^{4+} \text{数}} = \frac{16 \times 1 + 84 \times 2}{84} = 2.19$$

$$\therefore x = 2 \quad R - Z = 2 \times 2.19 - 4 = 0.38 \quad (\text{平均非桥氧数})$$

结构中的每个 $[SiO_4]$ 中有 0.38 个非桥氧，存在部分断网。

当 (a) $x < 15 \text{ mol\%}$ 时， $\frac{Na_2O}{B_2O_3} > 1$ ，游离氧充足

引入的 B3 + 处于 [B04] 中，加入到 [SiO4] 中，网络起连网作用，聚合程度增加，粘度增加。

$$(b) x = 15\text{mol}\% \text{ 时 } (\because \text{考虑到 Na}_2\text{O 的挥发, 一般为 } \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{B}_2\text{O}_3} = 1)$$

结构最紧密，粘度最大。

$$(c) x > 15\text{mol}\% \text{ 时, } \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{B}_2\text{O}_3} < 1, \text{ 游离氧不足}$$

则：[B04] → [B03]，结构致密度降低，粘度降低。

即：由于 B3 + 配位数变化，造成粘度曲线上出现转折，这称为硼反常现象。

【例 4-7】试述玻璃的通性

【解】(1) 各向同性；

(2) 介稳性；

(3) 由熔融态转变为固体玻璃的过程是渐变的、连续的、可逆的，在一定的温度范围内完成，无固定熔点，其物理化学性质的变化也是渐变的、连续的、可逆的；

(4) 玻璃的成份在一定范围内可以连续变化，与此相应的性质也随之发生连续变化，因此带来了玻璃性质的加和性。

加和性法则：玻璃的性质随成分含量加和性的变化，即成分含量越高，对玻璃性质的影响贡献越大。

【例 4-8】述“无规则网络学说”与“晶子学说”两大玻璃结构理论的要点，并比较两种学说在解释玻璃结构上的共同点和分歧。

【解】无规则网络学说：1932 年，德国人查哈里阿生提出。其要点：

认为按照原子在玻璃和晶体中的作用，形成连续的三维空间的网络结构，其结构单元（四面体或三面体）是相同的，但玻璃网络不如晶体网络，晶体网络是有规则、周期性重复排列；而玻璃网络是不规则、非周期性的，因而它的内能大于晶体，同时带来了玻璃的各向同性和连续性。

认为 $AmBn$ 形成玻璃须满足五个条件：

- (1) 每个 O^{2-} 最多与两个 An^{+} 相结合；
- (2) 围绕 An^{+} 的 O^{2-} 数目不应过多，一般为 $3\sim 4$ 个；
- (3) 网络中这些氧多面体以共顶相连，不能以共棱共面相连；
- (4) 每个氧多面体中至少有三个 O^{2-} 与相邻的氧多面体相连形成三度空间发展的无规则连续网络；
- (5) 网络外体离子均匀的全统计性的分布在网络孔隙中；

晶子学说：1921 年，俄国人列别捷夫提出；其要点：

- (1) 玻璃是由两部分组成：晶子和无定形体，即晶子分布在无定形介质中；
- (2) 晶子中心部位的有序程度最高，离中心越远，有序程度越低；

(3) 晶子与晶子之间由无定形中间层隔离，其无定形中间层离晶子部分越远，不规则程度越大；

(4) 晶子与无定形部分，没有明显的界限，过渡是逐步的；

(5) 晶子是极其微小、极度变形的晶体；

(6) 晶子的化学性质取决于玻璃的组成，可以是化合物也可以是固溶体；

无规则网络学说与晶子学说的共同点与分歧：

共同点：

(1) 最小的结构单元是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体；

(2) 玻璃具有近程有序、远程无序的结构特点；

分歧：两种学说强调的内容不同。

(1) 无规则连续网络学说强调的是玻璃结构的连续性、无序性（无规则性）、均匀性和统计性；

(2) 晶子学说强调的是玻璃结构的间断性、有序性（有规则性）微观不均匀性；

学说的发展：

(1) 无规则网络学说将离子的配位方式和相应的晶体比较，指出了近程范围内离子堆积的有序性；

(2) 晶子学说指出了晶子之间的中间无序过渡层在玻璃中的作用。

第五章 固体表面与界面

【例 5-1】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，试解释这种现象。

【解】吸附：以一种物质的分子或原子负者在另一种物质表面上的现象，通常发生在固 - 气介面上，是固体表面力场与被吸附分子发出的力场相互作用的结果，吸附作用能使固体表面上的不平衡力达到某种程度的饱和，从而降低表面能。所以一切固体具有不同程度的吸附周围介质（分子、原子或离子）到自己表面上的能力，是一个自发过程。

粘附：是发生在固 - 液或固 - 固界面上的行为，指两个发生接触的表面之间的吸引，通常以粘附功表示，粘附功是指分开单位面积粘附表面所需要的功或能。良好的粘附要求粘附的地方完全致密并有高的粘附强度。

焊锡焊接铜丝其实质是焊锡对铜丝的粘附。焊接前先用锉刀除去铜丝表面层，其目的为：

(1) 锉去铜丝表面吸附层，露出新鲜铜表面，增加表面能。

(2) 增加铜表面粗糙度。由于锡对铜是润湿的，则增加润湿性和粘附面，故能同时产生机械啮合，增加粘附牢固性。

【例 5-2】新的塑料薄膜粘结在一起，用旧的为什么就不能？

【解】新鲜表面具有较高的表面能，有自发吸附其他物质以降低表面能的趋势，所以新的塑料薄膜容易相互粘结在一起。但用旧了的塑料薄膜上面已吸附了很多物质，如油污、气体、

尘土等，表面能降低，则彼此就不会粘结在一起了。

【例 5-3】测定了含有一个固态氧化物、一个固态硫化物和一个液态硅酸盐的显微结构，有以下的面角：(a) 两个硫化物颗粒之间的氧化物是 112° ；(b) 两个硫化物颗粒之间的液体是 60° ；(c) 两个氧化物颗粒之间的硫化物是 100° ；(d) 一个氧化物和一个硫化物之间的液体是 70° 。假如氧化物和氧化物之间的界面能是 0.9J/m^2 ，求其它界面能是多少？

【解】 按题意作图于图 5-1，其中 γ_{ss} 是硫化物之间界面张力； γ_{oo} 为氧化物之间界面张力； γ_{ol} 是氧化物与液体间界面张力； γ_{sl} 是硫化物与液体间界面张力； γ_{so} 是硫化物与氧化物与液体间界面张力。

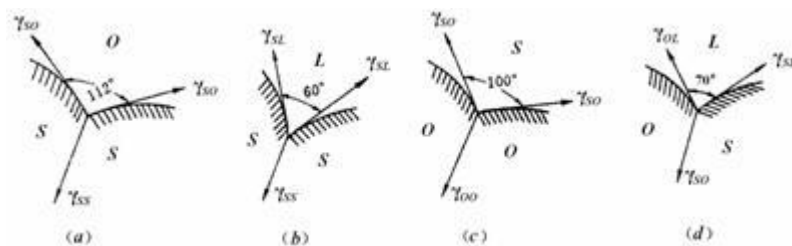


图 5-1

$$\text{由题意 (a) } \gamma_{ss} = 2\gamma_{so} \cos\left(\frac{112^\circ}{2}\right), \quad \text{(c) } \gamma_{oo} = 2\gamma_{so} \cos\left(\frac{100^\circ}{2}\right)$$

$$\text{则: } \frac{\gamma_{ss}}{\cos\frac{112^\circ}{2}} = \frac{\gamma_{oo}}{\cos\frac{100^\circ}{2}}, \quad \text{而 } \gamma_{oo} = 0.9 \text{ J/m}^2$$

$$\text{即: } \gamma_{ss} = \frac{\gamma_{oo}}{\cos 50^\circ} \cdot \cos 56^\circ = 0.78 \text{ J/m}^2, \quad \gamma_{so} = \frac{\gamma_{ss}}{2 \cos 56^\circ} = 0.70 \text{ J/m}^2$$

$$\text{由题意 (d) } \gamma_{so} = 2\gamma_{sl} \cos\left(\frac{70^\circ}{2}\right) + \gamma_{ol} \cos\left(\frac{70^\circ}{2}\right), \quad \text{(b) } \gamma_{ss} = 2\gamma_{sl} \cos\left(\frac{60^\circ}{2}\right)$$

$$\text{则: } \gamma_{sl} = \frac{\gamma_{ss}}{2 \cos 30^\circ} = 0.45 \text{ J/m}^2, \gamma_{al} = 0.41 \text{ J/m}^2$$

【例 5-2】 在石英玻璃熔体下 20cm 处形成半径为 $5 \times 10^{-8} \text{m}$ 的气泡，熔体密度 $\rho = 2200 \text{kg/m}^3$ ，表面张力 $\gamma = 0.29 \text{N/m}$ ，大气压力为 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ ，求形成此气泡所需最低内压力是多少？

$$\begin{aligned} \text{【解】 } P_1 (\text{熔体柱静压力}) &= h\rho g = 0.2 \times 2200 \times 9.81 = 4316.4 \text{kg/m} \cdot \text{s}^2 \\ &= 4316.4 \text{N/m}^2 = 4316.4 \text{Pa} \end{aligned}$$

附加压力 $\Delta P = \frac{2\gamma}{r} = 2 \times 0.29 / 5 \times 10^{-8} = 1.16 \times 10^7 \text{Pa}$ ，故形成此气泡所需压力至少为：

$$P = P_1 + \Delta P + P_{\text{大气}} = 4316.4 + 1.16 \times 10^7 + 1.01 \times 10^5 = 1.1704 \times 10^7 \text{Pa}$$

【提示】从以上计算可见，产生微小气泡时主要阻力来自附加压力。在石英玻璃熔体中，初生微小气泡压力要大于 $1.1704 \times 10^7 \text{Pa}$ ，气泡才能存在。这是很困难的。实际上玻璃熔体中由于配合料在熔化过程中，一系列化学反应放出大量气泡，玻璃液与耐火材料间物理化学作用也会产生气泡。新析出的气相以此为核心，一开始就形成较大的气泡，这样 ΔP 就大为降低。例如若生成气泡半径为 0.1cm ，则 $\Delta P = 2 \times 0.29 / 1 \times 10^{-3} = 580 \text{Pa}$ 。此时附加压力与大气压相比已减小到可忽略的程度，因此熔体中气泡就能够形成。

【例 5-3】 1g 石英在粉碎机中轧成粘度为 1μ 的粉末时，重量增加 1.02g，若这是吸附了空气中水份的结果，试求吸附水膜的厚度（假定破碎后颗粒为立方体）

【解】已知石英颗粒为 1μ 时，密度 $d = 2.445\text{g/cm}^3$

$$\because w = 1\text{g} \quad \therefore V_1 = w/d = 1/2.445 \text{ cm}^3$$

$$\text{又} \because \text{立方体颗粒边长 } a = 1\mu = 10^{-4}\text{cm} \quad \therefore V_2 = a^3 = (10^{-4})^3 = 10^{-12}\text{cm}^3$$

$$\text{则 } n = \frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{2.445 \times 10^{-12}} \uparrow$$

$$\text{设吸附水膜的厚度为 } x \quad \because \text{吸附水量} = 1.02 - 1 = 0.02\text{g} \quad \text{水的密度 } \rho = 1 \text{ g/cm}^3$$

$$\therefore \text{水的体积} \quad V_{\text{水}} = \frac{W_{\text{水}}}{\rho} = \frac{0.02}{1} = 0.02\text{cm}^3$$

$$\text{则 } n[(a + 2x)^3 - a^3] = V_{\text{水}} \quad n[(10^{-4} + 2x)^3 - (10^{-4})^3] = 0.02$$

$$(10^{-4} + 2x)^3 = 0.02 \times 2.445 \times 10^{-12} + 10^{-12} = 1.0489 \times 10^{-12}$$

$$10^{-4} + 2x = \sqrt[3]{1.0489 \times 10^{-12}} = 1.016 \times 10^{-4}$$

$$x = \frac{1}{2}(1.016 \times 10^{-4} - 10^{-4}) = 0.008 \times 10^{-4}\text{cm}$$

$$= 0.008\mu = 8\text{nm}$$

$$\therefore \text{吸附水膜厚度为 } 8\text{nm}$$

【例 5-4】在等温等压条件下，将边长为 4cm 的立方体材料变成边长为 10cm 的立方体，消耗了 0.00578 焦耳的能量，求该材料的表面张力。

【解】 $\because a_1 = 4\text{cm} \quad a_2 = 1\text{cm}$

$$\therefore V_1 = a_1^3 = 4^3 = 64\text{cm}^3$$

$$V_2 = a_2^3 = 1\text{cm}^3$$

$$S_1 = 6a_1^2 = 6 \times 4^2 = 96\text{cm}^2$$

$$S_2 = 6a_2^2 = 6\text{cm}^2$$

$$\text{又} \because n = \frac{V_1}{V_2} = \frac{64}{1} = 64 \text{个}$$

$$\therefore \text{增加的表面积} \quad S = nS_2 - S_1 = 64 \times 6 - 96 = 288\text{cm}^2$$

$$\text{则表面张力} \quad \gamma = \frac{E}{S} = \frac{0.00578}{288} = 0.000020069\text{N/cm} = 2.0069 \times 10^{-5}\text{N/cm}$$

【例 5-5】具有面心立方晶格的晶体，其 (110)、(100)、(111) 面上表面原子密度分别为 0.555, 0.785, 0.907，试通过计算说明哪一晶面上固-气表面能将是最低的，为什么？

【解】根据式 5-89 表面能公式 $\frac{L_s E_L}{N_0} \left[1 - \frac{n_i^s}{n_i^b} \right] = (\Delta U)_{s,v} \cdot L_s = \gamma_{so}^s$ ，其中 γ_{so}^0 为固体表面能；

E_L 为晶格能； N_0 为阿弗加德罗常数； L_s 为 1m^2 表面上的原子数目； n_i^b 和 n_i^s 分别表示第 i 个原子在晶体体积内和表面上时，最邻近的原子的数目。在面心立方晶体中 $n_i^b = 12$ ； n_i^s 在 (111) 面上为 6，在 (100) 面上为 4，在 (110) 面上为 2。将上述数据代入公式，得：

$$\gamma_{so(110)}^s = 0.550 \frac{E_L}{N_0} \left(1 - \frac{2}{12} \right) = 0.46 \frac{E_L}{N_0}$$

$$\gamma_{\{100\}}^0 = 0.785 \frac{E_L}{N_0} \left(1 - \frac{4}{12}\right) = 0.53 \frac{E_L}{N_0}$$

$$\gamma_{\{111\}}^0 = 0.907 \frac{E_L}{N_0} \left(1 - \frac{6}{12}\right) = 0.45 \frac{E_L}{N_0}$$

则： $\gamma_{\{100\}}^0 > \gamma_{\{110\}}^0 > \gamma_{\{111\}}^0$ ，因而，（111）原子密排面上表面能最低。

【例 5-6】粘土的很多性能与吸附阳离子种类有关，指出粘土吸附下列不同阳离子后性能变化规律（以箭头表示）

H^+ ， Al^{3+} ， Ba^{2+} ， Sr^{2+} ， Ca^{2+} ， NH_4^+ ， K^+ ， Na^+ ， Li^+

（1）离子置换能力

（2）离子聚沉能力

（3）粘土的 ζ 电位

（4）粘土的结合水量

（5）泥浆的流动性

（6）泥浆的稳定性

（7）泥浆的触变性

（8）泥浆的滤水性

（9）泥浆的浇注时间

【解】

- | | |
|----------------------|------------|
| (1) 离子置换能力 | 大 ←————— 小 |
| (2) 离子聚沉能力 | 大 ←————— 小 |
| (3) 粘土的 ζ 电位 | 小 —————→ 大 |
| (4) 粘土的结合水量 | 小 —————→ 大 |
| (5) 泥浆的流动性 | 小 —————→ 大 |
| (6) 泥浆的稳定性 | 小 —————→ 大 |
| (7) 泥浆的触变性 | 大 ←————— 小 |
| (8) 泥浆的滤水性 | 大 ←————— 小 |
| (9) 泥浆的浇注时间 | 慢 —————→ 快 |
| (10) 坯体的形成速度 | 快 ←————— 慢 |
| (11) 泥浆的可塑性 | 大 ←————— 小 |

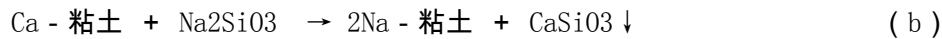
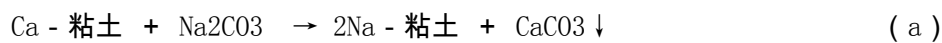
【例 5-7】用 Na_2CO_3 和 Na_2SiO_3 分别稀释同一粘土泥浆，试比较电解质加入量相同时，两种泥浆的流动性（注浆、过滤），触变性和坯体致密度。

【解】 Na_2CO_3 稀释的泥浆，流动性较差，注浆速率低，但触变性差，坯体致密度高。

原因： Na_2CO_3 与 Na_2SiO_3 作稀释剂时， Na_2SiO_3 的稀释效果好。

(1) SiO_3^{2-} - 能游离出 SiO_2 形成硅变溶胶，起溶胶保护剂作用，从而保护粘土胶粒，抑制胶粒凝聚， \therefore 粘度降低 流动性增加。

(2) 由于天然粘土通常是 Ca (或 Mg) - 粘土，加入稀释剂 Na_2CO_3 或 Na_2SiO_3 后，发生交换反应：



\therefore (b) 式反应更完全，能形成更多的 Na - 粘土， ζ 电位升高，粘度降低，流动性增加。

(3) SiO_3^{2-} - 为硅酸盐聚合阴离子，带负电，其表面几何形状与粘土颗粒边界相适应，则易被吸附在粘土颗粒边面上 (或吸附在版面上)。当粘土边面带正电荷时，它能有效地中和边面正电荷；当粘土边面不带电荷时，它会被吸附在边面上使之带上负电荷。由于这种聚合阴离子的作用，导致原来粘土颗粒间边 - 面、边 - 边结合转变为面 - 面排列，原来面 - 面排列的颗粒间斥力进一步增加，则泥浆充分被稀释，粘度降低，流动性增加。

而虽然 Na_2CO_3 也是呈碱性，但相比之下，对粘土边 - 面、边 - 边结合的结构拆散得不完全，则粘度增加，流动性降低，相应：触变性增加，坯体致密度增加。

第七章 固体中的扩散

【例 7-1】什么叫扩散？在离子晶体中有几种可能的扩散机构？氧化物晶体中哪种扩散是主要的，为什么？

【解】固体中的粒子（原子、离子或分子）由浓度高处迁移至浓度低处的现象称为扩散。

离子晶体中有五种可能的扩散机构：易位扩散、环形扩散、间隙扩散、准间隙扩散、空位扩散。

氧化物晶体中空位扩散是最主要的扩散，原因：空位扩散所需活化能最小。

【例 7-2】试说明扩散系数的定义、物理意义及量纲。

【解】扩散系数：表征物质扩散本领大小的一个重要参量，是物质的一个多性指标。

物理意义：单位浓度梯度、单位时间内通过单位面积所扩散的物质的量。

量纲： L^2T^{-1} （ $\text{cm}^2/\text{秒}$ ）

【例 7-3】试分析具有肖特基缺陷的晶体中阴离子的扩散系数小于阳离子的扩散系数的原因。

【解】在晶体中，阴离子半径较大，还常作密堆积，形成结构骨架。阳离子的半径较小，填充于空隙中。则阳离子的肖氏缺陷（空位）的（形成能及）迁移能小与阳离子空位的（形成能及）迁移能。

$$\text{由 } D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad Q = \Delta H_f + \Delta H^*$$

式中： ΔH_f ：缺陷形成能 ΔH^* ：缺陷迁移能

因为 Q 增大所以 D 增大 ($\Delta H_{\text{阳}}^* < \Delta H_{\text{阴}}^*$) $\therefore Q_{\text{阳}} < Q_{\text{阴}}$

则 $D_{\text{阳离子}} > D_{\text{阴离子}}$

【例 7-4】扩散系数与哪些因素有关？为什么？为什么可以认为浓度梯度大小基本上不影响 D 值，但浓度梯度大则扩散得快又如何解释？

【解】影响扩散系数 D 的因素：

$$(1) \because D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \therefore T \text{ 增大} ; D \text{ 增大} ; Q \text{ 增大} ; D \text{ 减小} ;$$

(2) 扩散物质的性质

扩散粒子性质与扩散介质性质间差异越大，D 值越大。扩散粒子半径越小，D 值越大。

(3) 扩散介质的结构：结构越致密，D 越小。

(4) 位错、晶界、表面：

处于位错、晶界、表面处的质点，D 较大。

$D_{\text{表面}} (10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}) > D_{\text{晶界}} (10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}) > D_{\text{内部}} (10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s})$

(5) 杂质 (第三组元) :

第三组元与扩散介质形成化合物——对扩散离子产生附加键力, 则 D 减小。

第三组元不与扩散介质形成化合物——使扩散介质晶格产生畸变, 则 D 增大。

$$(6) \text{ 粘度: } \because D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad \therefore r \text{ 减小 } \quad D \text{ 增大}$$

式中: T —温度

r —扩散粒子半径

η —扩散介

质系数

$\therefore \eta$ 增大 D 减小 即; 扩散介质粘度越大, D 越小。

$$\text{由于: } J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad D \text{ 为比例系数, 与 } \frac{\partial c}{\partial x} \text{ 无关}$$

\therefore 可以认为浓度梯度大小基本上不影响 D 值。

但 $\frac{\partial c}{\partial x}$ 增大, J_x 增大, 扩散得快。

J_x : x 方向的扩散通量 (个数 / 秒·米²)

【例 7-5】 设有以直径为 3cm 的厚壁管道, 被厚度为 0.001cm 的铁膜片隔开, 在膜片的一边, 每 cm³ 中含有个 5×10^{19} 个 N 原子, 该气体不断地通过管道。在膜片另一边的气体中, 每 cm³ 中含有个 1×10^{18} 个 N 原子。如果氮在铁中的扩散系数是 4×10^{-7} cm²/s, 试计算 700℃ 时通过铁膜片的氮原子总数。

【解】首先根据菲克定律计算扩散通量：

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = -4 \times 10^{-7} \times \frac{1 \times 10^{18} - 5 \times 10^{19}}{0.001}$$

$$= 1.96 \times 10^{16} \text{ 个 N 原子 / (cm}^2 \cdot \text{s)}$$

再计算流量，得：

$$\text{总原子数/s} = JA = J \left(\frac{\pi d^2}{4} \right) = 1.96 \times 10^{16} \times \frac{3.14 \times 3^2}{4} = 1.39 \times 10^{17} \text{ 个原子/s}$$

【提示】 这是扩散动力学方程的一个典型应用——求解扩散流量的问题。此结果表明，如果膜片的高氮原子一侧不是连续地补充气体，则氮原子很快就会渗透殆尽。此问题对高压储气罐的气体渗漏问题有所帮助。

【例 7-6】 设有一种由等直径的 AB 原子组成的置换型固溶体。该固溶体具有简单立方的晶体结构，点阵常数 $a = 0.3\text{nm}$ ，且 A 原子在固溶体中分布成直线变化，在 0.12mm 距离内原子百分数由 0.15 增至 0.63。又设 A 原子跃迁频率 $\Gamma = 10^{-6}/\text{s}$ ，试求每秒内通过单位截面的 A 原子数？

【解】即已知： $\Gamma = 10^{-6}/\text{s}$ ； $\delta = 0.3\text{nm}$ ：求扩散通量 J 。

$$\text{由式 7-8: } D = \frac{1}{6} \Gamma \delta^2 = \frac{1}{6} \times 10^{-6} \times (0.3 \times 10^{-9})^2 = 1.5 \times 10^{-22} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$\text{每 cm}^3 \text{ 固溶体内所含原子数为: } \frac{1}{(0.3 \times 10^{-9})^3} = 3.7 \times 10^{23} \text{ 个/cm}^3$$

$$\text{又: } \frac{dC'}{dx} = \frac{0.15-0.63}{0.012} \times 3.7 \times 10^{22} = -1.48 \times 10^{24}$$

$$\text{则: } J = -D \frac{dC'}{dx} = 1.5 \times 10^{-22} \times 1.48 \times 10^{24} = 2.2 \times 10^2 \text{ 个/cm}^2 \cdot \text{s}$$

【例 7-7】制造晶体管的方法之一是将杂质原子扩散进入半导体材料如单晶硅中。假如硅片厚度是 0.1cm，在其中每 10^7 个硅原子中含有一个磷原子，而在表面上是涂有每 10^7 个硅原子中有 400 个磷原子，计算浓度梯度：(1) 每 cm 上原子百分数，(2) 每 cm 上单位体积的原子百分数。硅晶格常数为 0.357nm。

【解】 由菲克第一定律计算在内部和表面上的原子的百分组成， C_i 和 C_s 分别为内部和表面磷浓度：

$$C_i = \frac{1}{10^7} \times 100 = 10^{-5}\%, \quad C_s = \frac{400}{10^7} \times 100 = 4 \times 10^{-3}\%$$

$$\text{则: } \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{1 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-3}}{0.1} = -0.0399\%$$

$$\text{单晶硅的单位晶胞体积: } V = (0.357 \times 10^{-7})^3 = 4.55 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

单晶硅是立方金刚石结构，单位晶胞有 8 个 Si 原子， 10^7 个 Si 占体积为：

$$V = \frac{10^7}{8} \times 4.55 \times 10^{-23} = 5.69 \times 10^{-17} \text{ cm}^3$$

$$\text{每 cm}^3 \text{ 中原子含量: } C_i = \frac{1}{5.69 \times 10^{-17}} = 1.75 \times 10^{16} \text{ 个/cm}^3$$

$$C_s = \frac{400}{5.69 \times 10^{-17}} = 7.03 \times 10^{19} \text{ 个/cm}^3$$

$$\text{那么: } \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{0.005 \times 10^{-18} - 2 \times 10^{-18}}{0.1} = -1.995 \times 10^{-19} \text{ 个/cm}^4$$

【例 7-8】已知 MgO 多晶材料中 Mg²⁺ 离子本征扩散系数 (D_{in}) 和非本征扩散系数 (D_{ex})

$$\text{由下式给出: } D_{in} = 0.249 \exp\left(-\frac{486000 \text{ J/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}, \quad D_{ex} = 1.2 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{254500 \text{ J/mol}}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}.$$

(1) 分别求出 25°C 和 1000°C 时, Mg²⁺ 的 D_{in} 和 D_{ex}。

(2) 试求在 Mg²⁺ 的 lnD⁻¹/T 图中, 由非本征扩散转变为本征扩散的转折点温度?

(3) 从已知条件所给出的 D_i 和 D_{ex} 式中求 MgO 晶体的肖特基缺陷形成能。若欲使 Mg²⁺ 在 MgO 中的扩散直至 MgO 熔点 2800°C 时仍是非本征扩散, 试求三价杂质离子应有什么样的浓度?

$$\text{【解】 (1) } 25^\circ\text{C} \quad D_{in} = 0.249 \exp\left(-\frac{486000}{8.314 \times 298}\right) = 1.6 \times 10^{-36} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{ex} = 1.2 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{254500}{8.314 \times 298}\right) = 2.94 \times 10^{-30} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$1000^\circ\text{C} \quad D_{in} = 0.249 \exp\left(-\frac{486000}{8.314 \times 1273}\right) = 2.84 \times 10^{-21} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{ex} = 1.2 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{254500}{8.314 \times 1273}\right) = 4.33 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$$

(2) 非本征扩散与本征扩散转折点温度即为 D_{in} = D_{ex} 时的温度, 则:

$$0.249 \exp\left(-\frac{486000}{RT}\right) = 1.2 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{254500}{RT}\right)$$

$$\text{得: } \frac{486000}{RT} - \frac{254500}{RT} = \ln \frac{1.2 \times 10^{-4}}{0.249} = -9.944, \text{ 即: } T = \frac{486000 - 254500}{9.944 \times 8.314} = 2800 \text{ K}$$

计算中假设 MgO 是纯净的多晶体，若有微量杂质引入，转折点温度将高于 2800 K (2527℃)

(3) 从题目所给出的 D_i 和 D_{ex} 式中可知，发生本征扩散活化能 $Q_1 = 486 \text{ kJ/mol}$ ，发生非本征扩散活化能 $Q_2 = 254.50 \text{ kJ/mol}$ 。

对于 MX 型离子晶体，肖特基 (Schottky) 缺陷浓度为：

$$N_s = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{2R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{2RT}\right)$$

$$\text{则, 从扩散活化能含义得: } Q_1 = \frac{\Delta H_f}{2} + \Delta H^*, \quad Q_2 = \Delta H^*$$

式中， ΔH_f 为肖特基缺陷形成能； ΔH^* 为离子迁移能。

$$\text{则: } \frac{\Delta H_f}{2} + 254.5 = 486.00, \quad \Delta H_f = (486.00 - 254.50) \times 2 = 463.00 \text{ kJ/mol}$$

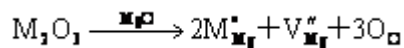
Mg²⁺ 在 MgO 晶体中以空位机构扩散。在 MgO 中若掺杂有 M³⁺，则 $[V''\text{Mg}]$ 来自两个方面。

$$[V''\text{Mg}] = [V''\text{Mg}]_{\text{杂}} + [V''\text{Mg}]_{\text{肖}}$$

即由掺杂 M³⁺ 引起的 $[V''\text{Mg}]_{\text{杂}}$ 和由本征热缺陷——肖特基缺陷引起的 $[V''\text{Mg}]_{\text{肖}}$ 。

M²⁺ 通过前一种空位的扩散为非本征扩散，通过后一种空位的扩散为本征扩散。

掺杂 M^{3+} 引起 V''_{Mg} 的缺陷反应如下：



由上述反应产生的 V''_{Mg} 即为 $[V''_{Mg}]$ 杂。

当 MgO 在熔点时，晶体内肖特基缺陷浓度为：

$$[V''_{Mg}]_s = \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{2RT}\right) = \exp\left(-\frac{463000}{2 \times 8.314 \times 3073}\right) = 1.16 \times 10^{-4}$$

由缺陷反应方程可知： $[M \cdot Mg] = 2[V''_{Mg}]$ 杂，所以欲使 MgO 晶体中直至 3073K 仍为

非本征扩散， $[M^{3+}]$ 浓度为： $[M^{3+}] = [M \cdot Mg] = 2[V''_{Mg}]$ 杂 $> [V''_{Mg}]$ 肖，

$$\text{即：} [M^{3+}] > 2 \times 1.16 \times 10^{-4} = 2.32 \times 10^{-4}$$

由此可见，在 MgO 晶体中只需混入万分之一杂质，在熔点时发生的是非本征扩散而不是本征扩散。这也是 Al_2O_3 、MgO、CaO 等高熔点氧化物不易测到本征扩散的原因。

【例 7-9】已知 200℃ 时铝在铜中的扩散系数为 $2.5 \times 10^{-20} \text{cm}^2/\text{s}$ ，在 500℃ 时则为 $3.1 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ ，试求铝在铜中的扩散活化能。

【解】 根据 $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ 计算 200℃ 和 500℃ 时扩散系数的比值

$$\frac{D_{500}}{D_{200}} = \frac{D_0 \exp\left(-\frac{Q}{8.31 \times 773}\right)}{D_0 \exp\left(-\frac{Q}{8.31 \times 473}\right)} = \frac{3.1 \times 10^{-13}}{2.5 \times 10^{-20}}, \quad \exp\left[Q\left(\frac{-1}{773} - \frac{-1}{473}\right) \times \frac{1}{8.31}\right] = 1.24 \times 10^7$$

$$Q = 165528 \text{ J/mol}$$

【例 7-10】 912℃ 铁具有同素异构转变，试比较碳在面心立方铁和体心立方铁中扩散系数的大小，并对差别进行解释。已知扩散系数的相关数据为：

$$D_{\text{bcc}} = 0.011 \exp\left(-\frac{20900 \times 4.18}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s} \text{ 和 } D_{\text{fcc}} = 0.23 \exp\left(-\frac{32900 \times 4.18}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}。$$

【解】 912℃ 时， $D_{\text{bcc}} = 0.011 \exp\left(-\frac{20900 \times 4.18}{8.31 \times 1185}\right) = 1.52 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

$$D_{\text{fcc}} = 0.23 \exp\left(-\frac{32900 \times 4.18}{8.31 \times 1185}\right) = 1.91 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

在相同条件下，碳在体心立方铁中的扩散系数比在面心立方铁中的快，主要是因为体心立方结构的堆积因子较面心立方的小。

【例 7-11】 认为晶界的扩散通道宽度一般为 0.5nm，试证明原子通过晶界扩散和晶格扩散的

质量之比为 $\left(\frac{10^{-9}}{d}\right) \left(\frac{D_{\text{gb}}}{D_v}\right)$ ，其中 d 为晶粒平均直径； D_{gb} 、 D_v 分别为晶界扩散系数和晶格扩散系数。

【解】 设晶粒是直径为 d 的圆球，每个晶粒周围的晶界扩散通道面积为 $0.5 \times 10^{-9} \pi d \text{ (m}^2\text{)}$ ，

其中只有一半属于该晶粒本身，其余一半属于周围的晶粒，因而一个晶粒的晶界通道截面积为：

$$A_{\text{gb}} = \frac{1}{2} \times 0.5 \times 10^{-9} \pi d, \text{ 晶粒横截面积: } A = \frac{1}{4} \pi d^2$$

设 M_{gb} 、 M_v 分别代表扩散原子通过晶界扩散及晶粒内扩散的数量，则：

$$M_{\text{gb}} = A_{\text{gb}} J_{\text{gb}} = -\frac{1}{2} \times 0.5 \times 10^{-9} \pi d D_{\text{gb}} \frac{dC}{dx}, \quad M_v = A_v J_v = -\frac{1}{4} \pi d^2 D_v \frac{dC}{dx}$$

$$\frac{M_{gb}}{M_v} = \frac{-\frac{1}{2} \times 0.5 \times 10^{-9} \pi d D_{gb} \frac{dC}{dx}}{-\frac{1}{4} \pi d^3 D_v \frac{dC}{dx}} = \left(\frac{10^{-9}}{d} \right) \left(\frac{D_{gb}}{D_v} \right)$$

所以：

【例 7-12】 设体积扩散与晶界扩散活化能间关系为 $Q_{gb} = \frac{1}{2} Q_v$ (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】 $D = D^0 \exp(-\frac{Q}{RT})$ 或 $\ln D = \ln D^0 - \frac{Q}{RT}$

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

欲使 $D_{gb} > D_v$ ，即： $\ln D_{gb}^0 - \frac{Q_{gb}}{RT} > \ln D_v^0 - \frac{Q_v}{RT}$

又： $Q_{gb} = \frac{1}{2} Q_v$ ，则： $\ln \frac{D_{gb}^0}{D_v^0} + \frac{Q_v}{2RT} > 0$ 移项得： $T < \frac{Q_v}{2R \ln(\frac{D_{gb}^0}{D_v^0})}$ 或 $T < \frac{Q_{gb}}{R \ln(\frac{D_{gb}^0}{D_v^0})}$ 令： $T_c = \frac{Q_v}{2R \ln(\frac{D_{gb}^0}{D_v^0})}$

则当 $T < T_c$ 时以晶界扩散为主， $D_{gb} > D_v$ ；

当 $T > T_c$ 时以体积扩散为主，即 $D_{gb} < D_v$ ，如图 7-1 所示。

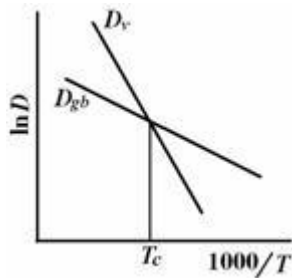


图 7-1 例 7-12 图

【例 7-13】已知 ZnS 在 563℃ 时的扩散系数 $D = 3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，而在 450℃ 时 $D = 1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，求扩散活化能和 D_0 。

【解】根据 $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$

$$\therefore \begin{cases} 3 \times 10^{-4} = D_0 \exp\left[-\frac{Q}{8.314(563+273)}\right] \\ 1 \times 10^{-4} = D_0 \exp\left[-\frac{Q}{8.314(450+273)}\right] \end{cases}$$

解之，得 $D_0 = 0.3395 \text{ cm}^2/\text{s}$

$$Q = 48.88 \text{ kJ/mol}$$

【例 7-14】试说明 $D_f = \alpha a_0^2 \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S^*}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_f + \Delta H^*}{RT}\right)$ 中各项所代表的意义。

请问，同样是间隙扩散机构，为什么在相同的温度下，杂质在介质中的扩散系数比介质本身形成间隙离子的扩散系数大？

【解】 α —— 决定于晶体结构的几何因子，对于体心或面心立方 $\alpha = 1$

a_0 —— 晶体的晶格常数

ν_0 —— 原子在晶格平衡位置上的振动频率（约 10^{13} 次 / 秒）

ΔS_f 、 ΔH_f —— 空位（缺陷）形成熵、热焓

ΔS^* 、 ΔH^* ——空位 (缺陷) 迁移熵、热焓

R——气体常数, $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ T——温度 (K)

\therefore 对杂质而言, $\Delta H_f = 0$

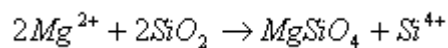
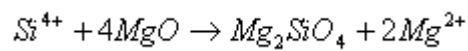
而 $Q = \Delta H_f + \Delta H^*$ \therefore Q 减小 D 增大

即: 杂质的扩散系数大。

第八章 固相反应

【例 8-1】 MgO 与 SiO_2 固相反应生成 Mg_2SiO_4 。反应时什么离子是扩散离子? 请写出界面反应方程。

【解】 Si^{4+} , Mg^{2+} 为扩散离子, 界面反应方程式为:



【例 8-2】试比较杨德方程、金斯特林格的优缺点及适用条件。

【解】杨德方程推导条件:

(1) 球状颗粒模型。

(2) 扩散截面积保持不变、稳定扩散

金斯特林格方程推导条件:

(1) 球状颗粒模型。

(2) 扩散截面积改变、不稳定扩散但为简化求解，推导过程中设为稳定扩散。

适用条件：

(1) 杨德方程适用转化率 $G < 50\%$ ， $G \uparrow$ ，误差 \uparrow

(2) 金斯特林格方程适用于转化率 $G > 50\%$ ，具有更好的普遍性与实际情况较吻合。

【例 8-3】假定从氧化铝和二氧化硅粉料成形莫来石为扩散控制过程。你将如何证明这一点？又假如激活能为 $Q = 209.34 \text{ KJ/mol}$ 。并在 1400°C 下 1 小时内反应过程完成 10%，问在 1500°C 下 1 小时内反应会进行到什么程度？在 1500°C 下 4 小时内又如何？

【解】已知： $Q = 209.34 \text{ KJ/mol}$

Jander 方程 $\left[1 - (1 - G)^{1/3}\right]^2 = Kt$ 。当 G 校小时， $G \propto \sqrt{Kt}$

式中： K - 反应速率常数， $K = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ 故当 t 不变时：

$$G \propto \exp\left(-\frac{Q}{2RT}\right)$$

$$\text{则 } \frac{G_2}{G_1} = \exp\left[\frac{Q(T_2 - T_1)}{2RT_1T_2}\right]$$

代入 $T_1 = 1673\text{K}$ ， $T_2 = 1773\text{K}$ ，得

$$\frac{G_2}{G_1} = \exp\left[\frac{(1773 - 1673) \times 209.34 \times 10^3}{2 \times 8.314 \times 1773 \times 1673}\right] = e^{0.424} = 1.529$$

故 1500°C , 一小时内反应程度 : $G_2 = 1.529G_1 = 1.529 \times 10\% = 15.92\%$

同理利用 $G \propto \sqrt{Kt}$ 式可算得 1500°C 4 小时反应程度 G_2

$$\therefore \frac{G_2}{G_1} = \sqrt{\frac{t_2}{t_1}}$$

$$\therefore G_2 = G_1 \sqrt{\frac{t_2}{t_1}} = 15.29\% \sqrt{\frac{4}{1}} = 30.58\%$$

【例 8-4】体积扩散与晶界扩散活化能间关系为 $Q_{gb} = \frac{1}{2}Q_v$ (Q_{gb} 、 Q_v 分别为晶界扩散与体积扩散激活能) , 试分析在哪个温度范围内, 晶界扩散超过体积扩散?

【解】

$$D = D^0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \text{ 或 } \ln D = \ln D^0 - \frac{Q}{RT}$$

晶界扩散有 $\ln D_{gb} = \ln D_{gb}^0 - \frac{Q_{gb}}{RT}$

体积扩散有 $\ln D_v = \ln D_v^0 - \frac{Q_v}{RT}$

欲使 $D_{gb} > D_v$

即 $\ln D_{gb}^0 - \frac{Q_{gb}}{RT} > \ln D_v^0 - \frac{Q_v}{RT}$

又 $Q_{gb} = \frac{1}{2}Q_v$

$$\text{则 } \ln \frac{D_{gb}^0}{D_v^0} + \frac{Q_v}{2RT} > 0$$

$$\text{移项得: } T < \frac{Q_v}{2R \ln \left(\frac{D_v^0}{D_{gb}^0} \right)} \quad \text{或} \quad T < \frac{Q_{gb}}{R \ln \left(\frac{D_v^0}{D_{gb}^0} \right)}$$

$$\text{令 } T_c < \frac{Q_v}{2R \ln \left(\frac{D_v^0}{D_{gb}^0} \right)}$$

则当 $T < T_c$ 时以晶界扩散为主, $D_{gb} > D_v$, 当 $T > T_c$ 时以体积扩散为主, 即 $D_{gb} < D_v$ 。

【例 8-5】当测量氧化铝 - 水化物的分解速率时, 一个学生发现在等温实验期间、重量损失随时间线性增加到 50% 左右。超出 50% 时重量损失的速率就小于线性规律。线性等温速率随温度指数地增加。温度从 451°C 增加到 493°C 时速率增大 10 倍。试计算激活能。

$$\text{【解】 } \because K = A \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right)$$

$$\therefore \frac{K_2}{K_1} = \exp \left\{ \frac{Q(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \right\}$$

$$\text{由题意可知: 当 } T \text{ 从 } 451^\circ\text{C} \text{ 增加至 } 493^\circ\text{C} \text{ 时, } \frac{K_2}{K_1} = 10$$

$$\text{故 } \exp \left\{ \frac{Q(493 - 451)}{8.314 \times 766 \times 724} \right\} = 10$$

$$\text{得活化能 } Q = 252.83 \text{ KJ/mol}$$

【例 8-6】首先利用实验方法确定莫来石的形成是属于一级反应，并通过一级反应的公式求出 K_1 。然后利用 K_1 理论上计算在已定的料块中粘土转化成莫来石所需要的保温时间。这对于以莫来石为主晶相的陶瓷和耐火材料来说很有意义。已知某粘土的成分是 $\text{SiO}_2 51.2\text{wt}\%$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3 33.3\text{wt}\%$ ，烧失量是 11.2% ，分析的全部氧化物总和为 100% ，煅烧温度是 1453K ，利用测定不溶于 20% 氢氟酸的残渣来确定的莫来石化温度之数据是：经过 1h 的煅烧，残渣为烧后粘土的 6.1% ；经过 2h 的煅烧，残渣为烧后粘土的 12% ；经过 3h 的煅烧，残渣为烧后粘土的 16.3% ；经过 4h 的煅烧，残渣为烧后粘土的 18.2% ；经过 5h 的煅烧，残渣为烧后粘土的 22% 。

【解】莫来石的形成反应是 $3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 = 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ，到底能形成多少莫来石，则需考虑粘土中 Al_2O_3 与 SiO_2 含量，以此来确定理论上可能形成莫来石的最大量。

设原粘土质量为 100g ，烧失后是 $100\text{g} - 11.2\text{g} = 88.8\text{g}$

$$W_{\text{SiO}_2} = \frac{51.2}{88.8} = 57.5\%, \quad W_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{33.2}{88.8} = 37.5\%$$

莫来石 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 的相对分子量是 426 ， Al_2O_3 和 SiO_2 的相对分子量分别是 102 和 60 。于是理论上在粘土中所能形成的莫来石是

$$\frac{3 \times 102}{426} = \frac{37.5\%}{x\%}, \quad x = 52.2$$

计算表明在粘土中最多形成 52.2% 的莫来石，在这 52.2% 的莫来石中有 37.5% 的 Al_2O_3 和 14.7% 的 SiO_2 。亦即粘土中用于形成莫来石的原始质量分数是 $37.5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ， $14.7\% \text{SiO}_2$ 。现将一定时间间隔的实验中测定的物质浓度列于下表 8-1。

表 8-1 不同时间反应进程数据

时间 (h)	莫来石产量 (%)	莫来石中所含氧化物 (%)		氧化物累积减少百分率 (%)	
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂
0	0			37.5	14.7
1	6.1	4.4	1.7	33.1	13.0
2	12.0	8.6	3.4	28.9	11.3
3	16.3	11.7	4.6	25.8	10.1
4	18.2	13.8	5.4	23.7	8.3
5	22.0	15.8	6.2	21.7	8.5

现在利用尝试法来判断莫来石形成的反应级数，先代入二级反应的公式，由于二种

反应物起始浓度不一样，而且不是等分子反应，所以用公式 $\frac{dx}{dt} = K_2(a-x)(b-x)$ 积分后得

$$K_2 t = \frac{1}{a-b} \ln \frac{(a-x) \cdot b}{(b-x) \cdot a}, \quad \text{则} \quad K_2 = \frac{2.3}{t} \cdot \frac{1}{a-b} \lg \frac{(a-x) \cdot b}{(b-x) \cdot a}$$

代入 1h 煅烧后的数据 $K_{21} = \frac{2.3}{1} \times \frac{1}{37.5-14.7} \lg \frac{(37.5-4.4)14.7}{(14.7-1.7)37.5} = 4.3 \times 10^{-4}$

代入 2h 煅烧后的数据 $K_{22} = 5.9 \times 10^{-4}$

代入 3h 煅烧后的数据 $K_{23} = 1.8 \times 10^{-4}$

显然不合适，K₂ 不能保持常数，所以莫来石形成反应不是二级反应。

再代入一级反应的方程式 8-30 中

$$K_{11} = 2.3 \lg \frac{37.5}{37.5-4.4} = 0.122, K_{12} = 0.131, K_{13} = 0.125, K_{14} = 0.115, K_{15} = 0.111$$

若以 SiO₂ 的起始浓度为基准也可得到满意的结果

$$K_{11} = 2.31 \lg \frac{14.7}{14.7 - 1.7} = 0.107, K_{12} = 0.131, K_{13} = 0.124, K_{14} = 0.115, K_{15} = 0.110$$

根据上述计算数据获得反应速度常数的平均值 $K_1 (1453K) = 0.121$ 。于是可以从形式上认为莫来石形成反应是一级反应。

下面我们利用 $K_1 = 0.121$ 的数据来求该粘土中氧化铝完全转变为莫来石的保温时间。

$$K = \frac{2.3}{t} \lg \frac{37.5}{37.5 - x}$$

式中 x 表示 Al₂O₃ 转变程度，若 98.9 与 98.0 的 Al₂O₃ 进行了反应，则

$$t_1 = \frac{2.3}{0.121} \lg \frac{37.5}{37.5 - (37.5 \times 0.999)} = 57 \text{ h}, \quad t_2 = \frac{2.3}{0.121} \lg \frac{37.5}{37.5 - (37.5 \times 0.99)} = 38 \text{ h}$$

计算结果表明保温时间在 38h 已经足够了。从 38h 到 57h，莫来石量只增加 0.009，在经济上是不合算的，所以说并不是保温时间愈长愈好，超过 57h 再保温就更没有意义了。

第九章 相变过程

【例 9-1】当球形晶核在液态中形成时，整个自由焓的变化 $\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$ ，式中 r 为球形晶核的半径， γ 为液态中晶核的表面能， ΔG_v 为单位体积晶核形成的释放的体积自由焓。求证临界半径 r_c 和临界活化自由焓 ΔG_c 。

【解】
$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = \frac{4}{3} \pi r^2 \Delta G_v + 8\pi\gamma = 0$$

$$rc\Delta G + 2r = 0$$

$$\therefore r = -2\gamma / \Delta G_v$$

【例 9-2】如在液态中形成边长为 a 的立方体晶核时，求出晶核的临界立方体边长 a_c 和临界活化自由焓 ΔG_c 。

【解】将 r_c 代入 $\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v$

$$\Delta G_c = \frac{4}{3} \pi r_c^3 \Delta G_v + 4\pi r_c^2 \gamma$$

$$= \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \right)^3 \Delta G_v + 4\pi \left(\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \right)^2 \gamma$$

$$= \frac{16}{3} \cdot \frac{\pi \gamma^3}{\Delta G_v^2} \approx 16 \frac{\pi \gamma^3}{\Delta G_v^2} \quad \text{球形晶核}$$

$$\text{将 } a_c \text{ 代入} \quad \Delta G_a = -\frac{4^3 \gamma^3}{\Delta G_v^3} \Delta G_v + 6 \times \frac{4^2 \gamma^3}{\Delta G_v^2} = \frac{32 \gamma^3}{\Delta G_v^2}$$

立方体晶核

$$\text{比较 } \Delta G_a \text{ 与 } \Delta G_v, \quad 2\Delta G_c = \Delta G_a$$

【例 9-3】由 A 向 B 的相变中，单位体积自由焓变化 ΔG_v 在 1000°C 是 -418.68 J/cm^3 ；

在 900°C 是 -2093.4 J/cm^3 。设 A - B 间的界面能为 2093.4 J/cm^2 ，求：

(1) 在 900℃ 和 1000℃ 时的临界半径；

(2) 在 1000℃ 进行相变时所需的能量。

【解】 (1) $r_c = -2\gamma / \Delta G_v$

1000℃ 时 $r_c = -\frac{2 \times 2093.4 \times 0.2390 \times 10^{-7}}{-418.68} = 24 \times 10^{-8} \text{ cm} = 2.4 \text{ nm}$

900℃ $r_c = 0.48 \text{ nm}$

(2)

$$\Delta G = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} = \frac{16\pi \times (2093.4)^3}{3 \times (418.68)^2 \times \left(\frac{10^7}{0.239}\right)^2} = 1.2 \times 10^{-17} \text{ J/cm}^2$$

【例 9-4】当一种纯液体过冷到平衡凝固温度 (T_0) 以下时，固相与液相间的自由焓差 (在 T_0 附近) 近似地为 $\Delta G_v = \Delta H_v / T_0 (T_0 - T)$ 式中 $\Delta H_v (< 0)$ 为凝固潜热。

【解】 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

平衡时 $\Delta H - T_0\Delta S = 0 \quad \therefore \Delta S = \Delta H / T_0$

假设 ΔH 、 ΔS 与温度无关， ΔH 为凝固潜热。

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta H / T_0 = \Delta H / T_0 (T_0 - T)$$

【例 9-5】某物质从熔体冷却而结晶，应用 Christian 式计算结晶完成的分数。已知 $n=3$ ，

$K = 10^{-3}/s$ 。求 (a) $t = 1s$, (b) $t = 5s$ 时的结晶分数？

【解】Christian 方程式为
$$\frac{V_s}{V} = 1 - \exp(-Kt^n)$$

当 $t = 1s$
$$\frac{V_s}{V} = 1 - \exp(-10^{-3} \times 1^3) = 1 - 0.999 = 0.1\%$$

$t = 5s$
$$\frac{V_s}{V} = 1 - \exp(-10^{-3} \times 5^3) = 1 - 0.882 = 11.8\%$$

【例 9-6】为什么在成核生长机理相变中，要有一点过冷或过热才能发生相变？什么情况下需要过冷，什么情况下需要过热？一般物质具有最大成核速率的过冷度是多少？

【解】相变要自发进行必须
$$\Delta G = \Delta H \cdot \frac{\Delta T}{T_0} < 0$$

(1) 当 $\Delta H < 0$ 时，为使 $\Delta G < 0$ ，必须 $\Delta T > 0$ ，由此可知 $T_0 - T > 0$ 即在相变过程放热的情况下，系统必须“过冷”才能使相变得以进行。

(2) 当 $\Delta H > 0$ 时， $\Delta T < 0$ ， $T_0 - T < 0$ ，系统必须“过热”。

第十章 烧结过程

【例 10-1】烧结期间，晶粒长大能促进坯体致密化吗？晶粒长大能够影响烧结率吗？说明之。

【解】晶粒长大是晶界移动的结果，并不是原子定向迁移的传质过程。因而不能促进坯体致密化；晶界移动可以引起原子跃迁，也可使气孔移入晶粒内，从而可以影响烧结速率，所以晶界移动需进行控制。

【例 10-2】固 - 气界面能为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$ ，若用直径为 $1 \mu\text{m}$ 粒子组成的压块体积为 1cm^3 ，试计算由烧结推动力而产生的能量是多少？

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2}{0.5 \times 10^{-4} \text{ cm}} = 4 \text{ J/cm}^3$$

$$\Delta G = V\Delta P = 1\text{cm}^3 \times 4 \text{ J/cm}^3 = 4\text{J}$$

【解】

则由烧结推动力产生的能量为 4J。

【例 10-3】一个氧化物粉末的表面能是 10^{-4} J/cm^2 ，烧结后晶界能是 $5.5 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$ 。若一个 $2 \mu\text{m}$ 的粉末（假如是立方体）被烧结时，有多少能量被释放（假定晶粒不生长）？

【解】假若以一个立方体颗粒计：

$$\text{最初表面能} = \frac{6 \times (2 \times 10^{-4})^2 \times 10^{-4}}{(2 \times 10^{-4})^3} = 3.0 \text{ J/cm}^3$$

$$\text{最后界面能} = \frac{6}{2} \times \frac{(2 \times 10^{-4})^2 \times (5.5 \times 10^{-5})}{(2 \times 10^{-4})^3} = 0.825 \text{ J/cm}^3$$

$$\Delta = (3.0 - 0.825) = 2.175 \text{ J/cm}^3$$

上式中：晶界能需要 $6/2$ ，除 2 是因为每个内界面分属两个晶粒共同所有。

【例 10-4】在 1500°C MgO 正常晶粒长大期间，观察到晶体在 1 小时内从 $1 \mu\text{m}$ 直径长大到 $10 \mu\text{m}$ 。如已知晶界扩散能为 251.208 kJ/mol ，试预测在 1600°C 下 4 小时后晶粒的大小。

【解】 $G_2 - G_0 = kt$ $100 - 1 = k_1$ $k_1 = 99$ ，

$$\begin{aligned}
 k_1 &= A \exp\left(-\frac{Q}{RT_1}\right) \\
 99 &= A \exp\left(-\frac{251208}{8.314 \times 1773}\right) \\
 1500^\circ\text{C} \quad A &= 2.48 \times 10^9 \\
 k_2 &= 2.48 \times 10^9 \exp\left(-\frac{251208}{8.314 \times 1873}\right) \\
 1600^\circ\text{C} \quad k_2 &= 247 \\
 G^3 - G_0^3 &= k_2 t \\
 G^3 &= 247 \times 4 + 1 = 989 \\
 G &= 9.96 \mu\text{m}
 \end{aligned}$$

【例 10-5】为什么在烧结粉末体中加入少量添加物可促进烧结？

【解】添加物的作用：

(1) 与烧结物形成固熔体：使晶格畸变而活化，可降低烧结温度，提高烧结速度，对形成空位型或间隙型固熔体其作用尤为强烈。

(2) 阻止晶型转变：由于晶型转变会带来较大体积效应使致密化困难，则阻止晶型转变可促进烧结。

(3) 抑止晶粒长大：主要是阻止二次再结晶，抑止晶粒的异常长大。

(4) 产生液相：A) 形成低共熔体。B) 添加物本身熔点低，由于液体的存在大大促进颗粒重排和传质过程，则加入添加物，使得在较低温度下产生液相而促进烧结。