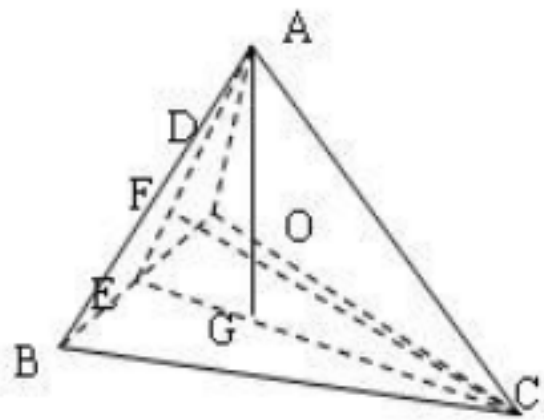


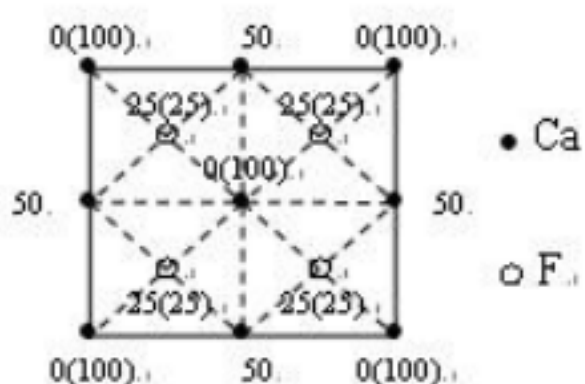
## 作业答案

### 晶体学

- 2、解：(1)  $h:k:l=1/2:1/3:1/6=3:2:1$ ，该晶面的米勒指数为 (321)；(2) (321)
- 5、解：MgO 为 NaCl 型， $O^{2-}$  做密堆积， $Mg^{2+}$  填充空隙。 $r_{O^{2-}}=0.140nm$ ， $r_{Mg^{2+}}=0.072nm$ ， $z=4$ ，晶胞中质点体积： $(4/3 \times \pi \times r_{O^{2-}}^3 + 4/3 \times \pi \times r_{Mg^{2+}}^3) \times 4$ ， $a=2(r_+ + r_-)$ ，晶胞体积  $=a^3$ ，堆积系数 = 晶胞中 MgO 体积 / 晶胞体积 = 68.5%，密度 = 晶胞中 MgO 质量 / 晶胞体积 =  $3.49g/cm^3$ 。
- 6、解：体心：原子数 2，配位数 8，堆积密度 55.5%；  
面心：原子数 4，配位数 6，堆积密度 74.04%；  
六方：原子数 6，配位数 6，堆积密度 74.04%。
- 7、解： $u = z_1 z_2 e^2 N_0 A / (r_0 \times (1 - 1/n) / 4)$ ， $e = 1.602 \times 10^{-19}$ ， $r_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ ， $N_0 = 6.022 \times 10^{23}$ ，NaCl：  
 $z_1=1$ ， $z_2=1$ ， $A=1.748$ ， $n_{Na^+}=7$ ， $n_{Cl^-}=9$ ， $n=8$ ， $r_0=2.819 \times 10^{-10}m$ ， $u_{NaCl}=752KJ/mol$ ；MgO：  
 $z_1=2$ ， $z_2=2$ ， $A=1.748$ ， $n_{O^{2-}}=7$ ， $n_{Mg^{2+}}=7$ ， $n=7$ ， $r_0=2.101 \times 10^{-10}m$ ， $u_{MgO}=392KJ/mol$ ； $u_{MgO} > u_{NaCl}$ ，MgO 的熔点高。
- 9、解：设球半径为  $a$ ，则球的体积为  $4/3 \pi a^3$ ，求的  $z=4$ ，则球的总体积（晶胞） $4 \times 4/3 \pi a^3$   
立方体晶胞体积： $(2\sqrt{2}a)^3 = 16\sqrt{2}a^3$ ，空间利用率 = 球所占体积 / 空间体积 = 74.1%，空隙率 =  $1 - 74.1\% = 25.9\%$ 。
- 10、解： $\rho = m/V_{晶} = 1.74g/cm^3$ ， $V = 1.37 \times 10^{-22}$ 。
- 11、解： $Si^{4+}$  4； $K^+$  12； $Al^{3+}$  6； $Mg^{2+}$  6。
- 13、解：MgS 中  $a=5.20\text{Å}$ ，阴离子相互接触， $a=2\sqrt{2}r_-$ ， $r_{S^{2-}}=1.84\text{Å}$ ；CaS 中  $a=5.67\text{Å}$ ，阴-阳离子相互接触， $a=2(r_+ + r_-)$ ， $r_{Ca^{2+}}=0.95\text{Å}$ ；CaO 中  $a=4.80\text{Å}$ ， $a=2(r_+ + r_-)$ ， $r_{O^{2-}}=1.40\text{Å}$ ；MgO 中  $a=4.20\text{Å}$ ， $a=2(r_+ + r_-)$ ， $r_{Mg^{2+}}=0.70\text{Å}$ 。
- 14、解：LiF 为 NaCl 型结构， $z=4$ ， $V=a^3$ ， $\rho = m/V = 2.6g/cm^3$ ， $a=4.05\text{Å}$ ，根据离子半径  $a^1 = 2(r_+ + r_-) = 4.14\text{Å}$ ， $a < a^1$ 。
- 15、解：(1) 如图是一个四面体空隙，O 为四面体中心位置。 $AO=r_+ + r_-$ ， $BC=2r_-$ ， $CE=\sqrt{3}r_-$ ， $CG=2/3CE=2\sqrt{3}r_-/3$ ， $AG=2\sqrt{6}r_-/3$ ， $OGC \sim EFC$ ， $OG/CG=EF/CF$ ， $OG=EF/CF \times CG=\sqrt{6}r_-/6$ ， $AO=AG-OG=\sqrt{6}r_-/2$ ， $r_+ = AO - r_- = (\sqrt{6}/2 - 1)r_- = 0.301r_-$ ，查表知  $r_{Li^+} = 0.68\text{Å} > 0.301r_-$ ， $O^{2-}$  不能互相接触；  
(2) 体对角线  $=\sqrt{3}a=4(r_+ + r_-)$ ， $a=4.665\text{Å}$ ；(3)  $\rho = m/V = 1.963g/cm^3$ 。



- 17、解： $r_{Mg^{2+}}$  与  $r_{Ca^{2+}}$  不同， $r_{Ca^{2+}} > r_{Mg^{2+}}$ ，使 CaO 结构较 MgO 疏松， $H_2O$  易于进入，所以活泼。
- 18.



19.

解：CdI<sub>2</sub>晶体，Cd<sup>2+</sup>：CN=6，I<sup>-</sup>与三个在同一边的Cd<sup>2+</sup>相连；I<sup>-</sup>：CN=3， $\sum_i \frac{z^+}{CN} = 1 = |z^-|$ ，

I<sup>-</sup>电价饱和；CaTiO<sub>3</sub>晶体，Ca<sup>2+</sup>：CN=12，Ti<sup>4+</sup>：CN=6，O<sup>2-</sup>[OTi<sub>2</sub>Ca]：CN=6， $\sum_i \frac{z^+}{CN} = 2 = |z_{O^{2-}}^-|$ ，

O<sup>2-</sup>电价饱和。

20。

(2) 四面体空隙数 / O<sup>2-</sup>数=2:1，八面体空隙数 / O<sup>2-</sup>数=1:1；

(3) (a) CN=4， $z^+/4 \times 8 = 2$ ， $z^+ = 1$ ，Na<sub>2</sub>O，Li<sub>2</sub>O；(b) CN=6， $z^+/6 \times 8 = 2$ ， $z^+ = 2$ ，FeO，MnO；(c) CN=4， $z^+/4 \times 4 = 2$ ， $z^+ = 4$ ，ZnS，SiC；(d) CN=6， $z^+/6 \times 8 = 2$ ， $z^+ = 4$ ，MnO<sub>2</sub>。

21、解：岛状；架状；单链；层状（复网）；组群（双四面体）。

22、解：(1) 有两种配位多面体，[SiO<sub>4</sub>]，[MgO<sub>6</sub>]，同层的[MgO<sub>6</sub>]八面体共棱，如59[MgO<sub>6</sub>]和49[MgO<sub>6</sub>]共棱75O<sup>2-</sup>和27O<sup>2-</sup>，不同层的[MgO<sub>6</sub>]八面体共顶，如1[MgO<sub>6</sub>]和51[MgO<sub>6</sub>]共顶是22O<sup>2-</sup>，同层的[MgO<sub>6</sub>]与[SiO<sub>4</sub>]共顶，如T[MgO<sub>6</sub>]和7[SiO<sub>4</sub>]共顶22O<sup>2-</sup>，不同层的[MgO<sub>6</sub>]与[SiO<sub>4</sub>]共棱，T[MgO<sub>6</sub>]和43[SiO<sub>4</sub>]共28O<sup>2-</sup>和28O<sup>2-</sup>；

(2) O<sup>2-</sup>与3个[MgO<sub>6</sub>]和1个[SiO<sub>4</sub>]配位， $\sum_i \frac{z^+}{CN} = 2 = |z^-|$ ，饱和；(3)  $z = 4$ ；

(3)  $z = 4$ ；

(4) Si<sup>4+</sup>占四面体空隙 = 1/8，Mg<sup>2+</sup>占八面体空隙 = 1/2。

23、解：透闪石双链结构，链内的Si-O键要比链外的Ca-O、Mg-O键强很多，所以很容易沿链间结合力较弱处劈裂成为纤维状；滑石复网层结构，复网层由两个[SiO<sub>4</sub>]层和中间的水镁石层结构构成，复网层与复网层之间靠较弱的分子间作用力联系，因分子间力弱，所以易沿分子间力联系处解理成片状。

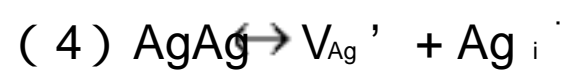
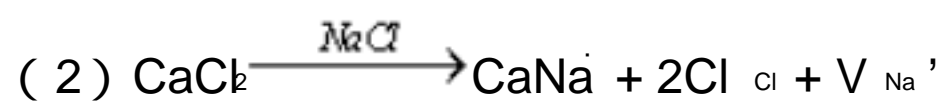
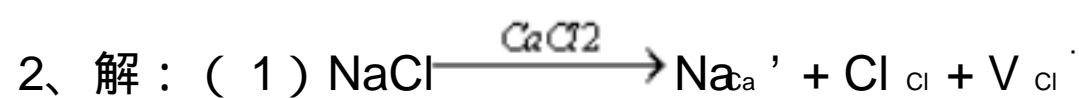
24、解：石墨中同层C原子进行SP<sup>2</sup>杂化，形成大π键，每一层都是六边形网状结构。由于间隙较大，电子可在同层中运动，可以导电，层间分子间力作用，所以石墨比较软。

25、解：(1) Al<sup>3+</sup>可与O<sup>2-</sup>形成[AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup>；Al<sup>3+</sup>与Si<sup>4+</sup>处于第二周期，性质类似，易于进入硅酸盐晶体结构中，与Si<sup>4+</sup>发生同晶取代，由于鲍林规则，只能部分取代；(2) Al<sup>3+</sup>置换Si<sup>4+</sup>是部分取代，Al<sup>3+</sup>取代Si<sup>4+</sup>时，结构单元[AlSiO<sub>4</sub>][ASiO<sub>5</sub>]，失去了电中性，有过剩的负电荷，为了保持电中性，将有一些半径较大而电荷较低的阳离子如K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>进入结构中；(3) 设Al<sup>3+</sup>置换了一半的Si<sup>4+</sup>，则O<sup>2-</sup>与一个Si<sup>4+</sup>一个Al<sup>3+</sup>相连，阳离子静电键强度 = 3/4 + 4/4 = 7/4，O<sup>2-</sup>电荷数为-2，二者相差为1/4，若取代超过一半，二者相差必然 > 1/4，造成结构不稳定。

## 晶体结构缺陷

1、解：钠原子空位；钠离子空位，带一个单位负电荷；氯离子空位，带一个单位正电荷；最邻近的Na<sup>+</sup>空位、Cl<sup>-</sup>空位形成的缔合中心；Ca<sup>2+</sup>占据K.位置，带一

个单位正电荷；Ca原子位于Ca原子位置上；Ca<sup>2+</sup>处于晶格间隙位置。



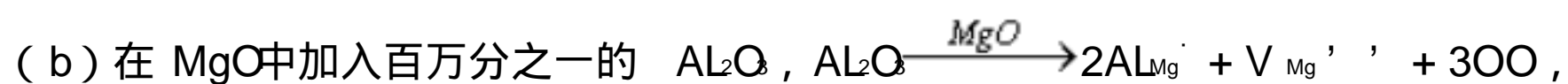
3、解：设有缺陷的MgO晶胞的晶胞分子数为x，晶胞体积  $V=(4.20)^3$ ，

$x = VN_0/M = 3.96$ ，单位晶胞的肖脱基缺陷数  $= 4 - x = 0.04$ 。

4、解：(a) 根据热缺陷浓度公式  $n/N = \exp(-E/2RT)$ ，

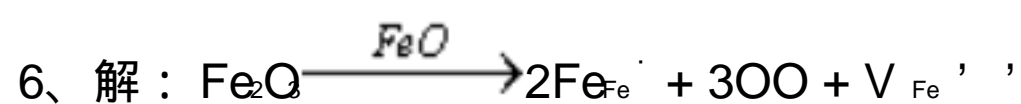
$$E = 6\text{eV} = 6 \times 1.602 \times 10^{-19} = 9.612 \times 10^{-19} \text{J},$$

$$T = 298\text{K}: n/N = 1.92 \times 10^{-51}, T = 1873\text{K}: n/N = 8.0 \times 10^{-9};$$



$[\text{Al}_2\text{O}_3] = 10^{-6}$ ， $[\text{杂质缺陷}] = 3 \times 10^{-6}/2 = 1.5 \times 10^{-6}$ ，比较可知，杂质缺陷占优。

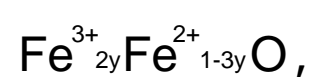
5、解： $n/N = \exp(-E/2RT)$ ， $R = 8.314$ ， $T = 1000\text{K}: n/N = 6.4 \times 10^{-3}$ ； $T = 1500\text{K}: n/N = 3.5 \times 10^{-2}$ 。



y

2y

y



$$\frac{2y}{1-y} = 0.1 \rightarrow 2y = 0.1 - 0.3y \rightarrow y = 0.1/2.3 = 0.0435$$

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

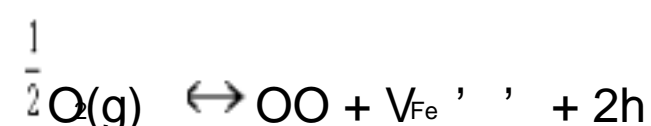
$$[\text{V}_{\text{Fe}}''] = \frac{1-y}{x+1} = \frac{0.0435}{1+0.9565} = 2.22 \times 10^{-2}$$

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

PQ↑

$[\text{Zn}_i']$  ↓

↓



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

PQ↑

$[\text{V}_{\text{Fe}}'']$  ↓

↓

8、解：刃位错：位错线垂直于  $\vec{b}$ ，位错线垂直于位错运动方向；螺位错：位错线平行于  $\vec{b}$ ，位错线平行于位错运动方向。

10、解：排斥，张应力重叠，压应力重叠。

11、解：晶界对位错运动起阻碍作用。

12、解：不能，在大角度晶界中，原子排列接近于无序的状态，而位错之间的距离可能只有一、两个原子的大小，不适用于大角度晶界。

13、解：（ 1 ）原子或离子尺寸的影响， $r < 15\%$ 时，可以形成连续固溶体； $r = 15\% \sim 30\%$ 时，只能形成有限型固溶体； $r > 30\%$ 很难或不能形成固溶体； $r$ 愈大，固溶度愈小；（ 2 ）晶体结构类型的影响，只有两种结构相同和  $r < 15\%$ 时才是形成连续固溶体的充分必要条件；（ 3 ）离子类型和键性，相互置换的离子类型相同，化学键性质相近，容易形成固溶体；（ 4 ）电价因素，不等价置换不易形成连续固溶体。

14、解：

	固溶体	机械混合物	化合物
形成原因	以原子尺寸“溶解”生成	粉末混合	原子间相互反映生成
相数	单相均匀	多相	单相均匀
化学计量	不遵守定比定律	/	遵守定比定律
化学组成	不确定	有几种混合物就有多少化学组成	确定

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

热缺陷 —— 本征缺陷；固溶体 —— 非本征缺陷；

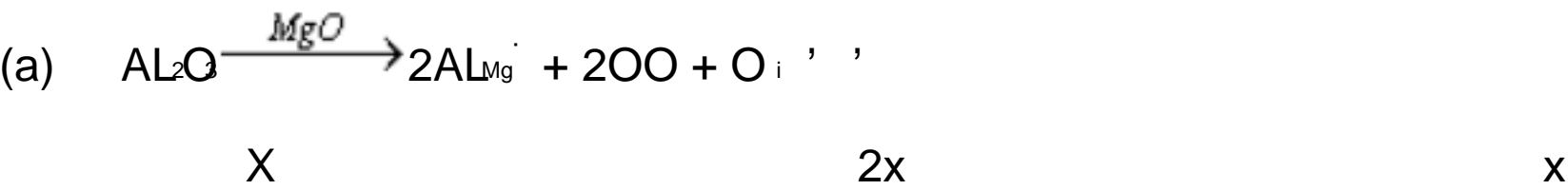
	分类	形成原因	形成条件	缺陷反应	化学式	溶解度、缺陷浓度
热缺陷	肖特基 弗伦克尔	热起伏	$T > 0K$	$O \rightarrow VM' + Vx$ $MM \rightarrow Mi + VM'$	MX MX	只受温度控制
固溶	无限， 有限，	掺杂 溶解	大 小，			无：受温度控制 有：掺杂量 < 固溶度 受

体	置换， 间隙		电负 性， 电 价， 结构			温度控制  掺杂量 > 固溶度 受固溶 度控制
非 化 学 计 量 化 合 物	阳缺  阴间  阳间  阴缺	环境 中气 愤性 质和 压力 变化			$\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ $\text{UO}_{2+x}$ $\text{Zn}_{1+x}\text{O}$ $\text{TiO}_{2-x}$	$[\text{h}^{\cdot\cdot}] \quad \text{PO}^{\cdot\cdot} 1/6$ $[\text{O}_i^{\cdot\cdot}] \quad \text{PO}^{\cdot\cdot} 1/6$ $[\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}] \quad \text{PO}^{\cdot\cdot} 1/6$ $[\text{VO}^{\cdot\cdot}] \quad \text{PO}^{\cdot\cdot} 1/6$

17、解：设 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO总重量为 100g，则 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>18g，MgO82g

溶于 MgO中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的 mol 数：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol%= $\frac{18/102}{8/102+82/40}$ =0.08=8%，MgO

mol%=1-8%=92%固溶体组成： 8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，92%MgO固溶体组成式： Al<sub>0.16</sub>Mg<sub>0.92</sub>O<sub>1.16</sub>



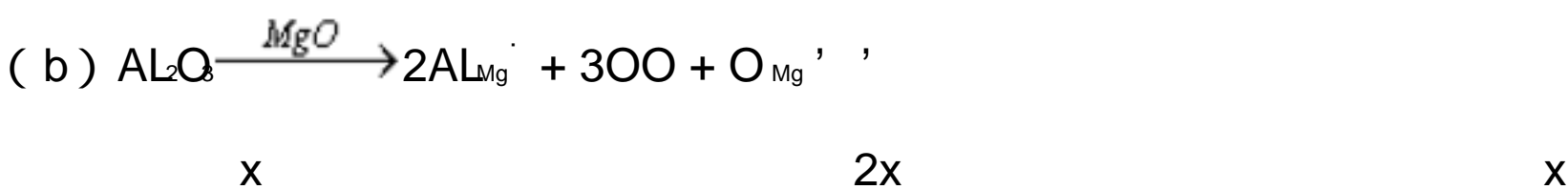
固溶体化学式： Al<sub>2x</sub>Mg<sub>2-2x</sub>O<sub>1+x</sub>

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

Al<sub>0.16/1.16</sub>Mg<sub>0.92/1.16</sub>O<sub>1</sub>→Al<sub>2x/1+x</sub>Mg<sub>2-2x/1+x</sub>O<sub>1</sub>→x=0.074，化学式 Al<sub>0.148</sub>Mg<sub>0.852</sub>O<sub>1.074</sub>

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

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



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

18、解：Fe<sub>1-x</sub>S 中存在 Fe 空位，V<sub>Fe</sub><sup>••</sup> 非化学计量，存在 h<sup>+</sup> P 型半导体；FeS<sub>x</sub> 中金属离子过剩，存在 S<sup>2-</sup> 空位，存在 e<sup>•</sup>，N 型半导体；因 Fe<sub>1-x</sub>S、FeS<sub>x</sub> 分属不同类型半导体，通过实验确定其半导体性质即可。

19、解：（1）晶体中间隙位置是有限的，容纳杂质质点能力 10%；（2）间隙式固溶体的生成，一般都使晶格常数增大，增加到一定的程度，使晶格变得不稳定而离解；置换固溶体形成是同号离子交换位置，不会对接产生影响，所以可形成连续固溶体。

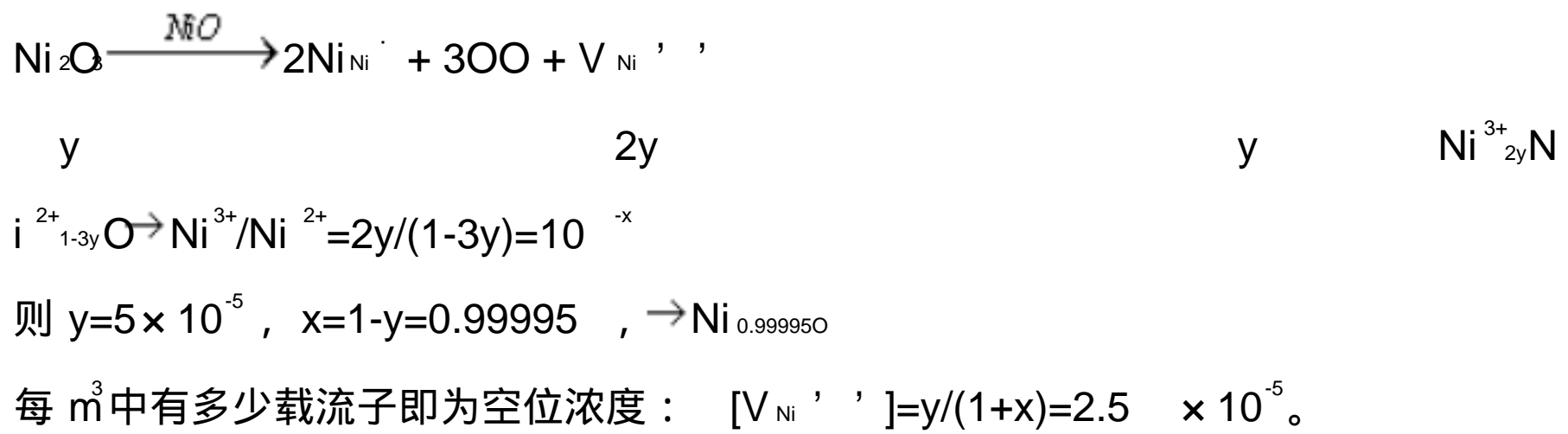
20、解：

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

	同	
--	---	--

21、解：（a） $r_{\text{大}} - r_{\text{小}} / r_{\text{大}} = 10\% < 15\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 能形成连续固溶体；  
（b） $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 中， $r_{\text{大}} - r_{\text{小}} / r_{\text{大}} = 15\%$ ，加之两者结构不同，固溶度是有限的。

22、解：设非化学计量化合物为  $\text{Ni}_x\text{O}$ ，



23、解： $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ： $r_{\text{大}} - r_{\text{小}} / r_{\text{大}} = 15\%$ ，即  $r_{\text{Mg}}$ 、 $r_{\text{Al}}$  半径相差大， $\text{MgO}$ （NaCl型）、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ （刚玉）结构类型差别大，形成有限固溶体；  
 $\text{PbTiO}_3-\text{PbZrO}_3$ 形成无限固溶体，因为尽管  $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$  半径相差较大（15.28），但都是（ $\text{ABO}_3$ ）钙钛矿型结构， $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$  都填充八面体空隙，该空隙体积较大，可填入的阳离子的半径  $r$  值可在一定范围内变化，而不至于使结构变化。

24、解：（1）对于置换式固溶体有  $x = 0.15$ ， $1 - x = 0.85$ ， $2 - x = 1.85$ ，所以置换式固溶体化学式  $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 。有因为  $\text{ZrO}_2$  属于萤石结构，晶胞分子数  $Z = 4$ ，晶胞中有  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{O}^{2-}$  三种质点。

晶胞质量

$$W = \sum W_i = \frac{4 \times \frac{0.15}{1} \times M_{\text{Ca}^{2+}} + 4 \times \frac{0.85}{1} \times M_{\text{Zr}^{4+}} + 8 \times \frac{1.85}{2} \times M_{\text{O}^{2-}}}{6.022 \times 10^{23}} = 75.18 (\text{g})$$

$$d_{\text{置}} = \frac{W}{V} = 5.55 \text{g/cm}^3;$$

（2）对于间隙固溶体，其化学式  $\text{Ca}_{2y}\text{Zr}_{1-y}\text{O}_2$ ，与已知组成  $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$  相比， $\text{O}^{2-}$  不同，



$$2y = \frac{0.15 \times 2}{1.85}, \quad 1-y = \frac{0.85 \times 2}{1.85} \Rightarrow y = 0.15/1.85$$

间隙式固溶体化学式  $\text{Ca}_{0.3 \times 2/1.85} \text{Zr}_{1.7/1.85} \text{O}$

晶胞质量

$$m = \sum W_i = \frac{4 \times \frac{0.13/1.85}{1} \times M_{\text{Ca}^{2+}} + 4 \times \frac{1.7/1.85}{1} \times M_{\text{Zr}^{4+}} + 8 \times \frac{2/2}{2} \times M_{\text{O}^{2-}}}{6.022 \times 10^{23}} = 81.25 \text{ (g)}$$

$d_{\text{晶}} = \frac{m}{V} = 6.014 \text{ g/cm}^3$ ，由此可判断生成的是置换型固溶体。

### 非晶态结构与性质

1.

1、 解：	石英晶体	石英熔体	Na <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub>
结构	[SiO <sub>4</sub> ] 按共顶方式对称有规律有序排列，  远程有序	基本结构单元 [SiO <sub>4</sub> ] 呈架状结构，  远程无序	基本结构单元 [Si <sub>6</sub> O <sub>8</sub> ] <sup>12-</sup> 呈六节环或八节环，  远程无序
性质	固体无流动性，熔点高，硬度大，导电性差，结构稳定，化学稳定性好	有流动性，大，电导率大，表面张力大	有流动性，较石英熔体小，电导率大，表面张力大

2、解：根据  $\ln \tau = A + B/T$ , 727 时， $\tau = 108\text{P0}$ , 1156 时， $\tau = 104\text{P0}$ ,  $A = -5.32$  ,  $B = 13324$  , 当  $\tau = 107\text{P0}$ 时, 则  $t = 80$  。

3、解：Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系统中，SiO<sub>2</sub>含量增加， $\tau$ 增大， $\sigma$ 减小；因为 SiO<sub>2</sub>含量增加，聚合离子团尺寸增大，迁移阻力增大， $\tau$ 增大， $e/r$ 减小，相互作用力减小， $\sigma$ 减小；RO-SiO<sub>2</sub>系统中，SiO<sub>2</sub>含量增加， $\tau$ 增大， $\sigma$ 减小；因为无 SiO<sub>2</sub>时 RO-O<sub>2</sub>系统  $\sigma$ 很低，表面张力大；加入 SiO<sub>2</sub>，系统中出现聚合离子团， $\tau$  SiO<sub>2</sub>增加，聚合离子团尺寸增大，数目增大， $\tau$ 增大， $\sigma$ 减小。

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

5.



化成 mol 百分数， $8\text{Na}_2\text{O}-14\text{CaO}-78\text{SiO}_2$

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

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

6、解：在熔体结构中，不同 O/Si 比值对应着一定的聚集负离子团结构，如当 O/Si 比值为 2 时，熔体中含有大小不等的歪扭的  $[\text{SiO}_2]_n$  聚集团（即石英玻璃熔体）；随着 O/Si 比值的增加，硅氧负离子集团不断变小，当 O/Si 比值增至 4 时，硅-氧负离子集团全部拆散成为分立状的  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ，这就很难形成玻璃。

7、解：网络变体  $\text{Na}_2\text{O}$   $\text{CaO}$   $\text{K}_2\text{O}$   $\text{BaO}$   
中间体  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
网络形成体  $\text{SiO}_2$   $\text{B}_2\text{O}_3$   $\text{P}_2\text{O}_5$

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

10、解：当数量不多的碱金属氧化物同  $\text{B}_2\text{O}_3$  一起熔融时，碱金属所提供的氧不像熔融  $\text{SiO}_2$  玻璃中作为非桥氧出现在结构中，而是使硼氧三角体转变为由桥氧组成的硼氧四面体，致使  $\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃从原来二维空间的层状结构部分转变为三维空间的架状结构，从而加强了网络结构，并使玻璃的各种物理性能变好。这与相同条件下的硅酸盐玻璃相比，其性能随碱金属或碱土金属加入量的变化规律相反，所以称之为硼反常现象。

## 表面结构与性质

1、解：表面张力：垂直作用在单位长度线段上的表面紧缩力或将物体表面增大一个单位所需作的功； $\sigma$  / 总长度 N/m

表面能：恒温、恒压、恒组成情况下，可逆地增加物系表面积须对物质所做的非体积功称为表面能； $\sigma$  /  $\text{m}^2 = \text{N/m}$

液体：不能承受剪应力，外力所做的功表现为表面积的扩展，因为表面张力与表面能数量是相同的；

固体：能承受剪切应力，外力的作用表现为表面积的增加和部分的塑性形变，表面张力与表面能不等。

2、解：同一种物质，其液体固体的表面结构不同，液体分子可自由移动，总是通过形成球形表面来降低其表面能；固体则不能，固体质点不能自由移动，只能通过表面质点的极化、

变形、重排来降低系统的表面能，固体表面处于高能量状态（由于表面力的存在）。

3、解：吸附：固体表面力场与被吸附分子发生的力场相互作用的结果，发生在固体表面上，分物理吸附和化学吸附；

粘附：指两个发生接触的表面之间的吸引，发生在固液界面上；铜丝放在空气中，其表面层被吸附膜（氧化膜）所覆盖，焊锡焊接铜丝时，只是将吸附膜粘在一起，锡与吸附膜粘附的粘附功小，锉刀除去表面层露出真正铜丝表面（去掉氧化膜），锡与铜相似材料粘附很牢固。

4、解：1J=10<sup>7</sup> 尔格（erg），1卡=4.1868J，

设方镁石为正方体边长为 a，V=a<sup>3</sup>，S<sub>表</sub>=6a<sup>2</sup>，比表面积 S<sub>表</sub>/V=6a<sup>2</sup>/a<sup>3</sup>=6/a，1cm方镁石颗粒粉碎为 1μm颗粒时，比表面积增加为：10<sup>4</sup>倍，增加的表面能为：

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

5、解：结构相同而取向不同的晶体相互接触，其接触界面称晶界。若相邻晶粒的原子彼此无作用，那么，每单位面积晶界能将等于两晶粒表面能之和，晶界结构和表面结构不同导致的。但实际上，两个相邻晶粒的表面层上的原子间存在相互作用，且很强（两者都力图使晶界上质点排列符合于自己的取向，所以晶界上原子形成某种过渡的排列方式，与晶格内却不同，晶界上原子排列疏松，处于应力畸变状态，晶界上原子比晶界内部相同原子有较高的能量），这种作用部分抵消了表面质点的剩余的键力。

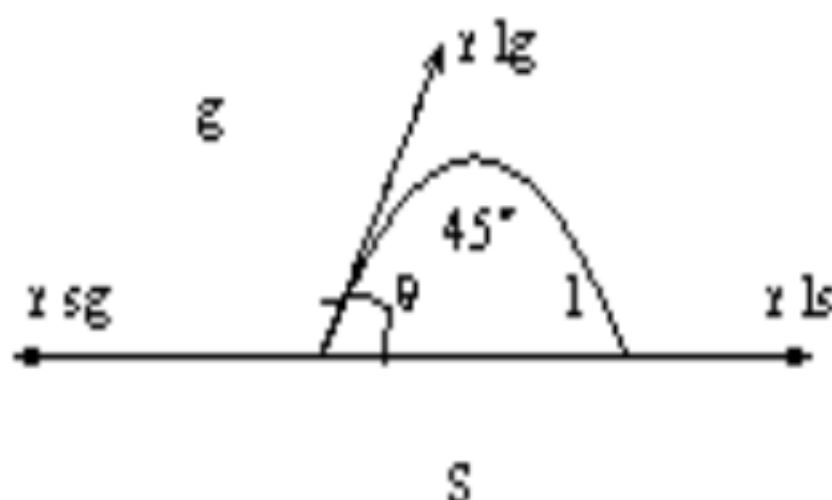
7、解：设水膜厚度为 h，水密度 1g/cm<sup>3</sup>，1个粒度 1μ的颗粒水膜重量为 6×(10<sup>-4</sup>)<sup>2</sup> h×1，1g石英可粉碎为 N个 1μ的粉末，石英密度 2.65g/cm<sup>3</sup>，N (10<sup>-4</sup>)<sup>3</sup> 2.65=1 → N=3.77 ×10<sup>11</sup>，N个 μ微粒水的量为 1.02-1=0.02g

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

8、解：sg = lg cos + ls

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

=144 ° 7' >90 °，不能润湿。

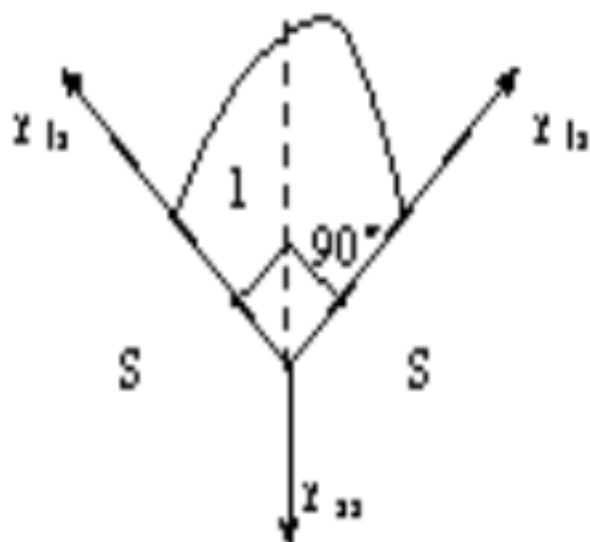


9、解：lg=500erg/cm<sup>2</sup>，求氧化物表面张力 sg，

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

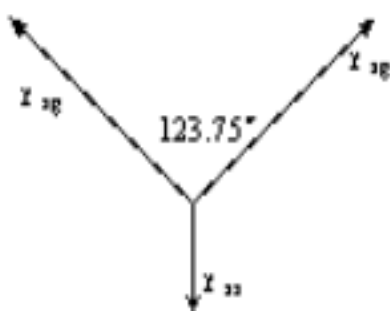
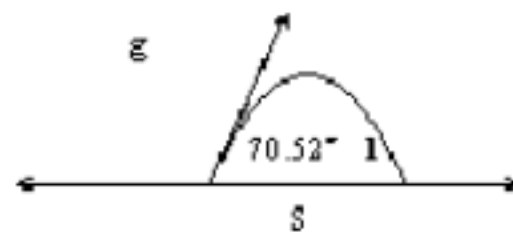
$$ss = 1000 \text{ dyn/cm} = 10^{-2} \text{ N/cm} = 1 \text{ N/m} = 1 \text{ J/m}^2 = 10^3 \text{ erg/cm}^2$$

$$\gamma_{sg} = 500 \cdot \cos 45^\circ + \frac{1000}{2 \cdot \cos 45^\circ} = 1060.5 \text{ erg/cm}^2$$



10、解：(1)  $\gamma_{gs} = \gamma_{gl} \cos 70.52^\circ + \gamma_{ls}$

$$\gamma_{gs} = 900 \cos 70.52^\circ + 600 = 900 \text{ erg/cm}^2$$



(2)  $\gamma_{ss} = 2 \cos \frac{123.75^\circ}{2} \times 900 = 848.5 \text{ erg/cm}^2$

## 扩散

2、解：扩散的基本推动力是化学位梯度，只不过在一般情况下以浓度梯度的方式表现出来；扩散是从高化学位处流向低化学位处，最终系统各处的化学位相等。如果低浓度处化学势高，则可进行负扩散，如玻璃的分相过程。

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

3、解：看成一维稳定扩散，根据菲克第一定律

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

扩散系数宏观表达式  $D = D_0 \exp(-Q/RT)$

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

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

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

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

$$\therefore J_x = -D \frac{c_2 - c_x}{2 \text{ mm}}, \quad c_2 - c_x = -\frac{J_x \cdot 2 \text{ mm}}{D} = -2.94 \times 10^{15} \text{ 个/m}^3$$

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

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

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

20 个 Fe 的晶胞体积：  $20a^3 \text{ m}^3$ , 30 个 Fe 的晶胞体积：  $30a^3 \text{ m}^3$

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

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

5、解：根据恒定源扩散深度  $x = k \sqrt{Dt}$ ,  $x \propto t^{1/2}$

要得到两倍厚度的渗碳层，需  $4h$ 。

6、解：不稳定扩散中恒定源扩散问题  $x = k \sqrt{Dt}$

已知  $x$  不变,  $x_1 = k \sqrt{D_1 t_1}$ ,  $x_2 = k \sqrt{D_2 t_2}$ ,  $x_1 = x_2$

$D_1 t_1 = D_2 t_2$  已知  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $t_1$ , 则可求  $t_2 = 480 \text{ s}$

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

7、解：不稳定扩散恒定源半无限扩散

已知  $c_{(x=0, t)} = c_0/2$ ,  $D = 8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$

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

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

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

8、解：(1)  $D = D_0 \exp(-Q/RT)$

$T = 563 + 273 = 836 \text{ K}$  时,  $D = 3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$

$T = 450 + 273 = 723 \text{ K}$  时,  $D = 1.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$

代入上式可求  $Q = 48875 \text{ J}$ ,  $D_0 = 3.39 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$

(2) 略。

10、解：晶界扩散  $D_{\text{gb}} = 2.002 \times 10^{-10} \exp(-19100/T)$

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

$T$  增大,  $\exp(-19100/T)$  减小,  $D_{\text{gb}}$  减小,  $D_{\text{v}}$  减小;

$T$  减小,  $\exp(-19100/T)$  增大,  $D_{\text{gb}}$  增大,  $D_{\text{v}}$  增大;

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

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

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

11、解：  $T = 800 + 273 = 1073 \text{ K}$  时

$D = 0.0079 \exp(-83600/RT) = 6.77 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$

$D = 0.21 \exp(-141284/RT) = 2.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$

$D > D$

扩散介质结构对扩散有很大影响, 结构疏松, 扩散阻力小而扩散系数大, 体心较面心疏松;  $\gamma\text{-Fe}$  体心立方,  $\alpha\text{-Fe}$  面心立方。

13 解：离子晶体一般为阴离子作密堆积, 阳离子填充在四面体或八面体空隙中。所以阳

离子较易扩散。 如果阴离子进行扩散，则要改变晶体堆积方式，阻力大。从而就会拆散离子晶体的结构骨架。

14 解：固体表面质点在表面力作用下，导致表面质点的极化、变形、重排并引起原来的晶格畸变，表面结构不同于内部，并使表面处于较高的能量状态。晶体的内部质点排列有周期性，每个质点力场是对称的，质点在表面迁移所需活化能较晶体内部小，则相应的扩散系数大。

同理，晶界上质点排列方式不同于内部，排列混乱，存在着空位、位错等缺陷，使之处于应力畸变状态，具有较高能量，质点在晶界迁移所需的活化能较晶内小，扩散系数大。

但晶界上质点与晶体内部相比，由于晶界上质点受两个晶粒作用达到平衡态，处于某种过渡的排列方式，其能量较晶体表面质点低，质点迁移阻力较大因而  $D_{\text{晶界}} < D_{\text{表面}}$ 。

## 相变

2. 解：特征：

母相与马氏体之间不改变结晶学方位关系（新相总是沿一定的结晶学面形成，新相与母相之间有严格的取向关系）

相变时不发生扩散，是一种无扩散相变，马氏体在化学组成上与母体完全相同

转变速度极快

马氏体相变过程需要成核驱动力，有开始温度和终了温度。

区别：

成核 - 生长过程中存在扩散相变，母相与晶相组成可相同可不同，转变速度较慢，无明显的开始和终了温度。

3. 解：

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

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

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

4. 解：

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

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

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

即求  $y$  的极值

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

此时  $\square y' < 0$   $\square$  且  $y' \neq 0$   $\square$  即  $y$  有极大值

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

5. 解:

$$\text{由热力学 } \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

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

$T_m$ : 相变平衡温度;  $\Delta H$  相变热

温度  $T$  时, 系统处于不平衡状态, 则  $G = H - TS = 0$

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

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

对放热过程如结晶, 凝聚  $\Delta H < 0$  则  $T > 0, T_m > 0$ , 必须过冷

对吸热过程如蒸发, 熔融  $\Delta H > 0$  则  $T < 0, T_m > 0$ , 必须过热

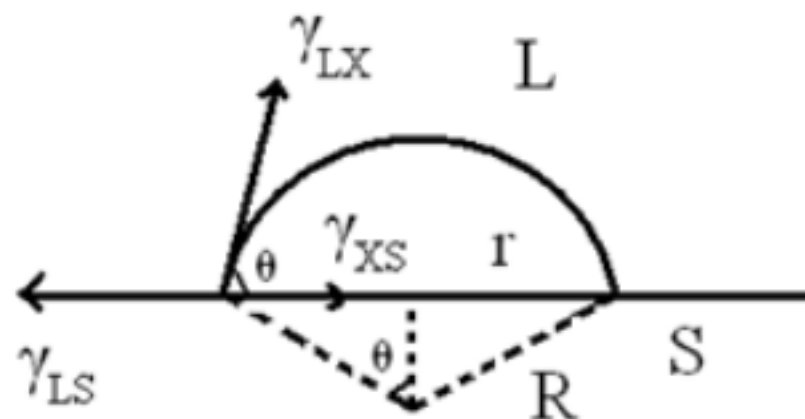
6. 解:

均匀成核——在均匀介质中进行, 在整体介质中的核化可能性相同, 与界面, 缺陷无关

非均匀成核——在异相界面上进行, 如容器壁, 气泡界面或附着于外加物 (杂质或晶核剂)

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

7. 解:





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

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

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

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

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

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

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

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

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

8. 解:

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

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

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

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

9. 解:

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

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

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

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

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

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

10. 解：

$$\Delta G_a = \Delta G_V + \Delta G_S = a^3 \Delta G_V + 6a^2 \gamma_{LS}$$

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

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

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

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

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

$$\text{则} \Delta G_{a\pi} > \Delta G_{r\pi}$$

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

12 解：r 相同时  $G_1 > G_2 > G_3$

$$T_1 > T_2 > T_3$$

13 解：斯宾纳多分解，是由于组成起伏引起的热力学上的不稳定性产生的，又称不稳定分解

两种相变机理的主要差别	
成核 - 生长机理	斯宾纳多机理
1、温度不变时，第二相组成不随时间而改变	1、组成发生连续的变化，直至达到平衡为止
2、成核相与基质之间的界面始终是清除的	2、界面起初是很散乱的，最后才明显起来
3、平衡相的尺寸和位置存在着混乱倾向	3、相的尺寸和分布有一定的规律性
4、第二相分离成孤立的球形颗粒	4、第二相分离成有高度连续性的非球形颗粒
5、分相所需时间长，动力学障碍大	5、分相所需时间极短，动力学障碍小



14 解：登山扩散 - 负扩散，爬坡扩散，扩散的结果是增大浓度梯度。

15. 解：在后期是无法区分的。但观察整个相变过程的变化情况可以区分。

对于成核 - 生长机理的相变，在相分离早期，由于新相核的产生必须达到临界尺寸，因此在形态上就看不到同相之间的连接性，新相倾向于以球形析出。在相分离早期，系统出现孤立的分立颗粒。在中期，颗粒产生聚结，在后期，可能呈现高度的连续性。

斯宾纳多分解可由微小的成分波动产生，在相变初期不必形成明显的新相界面，系统中各组分之间逆浓度梯度方向进行登山扩散，促进了组成的波动。因此，其分解产物组织没有固定的周期性，但存在着高度的连续性。这样，就可以用小角度 x-ray 散射方法研究相变组织，用场离子显微镜加原子探针技术研究早期斯宾纳多分解及有序化。还可以用电子显微镜对等温下相生长随时间变化进行观察。

## 固相反应

1. 解：(a) 1 反应物是半径为  $R_0$  的等径球粒  $B$ ,  $x$  为产物层厚度。

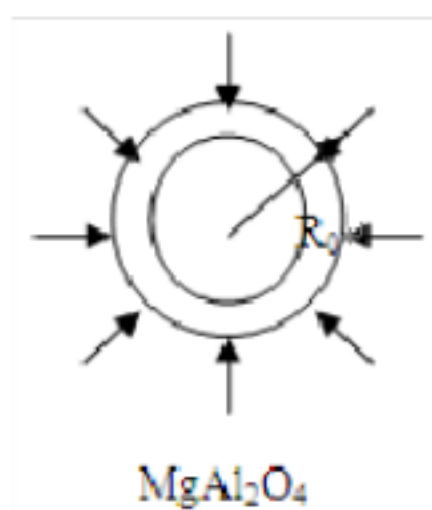
2. 反应物  $A$  是扩散相，即  $A$  总是包围着  $B$  的颗粒，且  $A$ ,  $B$  同产物  $C$  是完全接触的，反应自球表面向中心进行

3.  $A$  在产物层中的浓度梯度是线性的，且扩散截面积一定。

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

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

$$\therefore \left[1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = \frac{k_s}{R_0^2} t = k_s' t$$



(b) 整个反应过程中速度最慢的一步控制产物生成  $D$  小的控制产物生成，即  $DMg_2$  小， $Mg_2$  扩散慢，整个反应由  $Mg_2$  的扩散慢，整个反应由  $Mg_2$  的扩散控制。

2. 解：(1) 将重量增量平方对  $t$  做图，呈抛物线关系，则符合  $x^2 = kt$

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

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

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

3. 解：

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

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

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

求得  $k$  及  $c$   $c=3.35 \times 10^{-7}$

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

5 解：根据表 9-1 (P324~P325) 部分重要的固相反应动力学方程及图 9-18 各种类型反应中  $G-t/t^{0.5}$  曲线分析

$G<50\%$ ,  $G-t$  呈线性关系

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

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

$$G^2=kt$$

将  $T_1=451$  ,  $T_2=493$

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

代入求得  $Q$

6. 解：

(1)

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

已知  $t=1\text{h}$  ,  $G=0.15$

求  $G=100\%$   $t=?$

(2) 影响扩散的因素：减小粒度 采用活性反应物，如  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  适当加压等等

8. 解：选择  $\text{MgCO}_3$  或  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  及  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  较好。

其活性较高。

这些原料在反应中进行热分解和脱水，获得具有较大比表面和晶格缺陷的初生态或无定形物质从而提高了反应活性，加剧了固相反应的进行

## 烧结

1. 解：烧结的推动力从广义上讲是化学位移梯度，具体的是系统的表面能

主要以流动传质，扩散传质，气象传质，溶解 - 沉淀方式推动物质迁移。

其中：固相烧结中传质机理：(1) 流动传质 (2) 扩散传质 (2) 气相传质

液相烧结中的传质机理 (1) 流动传质 (2) 溶解 - 沉淀

2. 解：烧结过程是经过成型的固体粉状颗粒在加热到低于熔点温度的温度下，产生颗粒粘结；通过物质传递，使成型题逐渐变成具有一定几何形状和性能的整体过程。

烧结初期：颗粒仅发生重排和键和，颗粒和空隙形状变化很小，颈部相对变化  $x/r < 0.3$ ，线收缩率小于 0.06。

烧结中期：(1) 烧结中期，颈部进一步扩大，颗粒变形较大，气孔由不规则的形状逐渐变成由三个颗粒包围的，近似圆柱形的气孔，且气孔是联通的。

(2) 晶界开始移动，颗粒正常长大。与气孔接触的颗粒表面为空位源，质点扩散以体积扩散和晶界扩散为主而扩散到气孔表面，空位返乡扩散而消失。

(3) 坯体气孔率降为 5%左右，收缩达 90%

烧结末期：(1) 进入烧结末期，气孔封闭，相互孤立，理想情况为四个颗粒包围，近似球状。

(2) 晶粒明显长大，只有扩散机理是重要的，质点通过晶界扩散和体积扩散，进入晶界间近似球状的气孔中。

(3) 收缩率达 90~100%，密度达理论值的 95% 以上。

3. 解：a,d 能使烧结体强度增大，而不会产生坯体宏观上的收缩。应为这两种物质传递仅涉及坯体表面形状的变化，而并没有涉及到坯体内部气孔体积的变化。这样，坯体表面颗粒间接触面积增大，粘附力增加，从而使烧结体强度增大，但不产生坯体宏观上的收缩。

4. 解：粉料立方体  $1\text{mm}=10^{-4}\text{cm}$

$1\text{cm}^3$ 压块中有  $1/(10^{-4})^3=10^{12}$  个颗粒

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

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

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

5. 解：

	初次再结晶	晶粒长大	二次再结晶
推动力来源	基质塑性变形而储存于 基质中的能量		晶界过剩的界面能

推动力大小	小 0.5~1cal/g	较大	很大
在陶瓷系统中重要性	影响不大	关键	尽量避免

6. 解：延长烧结时间一般都为不同程度地促使烧结完成，但对粘性流动机理的烧结较为明显，而对体积扩散和表面扩散机理影响较小。对体积扩散和表面扩散，低温下以表面扩散为主，高温下以体积扩散为主，而表面扩散并不改变为胚体的致密度，因此，可适当延长高温烧结时间。另外，在烧结后期，不合理的延长烧结时间，有时会加剧二次再结晶作用，反而得不到充分致密的制品。

7. 解：  $P=g(1/r_1+1/r_2)$

$P=0.8$  大气压

$g=280$  达因/厘米

$r_1=5\mu m$

求  $r_2$

9. 解：线收缩率：

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

1200，对 NiO 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末，其  $\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{NiO}=\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)_{Cr_2O_3}$

则可求出 K1473,同理，可求出 K1673, 代入上式，即可求出  $\left.\frac{\Delta L}{L_0}\right|_{t=1}$

式中  $g=600erg/cm^2$ ， $\delta=0.59$ ， $T=1473K,1673K,r=0.5\mu m$

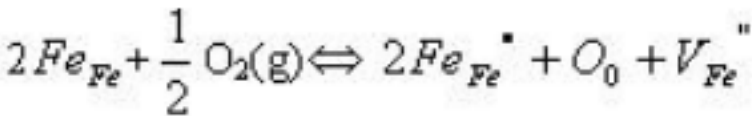
10. 解:(1) 晶粒的大小取决于起始晶粒的大小，烧结温度和烧结时间

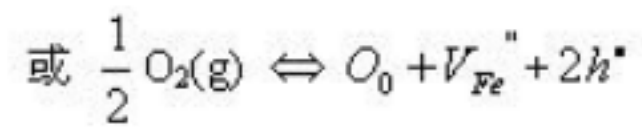
(2) 防止二次再结晶引起的晶粒异常长大

11. 解：二次再结晶发生后，由于个别晶粒异常长大，气孔进入晶粒内部，成为孤立闭气孔，不易排除，使烧结速率降低甚至停止，胚体不再致密；加之大晶粒的晶界上有应力存在，使其内部易出现隐裂纹，继续烧结时胚体易膨胀而开裂，使烧结体的机械，电学性能下降。

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

13. 解 :(1) 对 FeO, 易形成负离子过剩型非化学计量化合物，其缺陷反应式为：





另外，在 MgO 的烧结中是正离子起扩散起控制作用的烧结过程，因而氧气氛和氧分压较高是有利的。

(2) 烧结氧化铝  $\text{Al}_2\text{O}_3$  时，由于氢原子半径很小，扩散系数较大，易于扩散而有利于闭气孔的清除；而原子半径大的氮则由于其扩散系数较小难于扩散而阻碍烧结。

14. 解：由  $D_0=0.1 \mu\text{m}^2/\text{s}$  和  $t=30\text{min}$ ,  $D=3D_0=0.3 \mu\text{m}^2/\text{s}$  可得：

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

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

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