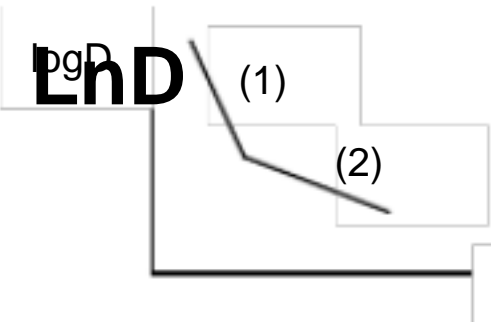


无机材料物理化学试题 1

一、填空题（每空 1 分，共 20 分）

1. 晶体结构中的热缺陷有 _____ 和 _____ 二类。
2. 三 T 图中三个 T 代表 _____、_____ 和 _____。
3. 玻璃具有下列通性： _____、_____、_____ 和 _____。
4. 固体中质点扩散的推动力是 _____，液 - 固相变过程的推动力是 _____，烧结过程的推动力是 _____。

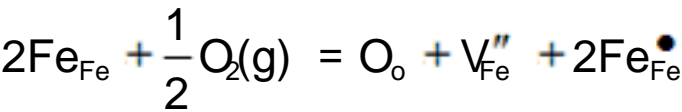
5. 试验测得 NaCl 的扩散系数与温度关系如图所示，直线（ 1）属 _____ 扩散，直线（ 2）属 _____ 扩散；如果提高 NaCl 的纯度，两直线的转折点向 _____ 方向移动。



6. 组成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1/2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 的玻璃中氧多面体平均非桥氧数为 _____。
7. 在硅酸盐熔体中，当以低聚物为主时，体系的粘度 _____、析晶能力 _____。
8. 写出缺陷反应式



二 . (10 分) 已知 Q 溶解在 FeO 晶体中形成贫铁氧化物 Fe_{1-x} 的反应如下：



试用扩散的微观理论推导 Fe^{2+} 的扩散系数 $D_{\text{Fe}^{2+}}$ 与氧分压 P_{O_2} 的关系式。

三 . (10 分) 写出杨德尔模型要点及动力学关系式，为什么在转化率高时出现偏差？金斯特林格主要在杨德尔模型的基础上考虑了什么影响？

四 (15 分) 说明影响扩散的因素？

五 (15 分) 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？

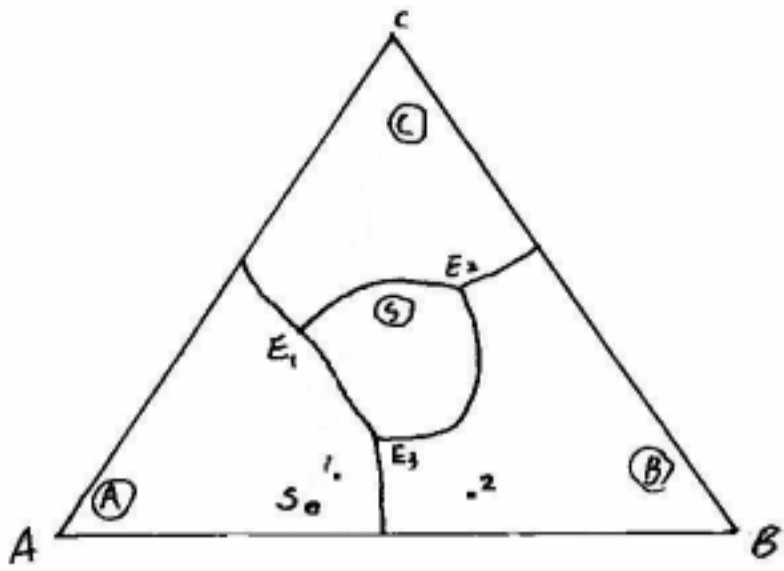
六 (10 分) 简要说明：

- (1) 材料烧结时四种最基本的传质机理是什么？少量添加剂能促进烧结，其原因是什么？
- (2) 说明晶粒长大和二次再结晶这两种过程的主要区别，在工艺上如何防止晶

粒异常长大？

七（20分）分析下列相图

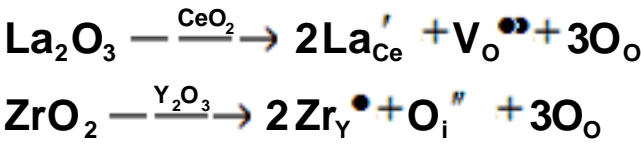
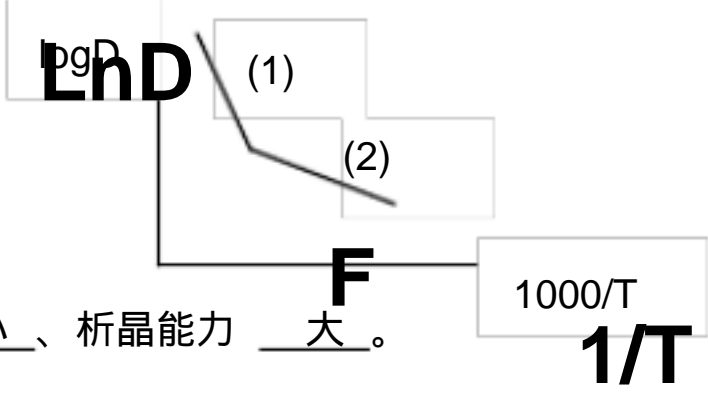
1. 划分副三角形； 2. 用箭头标出界线上温度下降的方向及界线的性质； 3. 判断化合物 S 的性质； 4. 写出各无变量点的性质及反应式； 5. 分析点 1、2 熔体的析晶路程。（注：S、1、E₃ 在一条直线上）



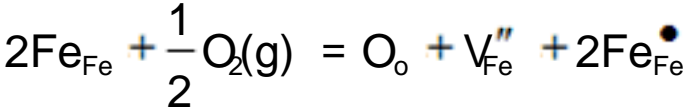
无机材料物理化学试题 1 答案

一、填空题（每空 1 分，共 20 分）

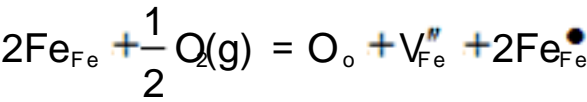
1. 晶体结构中的热缺陷有弗伦克尔缺陷 和 肖特基缺陷 二类。
2. 三 T 图中三个 T 代表 温度、时间 和 转变。
3. 玻璃具有下列通性： 各向同性、介稳性、熔融态向玻璃态转化的可逆与渐变性和熔融态向玻璃态转化时物理、化学性质随温度变化的连续性。
4. 固体质点扩散的推动力是化学位梯度，液 - 固相变过程的推动力是过冷度，烧结过程的推动力是粉状物料的表面能与多晶烧结体的能量差。
5. 试验测得 NaCl 的扩散系数与温度关系如图所示，直线（1）属 本征 扩散，直线（2）属 非本征 扩散；如果提高 NaCl 的纯度，两直线的转折点向 左 方向移动。
6. 固体质点扩散的推动力是化学位梯度。
7. 在硅酸盐熔体中，当以低聚物为主时，体系的粘度 小、析晶能力 大。
8. 写出缺陷反应式



二.（10分）已知 O 溶解在 FeO 晶体中形成贫铁氧化物 Fe_{1-x} 的反应如下：



试用扩散的微观理论推导 Fe²⁺ 的扩散系数 D_{Fe2+} 与氧分压 P_{O2} 的关系式。



平衡常数
$$K_0 = \frac{[\text{V}_{\text{Fe}}^{\prime\prime}][\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\bullet}]^2}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \exp(-G/RT)$$

(非化学计量扩散)

$$\therefore [h] = 2[V_{Fe}''], \therefore 4[V_{Fe}'']^3 = P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \exp(-\Delta G / RT)$$

$$[V_{Fe}''] = \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}} P_{O_2}^{\frac{1}{6}} \exp(-\Delta G / 3RT)$$

$$\text{或 } D_{Fe^{2+} \rightarrow Fe_{1-x}O} \propto P_{O_2}^{\frac{1}{6}}$$

三 . (10 分) 写出杨德尔模型要点及动力学关系式 , 为什么在转化率高时出现偏差 ? 金斯特林格主要在杨德尔模型的基础上考虑了什么影响 ?

答 :

$$\text{杨德尔方程 : } F_J(G) = [1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}}]^2 = K_J t$$

$$\text{金斯特林格方程 : } F_K(G) = 1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{\frac{2}{3}} = K_K t$$

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。

四 (15 分) 说明影响扩散的因素 ?

答 : 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 : $D = D \exp(-Q/RT)$ 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。

五 (15 分) 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 : 1) 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。

2) 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。

六 (10 分) 简要说明 :

(1) 材料烧结时四种最基本的传质机理是什么 ? 少量添加剂能促进烧结 , 其原因是什么 ?

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。

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) 说明晶粒长大和二次再结晶这两种过程的主要区别，在工艺上如何防止晶粒异常长大？

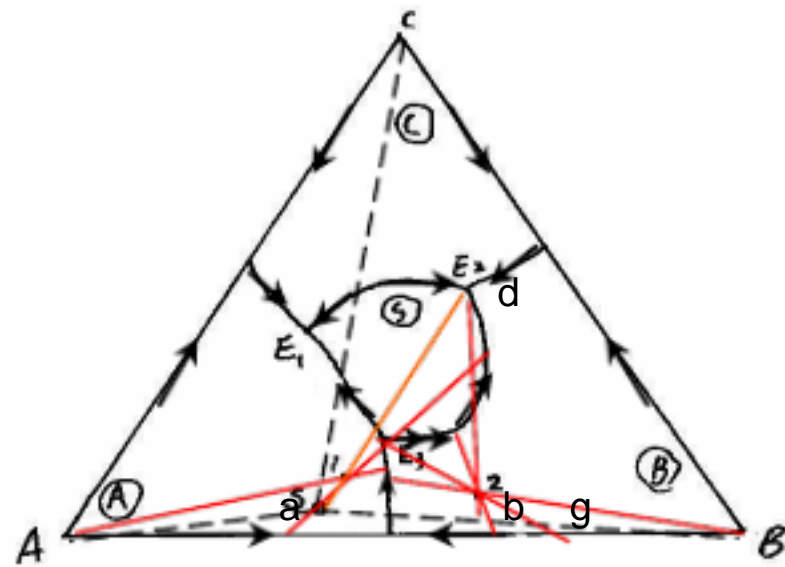
答：两者的比较见表格：

二次再结晶	晶粒长大
不均匀生长	均匀生长
不符合 $D=d/f$	符合 $D=d/f$
气孔被晶粒包裹	气孔排除
界面上有应力	界面无应力

当达到 $V_b=V_p$ 时，应适当保温，避免出现 $V_b>V_p$ 的情况。

七 (20 分) 分析下列相图

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 S 的性质；
4. 写出各无变量点的性质及反应式；
5. 分析点 1、2 熔体的析晶路程。(注：S、1、E₃在一条直线上)



答：1) 如图所示；

2) 温度下降方向如图所示；界线性质的：单箭头所示为共熔线，双箭头所示为转熔线。

3) 不一致熔融三元化合物；

4) E₁: 三元低共熔点， $L \rightarrow A+S+C$;

E₂: 三元低共熔点， $L \rightarrow C+S+B$;

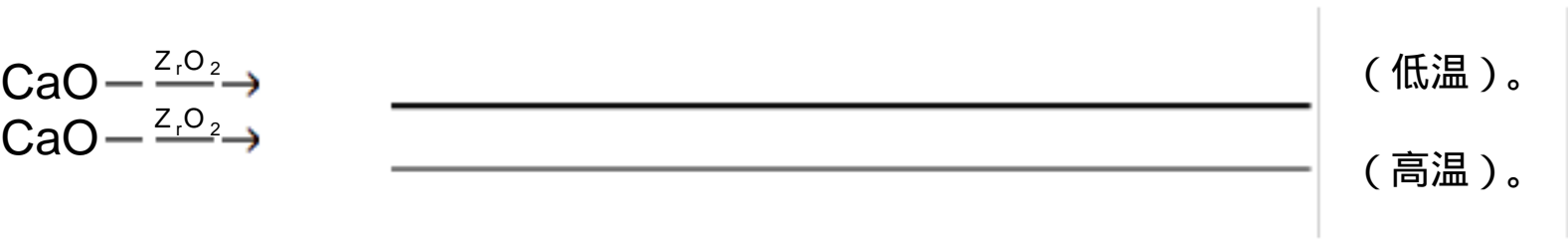
E₃: 双转熔点， $L+A+B \rightarrow S$;

- 5)
- 熔体 1 $\xrightarrow[f=3]{L}$ 1[A, (A)] $\xrightarrow[f=2]{L \rightleftharpoons A}$ C[A, A+(B)] $\xrightarrow[f=1]{L \rightleftharpoons A+B}$ E₃[a, A+B+(S)]
- $L+A+B \rightleftharpoons S$ $\xrightarrow[f=0]{} E_3[s, (A+B) \text{ 消失} + S]$ $\xrightarrow[f=2]{L \rightleftharpoons S}$ d[S, S+(B)] $\xrightarrow[f=1]{L \rightleftharpoons S+B}$
- E₂[e, S+B+(C)] $\xrightarrow[f=0]{L \rightleftharpoons S+C+B}$ E₂(L 消失)[1, S+B+C]
- 熔体 2 $\xrightarrow[f=3]{L}$ 2[B, (B)] $\xrightarrow[f=2]{L \rightleftharpoons B}$ f[B, B+(A)] $\xrightarrow[f=1]{L \rightleftharpoons A+B}$ E₃[g, A+B+(S)]
- $L+A+B \rightleftharpoons S$ $\xrightarrow[f=0]{} E_3[h, (A \text{ 消失}) + B + S]$ $\xrightarrow[f=2]{L+B \rightleftharpoons S}$ i[l, S+B] $\xrightarrow[f=1]{L \rightleftharpoons S+B}$
- E₂[k, S+B+(C)] $\xrightarrow[f=0]{L \rightleftharpoons S+A+B}$ E₂(L 消失)[2, S+B+C]

无机材料物理化学试题 2

一、填空题（每空 1 分，共 25 分）

1. 物质在熔点时的粘度越 _____ 越容易形成玻璃， T_g/T_m _____ $2/3$ (_____ 大于，等于，小于) 时容易形成玻璃。
2. 熔体是物质在液相温度以上存在的一种高能量状态，在冷却的过程中可以出现 _____、 _____ 和 _____ 三种不同的相变过程。
3. 从熔体中析晶的过程分二步完成，首先是 _____，然后就是 _____ 过程。均匀成核的成核速率由 _____ 因子和 _____ 因子所决定的。
4. 固体中质点扩散的推动力是 _____；液 - 固相变过程的推动力是 _____、 _____、 _____；烧结过程的推动力是 _____、 _____、 _____。
5. 烧结的主要传质方式有 _____、 _____、 _____ 和 _____ 四种。
6. 一般说来， _____ 是气孔通向烧结体外的主要扩散通道。
7. 由点缺陷（肖特基和弗兰克尔缺陷）引起的扩散为 _____ 扩散，空位来源于掺杂而引起的扩散为 _____ 扩散。
8. 写出缺陷反应式



二 . (10 分) CeO_2 为萤石结构，其中加入 15mol%CaO 形成固溶体，测得固溶体密度 $=6.45\text{g/cm}^3$ ，晶格参数 $a_0 = 5.417\text{\AA}$ ，问：主要缺陷形式如何？

三 . (10 分) 有两种不同配比的玻璃，其组成如下：

序号	$\text{Na}_2\text{O wt \%}$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{wt \%}$	$\text{SiO}_2\text{wt \%}$
1	10	20	70
2	20	10	70

试用玻璃结构参数说明两种玻璃高温下粘度的大小？

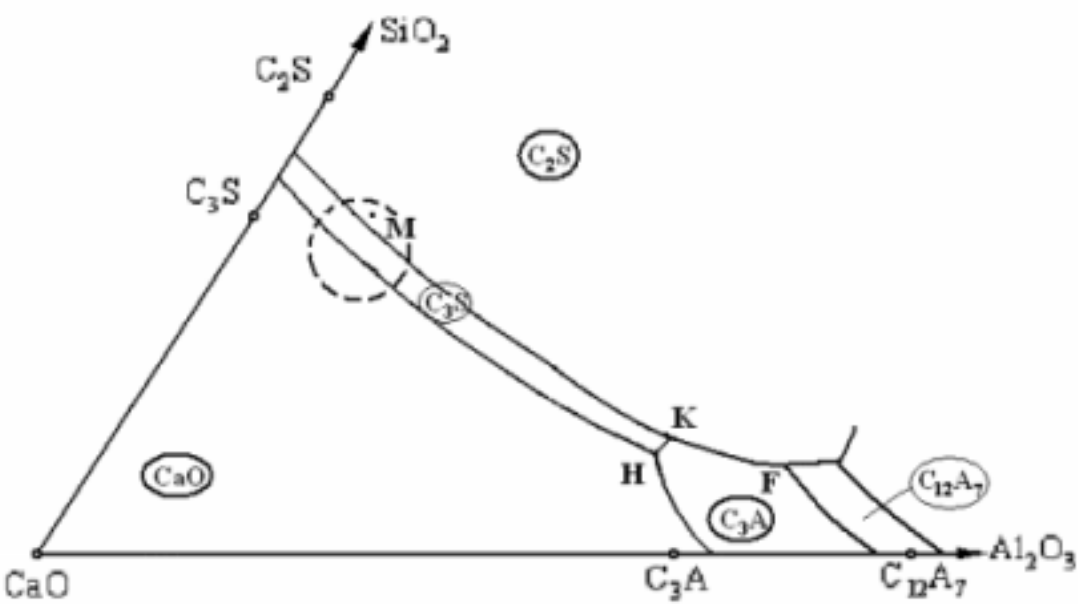
四 (10 分) 写出杨德尔方程动力学关系式，试比较杨德尔方程和金斯特林格方程的优缺点及其适用条件。

五 (15 分) 从热力学和动力学角度对比不稳分解和均匀成核成长这两种相变过程，并说明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。

六 （ 10 分）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。

七 （ 20 分）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；
- 2、用单、双箭头表示界线的性质；
- 3、说明 F、H、K 三个化合物的性质和写出各点的相平衡式；
- 4、写出 M 熔体的冷却平衡结晶过程；
- 5、为何在缓慢冷却到无变量点 K（1455）时再要急剧冷却到室温？



无机材料物理化学试题 2 答案

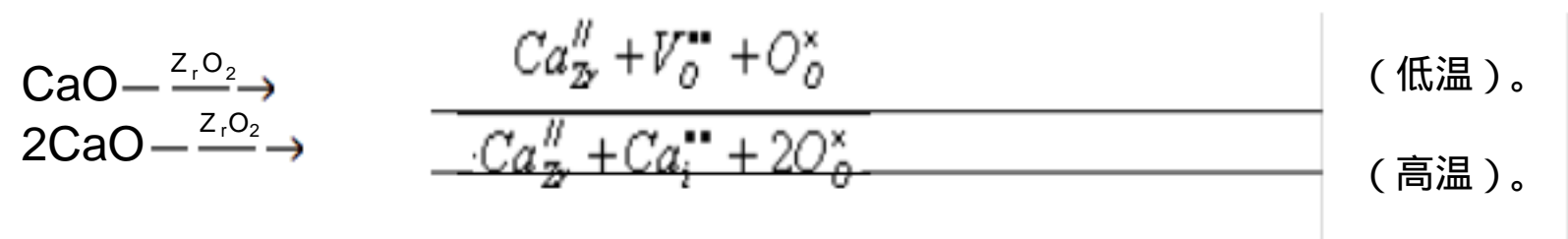
一、填空题（每空 1 分，共 25 分）

- 1. 物质在熔点时的粘度越 高 越容易形成玻璃， T_g/T_m 大于 $2/3$ (大于，等于，小于) 时容易形成玻璃。
- 2. 熔体是物质在液相温度以上存在的一种高能量状态，在冷却的过程中可以出现 结晶化 玻璃化 和 分相 三种不同的相变过程。
- 3. 从熔体中析晶的过程分二步完成，首先是 成核 ，然后就是 晶体生长 过程。均匀成核的成核速率由 受核化位垒影响的成核率 因子和 受原子扩散影响的成核率 因子所决定的。
- 4. 固体中质点扩散的推动力是 化学位梯度 ；液 - 固相变过程的推动力是 过冷度 ， 过饱和和蒸气压 、 过饱和浓度 ；烧结过程的推动力是 能量差 、 空位差 、 压力差 。
- 5. 烧结的主要传质方式有 蒸发 - 凝聚 、 扩散传质 、

LnD

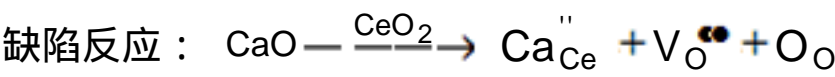
流动传质 和 溶解 - 沉淀 四种。

6. 一般说来， 晶界 是气孔通向烧结体外的主要扩散通道。
7. 由点缺陷（肖特基和弗兰克尔缺陷）引起的扩散为 本征 扩散， 空位来源于掺杂而引起的扩散为 非本征 扩散。
8. 写出缺陷反应式

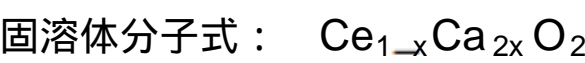
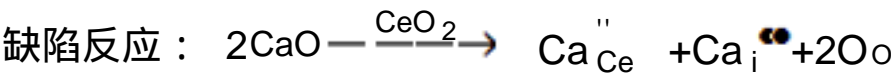


二.（10 分） CeO_2 为萤石结构，其中加入 15mol%CaO 形成固溶体，测得固溶体密度 $=6.45\text{g/cm}^3$ ，晶格参数 $a_0 = 5.417\text{\AA}$ ，问：主要缺陷形式如何？

解： CaO 溶入 CeO_2 中可能有两种固溶型式：
1、生成氧离子空位置换型固溶体：（2 分）



2、生成阳离子间隙型固溶体：（2 分）



当 CaO 溶入量为 15%mol 时，则
氧离子空位置换型固溶体的分子式为： $\text{Ce}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$
阳离子间隙型固溶体的分子式为： $\text{Ce}_{0.85}\text{Ca}_{0.3}\text{O}_2$

已知 $a=0.5417\text{nm}$ ，按分别计算氧离子空位置换型和间隙型固溶体的密度为：

$$_1 = \frac{4 \times 0.85 \times 140.12 + 4 \times 0.15 \times 40.08 + 8 \times (1.85/2) \times 16}{6.02 \times 10^{23} \times (5.417 \times 10^{-8})^3} = 6.467 \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad \text{(2 分)}$$

$$_2 = \frac{4 \times 0.85 \times 140.12 + 4 \times 0.3 \times 40.08 + 8 \times (2/2) \times 16}{6.02 \times 10^{23} \times (5.417 \times 10^{-8})^3} = 6.819 \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad \text{(2 分)}$$

显然 $_1=6.467 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 与实测密度 $=6.45\text{g/cm}^3$ 相近，故该固溶体的主要缺陷型式为氧离子空位置换型固溶体。（2 分）

三.（10 分）有两种不同配比的玻璃，其组成如下：

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

2	20	10	70
---	----	----	----

试用玻璃结构参数说明两种玻璃高温下粘度的大小？

答：

序号	Na ₂ O mol %	Al ₂ O ₃ mol %	SiO ₂ mol %
1	10.57	12.86	76.57
2	20.3	6.17	73.49

(2 分)

对于 1：Na₂O/Al₂O₃<1, 所以 Al₂O₃ 为网络变性体 (1 分)

$$Z=4 \quad R_1=(10.57+3 \times 12.86+2 \times 76.57) / 76.57=2.64$$

$$Y_1=2.72 \quad (2 分)$$

对于 2：Na₂O/Al₂O₃>1, 所以 Al₂O₃ 为网络形成体 (1 分)

$$Z=4 \quad R_2=(20.3+3 \times 6.17+2 \times 73.49) / (2 \times 6.17+73.49) =2.17$$

$$Y_2=3.66 \quad (2 分)$$

$Y_1 < Y_2$ 序号 1 的玻璃组成的粘度比序号 2 的玻璃小。 (2 分)

四 (10 分) 写出杨德尔方程动力学关系式，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：杨德尔方程动力学关系式： (2 分)

$$\text{杨德尔方程：} F_y(G) = [1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}}]^2 = K_d t$$

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。 (3 分)

而金氏模型中考虑在反应进程中反应截面积随反应进程变化这一事实，因而金氏方程适用范围更广，可以适合反应初、中期。 (3 分)

两个方程都只适用于稳定扩散的情况。 (2 分)

五 (15 分) 从热力学和动力学角度对比不稳分解和均匀成核成长这两种相变过程，并说明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。

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。 (5 分)

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。 (5 分)

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。（2分）

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。（3分）

六（10分）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。（每条2.5分）

七 1、画出有意义的付三角形；（如图所示）；（4分）

2、用单、双箭头表示界线的性质；（如图所示）；（4分）

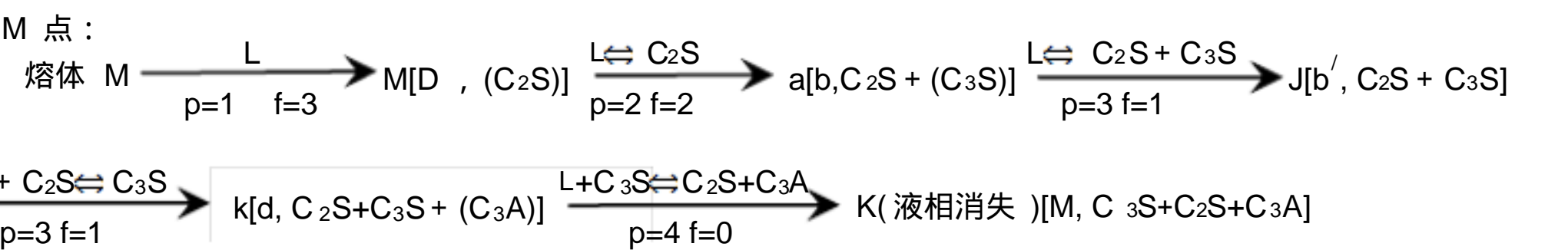
3、说明 F、H、K 三个化合物的性质和写出各点的相平衡式；（4分）

F 点低共熔点， $LF = C_3A + C_{12}A_7 + C_2S$

H 点单转熔点， $LH + CaO = C_3A + C_3S$

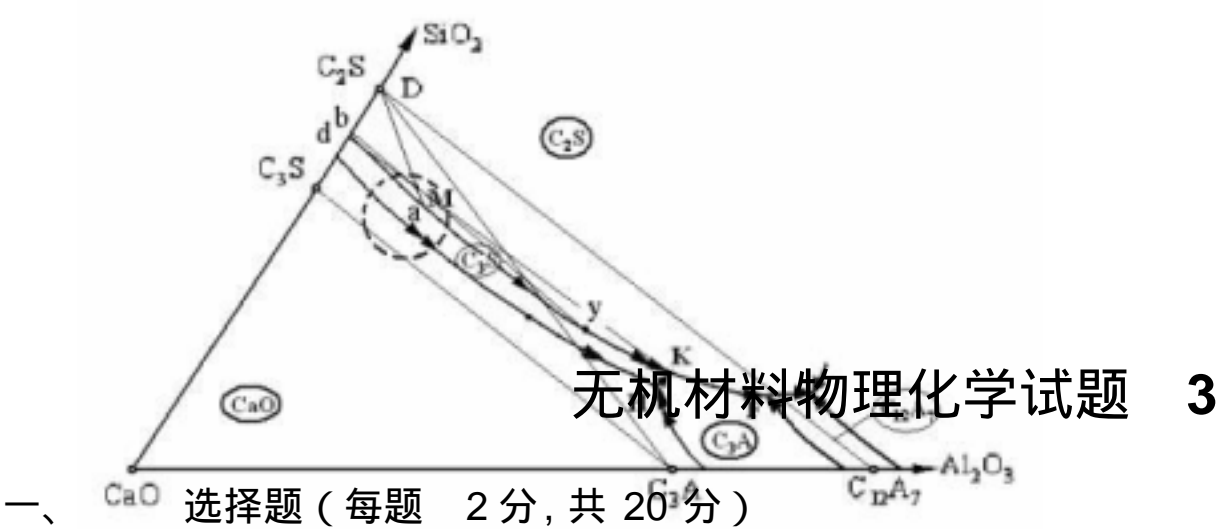
K 点单转熔点， $LK + C_3S = C_3A + C_2S$

4、分析 M 熔体的冷却平衡结晶过程并写出相变式；（4分）



5、为何在缓慢冷却到无变量点 K（1455）时再要急剧冷却到室温？（4分）

因为缓慢冷却到 K 点，可以通过转熔反应 $L + C_2S = C_3S$ 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 $LK + C_3S = C_2S + C_3A$ ；（2）使 C_2S 生成水硬性的 $-C_2S$ ，而不是非水硬性的 $-C_2S$ ；（3）液相成为玻璃相，可以提高熟料的易磨性。



1 当 SiO_2 含量比较高时，碱金属氧化物降低熔体粘度的能力是 _____。

A $\text{Li}_2\text{O} > \text{NaO} > \text{K}_2\text{O}$ B $\text{K}_2\text{O} > \text{NaO} > \text{Li}_2\text{O}$ C $\text{Na}_2\text{O} > \text{Li}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$ D $\text{K}_2\text{O} > \text{Li}_2\text{O} > \text{NaO}$

2 离子型化合物中， D_s 、 D_g 、 D_b 分别为表面扩散系数、晶界扩散系数和晶格扩散系数，一般规律是 _____。

A $D_s > D_b > D_g$ B $D_s > D_g > D_b$ C $D_b > D_g > D_s$ D $D_b > D_s > D_g$

3 今有原料 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgO 、 Al_2O_3 、 Al_2O_3 用于合成镁铝尖晶石，从提高反应速率的角度出发，选择 _____。

A $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 Al_2O_3 B $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 Al_2O_3

C MgO 和 Al_2O_3 D MgO 和 Al_2O_3

4 在烧结过程中，只改变气孔形状而不引起坯体收缩的传质方式是 _____。

A 扩散传质 B 蒸发 - 凝聚传质 C 流动传质 D 溶解 - 沉淀传质

5 二元凝聚系统的相律为 _____。

A $F=1-P$ B $F=2-P$ C $F=3-P$ D $F=4-P$

6 从热力学的角度讨论玻璃分相，把分相区域推算出来是依据 _____。

A 过冷度 - 成核速率曲线 B 过冷度 - 自由焓曲线

C 温度 - 时间 - 转变曲线 D 自由焓 - 组成曲线

7 结晶相变过程，形成临界半径大小的新相，需物系做功，其值等于新界面能的 _____。

A $2/3$ B $1/3$ C $1/2$ D $1/4$

8 ZrO_2 加入 Al_2O_3 中对其进行增韧，固熔体化学式 _____。

A $\text{Al}_{2-2x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ B $\text{Al}_{2-x}\text{Zr}_{3x/4}\text{O}_3$ C $\text{Al}_{2-x}\text{Zr}_{2x/3}\text{O}_3$ D $\text{Al}_{2-2x}\text{Zr}_{x/3}\text{O}_3$

9 在氧化气氛下， FeO 形成非化学计量化合物，铁空位浓度与氧分压关系为 _____。

A $1/6$ B $-1/6$ C $1/4$ D $-1/4$

10 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 的玻璃中，结构参数 Y 为 _____。

A 2.25 B 2.5 C 3 D 3.5

二、名词解释（每题 3 分，共 15 分）

1 肖特基缺陷

2 本征扩散

3 烧结

4 二次再结晶

5 固相反应中的海德华定律

三、简略回答下列问题（每题 5 分，共 20 分）

1 MgO 和 FeO 同为 NaCl 型，氧化条件下， Mg^{2+} 在 MgO 中扩散活化能为 348KJ/mol， Fe^{2+} 在 FeO 中扩散活化能为 96KJ/mol，后者扩散活化能异常的低，为什么？

2 试比较杨德方程和金斯特林格方程的优缺点及其适用条件。

3 烧结过程中，晶界遇到夹杂物时会出现几种情况？从实现致密化目的的考虑，晶界应如何移动，怎样控制？

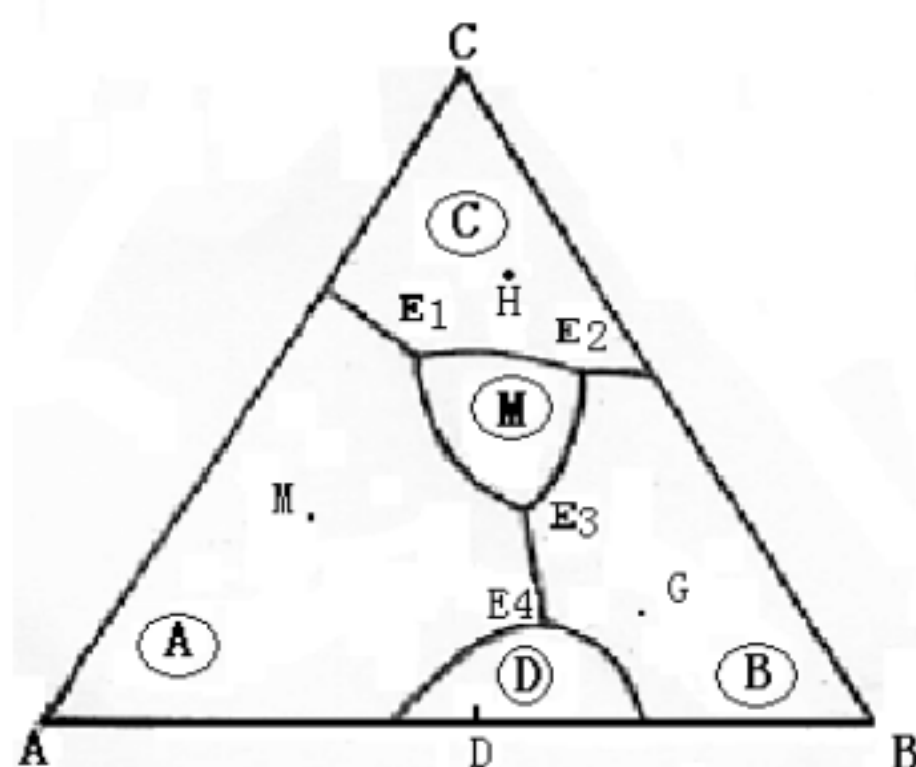
4 试从热力学、动力学和形貌等方面比较亚稳分解和不稳分解这两种分相过程的特点。

四、计算题（10 分）

设体积扩散与晶界扩散活化能间关系为 $Q_{gb}=1/2 Q_v$ （ Q_{gb} 、 Q_v 分别为晶界扩散与体积扩散激活能），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？

五、在如图所示的相图中完成下面各个问题。（25 分）

1. 直接在给定图中划分副三角形；
2. 直接在给定图中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 D 和 M 的性质；
4. 写出各无变量点的性质及反应式；
5. 写出 G 点的析晶路程；
6. 组成为 H 的液相在完全平衡条件下进行冷却，写出结晶结束时各物质的百分含量（用线段比表示）。



六、详细说明影响烧结的因素。（10 分）

无机材料物理化学试题 3 答案

一、选择题（每题 2 分，共 20 分）

1 当 SiO_2 含量比较高时，碱金属氧化物降低熔体粘度的能力是 A。

A $\text{Li}_2\text{O} > \text{NaO} > \text{KO}$ B $\text{K}_2\text{O} > \text{NaO} > \text{Li}_2\text{O}$ C $\text{Na}_2\text{O} > \text{Li}_2\text{O} > \text{KO}$ D $\text{K}_2\text{O} > \text{Li}_2\text{O} > \text{NaO}$

2 离子型化合物中， D_s 、 D_g 、 D_b 分别为表面扩散系数、晶界扩散系数和晶格扩散系数，一般规律是 B。

A $D_s > D_b > D_g$ B $D_s > D_g > D_b$ C $D_b > D_g > D_s$ D $D_b > D_s > D_g$

3 今有原料 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgO 、 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 用于合成镁铝尖晶石，从提高反应速率的

角度出发，选择 A。

A $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ B $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $-\text{Al}_2\text{O}_3$

C MgO 和 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ D MgO 和 $-\text{Al}_2\text{O}_3$

4 在烧结过程中，只改变气孔形状而不引起坯体收缩的传质方式是 B。

A 扩散传质 B 蒸发 - 凝聚传质 C 流动传质 D 溶解 - 沉淀传质

5 二元凝聚系统的相律为 C。

A $F=1-P$ B $F=2-P$ C $F=3-P$ D $F=4-P$

6 从热力学的角度讨论玻璃分相，把分相区域推算出来是依据 D。

A 过冷度 - 成核速率曲线 B 过冷度 - 自由焓曲线

C 温度 - 时间 - 转变曲线 D 自由焓 - 组成曲线

7 结晶相变过程，形成临界半径大小的新相，需物系做功，其值等于新界面能的 B。

A $2/3$ B $1/3$ C $1/2$ D $1/4$

8 ZrO_2 加入 Al_2O_3 增韧，固熔体化学式 B。

A $\text{Al}_{2-2x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ B $\text{Al}_{2-2x}\text{Zr}_{3x/4}\text{O}_3$ C $\text{Al}_{2-2x}\text{Zr}_{2x/3}\text{O}_3$ D $\text{Al}_{2-2x}\text{Zr}_{x/3}\text{O}_3$

9 在氧化气氛下， FeO 形成非化学计量化合物，铁空位浓度与氧分压关系为 A。

A $1/6$ B $-1/6$ C $1/4$ D $-1/4$

10 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 的玻璃中，结构参数 Y 为 C。

A 2.25 B 2.5 C 3 D 3.5

二 名词解释（每题 3 分，共 15 分）

1 肖特基缺陷：正常晶格上的原子迁移到晶体表面，在正常结点上留下空位。

2 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。

3 烧结：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。

4 二次再结晶：少数巨大晶粒在细晶消耗时成核长大过程。

5 固相反应中的海德华定律：当反应物之一存在有多晶转变时，则此转变温度也往往是反应开始变得显著的温度。

三、简略回答下列问题（每题 5 分，共 20 分）

1 MgO 和 FeO 同为 NaCl 型，氧化条件下， Mg^{2+} 在 MgO 中扩散活化能为 348KJ/mol ， Fe^{2+} 在 FeO 中扩散活化能为 96KJ/mol ，后者扩散活化能异常的低，为什么？

答：因为缺陷浓度为本征空位、非本征空位及由气氛引起的空位三者之和， MgO 仅存在

前两者，后者存在三者，显然，后者扩散活化能低。

2 试比较杨德方程和金斯特林格方程的优缺点及其适用条件。

$$\text{杨德尔方程: } F_J(G) = [1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}}]^2 = K_J t$$

$$\text{金斯特林格方程: } F_K(G) = 1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{\frac{2}{3}} = K_K t$$

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。

3 烧结过程中，晶界遇到夹杂物时会出现几种情况？从实现致密化目的的考虑，晶界应如何移动，怎样控制？

答：三种情况：（1） $V_b=0$ （2） $V_b=V_p$ （3） $V_b>V_p$ （ V_b 、 V_p 分别为晶界与气孔的移动速度）。从实现致密化目的的考虑，在烧结中、后期，应控制烧结升温速度，使晶界带动气孔以正常的速度运动，使气孔保持在晶界上，并以晶界作为空位传递的快速通道而迅速汇集或消失，当达到 $V_b=V_p$ 时，应适当保温，避免出现 $V_b>V_p$ 的情况。

4 试从热力学、动力学和形貌等方面比较亚稳分解和不稳分解这两种分相过程的特点。

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，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。

四、计算题（10 分）

设体积扩散与晶界扩散活化能间关系为 $Q_{gb}=1/2Q_v$ （ Q_{gb} 、 Q_v 分别为晶界扩散与体积扩散激活能），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：
$$D = D^0 \exp(-Q/RT) \text{ 或 } \ln D = \ln D^0 - Q/RT$$

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

体积扩散有
$$\ln D_v = \ln D_v^0 - Q_v/RT$$

欲使
$$D_{gb} > D_v$$

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

又 $D_{gb} = \frac{1}{2} D_v$

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

移项得：

$T < \frac{Q_v}{2R \ln(\frac{D_v^0}{D_{gb}^0})}$ 或 $T < \frac{Q_{gb}}{R \ln(\frac{D_v^0}{D_{gb}^0})}$

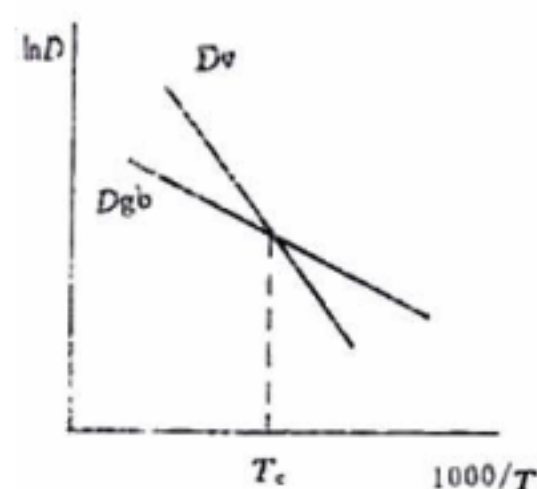
$T_0 = \frac{Q_v}{2R \ln(\frac{D_v^0}{D_{gb}^0})}$

令

则当 $T < T_0$ 时以晶界扩散为主, $D_{gb} > D_v$; 当

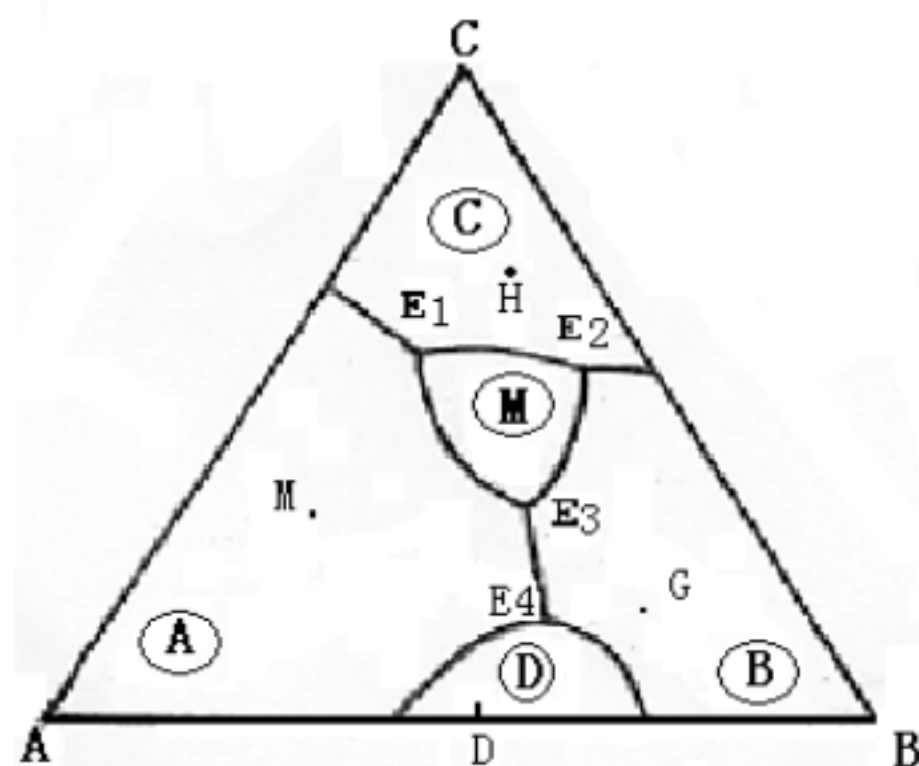
$T > T_0$ 时以体积扩散为主, 即 $D_v > D_{gb}$ 。

如图所示。



五、在如图所示的相图中完成下面各个问题。 (25分)

1. 直接在给定图中划分副三角形；
2. 直接在给定图中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 D 和 M 的性质；
4. 写出各无变量点的性质及反应式；
5. G 点的析晶路程；
6. 组成为 H 的液相在完全平衡条件下进行冷却，写出结晶结束时各物质的百分含量（用线段比表示）。

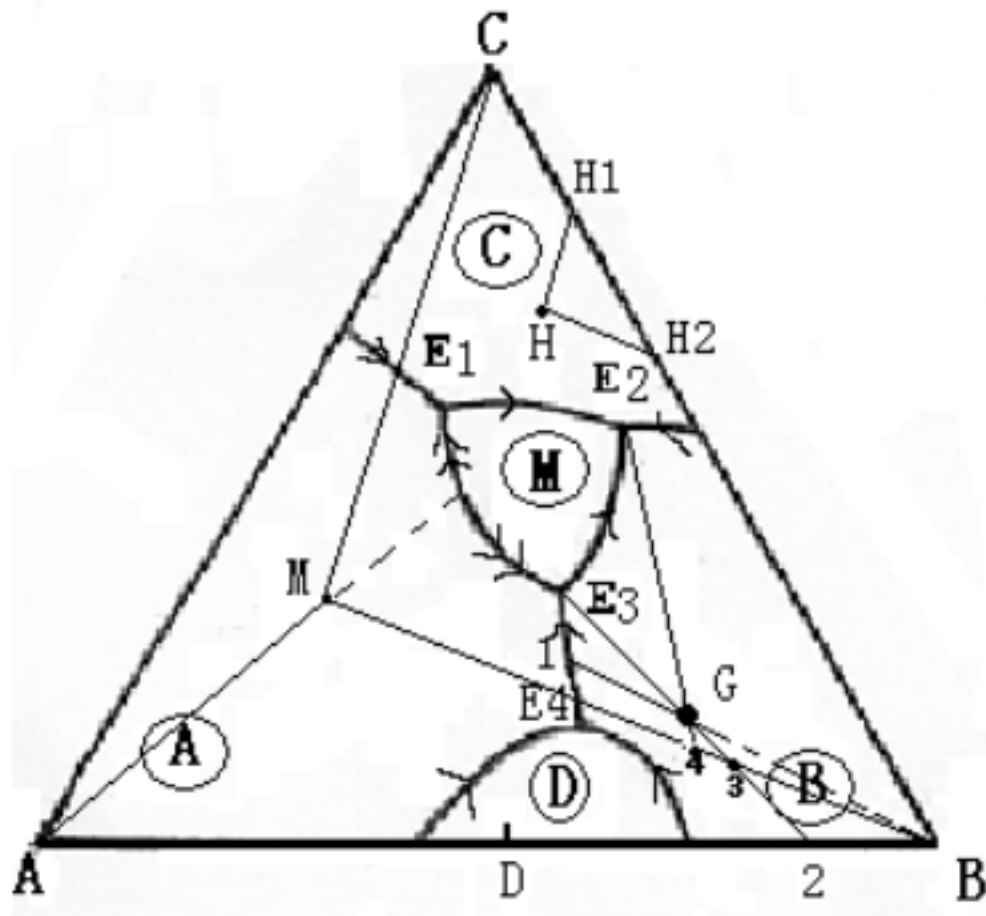


1. 见图；
2. 见图；
3. D, 一致熔融二元化合物, 高温稳定、低温分解；
M, 不一致熔融三元化合物；
4. E1, 单转熔点, $L + A \rightleftharpoons C + M$
E2, 低共熔点, $L \rightleftharpoons C + B + M$
E3, 单转熔点, $L + A \rightleftharpoons B + M$
E4, 过渡点, $D \xrightarrow{L} A + B$

5. 熔体 G \xrightarrow{L} $G[B, (B)]$ $\xrightarrow{L} A$ $\xrightarrow{L} A + B$ $\xrightarrow{L} E_3[2, A + B + (M)]$
f=3 f=2 f=1
E3[3, A 消失 + B + M] $\xrightarrow{L} B + M$ $\xrightarrow{L} E_2[4, B + M + (C)]$ $\xrightarrow{L} M + C + B$
f=0 f=2 f=0



6、过 H 点做副三角形 BCM 的两条边 CM、BM 的平行线 HH_1 、 HH_2 , $C\% = BH_2/BC \times 100\%$, $B\% = CH_1/BC \times 100\%$, $C\% = H_1H_2/BC \times 100\%$



六、详细说明

影响烧结的因素？（10

分）

- 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。
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。
- 4、气氛的影响：氧化，还原，中性。
- 5、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。

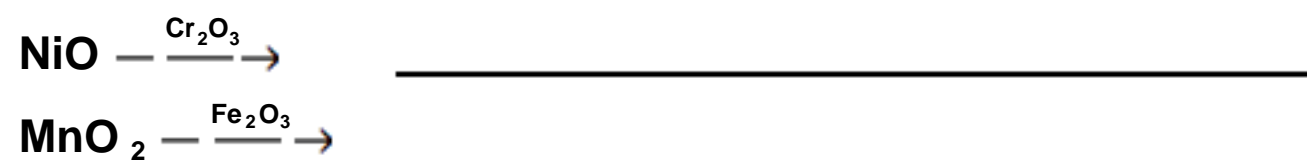
无机材料物理化学试题 4

一．填空题（每空 1 分，共 20 分）

1. 晶体结构中的热缺陷有 _____ 和 _____ 二类。热缺陷浓度与温度的关系式为

_____。

2. 试写出下列反应的缺陷方程：



3. 三 T 图中三个 T 代表 _____、_____和_____。从三 T 曲线可以求

出为避免析出 10^{-6} 分数的晶体所需的临界冷却速率，该速率越 _____，越容易形成

玻璃。4. NaCl 和 SiO_2 两种物质中 _____容易形成玻璃，因其具有 _____键结构。

5. 在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 熔体中，当 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ 时，加入 Al_2O_3 使熔体粘度 _____。

6. 本征扩散的扩散系数 $D = \underline{\hspace{2cm}}$ ，其扩散活化能由 _____和_____组成。

7. 玻璃分相的两种机理是 _____机理和 _____机理。前者分相时质点作 _____扩散，分相速率 _____，分相后具有 _____结构。

二. 是非题（每题 1 分，共 10 分）（正确的打“ ”，错误的打“×”）

- 1、Fick 第二定律仅适用于稳态扩散过程。 ()
- 2、在硅酸盐熔体中，当以低聚物为主时，体系的粘度低、析晶能力大。 ()
- 3、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。 ()
- 4、一般来说，晶界是气孔通向烧结体外的主要扩散通道。 ()
- 5、固溶体是一种溶解了杂质组份的非晶态固体。 ()
- 6、液相析晶过程中过冷度的大小会影响材料的显微结构。 ()
- 7、晶胚的临界半径 r_k 随着 T 的增大而减小，相变愈易进行。 ()
- 8、一般来说二次再结晶对材料的性能有利。 ()
- 9、液 - 液相变的不稳分解过程不存在位垒。 ()
- 10、在烧结后期，提高温度总是可以促进气孔的排除。 ()

三. 名词解释（每题 2 分，共 10 分）

- 1、非化学计量化合物
- 2、非均匀成核
- 3、无规则网络学说
- 4、网络形成体和网络变性体
- 5、一级相变

四．说明影响扩散的因素。（ 10 分）

五．写出杨德尔模型要点及动力学关系式，为什么在转化率高时出现偏差？金斯特林格主

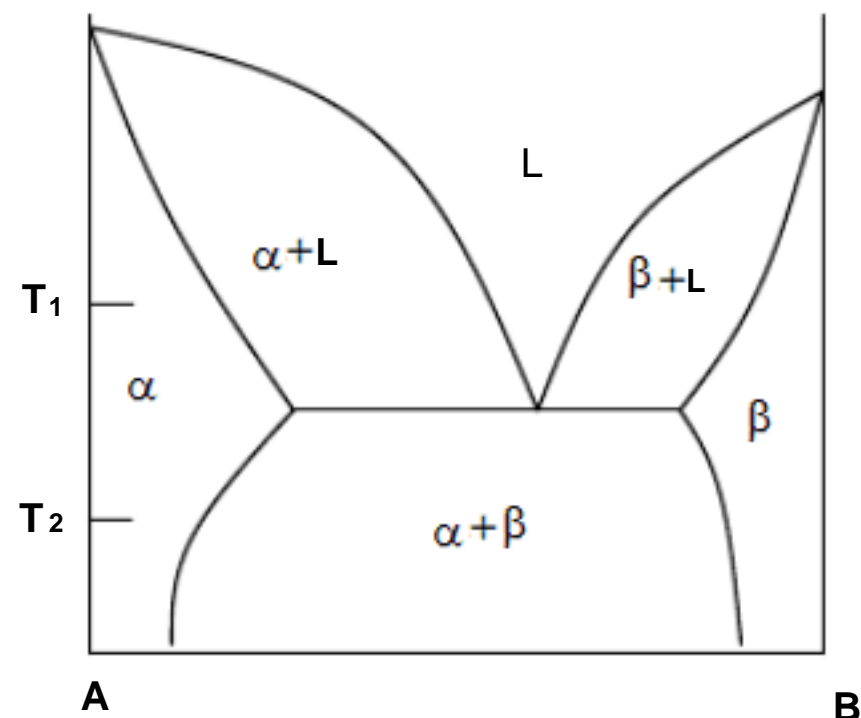
要在杨德尔模型的基础上考虑了什么影响？（ 10 分）

六．简要说明：（每题 5 分，共 10 分）

1、材料烧结时四种最基本的传质机理是什么？少量添加剂能促进烧结，其原因是什么？

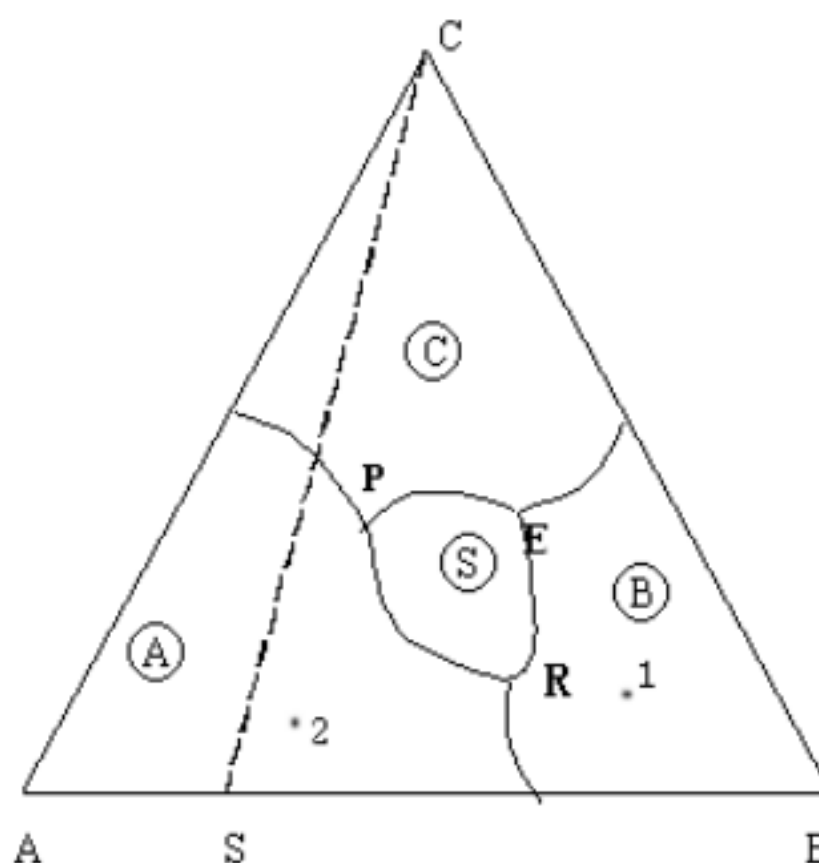
2、陶瓷材料中晶粒的大小与什么有关？工艺上如何控制晶粒尺寸。

七．右图是某二元系统相图，试画出 T_1 、 T_2 温度下的自由能 - 组成曲线。（ 10 分）



八．分析相图（ 20 分）：

- 1、划分付三角形；
- 2、标出界线的性质（共熔界线用单箭头，转熔界线用双箭头）；
- 3、指出化合物 S 的性质；
- 4、说明 E、F、R 点的性质，并列出相变式；
- 5、分析点 1 和点 2 的析晶路程。



无机材料物理化学试题 4 答案

一、填空题（每空 1 分，共 20 分）

1. 晶体结构中的热缺陷有 弗伦克尔缺陷和肖特基缺陷 二类。热缺陷浓度与温度的关系式为

$$\frac{n}{N} = \exp\left(\frac{-E}{2KT}\right)$$

2. 试写出下列反应的缺陷方程：



3. 三 T 图中三个 T 代表温度、时间 和 转变。 从三 T 曲线可以求出为避免析出 10^{-6} 分数的晶体所需的临界冷却速率, 该速率越 小, 越容易形成玻璃。 4. NaCl 和 SiO₂ 两种物质中 SiO₂ 容易形成玻璃, 因其具有 极性共价 键结构。

5. 在 Na₂O - SiO₂ 熔体中, 当 Na₂O/Al₂O₃ < 1 时, 加入 Al₂O₃ 使熔体粘度 小。

6. 本征扩散的扩散系数 $D = D_0 \exp(-Q/RT)$, 其扩散活化能由 空位形成能 和 质点迁移能 组成。

7. 玻璃分相的两种机理是 成核 - 长大 机理和 旋节分相 机理。前者分相时质点作 正 扩散, 分相速率 慢, 分相后具有 孤立的液滴状 结构。

二. 是非题 (每题 1 分, 共 10 分) (正确的打“ ”, 错误的打“ × ”)

1. Fick 第二定律仅适用于稳态扩散过程。 (×)
2. 在硅酸盐熔体中, 当以低聚物为主时, 体系的粘度低、析晶能力大。 (✓)
3. 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。 (×)
4. 一般来说, 晶界是气孔通向烧结体外的主要扩散通道。 ()
5. 固溶体是一种溶解了杂质组份的非晶态固体。 (×)
6. 液相析晶过程中过冷度的大小会影响材料的显微结构。 ()
7. 晶胚的临界半径 r_k 随着 T 的增大而减小, 相变愈易进行。 ()
8. 一般来说二次再结晶对材料的性能有利。 (×)
9. 液 - 液相变的不稳分解过程不存在位垒。 ()
10. 在烧结后期, 提高温度总是可以促进气孔的排除。 (×)

三. 名词解释 (每题 2 分, 共 10 分)

1. 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。
2. 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。
3. 无规则网络学说: 形成玻璃的物质与相应的晶体类似, 形成相似的三维空间网络。网络由离子多面体 (四面体或三角体) 构筑起来的。

4. 网络形成体和网络变性体

网络形成体: 单键强度大于 335 kJ/mol, 能单独形成玻璃的氧化物。

网络变性体: 单键强度小于 250 kJ/mol, 不能单独形成玻璃, 但能改变玻璃网络结构和性质的氧化物。

5. 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。

四 (10 分) 说明影响扩散的因素？

答：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： $D=D_{\text{exp}}(-Q/RT)$ 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。

五 (10 分) 写出杨德尔模型要点及动力学关系式，为什么在转化率高时出现偏差？金斯特林格主要在杨德尔模型的基础上考虑了什么影响？

答：(1) 反应物是半径为 R_0 的等径球粒；

(2) 反应物 A 是扩散相， A 成分包围 B 颗粒表面，且 A 、 B 和产物完全接触，反应自表面向中心进行；

(3) A 在产物层浓度梯度呈线性，而且扩散截面一定。

$$\text{杨德尔方程: } F_j(G) = [1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}}]^2 = K_j t$$

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。

六. 简要说明：(每题 5 分，共 10 分)

(1) 材料烧结时四种最基本的传质机理是什么？少量添加剂能促进烧结，其原因是什么？

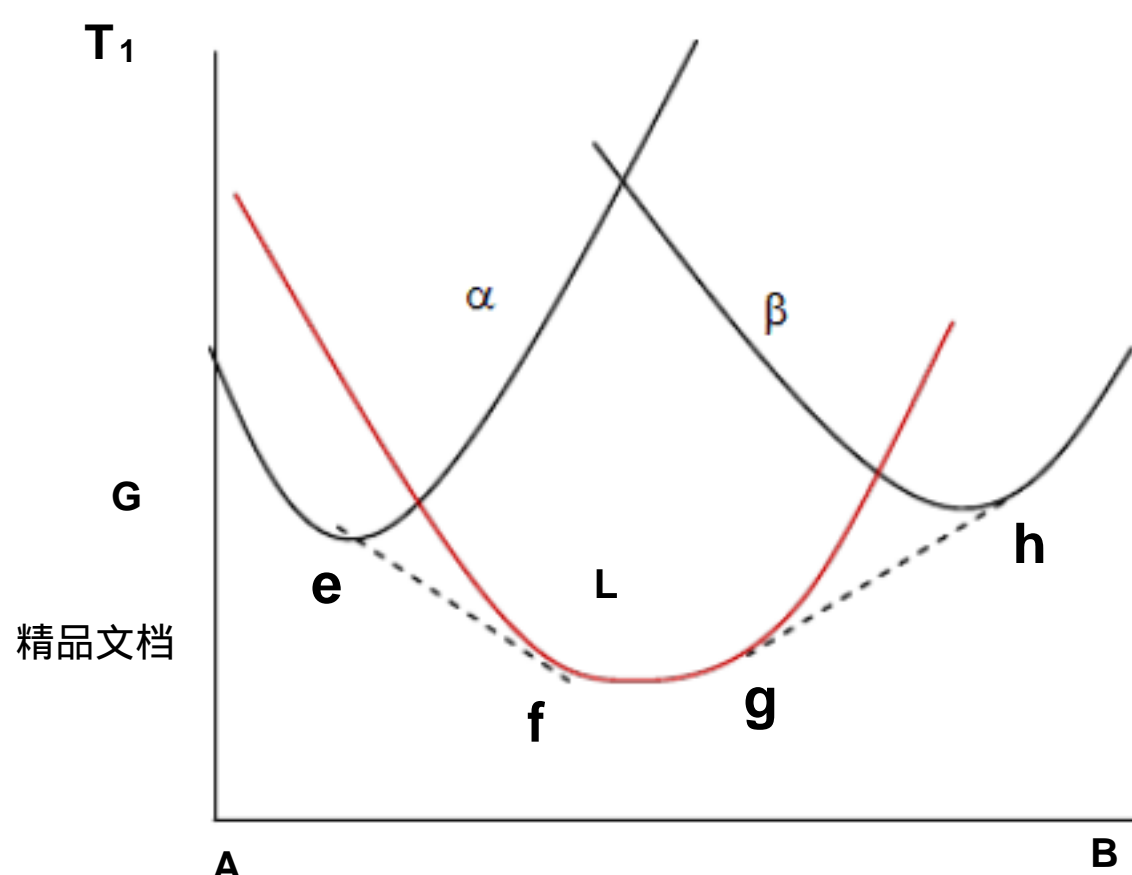
答：固相烧结的主要传质方式有蒸发-凝聚传质和扩散传质，液相烧结的主要传质方式有溶解-沉淀传质和流动传质。

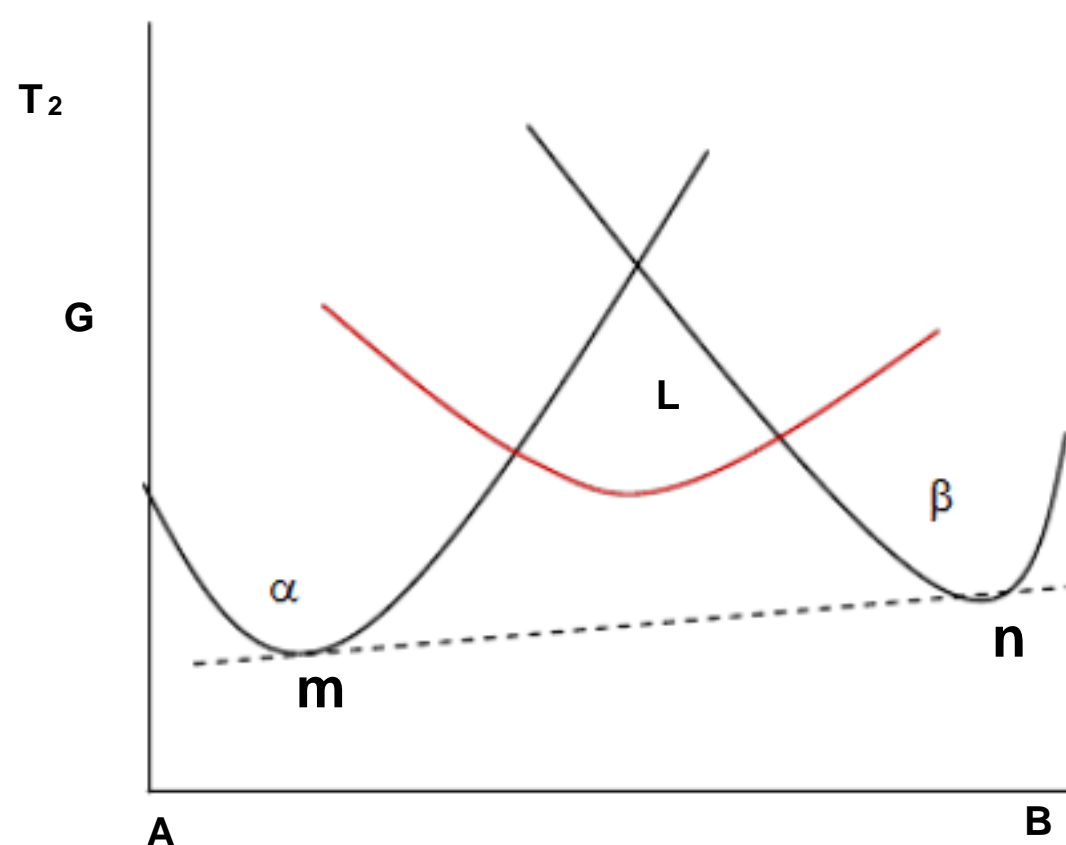
1) 外加剂与烧结主体形成固溶体使主晶格畸变，缺陷增加，有利结构基元移动而促进烧结。2) 外加剂与烧结主体形成液相，促进烧结。3) 外加剂与烧结主体形成化合物，促进烧结。4) 外加剂阻止多晶转变，促进烧结。5) 外加剂起扩大烧结范围的作用。

(2) 陶瓷材料中晶粒的大小与什么有关？工艺上如何控制晶粒尺寸？

答：陶瓷材料中晶粒的大小与物料的原始粒度、烧结温度和时间等因素有关；

控制晶粒尺寸方法：控制原始粒度均匀细小，控制烧结温度和时间，添加剂等。

七. 右图是某二元系统相图，试画出 T_1 、 T_2 温度下的自由能-组成曲线。(10 分，每图 5 分)



八．分析相图（ 20 分）：

1 划分三角形。（如图， 3 分）

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 3 分）

3、指出化合物 S 的性质。 S 是低温稳定、
高温分解的二元化合物（ 2 分）

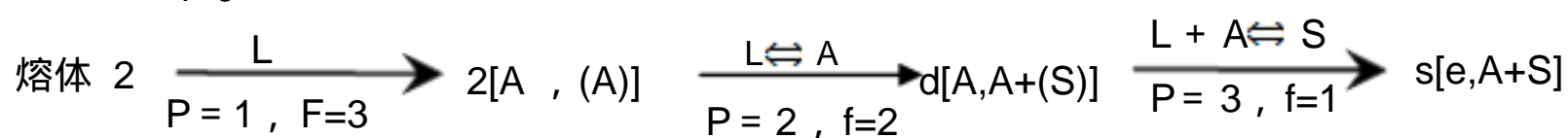
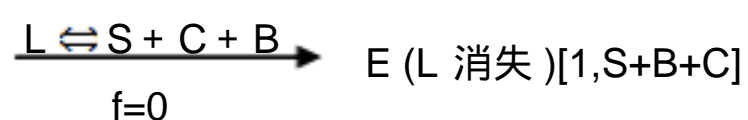
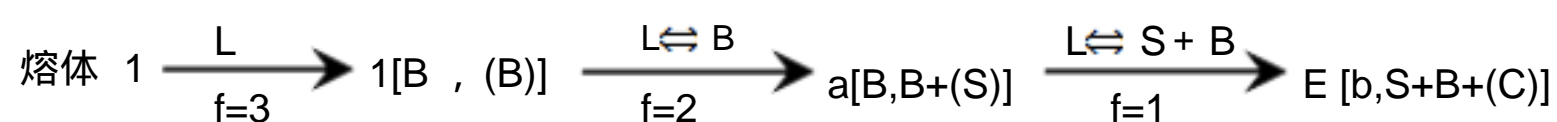
4、说明 E、F、R 点的性质，并列出相变式。

E 点是低共熔点， $L \rightleftharpoons B+C+S$

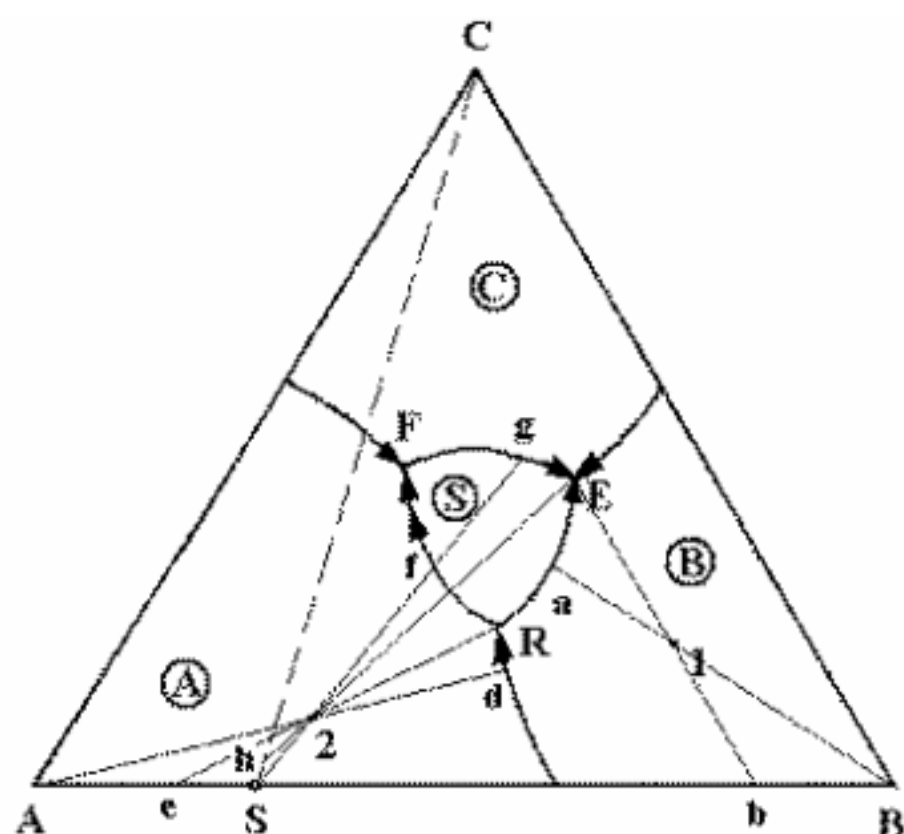
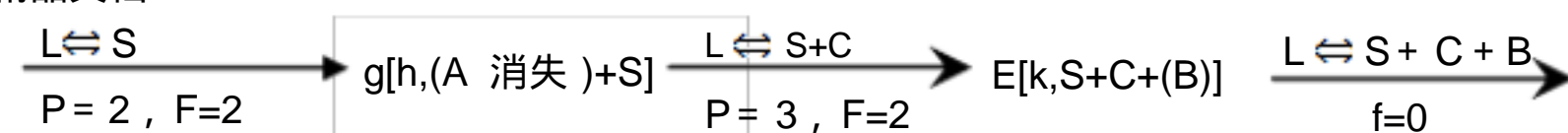
F 点是单转熔点， $L_F+A \rightleftharpoons C+S$

R 点是过渡点（双转熔点）， $L_R+A+B \rightleftharpoons S$ （6 分）

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）。（6 分）



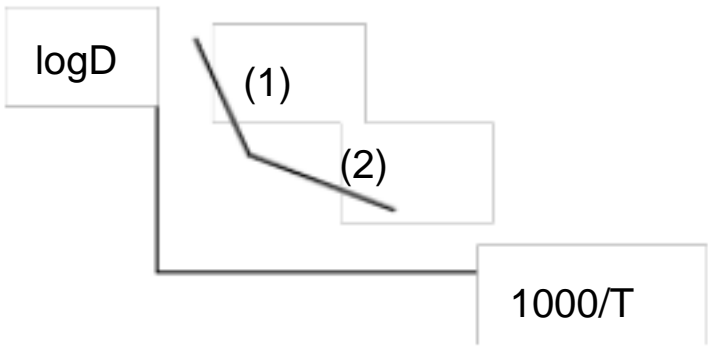
精品文档



无机材料物理化学试题 5

一、填空题（每空 1 分，共 20 分）

1. MgO 晶体在 25℃ 时热缺陷浓度为 _____。
- （肖特基缺陷生成能为 6eV，1eV=1.6 × 10⁻¹⁹ J，K=1.38 × 10⁻²³ J/K）
2. YF₃ 加入到 CaF₂ 中形成固溶体，其缺陷反应式为 _____。
3. 组成为 Na₂O · 1/2Al₂O₃ · 2SiO₂ 的玻璃，其玻璃结构参数 Y 值为 _____。
4. 两种固体形成连续固溶体的条件主要有：_____和_____等。
5. 物质在熔点时的粘度越 _____ 越容易形成玻璃，T_g/T_m _____ 2/3(_____ 略大于，等于，略小于) 时容易形成玻璃。
6. 相平衡研究方法包括动态法和静态法，其代表分析方法为 _____ 和 _____ 等。
7. 扩散的根本驱动力是：_____。
8. 固体中扩散的主要特点为 _____ 和 _____。
9. 温度对扩散系数的影响依赖关系式：_____。
10. 固相反应合成钴铝尖晶石，从提高反应速度的角度分析，氧化铝原料采取轻烧氧化铝更好，这是由于 _____。（-Al₂O₃ -Al₂O₃）
11. 陶瓷结晶釉中，常加入硅酸锌和氧化锌作为 _____，这是因为非均匀成核比均匀成核的 _____，析晶过程容易进行。
12. 烧结的根本推动力能量差，是指 _____ 之差。
13. 固相烧结的扩散传质模型中，原子（离子）的迁移方向由颗粒接触点向 _____ 迁移，从而达到气孔填充的结果。
14. 试验测得 NaCl 的扩散系数与温度关系如图所示，如果提高 NaCl 的纯度，两直线的转折点向 _____ 方向移动。



15. 烧结过程中，晶粒长大并不是小晶粒粘接的结果，而是_____的结果。

二、选择题（每空 1分，共 10分）

1、硅酸盐熔体中聚合物种类，数量与熔体组成（ O/Si ）有关， O/Si 比值增大，则熔体中的（ ）

A. 高聚体数量增多 B. 高聚体数量减少 C. 高聚体数量不变 D. 低聚体数量不变

2. 在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 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最多可划分成（ ）分三角形。

A. 8 个 B. 7 个 C. 9 个 D. 15 个 E. 22 个

3. 根据开尔文公式的结论， a平面蒸气压， b凸面蒸气压和 c凹面蒸气压三者的大小关系由大到小为（ ）。

A. $a>b>c$ B. $b>a>c$ C. $c>b>a$ D. $c>a>b$

4. 某晶体材料的扩散系数 $\ln D$ 与 $1/T$ 关系曲线在不同温度区间出现了不同斜率的直线，这主要是由于（ ）所致。

A. 扩散系数不同 B. 扩散活化能不同 C. 扩散机构改变 D. 扩散温度不同

5. 熔体析晶遵循形核 - 长大机理， I、U 曲线峰值大小及位置直接影响析晶过程及制品性质，当 I - U重叠面积大且过冷度大时，容易得到（ ）。

A. 不能析晶，得到玻璃 B. 晶粒少、尺寸大的粗晶
C. 晶粒多、尺寸小的细晶 D. 晶粒多，尺寸大的粗晶

6. 在扩散系数的热力学关系中， $(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i})$ 称为扩散系数的热力学因子。在非理想混合体系中：

当扩散系数的热力学因子 > 0 时，扩散结果使溶质（ ）；

当扩散系数的热力学因子 < 0 时，扩散结果使溶质（ ）。

A. 发生偏聚 B. 浓度不改变 C. 浓度趋于均匀 D. 发生析晶现象

7. 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（ ）。

A. 流动传质 B. 蒸发—凝聚传质 C. 溶解—沉淀 D. 扩散传质

8. 一级相变的典型特征为相变前后（ ）和（ ）发生突变。

特别提示：考试作弊者，不授予学士学位，情节严重者开除学籍。

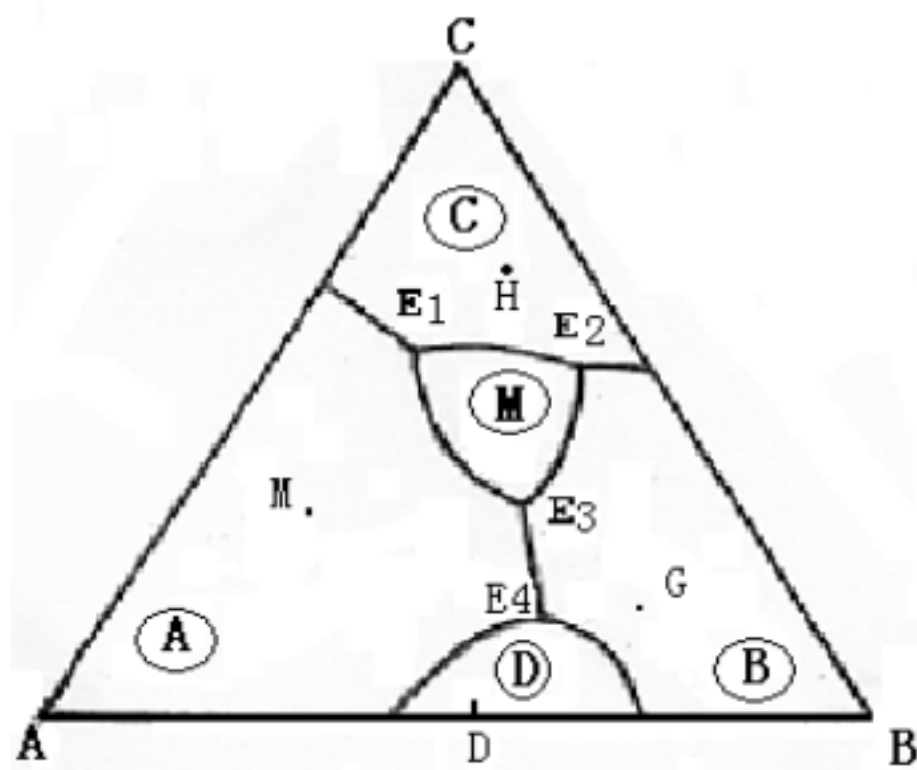
A. 热容 B. 体积 C. 热膨胀系数 D. 吉布斯自由能 E. 熵（焓） F. 压缩系数

三. 名词解释 (每题 2分, 共 20分)

1. 弗伦克尔缺陷; 2. 非化学计量缺陷; 3. 无规则网络学说; 4. 网络变性体; 5. 烧结;
6. 一致熔化合物; 7. 稳定扩散; 8. 马氏体相变; 9. 非均匀成核; 10. 二次再结晶

四. 综合题 (1 - 4题每题 5分, 5 - 7题10分, 共 50 分)

1. 玻璃的通性有哪些?
2. 写出杨德尔模型要点及动力学关系式, 为什么在转化率高时出现偏差? 金斯特林格主要在杨德尔模型的基础上考虑了什么影响?
3. 少量添加剂能促进烧结, 其原因是什么?
4. 烧结过程中, 分析晶界遇到夹杂物时会出现的情况, 从致密化目的考虑, 晶界应如何移动? 怎样控制?
5. 从热力学和动力学角度对比不稳分解和均匀成核成长这两种相变过程, 并说明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。
- 6 设体积扩散与晶界扩散活化能间关系为 $Q_{gb}=1/2 Q_v$ (Q_{gb} 、 Q_v 分别为晶界扩散与体积扩散激活能), 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 ?
7. 在如图所示的相图中完成下面各个问题。
- 1) 直接在给定图中划分副三角形;
- 2) 直接在给定图中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 D 和 M 的性质;
- 4) 写出各无变量点的性质及反应式;
- 5) G 点的析晶路程;



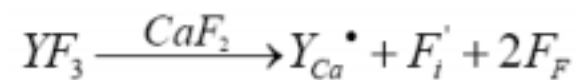
无机材料物理化学试题 5 答案

一. 填空题 (每空 1 分, 共 20 分)

1. MgO 晶体在 25 °C 时热缺陷浓度为 1.92×10^{-51} 。

(肖特基缺陷生成能为 6eV, 1eV=1.6 × 10⁻¹⁹ J, k=1.38 × 10⁻²³ J/K)

2. YF₃ 加入到 CaF₂ 中形成固溶体, 其缺陷反应式为 _____。



3. 组成为 Na₂O · 1/2Al₂O₃ · 2SiO₂ 的玻璃, 其玻璃结构参数 Y 值为 3.66。

4. 两种固体形成连续固溶体的条件主要有: 结构相同 和 电价相等 等。

5. 物质在熔点时的粘度越 大 越容易形成玻璃, T_g/T_m 略大于 2/3 (略大于, 等于, 略小于) 时容易形成玻璃。

6. 相平衡研究方法包括动态法和静态法, 其代表分析方法为 冷却曲线 和 淬冷法 等。

7. 扩散的根本驱动力是: 化学势梯度。

8. 固体中扩散的主特点为扩散开始于低于熔点的较高温度和受晶体周期性、对称性限制, 往往是各向异性。

9. 温度对扩散系数的影响依赖关系式: $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ 。

10. 固相反应合成钴铝尖晶石, 从提高反应速度的角度分析, 氧化铝原料采取轻烧氧化铝更好, 这是由于在高温下轻烧氧化铝通过晶型转变, 促进了晶格活化, 促进固相反应进行。(-Al₂O₃ -Al₂O₃)

11. 陶瓷结晶釉中, 常加入硅酸锌和氧化锌作为 成核剂, 这是因为非均匀成核比均匀成核的成核位垒小, 析晶过程容易进行。

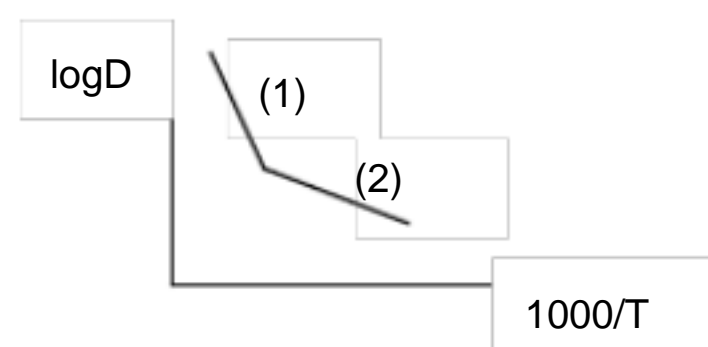
12. 烧结的根本推动力能量差, 是指 表面能和陶瓷晶界能之间的能量差之差。

13. 固相烧结的扩散传质模型中, 原子(离子)的迁移方向由颗粒接触点向 颈部 迁移, 从而达到气孔填充的结果。

14. 试验测得 NaCl 的扩散系数与温度关系如图所示,

如果提高 NaCl 的纯度, 两直线的转折点向

(右) 方向移动。



15. 烧结过程中, 晶粒长大并不是小晶粒板结的结果, 而是 晶界移动 的结果。

二、选择题 (每空 1分, 共 10分)

1. 硅酸盐熔体中聚合物种类, 数量与熔体组成 (O/Si) 有关, O/Si 比值增大, 则熔体中的 (B)

A. 高聚体数量增多 B. 高聚体数量减少 C. 高聚体数量不变 D. 低聚体数量不变

2. 在 CaO—Al₂O₃—SiO₂ 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最多可划分成 (D) 分三角形。

A. 8 个 B. 7 个 C. 9 个 D. 15 个 E. 22 个

3.3. 根据开尔文公式的结论， a平面蒸气压， b凸面蒸气压和 c凹面蒸气压三者的大小关系由大到小为（ B ）。

A. $a>b>c$ B. $b>a>c$ C. $c>b>a$ D. $c>a>b$

4. 某晶体材料的扩散系数 $\ln D$ 与 $1/T$ 关系曲线在不同温度区间出现了不同斜率的直线， 这主要是由于（ B ）所致。

A. 扩散系数不同 B. 扩散活化能不同 C. 扩散机构改变 D. 扩散温度不同

5. 熔体析晶遵循形核 - 长大机理， I、U 曲线峰值大小及位置直接影响析晶过程及制品性质，当 I - U重叠面积大且过冷度大时，容易得到（ B ）。

A. 不能析晶，得到玻璃 B. 晶粒少、尺寸大的粗晶
C. 晶粒多、尺寸小的细晶 D. 晶粒多，尺寸大的粗晶

6. 在扩散系数的热力学关系中， $(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i})$ 称为扩散系数的热力学因子。在非理想混合体系中：

当扩散系数的热力学因子 > 0 时，扩散结果使溶质（ C ）；

当扩散系数的热力学因子 < 0 时，扩散结果使溶质（ A ）。

A. 发生偏聚 B. 浓度不改变 C. 浓度趋于均匀 D. 发生析晶现象

7. 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（ B ）。

A. 流动传质 B. 蒸发—凝聚传质 C. 溶解—沉淀 D. 扩散传质

8. 一级相变的典型特征为相变前后（ B ）和（ E ）发生突变。

特别提示：考试作弊者，不授予学士学位，情节严重者开除学籍。

A. 热容 B. 体积 C. 热膨胀系数 D. 吉布斯自由能 E. 熵（焓） F. 压缩系数

三. 名词解释（每题 2分，共 20分）

1. 弗伦克尔缺陷； 2. 非化学计量缺陷； 3. 无规则网络学说； 4. 网络变性体； 5. 烧结；

6. 一致熔化合物； 7. 稳定扩散； 8. 马氏体相变； 9. 非均匀成核； 10. 二次再结晶

1. 弗伦克尔缺陷 - 正常位置原子（离子）受热激发，脱离平衡位置进入附近间隙位置，在原位置上留下空位所形成的点缺陷。

2. 非化学计量缺陷 - 由于气氛等外界条件的影响，一些化合物的正、负离子组成偏离正常的化学计量而产生的缺陷，称为非化学计量缺陷。

3. 无规网络学说 - 认为玻璃体的结构与晶体结构类似，也是由氧（负）离子多面体以顶角相连的形式在三维空间形成网络；晶体结构网络是由多面体规律性的周期排列而成，而玻璃体结构网络中多面体的排列是拓扑无序的。

4. 网络变性体：玻璃结构中，不能够单独形成玻璃，但可以改变玻璃的某一结构的物质。

5. 烧结：即经过成型后的固体粉末，在加热到低于熔点的温度下变成致密、坚硬的烧结体的过程；在此过程中由于固态分子（原子）的相互吸引，通过加热使粉末产生颗粒粘结，经过物质的迁移使粉末体产生强度并导致致密化和再结晶的过程。

6. 一致熔化合物：熔融后，液相组成与固相组成相同的化合物。

7. 稳定扩散扩散质点浓度分布不随时间变化的扩散。即 dc/dx 不随时间 t 变化

8. 马氏体相变：无扩散型相变，相变速度极快，相变后习性平面与原晶面间仍存在定向关系，无特定温度点的转变。

9. 非均匀成核：借助于表面、界面、器壁、位错等首先析出晶核的过程。

10. 二次再结晶概念：当正常晶粒生长由于气孔等阻碍而停止时，在均匀基相中少数大晶粒在界面能作用下向邻近小晶粒曲率中心推进，而使大晶粒成为二次再结晶的核心，晶粒迅速长大。

四. 综合题（1 - 4题每题 5分，5 - 7题 10分，共 50 分）

1. 玻璃的通性有哪些？

答：各向同性；（1 分）

介稳性；（1 分）

由熔融态向玻璃态转化时凝固的渐变性和可逆性；（1.5 分）

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。（1.5 分）

2. 写出杨德尔模型要点及动力学关系式，为什么在转化率高时出现偏差？金斯特林格主要在杨德尔模型的基础上考虑了什么影响？

答：(1) 反应物是半径为 R_0 的等径球粒；（1 分）

(2) 反应物 A 是扩散相，A 成分包围 B 颗粒表面，且 A、B 和产物完全接触，反应自表面向中心进行；（1 分）

(3) A 在产物层浓度梯度呈线性，而且扩散截面一定。（1 分）

$$\text{杨德尔方程： } F_G(G) = [1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}}]^2 = Kt \quad (1 \text{ 分})$$

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。（1分）

3. 少量添加剂能促进烧结，其原因是什么？

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

2)外加剂与烧结主体形成液相，促进烧结。（1分）

3)外加剂与烧结主体形成化合物，促进烧结。（1分）

4)外加剂阻止多晶转变，促进烧结。（1分）

5)外加剂起扩大烧结范围的作用。（1分）

4. 烧结过程中，分析晶界遇到夹杂物时会出现的情况，从致密化目的考虑，晶界应如何移动？怎样控制？

答：当温度较低，烧结初期，晶界上气孔较多，阻碍晶界移动，晶界移动速度为0；(1分)
烧结中后期，温度升高，烧结驱动力增大，气孔逐渐减小，可使气孔和晶界移动速度一致，此时使气孔保持在晶界上，而晶界上原子排列不规则，结构基元稍微调整即可使气孔排除，体系能量降低重新达平衡。此时控制温度和保温时间即可实现 $V_b = V_p$ ，气孔迅速排除，（1分）

实现致密化烧结后期，若温度继续升高，晶界移动速率呈指数增大，大于气孔移动速率，使得晶界穿越气孔前移，将气孔包裹在晶体内，此时气孔难以排除，致密化程度差。（1分）

烧结过程中应严格控制烧结温度制度，并添加晶界抑制剂，防止晶界移动过快。（2分）

5. 从热力学和动力学角度对比不稳分解和均匀成核成长这两种相变过程，并说明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。

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。（3分）

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。（3分）

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-长大

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。（2分）

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。（2分）

6 设体积扩散与晶界扩散活化能间关系为 $Q_{gb}=1/2 Q_v$ (Q_{gb} 、 Q_v 分别为晶界扩散与体积扩散激活能)，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： $D = D^0 \exp(-Q/RT)$ 或 $\ln D = \ln D^0 - Q/RT$ (3分)

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

体积扩散有 $\ln D_v = \ln D_v^0 - Q_v/RT$

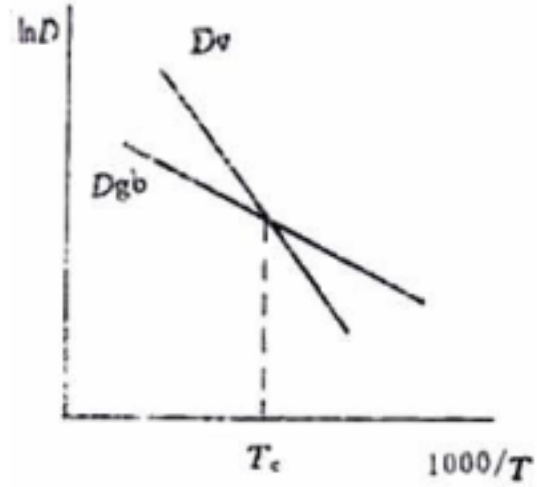
欲使 $D_{gb} > D_v$

即 $\ln D_{gb}^0 - Q_{gb}/RT > \ln D_v^0 - Q_v/RT$ (图 5分)

又 $Q_{gb}=1/2 Q_v$

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

移项得：



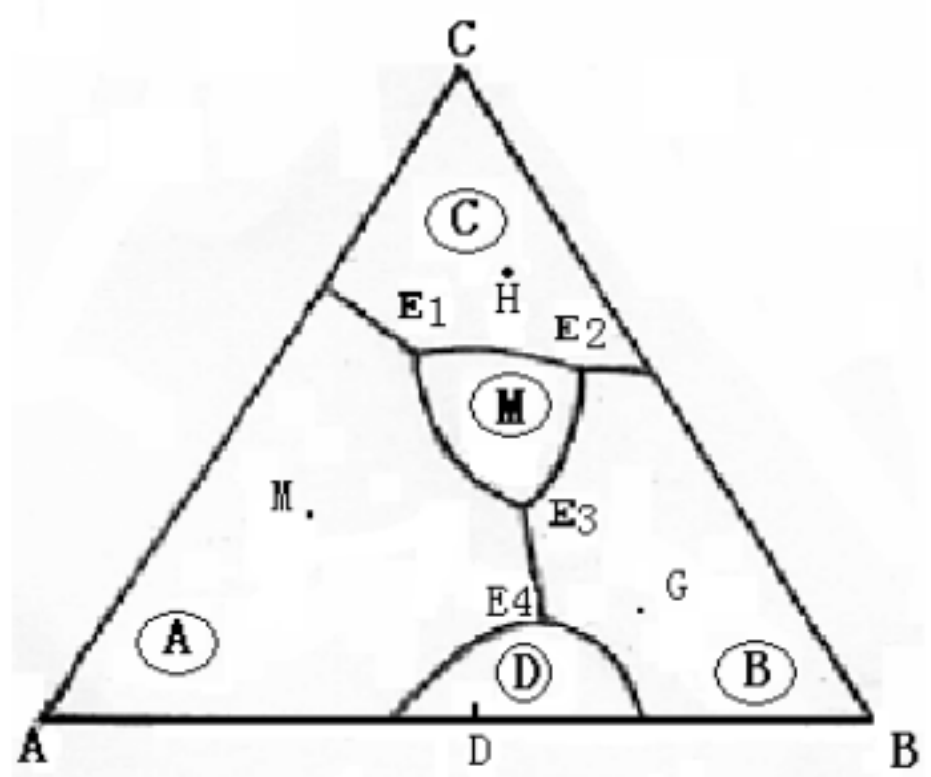
$T < \frac{Q_v}{2R \ln(\frac{D_v^0}{D_{gb}^0})}$ 或 $T < \frac{Q_{gb}}{R \ln(\frac{D_v^0}{D_{gb}^0})}$

令 $T_0 = \frac{Q_v}{2R \ln(\frac{D_v^0}{D_{gb}^0})}$

则当 $T < T_0$ 时以晶界扩散为主， $D_{gb} > D_v$ ；当 $T > T_0$ 时以体积扩散为主，即 $D_v > D_{gb}$ 。如图所示。（2分）

7. 在如图所示的相图中完成下面各个问题。

- 1) 直接在给定图中划分副三角形；
- 2) 直接在给定图中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 D 和 M 的性质；
- 4) 写出各无变量点的性质及反应式；
- 5) G 点的析晶路程；

答：

- 1、 见图；(2 分)
- 2、 见图；(2 分)
- 3、 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； (2 分)

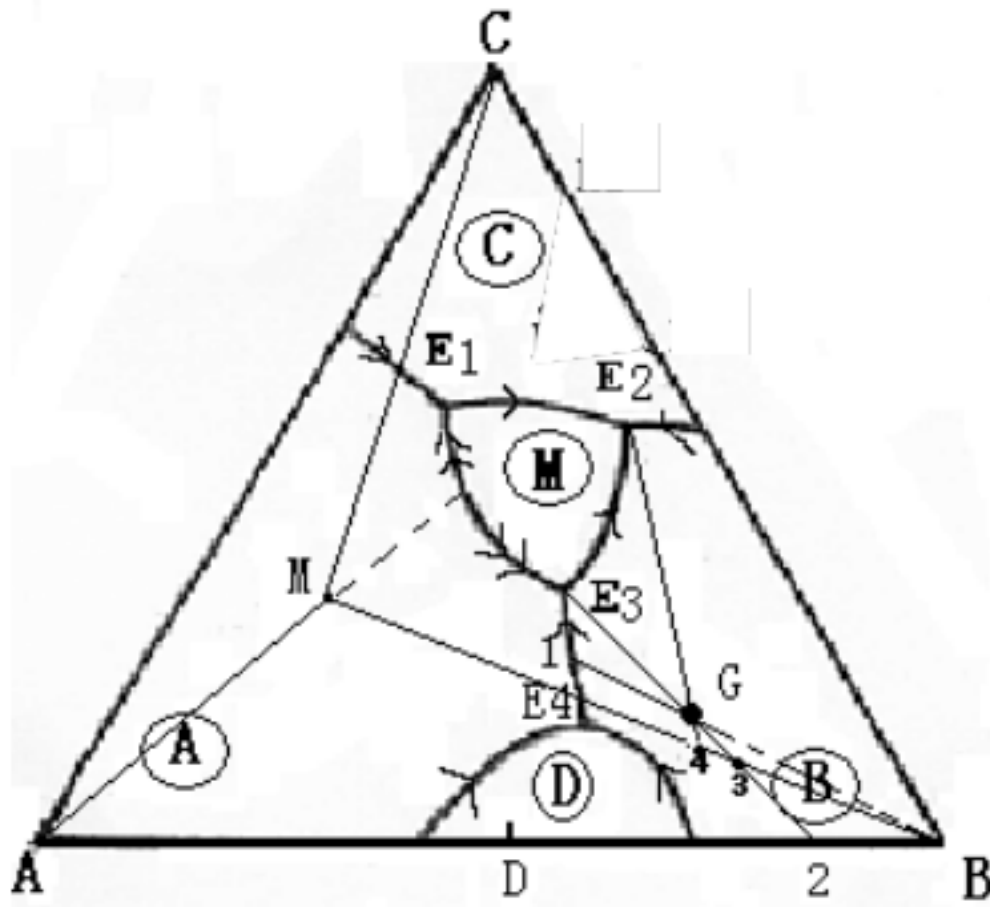
- 4、 E1，单转熔点， $L + A \rightleftharpoons C + M$
E2，低共熔点， $L \rightleftharpoons C + B + M$
E3，单转熔点， $L + A \rightleftharpoons B + M$

E4，过渡点， $D \xrightleftharpoons{L} A + B$ (2 分)

- 5、
- $$\begin{array}{ccccccc}
 \text{熔体 G} & \xrightarrow[f=3]{L} & G[B, (B)] & \xrightarrow[f=2]{L \rightleftharpoons A} & 1[B, B+(A)] & \xrightarrow[f=1]{L \rightleftharpoons A+B} & E_3[2, A+B+(M)] \\
 & & & & & & \downarrow \\
 L + A \rightleftharpoons B + M & \xrightarrow[f=0]{E_3[3, A \text{ 消失} + B + M]} & L \rightleftharpoons B + M & \xrightarrow[f=2]{E_2[4, B + M + (C)]} & L \rightleftharpoons M + C + B & & \\
 & & & & f=0 & & \\
 E_2(L \text{ 消失})[G, M+B+C] & & & & & &
 \end{array}$$
- 精品文档



(2 分)



无机材料物理化学试题 6

一．填空题（每空 1 分，共 20 分）

1. 在 Al_2O_3 中添加了少量 ($x\text{mol}\%$) NiO 生成黄宝石，经分析认为是形成置换型固溶体，则固溶体分子式为 _____。
2. 常用的相平衡研究方法有 _____、_____和_____三种。
3. 一种玻璃的摩尔组成为 $24\text{mol}\% \text{Na}_2\text{O}$ ， $12\text{mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ， $64\text{mol}\% \text{SiO}_2$ ，其四个基本结构参数中 $R =$ _____，非桥氧百分数为 = _____。
4. 固体质点扩散的推动力是 _____，液 - 固相变过程的推动力是 _____，烧结过程的推动力是 _____。
5. 少量添加物能促进烧结，其原因有四个：
(1) _____；(2) _____；
(3) _____；(4) _____。
6. 马氏体相变的特征有 _____、_____、_____和 _____。
7. 根据三元系统相图上等温线分布的疏密可以判断液相面的陡势。等温线分布越密，说

明液相面越 _____，则温度变化时，液相量变化越 _____。

8. 在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 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最多可划分成 _____ 分三角形。

二、0.0 选择题（每空 2 分，共 20 分）

1、若有一个变价金属氧化物 MO ，在还原性气氛下形成缺氧型非化学计量化合物，金属正离子 M 和氧离子之比为 $\text{M} : \text{O} = 1.1 : 1$ ，则其化学组成为 _____。

- A. $\text{MO}_{0.91}$ B. $\text{M}_{1.1}\text{O}$ C. $\text{MO}_{0.89}$ D. $\text{MO}_{1.1}$

2. 硅酸盐熔体中同时存在许多聚合程度不等的负离子团，其种类、大小和复杂程度随熔体的组成和温度而变。当温度不变时，熔体中碱性氧化物含量增加，_____ O/Si 比值增大，这时熔体中 _____。

- A. 高聚体数量增多 B. 高聚体数量减少
C. 高聚体数量多于低聚物数量 D. 高聚体数量少于低聚物数量

3. 硅砖与高铝砖不能砌筑在一起，其原因是 _____。

- A. SiO_2 的熔点比 Al_2O_3 的熔点低 B. SiO_2 中混入少量的 Al_2O_3 会导致 SiO_2 的熔点降低
C. 两者形成的莫来石晶体的液相线比较平坦 D. 莫来石的熔点太低，不能用作耐火材料

4. 受固溶引入的杂质离子的电价和浓度等外界因素所控制的扩散是 _____。

- A. 本征扩散 B. 非本征扩散 C. 正扩散 D. 逆扩散

5. 从热力学观点讨论玻璃分相，可以用 _____ 把分相区域推算出来。

- A. 过冷却 - 成核速率曲线 B. 过冷度 - 自由焓曲线
C. 温度 - 时间 - 转变曲线 D. 自由焓 - 组成曲线

若把上述曲线的 _____ 和 _____ 点相连可以分别得到亚稳分相区范围和不稳分相区范围。

- A. 转变点 B. 最高点 C. 最低点 D. $G = 0$ 的点
E. 切点 F. 拐点 G. $\partial \Delta G / \partial T = 0$ 的点

6. 在扩散系数的热力学关系中， $(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i})$ 称为扩散系数的热力学因子。在非理想混合体系中：

当扩散系数的热力学因子 > 0 时，扩散结果使溶质（ ）；

当扩散系数的热力学因子 < 0 时，扩散结果使溶质（ ）。

- A. 发生偏聚 B. 浓度不改变 C. 浓度趋于均匀 D. 发生析晶现象

- 7.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（ ）。
- A.流动传质 B. 蒸发—凝聚传质 C.溶解—沉淀 D. 扩散传质

三．名词解释（每题 2分，共 20分）

- 1.非化学计量化合物； 2.一致熔融化合物； 3.无序扩散； 4. 均匀成核；
5. 固相反应中的海德华定律； 6.置换型固溶体； 7.溶解 - 沉淀传质；
8. 一级相变； 9. 肖特基缺陷； 10.晶子学说。

特别提示：考试作弊者，不授予学士学位，情节严重者开除学籍。

四．判断题（正确打√，错误打×）（每题 1分，共 10分）

1. 非化学计量化合物的组成与配料时称量的精度有关。 （ ）
2. 临界冷却速度大，则意味着析晶困难，容易形成玻璃体。 （ ）
3. 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。 （ ）
4. 液 - 液相变的不稳分解过程不存在位垒 （ ）
5. 相变过程是一个化学变化过程。 （ ）
6. 粉体颗粒直径越小，其所对应的溶解度和蒸汽压也越大。 （ ）
7. 扩散传质中压应力区空位浓度 <无应力区空位浓度 <张应力区空位浓度。 （ ）
8. 晶粒长大源于小晶体的相互粘结。 （ ）
9. 在烧结后期，提高温度总是可以促进气孔的排除。 （ ）
10. 一般来说，晶界是气孔通向烧结体外的主要扩散通道。 （ ）

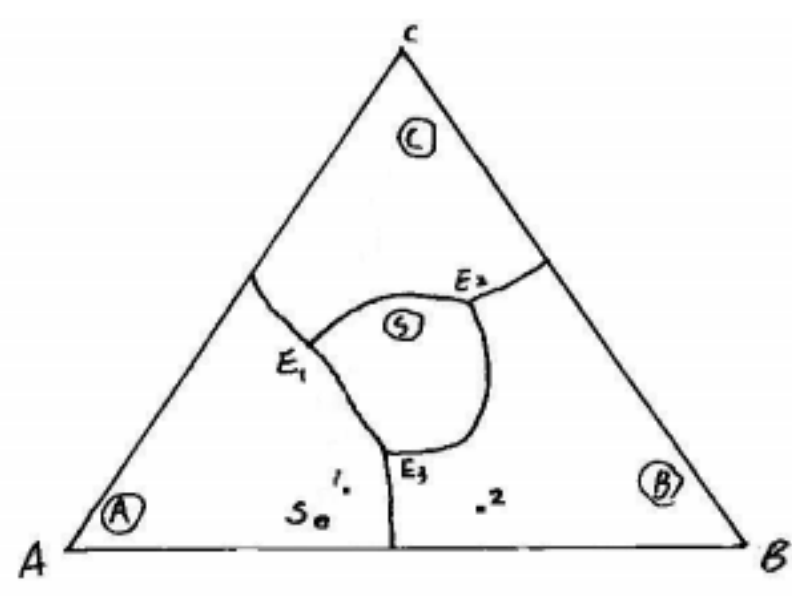
五．综合题（ 1 - 4 题每题 5分， 5 题 10分，共 30分）

- 1．如果要合成镁铝尖晶石，可供选择的原料为 $Mg(OH)_2$ 、 MgO 、 $\gamma-Al_2O_3$ 、 $\alpha-Al_2O_3$ ，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。 2）试比较杨德尔方程和金斯-特林格方程的优缺点及其适用条件。
2. 请说明非化学计量化合物与无限固溶体的异同。
- 3．填写下列表格来对比不稳分解和均匀成核成长这两种相变过程。

	成核 - 长大分相	旋节分相
热力学		
成分		
形貌		
有序		

界面		
能量		
扩散		
时间		

- 4．说明影响扩散的因素。
- 5．分析相图，完成下列问题。
- 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 S 的性质；
- 4) 写出各无变量点的性质及反应式；
- 5) 分析点 1、2 熔体的析晶路程。（注：S、1、E₃ 在一条直线上）



特别提示：考试作弊者，不授予学士学位，情节严重者开除学籍。

无机材料物理化学试题 6 答案

- 一．填空题（每空 1 分，共 20 分）
1. 在 Al₂O₃ 中添加了少量 (x%)NiO 生成黄 宝石，经分析认为是形成置换型固溶体， 则固溶体分子式为 Al_{2-x}Ni_xO_{3-x/2}。
2. 常用的相平衡研究方法有热分析法，淬冷法，差热分析法_____三种。
3. 一种玻璃的摩尔组成为 24mol % Na₂O，12mol % Al₂O₃，64mol % SiO₂，其四个基本结构参数中 R = 2.14，非桥氧百分数为 = 12.65%。
4. 固体质点扩散的推动力是 化学位梯度，液 - 固相变过程的推动力是 过冷度，烧

结过程的推动力是 粉状物料的表面能与多晶烧结体的能量差。

5. 少量添加物能促进烧结，其原因有四个：

- (1) 形成液相；(2) 阻止晶形转变；
(3) 形成化合物；(4) 形成固溶体。

6. 马氏体相变的特征有 (1) 相变前后存在习性平面和晶面定向关系；(2) 快速。可达声速；(3) 无扩散 和 (4) 无特定温度，而是发生在一定温度段内。

7. 根据三元系统相图上等温线分布的疏密可以判断液相面的陡势。等温线分布越密，说明液相面越 陡峭，则温度变化时，液相量变化越 小。

8. 在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 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最多可划分成 15 分三角形。

二、选择题（每空 2 分，共 20 分）

1. 若有一个变价金属氧化物 MO ，在还原性气氛下形成缺氧型非化学计量化合物，金属正离子 M 和氧离子之比为 $\text{M} : \text{O} = 1.1 : 1$ ，则其化学组成为 A。

- A. $\text{MO}_{0.91}$ B. $\text{M}_{1.1}\text{O}$ C. $\text{MO}_{0.89}$ D. $\text{MO}_{1.1}$

2. 硅酸盐熔体中同时存在许多聚合程度不等的负离子团，其种类、大小和复杂程度随熔体的组成和温度而变。当温度不变时，熔体中碱性氧化物含量增加，O/Si 比值增大，这时熔体中 B。

- A. 高聚体数量增多 B. 高聚体数量减少
C. 高聚体数量多于低聚物数量 D. 高聚体数量少于低聚物数量

3. 硅砖与高铝砖不能砌筑在一起，其原因是 B。

- A. SiO_2 的熔点比 Al_2O_3 的熔点低 B. SiO_2 中混入少量的 Al_2O_3 会导致 SiO_2 的熔点降低
C. 两者形成的莫来石晶体的液相线比较平坦 D. 莫来石的熔点太低，不能用作耐火材料

4. 受固溶引入的杂质离子的电价和浓度等外界因素所控制的扩散是 B。

- A. 本征扩散 B. 非本征扩散 C. 正扩散 D. 逆扩散

5. 从热力学观点讨论玻璃分相，可以用 D 把分相区域推算出来。

- A. 过冷却 - 成核速率曲线 B. 过冷度 - 自由焓曲线
C. 温度 - 时间 - 转变曲线 D. 自由焓 - 组成曲线

若把上述曲线的 E 和 F 点相连可以分别得到亚稳分相区范围和不稳分相区范围。

- A. 转变点； B. 最高点； C. 最低点； D. $G = 0$ 的点； E. 切点； F. 拐点； G. $\partial \Delta G / \partial T = 0$ 的

$$\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i}\right)$$

6.在扩散系数的热力学关系中， $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i}\right)$ 称为扩散系数的热力学因子。在非理想混合体系中：

当扩散系数的热力学因子 > 0 时，扩散结果使溶质 C ；

当扩散系数的热力学因子 < 0 时，扩散结果使溶质 A 。

A . 发生偏聚 B. 浓度不改变 C. 浓度趋于均匀 D. 发生析晶现象

7.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 B 。

A. 流动传质 B. 蒸发—凝聚传质 C. 溶解—沉淀 D. 扩散传质

三．名词解释（每题 2 分，共 20 分）

1.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。

2.一致熔化合物：熔化时，液相组成与其固相组成相同的化合物

3.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。

4. 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。

5.固相反应中的海德华定律

6.置换型固溶体：杂质原子进入晶体后置换原来晶体中原子而形成的固溶体。

7.溶解 - 沉淀传质：在有固液两相的烧结中，当固相在液相中有可溶性，此时的烧结传质过程为部分固相溶解，而在另一部分固相上沉积，直至晶粒长大、颗粒重排获得致密的烧结体

8. 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。

9. 肖特基缺陷：正常晶格上的原子迁移到晶体表面，在正常结点上留下空位

10.晶子学说：玻璃由无数的“晶子”组成。所谓“晶子”不同于一般微晶，而是带有晶格变形的有序区域，它分散于无定形的介质中，并且“晶子”到介质的过渡是逐渐完成的，两者之间无明显界线。

四．判断题（正确打√，错误打×）（每题 1 分，共 10 分）

1. 非化学计量化合物的组成与配料时称量的精度有关。 (×)

2. 临界冷却速度大，则意味着析晶困难，容易形成玻璃体。 (×)

3. 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。 (×)

4. 液 - 液相变的不稳分解过程不存在位垒 ()

5. 相变过程是一个化学变化过程。 (×)

- 6. 粉体颗粒直径越小，其所对应的溶解度和蒸汽压也越大。（ ）
- 7. 扩散传质中压应力区空位浓度 <无应力区空位浓度 <张应力区空位浓度。（ ）
- 8. 晶粒长大源于小晶体的相互粘结。（ × ）
- 9. 在烧结后期，提高温度总是可以促进气孔的排除。（ × ）
- 10. 一般来说，晶界是气孔通向烧结体外的主要扩散通道。（ ）

四．综合题（ 1 - 4 题每题 5 分， 5 题 10 分，共 30 分）

1 如果要合成镁铝尖晶石，可供选择的原料为 $Mg(OH)_2$ 、 MgO 、 $-Al_2O_3$ 、 $-Al_2O_3$ ，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。 2）试比较杨德尔方程和金斯林格方程的优缺点及其适用条件。

答：1) 选择 $Mg(OH)_2$ 、 $-Al_2O_3$ ；利用热分解、脱水、多晶转变等过程使原料反应活性提高，结构不稳定，引起晶格活化、缺陷增多，反应和扩散能力均增强。（ 2分）

2) 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。（ 3 分）

2 请说明非化学计量化合物与无限固溶体的异同

答：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。（ 2分）

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。（ 3分）

3 填写下列表格来对比不稳分解和均匀成核成长这两种相变过程，并说明如何用实验方法区分这两种过程？（表格中错一条扣 0.5分）

	成核 - 长大分相	旋节分相
热力学	$(\frac{\partial^2 G}{\partial C^2})_{T,P} > 0$	$(\frac{\partial^2 G}{\partial C^2})_{T,P} < 0$
成分	第二相组成不随时间变化	第二相组成随时间而向两个极端组成变化，直达平衡。
形貌	第二相分离成孤立的球形颗粒	第二相为高度连续性的蠕虫状颗粒
有序	颗粒尺寸和位置是无序的	在尺寸和间距上是有序的
界面		分相开始界面是弥散的逐渐明显

	分相开始有界面突变	
能量	有分相位垒	无位垒
扩散	正扩散	负扩散
时间	时间长，动力学障碍大	时间极短，无动力学障碍

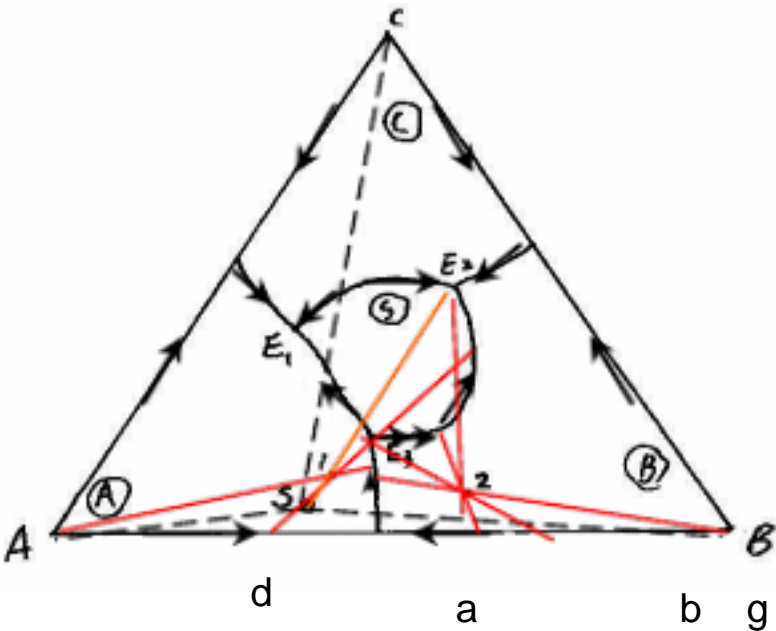
区分：用 TEM观察分相以后形貌，若两相无明显的连续性，第二相呈孤立球状，则为成核生长分相；若两相形成互相交织的 "蠕虫状"，则为不稳分解相变过程。（ 1 分）

4 说明影响扩散的因素？（每一条 1 分）

- 答：（ 1）化学键：共价键方向性限制不利间隙扩散，空位扩散为主。金属键离子键以空位扩散为主，间隙离子较小时以间隙扩散为主。
- （ 2）缺陷：缺陷部位会成为质点扩散的快速通道，有利扩散。
- （ 3）温度： $D=D_0\exp(-Q/RT)$ Q不变，温度升高扩散系数增大有利扩散。 Q越大温度变化对扩散系数越敏感。
- （ 4）杂质：杂质与介质形成化合物降低扩散速度；杂质与空位缔合有利扩散；杂质含量大本征扩散和非本征扩散的温度转折点升高。
- （ 5）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。

5 . 分析下列相图（每一问 2 分）

- 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 S 的性质；
- 4) 写出各无变量点的性质及反应式；
- 5) 分析点 1、2 熔体的析晶路程。（ 注：S、1、E₃在一条直线上）



答： 1) 如图所示；

2) 温度下降方向如图所示；界线性质：单箭头所示为共熔线，双箭头所示为转熔线。

3) 不一致熔融三元化合物；

4) E1: 三元低共熔点， $L \rightarrow A+S+C$

E2: 三元低共熔点， $L \rightarrow C+S+B$

E3: 双转熔点， $L+A+B \rightarrow S$ ；

5)

