

熔体性质 { 膨胀 → 影响因素 { 温度 ↓ ↓
 温度形成条件 { 三
 玻璃特点 (相对于晶体)
 结构学说: 异同点 (x, y 的计算) → 分析粘度与表面张力
 扩散 { 机制
 Fick (一、二推导, 一计算, 二计算不考)
 扩散系数 $D = D_0 \exp(-\frac{Q}{RT})$ 图开解释
 影响扩散因素
 相变 { 成核
 成核-生长 { 均态 { 推导过程
 非均态与均态联系 $f(\theta)$ 计算
 特点
 扩散动力学 { 三 (推、导、算)
 影响因素
 结晶机理: 系统表面能的降低
 影响因素 (看书 Δ)
 结合课后题目
 三个阶段特点 (气孔、晶界变化)



§1.1 结晶学基础知识

一、晶体及其特征

Def: 是内部质点在三维空间成周期性重复排列的固体, 即晶体是具有格子构造的固体。

特征: ① 能性: 自发地形成封闭的几何多面体

② 均一性: 任一部具有相同性质

③ 各向异性: 不同方向不同性质

④ 对称性: 其物理化学性质能在不同方向或位置上
有规律地出现。

⑤ 最小内能和最大稳定性

二、晶体结构与空间点阵

空间点阵: P_{13}

结点: 质点的中心位置, 仅有几何意义, 不代表任何质点。

结构基元: 晶体中质点, 如原子或原子集团。

晶体结构: 空间点阵 + 结构基元

晶胞: P_{13}

晶体结构图例

晶胞参数, 布拉菲点阵 P_{14}



Mo Tu We Th Fr Sa Su

Memo No. _____
Date / /

No. 2

Date

三、晶体结构的定量描述

①. 晶面 Def: P.S.

②. 晶面指数 (hkl) P.S. $= (\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p})$.

③. 晶面族: 晶体中原子排列状况相同但不平行的两组以上晶面
{...}.

④. 晶向: [...]. 坐标轴截距互质.

⑤. 晶向族: <...>

四、晶向与晶面的关系

P.S. 表格: [...] 是 <...> 的晶向

晶面间距越大, 晶面上原子越多。

§2.2 晶体中质点的结合力与结合能

一、键型

①. 离子键: 正负离子依靠静电库仑力而产生的键合。没有方向性和饱和性。

②. 共价键: 原子之间通过共用电子对或通过电子云重叠而产生的键合。具有方向性和饱和性。

③. 金属键: 失去最外层电子 (价电子) 的原子实和自由电子组成的电子云之间的静电库仑力而产生的结合。没有方向性和饱和性。

④. 范德华力

- Keesom Force: 极-极.
- Debye Force: 极 vs 非极.
- London Force: 非-非.

⑤. 氢键: 氢原子同时与 2 个电负性很大而原子半径较小的原子 (O, F, N 等) 相结合所形成的键。具有饱和性。

⑥. 离子键 (%) = $1 - \exp[-\frac{1}{4}(X_A - X_B)^2]$.

A, B 元素的电负性值.

§2.3 晶体中质点的堆积

一、最紧密堆积原理:

①. 球体堆积的密度越大, 体系的势能越低, 晶体越稳定。

②. 离子晶体、原子晶体

③. 基础: 质点的电子云分布呈球形对称。
无方向性。

二. 最紧密堆积方式: ^{FCC} ~~BCC~~ + HCP.

FCC ① 每个球体周围同种球体个数均为 12.

② 每个球体周围有 8 个四面体空隙和 6 个八面体空隙.

③ n 个等径球最紧密堆积时, $\frac{n \times 8}{4}$ 个四面体空隙,

$\frac{n \times 6}{2}$ 个八面体空隙.

④ 空间利用率 74.05%

三. 内在因素对晶体结构的影响.

① 质点的相对大小.

② 配位数

③ 离子极化

* 四面体空隙 \rightarrow 4 个球.

八面体空隙 \rightarrow 6 个球.

最紧密堆积每个球周围有 6 个八面体空隙, 8 个四面体空隙.

* 配位数: 同种原子找距离最近且相等的

正好相切 $0.414 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.732$

* 离子极化: (仅在典型的离子晶体中适用)

在离子紧密堆积时, 带电荷的离子所产生的电场, 必须要

对另一个离子的电子云产生吸引和排斥作用, 使之发生变形.

极化的双重作用 { 自身被极化: α 极化率 $\alpha = \frac{U}{E}$ (U : 偶极矩)

极化周围其它离子: β 极化力 $\beta = \frac{Z^*}{r^2}$ (Z^* : 有效电荷数)

②. 晶体中化学键合力与结合能.

一. 键型.

注: ① 金属键. 离子键无方向性和饱和性, 共价键有.

②. 晶体中离子键共价键比例估算.

$$\text{离子键}\% = 1 - \exp \left[-\frac{1}{4} (X_A - X_B)^2 \right]$$

电负性值

三. 内在因素对晶体结构的影响.

① 金属晶体

BCC

FCC

HCP (密排六方)

晶胞参数

配位数 (CN)

空间利用率

BCC $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ 8 $\sqrt{3}a = 4r, \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = 68\%$

FCC $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 12 $\sqrt{2}a = 4r, \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = 74.05\%$ } ABCABC

HCP $12 \times \frac{1}{6} + 3 + 2 \times \frac{1}{2} = 6$ 12 74.05% } ABAB

②. 金属晶体, 离子晶体应符合紧密堆积原理.

③. BCC, 密堆积结构 FCC, HCP 最紧密堆积结构.

自身被极化和极化周围其它离子两个作用同时存在。

正离子：半径小，电价较高，极化力表现明显，不易被极化

负离子：经常表现出被极化现象，电价小而半径较大的负离子尤为显著。

附：一般只考虑正离子对负离子的极化作用，但当正离子为18电子型，必须考虑负离子对正离子的极化作用。

* 哥希密特结晶化学定律：晶体结构取决于其组成基元（原子、离子或离子团）的数量关系，大小关系，及极化性能。

* 同质多晶：化学组成相同的物质，在不同的热力学条件下形成结构不同的晶体现象——由此而产生每一种化学组成相同但结构不同的晶体为变体。

* 类质同晶：化学组成相似或相近的物质，在相同的热力学条件下，形成的晶体具有相同的结构。

* 同质多晶转变

{	位移性转变	快
	重建性	慢

无机化合物结构

一. AX型

NaCl型结构 P_{30}

Na^+ 配位数 6 Cl^- ~ : 6.

Cl^- 作 FCC 堆积， Na^+ 填充在八面体空隙，100%。

晶胞中有4个 Cl^- ，4个八面体空隙，4个 Na^+ 。

结构-性能：NaCl在三维方向上键力分布较均匀，因此其结构无明显解理。

常见 NaCl 型晶体是碱土金属氧化物和过渡金属的 2价氧化物。

* MgO ：很高熔点，无解理性，是碱性耐火材料，镁硅中主要晶相。

1. NaCl 外来掺杂，只能置换不存在填隙缺陷（100% 填隙）

* CsCl 型结构 P_{30}

正负离子作简单立方堆积，配位数均为 8，晶胞分子数为 1，离子键

* 立方 ZnS 型结构 P_{41} (闪锌矿)

S^{2-} 作 FCC，4个 Zn^{2+} 填充在四面体空隙，空填率 50%，共价键。

$CN(+)=4$ ， $CN(-)=4$ 。

常见闪锌矿型：Be, Cd, Hg 等硫化物，硒化物，碲化物及 $CaCl_2$ 及 As_2S_3

* 六方 ZnS 型结构 P_{42} (纤锌矿)

S^{2-} 作 HCP， $CN(+)=4$ ， $CN(-)=4$ ， Zn^{2+} 填充正四面体空隙，50%。

常见纤锌矿晶体 BeO ， ZnO ， CdS 和其它 II, IV, II, V 族化合物。

二. AX₂型结构 P_{44}

萤石 (CaF_2) 型结构和反萤石结构。

Ca^{2+} 作 FCC，F 填充四面体， $CN(-)=4$ ， $CN(+)=8$ ，100%。

解理性：八面体解理（八面体空隙空着）

常见萤石型结构的晶体：4价离子 M^{4+} 氧化物 MO_2

晶体结构

补充:

鲍林规则:

- ① 配位多面体规则: 在离子晶体中, 在正离子周围形成一个负离子多面体, 正负离子之间的距离取决于离子半径之和, 正离子的配位数取决于离子半径比。
- ② 电价规则: 判断电价是否饱和。
- ③ 多面体共顶、共棱、共面规则。
在一个配位结构中, 共用棱, 特别是共用面的存在会降低该结构稳定性, 其中高电价、低配位的正离子这种效应更明显。
共用顶点较稳定。(eg. SiO_2)
- ④ 不同配位数多面体连接规则:
若晶体结构中含有一种以上的正离子, 则高电价、低配位的多面体之间有可能彼此互不连接的趋势。
- ⑤ 平面规则:
在同一晶体中, 组成不同的结构基元的数目趋向于最少。

硅酸盐晶体:

岛状 \rightarrow 组群状 \rightarrow 链状 \rightarrow 层状 \rightarrow 架状 (1-2)
 (粒状处理) (纤维状处理) (片状处理)

金刚石结构: 正负离子位置刚好与萤石结构中的相反, 所有碱金属离子占据 F⁻ 离子的位置... 反萤石结构。

三. AX_3 型结构:

刚玉型 Corundum. 结构 P46.

O^{2-} 离子近似做 HCP, Al^{3+} 填充在 6 个 O^{2-} 形成八面体空隙中, $\text{Al}_\text{O} = \frac{2}{3}$.

Al^{3+} 占据八面体空隙的 $\frac{2}{3}$, $\text{CN}(+) = 6$, $\text{CN}(-) = 4$.

P.S. 标高作用: $\begin{cases} \text{ABCABC} & 3/6 \text{ 个标高} \\ \text{ABAB} & 2/4 \end{cases}$

莫氏硬度 9 级。

三. ABO_3 型结构:

* 结构基元 $\begin{cases} \text{A 个原子/离子} \\ \text{络阴离子} \end{cases}$

CaTiO_3 型 P49.

Ca^{2+} 与 O^{2-} 一起 FCC (Ca^{2+} 顶角, O^{2-} 面心) Ti^{4+} 位于体心八面体空隙

晶胞分子数为 1, $\text{CN}(\text{Ca}^{2+}) = 12$ (O^{2-}) $\text{CN}(\text{Ti}^{4+}) = 6$.

热胀取代 (与 O)

* BaTiO_3 铁电效应:

铁电晶体: 具有自发极化且在外电场作用下具有电滞回线的晶体。

产生自发极化条件: 离子位移后固定在新的位置上的力大于位移恢复力

铁电 $< T_c <$ 顺电。

* 尖晶石 vs 反 ~ P54

What	晶体结构	缺陷	浓度	位置	性质
NaCl	面心立方	Na ⁺ 八	100%	皆6	① 键力分布均匀 → 无畸变 ② 只是置换不能
闪石 ZnS(闪)	面心立方	Zn ²⁺ 四	50%	皆4	
纤石 ZnS(纤)	六方	Zn ²⁺ 四	50%	皆4	
萤石 CaF ₂	面心立方	F ⁻ 四	100%	皆8	八面体空隙空着 → 八面体时间
刚玉 Al ₂ O ₃	六方	Al ³⁺ 八	2/3	皆4	莫氏硬度9H
钙钛矿 BaTiO ₃	立方	Ti ⁴⁺ 八		皆4	BaTiO ₃ 可自发极化 → 铁电效应
尖晶石 MgAl ₂ O ₄	立方	Mg ²⁺ 八		皆4	CaTiO ₃ 氧八面体空隙比 Ti ⁴⁺ 得多, Ti ⁴⁺ 位移后恢复力很大, 无法重新
硅酸盐 Mg ₂ SiO ₄	立方	Si ⁴⁺ 八		皆4	铁磁材料

晶体结构缺陷

定义: 把晶体点阵结构中周期性排列的畸变。

类型: ① 点缺陷 { 空位, ② 线缺陷 (位错) ③ 面 ~ ④ 体 ~
(按几何尺寸分) { 间隙点, 杂质点

① 点缺陷 (本征缺陷, 由热起伏的原因所产生的空位或/和间隙点)。
非伦兹尔 ~: 空位和间隙点成对出现。
肖特基 ~: 正负离子空位成比例出现。

P.S. 只与温度有关。

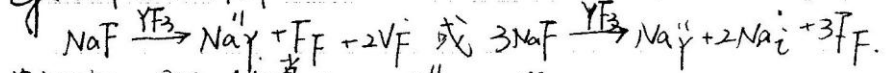
② 线缺陷: 亦称组成缺陷, 是由外加杂质的引入所产生的缺陷。
若与杂质量、温度有关。

③ 非化学计量缺陷: 组成上偏离化学中的定比定律所形成的缺陷。
特点: 随周围环境的性质及分压有关。

点缺陷

缺陷表示: 位置关系, 质量平衡, 电中性。

eg. NaF 加入 YF₃ 中:



热缺陷: { Frankel: $0 \rightarrow \text{V}^{\cdot\cdot}_{\text{Mg}} + \text{V}^{\cdot\cdot}_{\text{O}}$
Schottky: $\text{AgAg} \rightarrow \text{Ag}^{\cdot\cdot}_{\text{i}} + \text{V}_{\text{Ag}}$

P.S. NaCl 型结构只会有肖特基缺陷。
(没有多余空位)

化学平衡法计算热缺陷浓度:

$$K \Rightarrow \Delta G - RT \ln K \Rightarrow \text{浓度}$$

$$AB \text{ 型晶. 布: } [Ag_i] = [V_B] = \exp\left(-\frac{\Delta G}{2RT}\right) \xrightarrow{8.314} K$$

固溶体定义: 将外来组元引入晶体结构, 占据基体晶格点位置
在晶格中, 一种或几种外来原子或离子, 占据基体晶格点位置的一部分, 仍保持一个晶相, 这种晶体中~
一种或几种外来原子或离子, 占据基体晶格点位置的一部分, 仍保持一个晶相, 这种晶体中~
单相均匀的固体, 其中基体~溶剂; 外来组元~溶质。

分类: ① 置换型~: 等价置换最易

② 填隙型~

③ 有限~ ④ 连续~

置换型固溶体: $\Delta r = \frac{r_1 - r_2}{r_1(\%)}$ $\leq 15\% \Rightarrow$ 连续型~
① 尺寸: $15\% \sim 30\% \Rightarrow$ 有限型
 $730\% \Rightarrow$ 无法形成固溶体

(由于 Δr ↑时, 晶格畸变, 能量↑, 不稳定)

② 晶体结构类型: 相同(次要不充分)

③ 离子类型和键性: 化学键性质相近

④ 电价因素: 最好等价

间隙型固溶体:

① 溶质点大小: 越小越好

② 晶体结构: 基体晶格空隙越大越好 esp: 萤石型

③ 电价平衡

PS: 形成间隙固溶体时, 一般都会使晶格常数↑, 畸变到一定程度

使固溶体变成不稳定而富集, 故填隙型固溶体不可能连续固溶体

元: 金刚石 > 萤石 > TiO_2 > MgO

形成固溶体后对晶体性质影响: (P50~51)

一、稳定晶格, 防止晶型转变

二、强化晶格

三、固溶强化

四、影响材料物理性质

固溶体类型实验判别:

根据缺陷方程计算出杂质浓度与固溶体密度的关系并画曲线:

然后把实验数据与实验值相比较, 哪种类型与实验值相符即那种。

$$\text{理论密度} = \frac{\text{含有缺陷的固溶体晶胞质量 } W_i}{\text{晶胞体积}}$$

$$W_i = \frac{\text{晶胞中缺陷位置数} \times \text{缺陷分子数} \times \text{原子量}}{6.02 \times 10^{23}}$$

非化学计量化合物

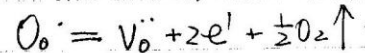
特点: ① 缺陷浓度与气氛性质、压力、温度有关

② 不等价置换发生在同一种离子中的高、低价态间的相互置换

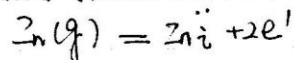
③ 都是半导体 $\begin{cases} n \text{ 型} \\ p \text{ 型} \end{cases}$

分类: Δ

① 负离子换位, 使金属离子过剩

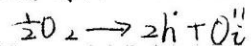


② 由于间隙正离子, 使金属离子过剩

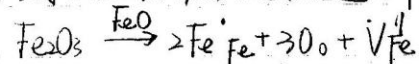


非晶态结构与性质

(3) 由于间隙负离子, 使负离子过剩.



(4) 由于正离子缺位, 使负离子过剩.



线缺陷,

即位错 dislocation.

完整晶体的最基本塑性变形形式: 滑移 (在外力作用下, 晶体的部分相对于另一部分, 沿着一定晶面的一定方向发生平移, 使晶面上的原子从一个平衡位置平移到另一平衡位置).

位错类型: 刃位错: 伯氏矢量 b \perp 位错线, b
螺位错: $b \parallel$ 位错线

位错运动: 滑移, 攀移

基本形式

面缺陷.

晶界: 不同取向的晶粒之间的界面 (grain boundary).

晶界的强化: (1) 陶瓷: 晶粒越细, 晶界占的比重越大.

金属: 位错塞积.

霍尔佩奇方程: $\sigma_y = \sigma_0 + k d^{-1/2}$.

适用于陶瓷、金属.

熔体的结构

最易形成非晶态的氧化物: SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 .

对熔体的认识: 熔体的结构看作与晶体更为接近.

(1) 晶体与液体的体积密度接近. — 质点间的平均距离

(2) 晶体的熔解热不大, 比液体的气化热小很多. — 内能

(3) 因液态热容接近. — 热运动性质.

(4) X射线衍射图谱相似.

(P.S. XRD是测无机物物态结构最准确的方法,

但有机物需测以外.)

硅酸盐熔体结构. — 聚合物理论.

基本结构单元: $[SiO_4]$ 四面体.

Si-O键: 高键能, 方向性, 低配位.

R-O键: 以离子键为主, 比 Si-O键弱得多.

R_2O , RO 起到了提供“游离氧”的作用.

eg. Na_2O 加入后:

由于 Na_2O 提供“游离氧”, 结果使部分桥氧断裂成非桥氧, O/Si 比 [值], 此时 $[SiO_4]$ 的连接式可从架状、层状、带状、链状、环状,

最终过渡到桥氧全部断裂形成 $[SiO_4]$ 岛状, $[SiO_4]$ 连接程度 \downarrow .

影响聚合物聚合程度因素: { 组成

温度

聚合物理在: 初期: 石英 (或硅酸盐) 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, 缩聚-分化达平衡. 产物中有低聚物.

聚合 — 8分聚
硅酸盐熔体结构特征:

$[SiO_4]$ 为基本结构单元, 四面体
组成链状、环状、不规则、大小不均匀
的聚合离子团, 各团离子团之间
靠金属离子连接.

高聚物、三维网络碎片以及游离碱、吸附物，最后得到的熔体是不同聚合程度的各种聚合体的混合物，构成硅酸盐熔体结构。聚合物的分子大小、种类、数量随熔体的组成和温度而变化。

熔体性质

粘度概念：是流体（液体/气体）抵抗流动的程度。

$$F = \eta S \frac{dv}{dx}$$

F: 两层液体间内摩擦力

S: 两液体间接触面积

测定: P, η

$\frac{dv}{dx}$: 垂直流动方向的速度梯度 (s⁻¹)

η : 比例系数，简称粘度 (Pa·s)

物理意义：单位接触面积，单位速度梯度下两层液体间的内摩擦力。

$$1 \text{ Pa} \cdot \text{s} = 10 \text{ P (泊)}$$

$\eta = \phi \rightarrow$ 液体流动度

影响因素：温度：随 T ↑ 而 ↓

化学组成：大分子粘度比小分子的大。

普朗克公式：

$$\eta = A_1 e^{\frac{U}{RT}}$$

η : 具有活化能 U 的活化粘度

A_1 : 与熔体有关的常数

U : 流动活化能

R : 波尔兹曼常数

(P.S. 普朗克公式：获得一定粘度的过程，如打散、缺陷等皆可)

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T}$$

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

$$B = \frac{U}{R}$$

粘度-组成关系。

一价碱金属 (使 η 降低)。

P.T.S. 表 (解聚起主要作用，也有微聚作用)

碱金属氧化物提供自由氧使硅氧负离子团解聚成较简单的结构单位，因而使活化能 U 减小。

However ① 当 R_2O 含量较低时， O/Si 比值较低，则熔体中硅氧负离子团较大，对粘度起作用是四面体 $[SiO_4]$ 间键力。此时加入正离子半径越小，降低粘度作用越大。

R^+ 除了提供游离氧，还对 $\equiv Si-O-R$ 有反极化作用。当 R^+ 离子势越大，反极化作用越大，解聚作用。② 当熔体中 R_2O 含量较大时， O/Si 值较高，熔体中硅氧负离子团接近最简单的 $[SiO_4]^{4-}$ 形式。四面体间靠 $R-O$ 键力连接， R^+ 起聚合作用，故 R^+ 离子势大的降低 η 作用弱。

二价金属氧化物 (使 η 降低)。

不起聚合作用，只有解聚作用。高价金属氧化物 (使 η 增加) P.S. 加 Pb^{2+} 更能提高玻璃性能。离子势高，倾向于形成更为复杂巨大的聚合阴离子团。活化能 U 增加。③ 硼酸盐：(先 η 升后 η 降) 配位数的变化。

B_2O_3 含量较少时，游离氧充足， B^{3+} 离子处于 $[BO_4]$ 四面体状态，加入

到 $[SiO_4]$ 四面体网络使结构紧密，使 η 升。

较多量 B_2O_3 引入，游离氧不足， B^{3+} 离子开始处于 $[BO_3]$ 中，结构

趋于疏松， η 降。

混合碱效应：

熔体中同时引入一种以上 R_2O 或 R_2O 时， η 比等量的一种 R_2O 或 R_2O 高。

表面张力与组成关系

与组成对 η 的影响相反。

一般 O/Si 比越小, 网络阴离子团越大, q/r 比越小, 作用力 \downarrow , $\sigma \downarrow$.

表面张力与温度关系

温度 \uparrow , 热运动 \uparrow , 体积 \uparrow , 相互作用松弛, $\sigma \downarrow$

$$\sigma = \sigma_0 (1 - bT)$$

玻璃的形成

玻璃的通性:

(1) 各向同性。

(2) 介稳性: 在一定热力学条件下, 系统虽未处于最低能量状态, 却处于一种可以较长时间存在的状态。

(3) 由熔融态向玻璃态转化的过程是可逆的、渐变性的, 在一定温度范围内完成, 无固定熔点。

(4) 由熔融态向玻璃态转化时物理、化学性质随温度变化的连续性。

(5) 物理、化学性质随成分变化的连续性。

形成玻璃的方法:

(1) 熔融法: 不适于金属。

(2) 非熔融法: ①

形成玻璃热力学条件:

结晶化, 玻璃化, 分相。

P.S. 晶态 非晶态 ΔH 差越大, 越易形成玻璃

形成玻璃的动力学条件:

① 晶体生成速率与晶体生长速率的极大值所处的温度相差越小, 熔体越易析晶而不易形成玻璃。将两曲线重叠的区域称为析晶区或玻璃不易形成区域。其面积越小, 越易形成玻璃。

② 熔体在冷却时具有高的粘度, 并且粘度随温度降低而急剧上升, 这样熔体易形成玻璃。而 T_m 很小的难以形成玻璃。如 $LiCl$, Ni 。

③ $T_g < T_m$ 易形成玻璃

形成玻璃的结晶化学条件:

(1) 聚合阴离子团大小与排列方式。

聚合程度越高, 特别当具有三维网络或长链状结构时, 越易形成玻璃。

复合阴离子团越小, 越易自由移动形成晶体。

(2) 键强。

① 网络形成体。单独形成玻璃。 $> 335 \text{ kJ/mol}$

② 网络中间体。介于之间。 Al

③ 网络改变体。不易形成玻璃, 能改变网络结构。 $< 250 \text{ kJ/mol}$

所有 1 价和部分 2 价金属。

另: 单键强度六氧化物熔点, 比值得 \uparrow , 越易形成玻璃。

(3) 键型

形成玻璃必须具有离子键或金属键向共价键过渡的混合键型。

解释:

① 一般离子键化合物具有较高配位数 (6-8), 离子相遇必组成网络, 的几率也较高。一般离子键化合物在凝固点熔点粘度很低,

不易形成玻璃。

第五章 表面结构与性质 掌握概念、现象解释

固体表面

① 绝种共价键化合物大都分子结构，在分子内部，原子间由共价键连接，而作用于分子间的是范德华力。由于范氏键无方向性，一般在冷却过程中质点易进入点阵而构成晶格。

② 而混合键具有共价键的方向性和饱和性，不易改变键角和键长能倾向，促进生成具有固定结构的配位多面体，构成玻璃的过程有序；又具有离子键易改变键角，易形成无对称变形的趋势，促进配位多面体按一定方向连接的不对称变形，构成玻璃过程无序的网络结构。

玻璃的结构

过程有序，过程无序

α - β 石英转变温度：573°C

两种学说 { 晶子学说 P.93
无规则网络学说 P.94

比较 { 晶子：强调不均匀性、连续性、有序性。但无法解释“晶子”的大小、数量、化学成分

网络：强调均匀性、连续性，无法解释不均匀性

玻璃结构参数 $X=2R-Z$ $Y=2Z-2R$

X：非桥氧 Y：桥氧 ($Y>3$ 的玻璃性质稳定， $Y<2$ 不易形成)
Z：正离子配位数 (一般3或4) R：氧/网络形成正离子

本章小结

固体接触界面 { 表面：S与真空
界面：S与空气
相界面：S与S/g/l

固体表面分类：

理想表面：

清洁表面 { 台阶表面 \rightarrow 使表面具有粗糙度
弛豫表面 \rightarrow 垂直方向位移 定义见 P.206
S与真空 \downarrow
重构表面 \rightarrow 水平 ~
吸附表面 \rightarrow S与空气

固体表面能：包含弹性能

表面偏析：表面组分的聚集

不论表面进行多么严格的清洁处理，总有一些杂质由体内偏析到表面上来，从而使固体表面组成与体内不同

表面力场：本质是剩余的键力

{ 化学力 { 定向作用 \rightarrow 极权
分子力 { 诱导作用 \rightarrow 非极+极
分散作用 \rightarrow 2非极

固体表面结构

离子晶体
粉体
玻璃

离子晶体表面结构: 极化 \rightarrow 变形 \rightarrow 重排. 降低了表面的电场

处于表面层 X^- 电子云被拉向内侧的正离子一方而变形, 接着表面层离子开始重排, 以使之在能量上趋于稳定. 为此, 表面负离子被排向外侧, 正离子被拉向内侧, 从而形成了表面双电层, 使得离子晶体表面带负电.

eg1. 为什么真空中 $MgCO_3$ 分解产生的 MgO 颗粒互相排斥? *

新 MgO 颗粒表面为清洁表面, 带负电.

eg2. 为什么 PbI_2 表面能 $< PbF_2 < CaF_2$? *

半径大的负离子极化率大, 半径小的正离子极化力大. 极化性能越大, 双电层越厚, 表面能越低. Pb^{2+} 与 Pb^{4+} 都具有较大的极化性能.

粉体表面结构: 粉体在制备过程中, 由于反复地破碎, 所以不断形成新的表面. 而表面层离子的极化变形, 重排使表面晶格畸变, 有序性降低. 因此随着粒子的微细化, 比表面, 表面结构有序程度越来越强烈地扰乱, 并不断向颗粒深部扩展, 最后使粉体表面结构趋于无定形化.

两种认为:

1) 无定形结构: $\left\{ \begin{array}{l} \text{石英密度随粒度减小而} \downarrow \xrightarrow{\text{demonstrate}} \text{接近非晶态,} \\ \text{石英相变吸热峰随 } SiO_2 \text{ 粒度减小.} \end{array} \right.$

2) 微晶结构: $\left\{ \begin{array}{l} X \text{ 射线强度} \downarrow \text{且宽度} \uparrow. \end{array} \right.$

固体表面几何结构: 不同的几何状态会对表面性质产生影响.

其中最重要的是表面粗糙度和微裂纹.

1) 表面粗糙度: 会引起表面力场变化, 进而影响表面结构.

从色散力本质(对内的力)可见, 位于凹谷深处的低点, 其色散力最大, 凹谷面上和平面上次之, 位于峰顶处则最小. 反之, 对于静电, 对外力, 则位于孤立峰顶处应最大, 而凹谷深处最小. 由此可见, 表面粗糙度将使表面力场变得不均匀, 其活性和其它表面性质也随之发生变化.

2) 表面微裂纹: 因晶体缺陷或外力作用产生. 对脆性材料影响强烈.

玻璃断裂理论: $R = \sqrt{\frac{2E\sigma}{\pi C}}$; $E = \frac{\sigma}{\epsilon}$

润湿与粘附

润湿 $\left\{ \begin{array}{l} \text{沾湿} \\ \text{浸湿} \\ \text{铺展} \end{array} \right.$

Young 方程: $\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$

非理想固体表面接触角受表面粗糙度、吸附膜影响

表面粗糙度: *

理想表面 $A \rightarrow B$

增: $\gamma_{sl} \cdot S_s$; $\gamma_{lv} \cdot S_s \cdot \cos \theta$

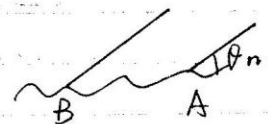
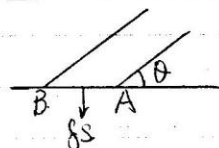
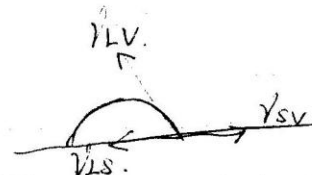
减: $\gamma_{sv} \cdot S_s$

有粗糙度表面 $A \rightarrow B$

增: $\gamma_{sl} \cdot S_s \cdot n$; $\gamma_{lv} \cdot S_s \cdot \cos \theta_n$

减: $\gamma_{sv} \cdot S_s \cdot n$

$\Rightarrow \cos \theta_n = n \cos \theta \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 0 < \theta < 90^\circ \text{ 时 } 0 < \theta_n < 90^\circ, \text{ 所粗糙化后更润湿} \\ \theta > 90^\circ \text{ 时 } \theta_n > 90^\circ, \text{ 所粗糙化后更难润湿} \end{array} \right.$



吸附膜: ~~使接触~~ $\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$ 吸附膜使 $\gamma_{LV} \downarrow \rightarrow \cos\theta \downarrow \rightarrow \theta \uparrow$
阻碍伸展

测固体表面张力:

临界表面张力测定法

利用高聚物或熔体的表面张力与温度的关系求固体表面张力
估算法

粘附与什么有关? (粘附指牢固)

(1) 润湿性 \uparrow

(2) 吸附膜 \downarrow

(3) 相容性 \uparrow 亲和性

(4) 分散度 \uparrow

(5) 变形程度 越软越好

提高润湿性:

在液体中加入表面活性剂, 降低 γ_{LV} , γ_{LS}

补:

清洁表面: 不存在任何吸附、催化反应、杂质扩散等物理化学效应的表面。分为台阶表面、弛豫表面、重构表面。

弛豫表面: 表面上的原子产生相对于正常位置的上、下位移。

重构表面: 表面原子层在水平方向的周期性不同于体内, 但垂直方向的层间距离与体内相同。

吸附表面: 清洁表面上有来自体内扩散到表面的杂质和表面周围空间吸附到表面上的质点所构成的平面

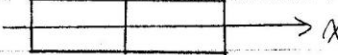
表面力的存在使固体表面处于高能量状态, 那么固体是以何种方式降低过剩的表面能以达到热力学稳定状态的。

①. 通过表面质点的极化、变形、重排

②. 吸附

驱动力: 化学位梯度.

菲克第一定律: $C=C_2 \quad C=C_1$

推导: 

假设有单一相固溶体, 横截面积为 A , 浓度 C 不均匀, 在 Δt 时间, 沿 x 轴方向通过 x 处截面所迁移的物质质量 Δm 与 x 处的

浓度梯度 $\frac{\partial C}{\partial x}$ 成正比:

$$\Delta m \propto \frac{\partial C}{\partial x} \cdot A \cdot \Delta t$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta m}{A \Delta t} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

而扩散通量 $J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x}$ (单位时间内通过垂直于 x 轴的单位横截面积的物质数量; $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). 矢量. $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$

其中 D 是 ~~比例系数~~ 扩散系数, 称扩散系数, 标量 m^2/s 或 cm^2/s . $\frac{\partial J}{\partial x} = 0$

稳态扩散: 空间任意一点的浓度不随时间变化, J 不随位置变化, $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$

非稳态扩散: 空间任意一点的浓度随时间变化, J 随... $\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0, \frac{\partial J}{\partial x} \neq 0$

菲克第二定律 (适用于非稳态):

推导: 

在扩散方向取体积元 $\Delta x A$. 在 Δt 时间内, 体积中扩散物质的积累量:

$$\Delta m = (J_x - J_{x+\Delta x}) A \cdot \Delta t \quad (\text{流入或流出})$$

$\therefore \frac{\Delta m}{\Delta x A \Delta t} = \frac{J_x - J_{x+\Delta x}}{\Delta x}$

$$\frac{\Delta m}{\Delta x A \Delta t} = \frac{J_x - J_{x+\Delta x}}{\Delta x}$$

$$\text{当 } \Delta x, \Delta t \rightarrow 0 \text{ 时, } \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$$

$$\text{代入 } J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

$$\therefore \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

菲克定律的应用

非稳态扩散:

(1) 一维无限长物体的扩散: A B (两物相互扩散)

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2} - \frac{C_2 - C_1}{2} \operatorname{erf}(\beta)$$

(2) 恒定源物体的扩散:

适用于: 渗C, 渗N. ~~金属表面与物体浓度就是~~

表面浓度保持恒定, 而物体长度大于 $4\sqrt{Dt}$

$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

C_x : x 处的 C/N 含量

C_s : 表面的 C/N 含量

C_0 : 原来的 C/N 含量

(3) 恒定量物体的扩散:

$$C = \frac{M}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

* * * * *

{ 本征扩散: 由温度引起的扩散 (热缺陷)

{ 非本征扩散: 由杂质点引起的扩散

关于有拐点图的解释: $\ln D - \frac{1}{T}$

$\downarrow T$ $Q = \Delta H_m$ (非本征扩散). (本征扩散温度低时可忽略)

$\uparrow T$ $Q = \Delta H_m + \Delta H_f \rightarrow$ (本征扩散).

答: 由于两种扩散的活化能差异所致。这种转折相当于从

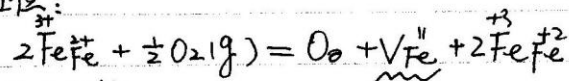
受杂质控制的非本征扩散向本征扩散的变化。

在高温区活化能大的应为本征扩散, 在低温区活化能

较小的应为本征扩散。

非化学计量化合物中的扩散 (阳离子空位型氧化物中正离子空位扩散)
发生在过渡金属氧化物 (esp. FeO).

氧分压升高, 使二价过渡金属离子变为三价, 同时产生二价阳离子空位:



关于活化能:

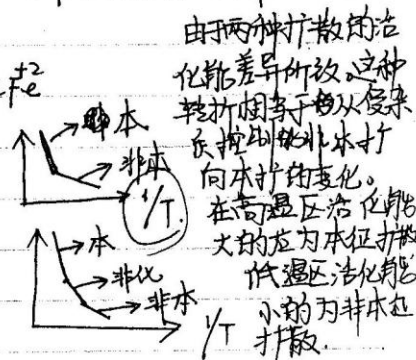
本征扩散: $Q = \Delta_r H_m + \Delta_r H_f$

非本征扩散: $Q = \Delta_r H_m$ 低温.

非化学计量: $Q = \Delta_r H_m + \frac{\Delta H_o}{3}$

杂质引起的缺陷.

多元系统的扩散.



克青达尔效应: 由于多元系统中各组分元扩散速率不同而引起的扩散偶

原始界面向扩散速率快的一侧移动的现象。

由于低熔点元扩散快, 高熔点元扩散慢, 故在扩散过程中,

标志物总是向着含低熔点元较多的一侧移动。

意义: ①. 直接否定了置换型固溶体扩散的换位机制, 支持了空位机制。

②. 说明在扩散系统中每一种组元都有自己的扩散系数。

副效应: 孔洞、突起、紫斑

达肯方程: $\bar{D} = N_A D_B + N_B D_A$

\bar{D} ~ 综合扩散系数

N_A, N_B ~ A, B 组元在合金中的摩尔分数

影响扩散系数因素

一、外在

- 1) 温度. 温度越高扩散越容易.
- 2) 杂质. 使晶格畸变. 活化能降低而加速扩散.
- 3) 气氛. 如 Fe 在 FeO 中扩散较易 (O₂ 气氛).
- 4) 固溶体类型. 间隙型固溶体比置换型固溶体容易扩散, 因为间隙型固溶体中间隙原子已位于间隙, 而置换型固溶体中间隙原子位于间隙, 而置换型固溶体中溶质原子通过空位机制扩散时, 首先要形成空位, 因而活化能高.

另外, 置换型固溶体中, 因原子尺寸差别越小, 弹性差异越大, 亲和力越强, 扩散越快.

- 1) 扩散物质性质. 扩散粒子与扩散介质性质间差异越大, 扩散系数越大. 因为这样介质原子附近应力场发生畸变, 较易形成空位而降低活化能.

② 原子排列越紧密, 原子间结合力越强, 扩散活化能越大, 扩散系数越小. (p.s. 面心立方比体心立方紧密.) ③ 原子键力越强, 扩散系数越小.

- 2) 扩散介质性质. 扩散介质越紧密, 扩散越难.

- 3) 结构缺陷: 处于晶界表面、晶界、和位错处的原子位能高于正常晶格上原子, 扩散系数大.

即: $D_{\text{表面}} > D_{\text{晶界}} > D_{\text{晶内}}$.

另: 半径大的局扩散.

补: 扩散机制 / 扩散机制:

1. 局位扩散机制

原子的扩散通过相邻两原子直接对调位置而进行的可能性不大.

2. 间隙扩散机制. Δ

间隙扩散机制适用于间隙型固溶体中间隙原子的扩散. 阵点上原子认为不动.

3. 空位扩散机制. Δ

适用于置换型固溶体.

自扩散 原子或离子以热振动为推动力通过该种原子或离子所构成的晶体, 向着特定方向所进行的迁移过程.

互扩散 多元系统中存在的多种离子同时进行的扩散.

扩散系数 单位浓度梯度下的扩散通量 cm^2/s . 将、

扩散通量 单位时间通过垂直于 x 轴的横截面积的原子数 $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 次.

自扩散
互扩散

材料中的相变

17

相: 物理、化学性质 ~~物理性质~~ 完全相同且均匀的部分。

1) 狭义相变: 同组成的两固相之间的结构转变, 是物理过程, 不涉及化学反应。

2) 广义相变: 相变前后相组成发生变化的情况。包括多组分体系的反应。

3) 可逆相变: 转变温度低于两种晶型熔点。

4) 不可逆相变: ~~化学相变~~ ^{高于} ~~化学相变~~ ^{所诱导不等}

1) 一级相变: $\Delta S \neq 0, \Delta V \neq 0$, 焓变 ΔH 发生突变, 体积膨胀或收缩。

2) 二级相变: 一阶偏导相等, 二阶偏导不等。 $\Delta G \neq 0, \Delta V \neq 0, \Delta \beta \neq 0$

(体积不变), 体积及热效应无突变, 但 $\Delta C_p \neq 0, \Delta \beta \neq 0, \Delta \alpha \neq 0$

注: 二阶以上的相变称为高级相变

几级相变, 化学位及前(n-1)阶偏导数相等, n阶偏导数不相等。

$$dG = -SdT + PdV$$

1) 成核-生长相变 一级相变, 耗能, 正扩散。

2) 连续型相变 自发进行, 不耗能, 负扩散

3) 有序-无序相变 铁磁相, 铁电相转变。

马氏体相变 没有旧键断裂和新键形成, 只改变键角/键长。

热力学: $\Delta G < 0$; 动力学: 速度很快

相变条件:

1) 温度: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta G = \Delta H \frac{T}{T_0} < 0$

放热 $\Delta H < 0 \rightarrow T < T_0$ 过冷

吸热 $\Delta H > 0 \rightarrow T > T_0$ 过热

2) 压力: 恒温 $dG = Vdp \Rightarrow \Delta G = RT \ln \frac{p}{p_0} < 0$

加压 $\therefore p > p_0$ 过饱和蒸气压

3) 浓度: $\Delta G = RT \ln \frac{C}{C_0}$

过饱和浓度 $C > C_0$

成核—生长转变 $\begin{cases} \text{成核 (核化)} \\ \text{长大} \end{cases}$

成核: 当起伏小, 形成新相很小时, 界面面积相对于体积的比例大, 系统的自由焓增加, 新生相的饱和蒸汽压_液和溶解度都大, 会蒸发或溶解而消失于母相。这种较小的不能稳定长大的新相的区域成为核胚。

晶核: 随着起伏的增大, 界面对体积的比例就减小。当起伏达一定大小时, 系统自由焓变化由正变负, 这时随新相尺寸的增大系统自由焓降低。这种可稳定成长的新相称为晶核。

$\begin{cases} \text{均态核化} & \text{均匀介质} \\ \text{非} & \text{异相界面, 如容器壁, 气泡界面, 附着外加物处} \end{cases}$

成核生长相变

一、均态核化速率

自由焓变化: 不考虑应变能, 考虑为球体。

$$\Delta G_r = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_s$$

$$\frac{d\Delta G_r}{dr} = 0 \Rightarrow r^* = -\frac{2\gamma_s}{\Delta G_v}$$

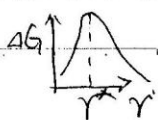
代入原式

$$\Delta G_r^* = \frac{16\pi\gamma_s^3}{3\Delta G_v^2}$$

相变活化能

①. r^* : 只有颗粒半径大于 r^* 的超临界晶核才是稳定的,

因为晶核生长时, 自由焓减小



②. ΔG_r^* 越低, 成核越容易。

临界晶核数目 $n_r^* = n \exp(-\frac{\Delta G_r^*}{kT})$

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_{\Delta T}}{T_m}$$

ΔG_v : 液体和晶体自由焓之差

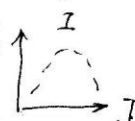
T_m : 熔点

ΔT : 过冷度

ΔH_v : 熔化时单位体积的焓变

在低温阶段, 扩散控制了成核, 故随 $T \uparrow$ 而 $I \uparrow$;

在高温阶段, 相变势垒控制了成核, 故随 $T \uparrow$ 而 $I \downarrow$;



非均态核化

核化在异相界面上, 如容器界面、异质物质(杂质颗粒)上、内部气泡等处进行。

临界半径 $r^* = -\frac{2\gamma_s}{\Delta G_v}$ (与均态一致)

$$\Delta G_r = \frac{16\pi\gamma_s^3}{3\Delta G_v^2} \cdot \frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4} = \Delta G_r^* f(\theta)$$

$\theta=0$, 完全润湿, $f(\theta)=0$, 不存在核化势垒

$\theta=90^\circ$, $f(\theta)=\frac{1}{2}$, 低一半。

$\theta=180^\circ$, 完全不润湿, $f(\theta)=1$, 则与均态核化一样

影响结晶速率因素:

①. 有界面局部析晶

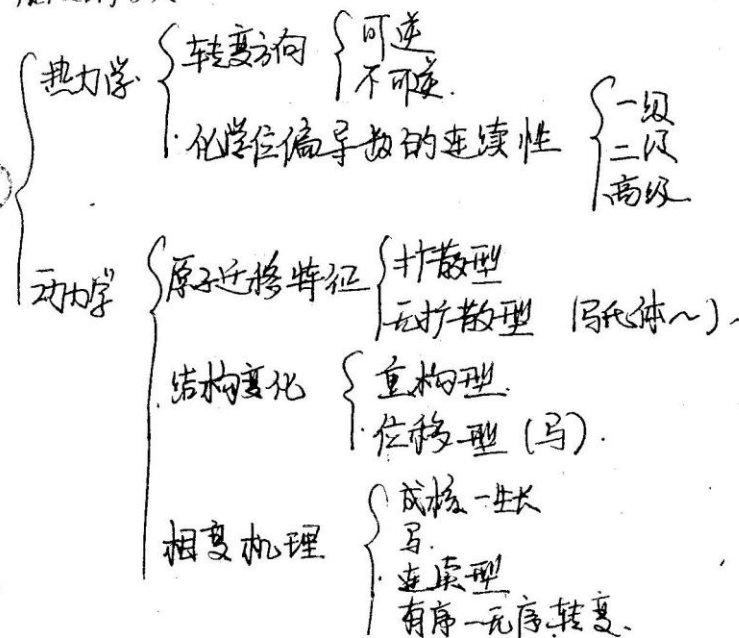
②. 相图低共熔点、界面附近局部析晶

③. 网络断裂越多, 含网络变性离子的, 越易。

④. 外加剂。

补充:

相变的分类:



过热/冷度的推导:

平衡条件下 $\Delta G = \Delta H - T_0 \Delta S = 0$

$$\therefore \Delta H = T_0 \Delta S \quad \therefore \Delta S = \frac{\Delta H}{T_0}$$

非平衡条件下 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ (设 ΔH , ΔS 不随 T 而变化)

$$\therefore \Delta G < 0$$

$$\therefore \Delta H - T \Delta S < 0$$

$$\Delta H - T \frac{\Delta H}{T_0} < 0$$

$$\Delta H \frac{T_0 - T}{T_0} < 0$$

$$\Rightarrow \Delta G = \Delta H - \frac{T}{T_0} \Delta H$$

$$= \Delta H \frac{\Delta T}{T_0}$$

$\Delta H > 0$ (吸热), $T_0 < T$ 过热

$\Delta H < 0$ (放热), $T_0 > T$ 过冷

固态反应特征:

- ① 固态物灰间的反应是直接进行的, 气相或液相没有或不起直接作用。
- ② 固态反应开始的温度远低于反应物熔点或系统的低共熔温度, 通常相当于一种反应物开始呈现显著扩散作用的温度, 此温度称为泰曼温度或烧结温度。
金属: $(0.3 \sim 0.4) T_m$; 盐类和硅酸盐 $0.5 T_m$, $(0.8 \sim 0.9) T_m$
- ③ 当反应物之一存在有晶型转变时, 则转变温度通常也是反应开始明显进行的温度, 为考得华定律。
- 原因: 刚形成的晶相晶格不完整, 能量高, 易扩散。

☆ 固态反应一般包括相界面上的反应和物质迁移两个过程。

相界面上化学反应机理:

- (1) 反应物之间的混合接触并产生表面效应。
- (2) 化学反应和新相形成。
- (3) 晶体生长和结构缺陷的校正。

固态反应动力学

一般动力学关系

整个过程的速度将由其中速度最慢的一环控制。

(1) 化学反应速度控制此过程, 称化学动力学范围。

(2) 扩散速度控制此过程, 称扩散范围。

抛物线速度方程:

抛物线形速度方程:

平板扩散模型

平板状物质AB相互接触形成厚度

为 x 的AB化合物层。随后A从点通过AB层扩散到B-AB界面继续反应。经 dt ,通过AB层迁移的A物质量为 dm ,平板间接触面积 S ,浓度梯度 $\frac{dc}{dx}$ 。由菲克定律:

$$\frac{dm}{dt} = DS \frac{dc}{dx}$$

∵ a, b 两点处 A 浓度为分别为 100% 和 0。则:

$$\frac{dm}{dt} = DS \frac{1}{x}$$

由于A物质迁移量 dm 正比于 $S \cdot dx \cdot \rho_A$ 。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_4 \rho_A}{x}$$

积分: $x^2 = k_4 t$

杨德方程:

球体模型

(1) 反应物是半径为 R_0 等径球粒。

(2) 反应物A是扩散相,即A或为总是包围B的颗粒

反应自球表面向中心进行。

(3) A在产物层中浓度是线性的,且扩散层截面积一定(稳态扩散)

反应颗粒初始体积 $V_1 = \frac{4}{3}\pi R_0^3$ 未反应部分的体积 $V_2 = \frac{4}{3}\pi (R_0 - x)^3$ 产物体积 $V = \frac{4}{3}\pi [R_0^3 - (R_0 - x)^3]$ 设B物质为基准的转化程度为 $G = \frac{V}{V_1} = 1 - (1 - \frac{x}{R_0})^3$ 代入 $x = k_4 t$ 得

$$F_5(G) = [1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}}]^2 = \frac{k_4}{R_0^3} t = K_5 t$$

所全方则着截面的变化。随反应进行,反应物体积减小,扩散截面↓,所需时间比物计算出的时间少。

金斯特林格方程

反应物A是扩散相, B是平均半径为 R_0 的球形颗粒;反应沿整个球表面同时进行,首先A和B形成产物AB,其厚度 x 随反应进行不断增厚;若A扩散到A-AB界面上A的阻力远小于通过AB层的扩散阻力(非稳态扩散),则A-AB界面上A的浓度可视为不变,即等于 C_0 ,因反应由扩散控制,故A在B-AB界面浓度为0。

$$F_{6(G)} = 1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^{\frac{2}{3}} = K_6 t$$

注: G 小值两方程一致; G 较大全方程一定程度上克服杨德方程局限。

影响固态反应的因素

(1) 反应可活化晶格,促进物体内、外扩散作用的因素都对固态反应有影响。

一、反应物化学组成的影响:

热力学角度: 自由焓 ($\Delta G < 0$) 减少过程,且负值越大推动力越大

动力学~: 反应物中反应作用力越大,则反应性和反应能力越小。

反应物颗粒大小。

活化剂: $\begin{cases} \text{活化晶格} \\ \text{产生液相} \end{cases}$ $\begin{cases} \text{因液体} \\ \text{极化作用} \end{cases}$

二、反应物颗粒不均匀性的影响:

1. 物料颗粒尺寸愈小,比表面积愈大,反应界面和扩散截面↓,反应产物层厚度↓,使反应速度↑

2. 同一反应物系由于物料尺寸不同,反应速度可能会属于不同动力学范围控制。

三. 反应速度

四. 压力

增大压力有助于颗粒的接触面积, 加速物质传递, 使反应速度↑。
但对于液、气相参与的反应中, 提高压力并不表现出积极作用。

五. 气氛

影响非化学计量。

六. 反应物活性

晶格能越高, 结构越完整和稳定的, 反应活性越低。

烧结: 压制成型后的粉体物料在低于熔点的温度作用下, 通过坯体间颗粒相互粘附和物质传递, 气孔排除, 体积收缩, 强度提高, 逐渐变成一个几何形状和坚固的整个过程。

指标: 烧结收缩, 强度, 容重(ρ), 气孔率。

目的: 把粉体材料变为固体材料。

固相烧结: 松散的粉末或经压制具有一定形状的粉末坯体被置于不超过其熔点的设定温度中, 在一定气氛保护下, 保温一定时间的操作过程。

烧结温度对烧结体性质的影响:

① 随烧结温度的升高, 电导率和抗拉强度↑。

② 在颗粒空隙被填充之前(即气孔率显著下降以前), 颗粒接触处就已产生某种键合, 使电子可以沿键合的地方传递, 故电导率和抗拉强度↑。

③ 温度继续↑, 物质开始向空隙传递, 密度↑。当 ρ 达理论 ρ 的90~95%后, 其增加速度显著↓, 且常规条件下很难达到完全致密。说明坯体中的空隙(气孔)完全排除很难。

烧结过程:

初: 坯体间颗粒重排, 接触处产生键合, 大气孔消失, 但固气总表面积极变化不大。
中: 传质开始, 粒界↑, 空隙进一步变形缩小, 但仍存在, 例如隧道。
后: 传质继续进行, 颗粒长大, 气孔变为孤立闭气孔, 制品强度↑, 密度达理论值的95%以上。

烧结推动力：表面能降低（自发地不可逆过程）。

相变 ~ 过饱和度

扩散 ~ 化学位梯度

可通过 流动、扩散、液相或气相传质 等方式推动物质迁移。

烧结机理：

一、颗粒的粘附作用（初期）

粘附是固体表面的普遍性质，起因于固体表面力。当两个表面靠近到表面力场作用范围时，即发生键合而粘附。粘附力的大小直接取决于颗粒的表面能和接触面积，故粉末状物料间的粘附作用特别显著。

二、物质的传递（中期）

1) 流动传质

只适于液相烧结，不一定使密度↑，但物质一定传递。

粘性流动

塑性 ~

2) 扩散传质

固、液相烧结都适用

原子从颈部表面不断向颗粒其它部分扩散，而固体质点向颈部逆向扩散。

★ 颈部表面起扩散源作用

3) 气相传质

固、液相烧结均适用

也称蒸发-冷凝

4) 溶解-沉淀

仅适于液相烧结

小颗粒表面能大 → 溶解度大

初次再结晶：从塑性变形的具有应变的基质中，生长出新的

无应变的晶核的成核和长大过程。

① 常发生在金属、硅酸盐材料

② 推动力为基质塑性变形所增加的能量。

晶体长大：

① 在烧结的中后期发生

② 不是小晶粒的相互粘接（初期发生），而是晶界移动的结果。

③ 核心是晶粒平均尺寸增加

④ 推动力是晶界生长的自由能

晶界移动使第二相杂质阻碍会：

① 晶界能量较小，晶界移动被杂质/气孔阻挡，晶粒正常长大停止。

② 晶界具有一定能量，晶界带动杂质或气孔继续移动，这时气孔

利用晶界的快速通道排除，坯体不断致密。

③ 晶界能量大，晶界越过杂质/气孔，把气孔包裹在晶粒内部。

由于气孔脱离晶界，而不能利用晶界这种快速通道而排除，

使烧结停止，致密度不再增加，将出现二次再结晶。

二次再结晶：坯体中少数大晶粒尺寸的异常增加，其结果是，

个别晶粒的尺寸增加，区别于正常的晶粒长大。

① 推动力：晶界过剩的界面能

② 并非都有害

③ 原因 ① 原始物料不均匀

② 烧结温度偏高

④ 对材料影响：由于个别晶粒异常长大，使气孔难以排除，坯体不

再致密。另外大晶粒的晶界上有效应力存在，使处于应力畸变状态使其内部

出现微裂纹，继续烧结时坯体易膨胀而开裂，使烧结体力学机械

性能下降。

- ①. 防止措施: 引入适当的添加剂, 以减缓晶界的移动速度, 使气孔及时沿晶界排除, 从而防止或延缓二次再结晶的发生。

金属

晶粒 (whisker): 纳米级, 基本上无缺陷,

提高强度: 使位错个, 阻止位错的运动

固溶强化: 晶格畸变, 引起应力场, 阻止位错运动

弥散强化 (相变).

细晶强化: 晶界个 \rightarrow 阻止位错运动.

在提高金属强度同时, 塑性也提高.

热处理 (消除应力):

退火 随炉冷

正火 空冷

淬火 急冷

回火

金属玻璃

金属可以形成玻璃: 键型.

特性

- ①. 具有比金属更高的强度 (没有位错). (~~晶~~ 缺陷是晶体中才有的)
- ②. 更耐化学侵蚀 (Δ 侵蚀往往先从晶界开始).
- ③. 有些金属玻璃表现出极好的软磁特性 (Fe, Co).

陶瓷

晶相

玻璃相：低共熔物形成（原料不纯造成）。

气相：（开口孔应消除，河泥可保结）。

① 陶瓷的弹性模量比金属大，即塑性小。（ $E = \frac{\sigma}{\epsilon}$ ）

② 金属的E相对稳定，陶瓷E与工艺过程有关

③ 陶瓷：抗压不抗拉。

金属：拉压一样。

高Al₂O₃材料。

复习

晶体结构

金属 { Fcc ✓ ABC
Bcc ✓ AB
Hcp ✓ AB

离子晶体
(体考)

NaCl

ZnS

CuF₂

Al₂O₃

ABO₃

AB₂O₄

→ 投影图

ABO₃ → 为什么有自旋矩？

硅酸盐晶体结构：饱和规则 → 出

[SiO₄]

→ 网状结构

对理式。

缺陷

点缺陷 { 空位，位错与金属强度关系

缺陷反应式写法 (体考)。

一级

二级 (四个例子)。

→ 写出固溶体式 (存在的可能性)

计算 { 杂质缺陷 (反应式) 是缺陷

→ 作业。

固溶体

金属 { 如何问型不能无限？

判别方法。

①. ΔV

②. 晶体类型相同

③. 化学键性质

④. 半径

表面界面

表面 { 结构 { 晶面 → 晶面能

离子晶体表面 { 晶面能 (如何产生)，实验现象。★

非晶 (P, 相变) 对实验现象

界面 { 粗糙度影响

影响因素。

对实验现象 (书上例子)