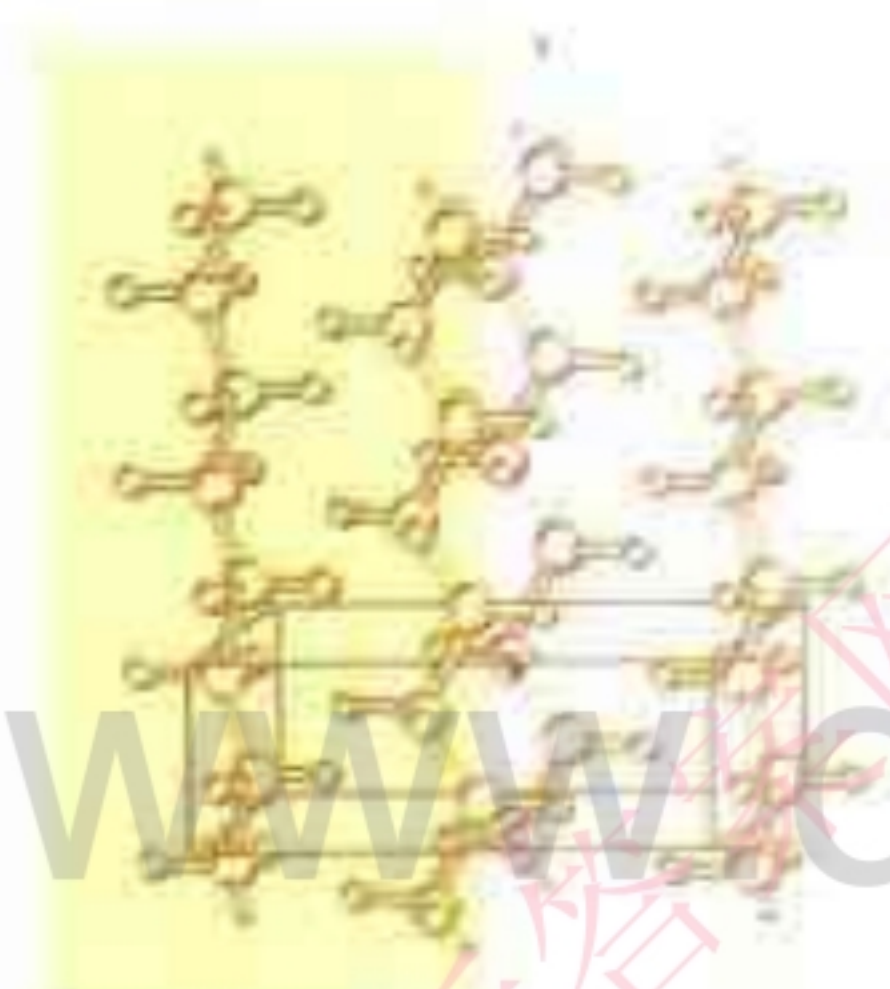


21

世纪通向研究生之路系列丛书

考试要点 · 例题精解 · 实战习题

# 材料科学基础



考研成功的阶梯

课程学习的帮手

刘智思 主编

## 常见题型解析及模拟题

西北工业大学出版社



“材料科学基础”是材料科学与工程类各专业(如铸造、焊接、锻造、金属材料及热处理、腐蚀与防护等)的一门重要技术基础课。它是以介绍工程材料的科学基础知识为目的,与过去使用的“金属学原理”相比,具有更宽的知识面,更加强调科学基础。就涉及到的材料知识而言,除金属材料外,还包括陶瓷,高分子及复合材料。为了帮助学习材料科学基础课程的本科生及应试这门课程的考研生能系统、全面地复习该课程,真正掌握其基本原理,针对本课程的特点,并结合作者多年从事该课程教学的经验,特编写此书。

本书内容共分 10 章,有工程材料中的原子排列、固体中的相结构、凝固与结晶、二元相图、三元相图、固体中的扩散、塑性变形、回复与再结晶、复合效应与界面、固态相变。读者可根据所选专业的需要,选学其中相关的章节。

本书为《21 世纪通向研究生之路系列丛书》之一,各章内容统一分为重点与难点、例题精选、习题三部分编写。在重点与难点中,主要简述各章的基本内容和要求,为读者指明学习的方向和目标,明确必须掌握的知识点;例题精选是通过典型例题的分析计算与讨论,帮助读者拓宽思路,加深对内容的理解,提高解题能力和应试能力;各章列出的习题则是供读者用来检测自身对基本概念的理解及综合应用知识的能力。

为了便于报考硕士生的读者了解该课程的考研题型及深度,在附录中给出了 3 套模拟试题,它实际上是近年来我校硕士研究生入学考试试题。书末给出了各章习题的答案,以供参考。

本书由西北工业大学刘智恩主编。具体分工是:第 5,6 章由西北工业大学吕宝桐编写;第 9 章由西北工业大学乔生儒编写;第 1,2,3,4,7,8,10 章由刘智恩编写。在编写过程中,得到了西北工业大学材料科学与工程学院许多同志及院领导的帮助和支持,在此表示真诚的感谢。

本书难免存在错误或疏漏,敬请读者批评指正。

编 者

2000 年 10 月

# 目 录

---

1 工程材料中的原子排列 .....	1
1.1 重点与难点 .....	1
1.1.1 内容提要 .....	1
1.1.2 基本要求 .....	1
1.2 例题精选 .....	2
1.3 习题 .....	19
2 固体中的相结构 .....	23
2.1 重点与难点 .....	23
2.1.1 内容提要 .....	23
2.1.2 基本要求 .....	24
2.2 例题精选 .....	24
2.3 习题 .....	33
3 凝固与结晶 .....	35
3.1 重点与难点 .....	35
3.1.1 内容提要 .....	35
3.1.2 基本要求 .....	35
3.2 例题精选 .....	36
3.3 习题 .....	44
4 二元相图 .....	46
4.1 重点与难点 .....	46
4.1.1 内容提要 .....	46
4.1.2 基本要求 .....	46
4.2 例题精选 .....	47
4.3 习题 .....	66
5 三元相图 .....	70
5.1 重点与难点 .....	70



5.1.1	内容提要	70
5.1.2	基本要求	70
5.2	例题精选	71
5.3	习题	76
<b>6</b>	<b>固体中的扩散</b>	<b>81</b>
6.1	重点与难点	81
6.1.1	内容提要	81
6.1.2	基本要求	81
6.2	例题精选	82
6.3	习题	89
<b>7</b>	<b>塑性变形</b>	<b>91</b>
7.1	重点与难点	91
7.1.1	内容提要	91
7.1.2	基本要求	91
7.2	例题精选	92
7.3	习题	102
<b>8</b>	<b>回复与再结晶</b>	<b>104</b>
8.1	重点与难点	104
8.1.1	内容提要	104
8.1.2	基本要求	104
8.2	例题精选	105
8.3	习题	113
<b>9</b>	<b>复合效应与界面</b>	<b>114</b>
9.1	重点与难点	114
9.1.1	内容提要	114
9.1.2	基本要求	114
9.2	例题精选	115
9.3	习题	117
<b>10</b>	<b>固态相变</b>	<b>119</b>
10.1	重点与难点	119
10.1.1	内容提要	119
10.1.2	基本要求	119
10.2	例题精选	120
10.3	习题	127



各章习题参考答案.....	129
附录.....	152
1. 研究生入学考试模拟题(一) .....	152
2. 研究生入学考试模拟题(二) .....	153
3. 研究生入学考试模拟题(三) .....	155
4. 常用国际单位 .....	156
5. 书中用到的一些常数 .....	156
6. 一些元素的资料表 .....	157
7. 有关工程材料的性质(20℃) .....	159
参考文献.....	161

doc in 豆丁  
www.docin.com



# 工程材料中的原子排列

· 内容提要  
· 基本要求

## 1.1 重点与难点

### 1.1.1 内容提要

在所有固体中,原子是由键结合在一起。这些键提供了固体的强度和有关电与热的性质。例如,强键导致高熔点、高弹性系数、较短的原子间距及较低的热膨胀系数。由于原子间的结合键不同,我们通常将材料分为金属、聚合物和陶瓷 3 类。

在结晶固体中,材料的许多性能都与其内部原子排列有关。因此,必须了解晶体的特征及其描述方法。根据参考轴间夹角和阵点的周期性,可将晶体分为 7 种晶系,14 种晶胞。

本章重点介绍了在晶体结构中,最常见的面心立方结构(fcc)、体心立方结构(bcc)、密排六方结构(hcp)、金刚石型结构及氯化钠型结构。务必熟悉晶向、晶面的概念及其表示方法(指数),因为这些指数被用来建立晶体结构和材料性质及行为间的关系。

但是,实际晶体中的原子排列并不是完全理想状态,其中存在有许多类型不同的缺陷。尽管这些缺陷很少,可能在  $10^{10}$  个原子中只有 1 个脱离其平衡位置,但这些缺陷极为重要。材料的缺陷可用来解释半导体的行为、金属的延展性、金属的强化、固体中的扩散等。按照几何特征,晶体中的缺陷可分为点缺陷(包括空位和间隙原子)、线缺陷(位错)和面缺陷(包括晶界和亚晶界)。学习晶体结构缺陷理论应以位错理论为核心,注意其基本特征和基本性质(热力学性质、弹性性质、运动性质及缺陷的产生与增殖等性质)。对于实际晶体中的位错,是以面心立方点阵晶体为例进行了讨论。

本章的难点则是位错周围应力场的分布及位错间的交互作用。学习时可以从基本概念出发加以理解,不要求作复杂的计算。

### 1.1.2 基本要求

- (1) 认识材料的 3 大类别:金属、聚合物和陶瓷及其分类的基础。
- (2) 复习原子结构的特性,了解影响原子大小的各种因素。
- (3) 建立单位晶胞的概念,以使用来想像原子的排列;在不同晶向和晶面上所存在的长程规则性;在一维、二维和三维空间的堆积密度。
- (4) 熟悉常见晶体中原子的规则排列形式,特别是 bcc, fcc 以及 hcp。我们看到的的面心立方结构,除 fcc 金属结构外,还有 NaCl 结构和金刚石立方体结构。



(5) 掌握晶向、晶面指数的标定方法。一般由原点至离原点最近一个结点( $u, v, w$ )的连线来定其指数。如此方向即定为 $[uvw]$ 。 $u, v, w$ 之值必须是互质。晶面指数为晶面和三轴相交的3个截距系数的倒数,约掉分数和公因数之后所得的最小整数值。若给出具体的晶向、晶面时会标注“指数”;若给出具体的“指数”时,会在三维空间图上画出其位置。

(6) 认识晶体缺陷的基本类型、基本特征、基本性质。注意位错线与柏氏矢量,位错线移动方向、晶体滑移方向与外加切应力方向之间的关系。

(7) 了解位错的应力场和应变能,位错的增殖、塞积与交割。

(8) 由晶体结构及原子半径,能够计算物质的密度;已知密度和原子半径,求堆积密度;能够计算不同晶向之间的夹角;作用于单位长度位错线上的力;晶界的面积等。

(9) 熟悉下列概念和术语:

金属学、材料科学基础;

晶体、非晶体;

结合能、结合键、键能;

离子键、共价键、金属键、分子键、氢键;

金属材料、陶瓷材料、高分子材料、复合材料;

晶体结构、晶格、晶胞、晶系、布拉菲点阵;

晶格常数、晶胞原子数、配位数、致密度;

晶面、晶向、晶面指数、晶向指数、晶面族、晶向族;

各向异性、各向同性;

原子堆积、同素异构转变;

陶瓷、离子晶体、共价晶体;

点缺陷、线缺陷、面缺陷;

空位、间隙原子、肖脱基缺陷、弗兰克尔缺陷;

刃型位错、螺型位错、混合位错、位错线、柏氏矢量、位错密度;

滑移、攀移、交滑移、交割、塞积;

位错的应力场、应变能、线张力、作用在位错上的力;

位错源、位错的增殖;

单位位错、不全位错、堆垛层错、肖克莱位错、弗兰克尔位错;

扩展位错、面定位错、可动位错、位错反应;

晶界、相界、界面能、大角度晶界、小角度晶界、孪晶界。

## 1.2 例题精选

**例 1.2.1** 仔细地检查一灯泡,你能讲出几种不同的材料吗?

**解** 所用的材料为金属接触片、正负极隔开的绝缘体、耐高温而不起化学变化的气体、用玻璃做成的绝缘外壳、电阻丝。

**例 1.2.2** 说明离子键、共价键、分子键和金属键的特点。

**解** 离子键、共价键、分子键和金属键都是指固体中原子(离子或分子)间结合方式或作用力。离子键是由电离能很小、易失去电子的金属原子与电子亲合能大的非金属原子相互作用



时,产生电子得失而形成的离子固体的结合方式。

共价键是由相邻原子共有其价电子来获得稳态电子结构的结合方式。

分子键是藉分子(或原子)中电荷的极化现象所产生的弱引力结合的结合方式。

当大量金属原子的价电子脱离所属原子而形成自由电子时,由金属的正离子与自由电子间的静电引力使金属原子结合起来的方式为金属键。

**例 1.2.3** 比较金属材料、陶瓷材料、高分子材料和复合材料在结合键上的差别。

**解** 简单金属(指元素周期表上主族元素)的结合键完全为金属键,过渡族金属的结合键为金属键和共价键的混合,但以金属键为主。

陶瓷材料是由一种或多种金属同一种非金属(通常为氧)相结合的化合物,其主要结合方式为离子键,也有一定成分的共价键。

在高分子材料中,大分子内的原子之间结合方式为共价键,而大分子与大分子之间的结合方式为分子键。

复合材料是由二种或二种以上的材料组合而成的物质,因而其结合键非常复杂,不能一概而论。

**例 1.2.4** 纯铝晶体为面心立方点阵,已知铝的相对原子质量  $A_r(\text{Al}) = 26.97$ , 原子半径  $r = 0.143 \text{ nm}$ , 求铝晶体的密度。

**解** 纯铝晶体为面心立方点阵,每个晶胞有 4 个原子,点阵常数  $a$  可由原子半径求得。即

$$a = 2\sqrt{2}r = 2\sqrt{2} \times 0.143 \text{ nm} = 0.405 \text{ nm}$$

所以密度

$$\rho = \frac{A_r(\text{Al})}{\frac{1}{4}N_0 a^3} = \frac{26.97 \text{ g}}{\frac{1}{4} \times 6.023 \times 10^{23} \times (0.405 \times 10^{-7})^3 \text{ cm}^3} = 2.696 \text{ g/cm}^3$$

**例 1.2.5**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的密度为  $3.8 \text{ Mg/m}^3$  ( $3.8 \text{ g/cm}^3$ )。

(1)  $1 \text{ mm}^3$  中存在多少原子?

(2)  $1 \text{ g}$  中有多少原子? (已知  $A_r(\text{Al}) = 26.98$ ,  $A_r(\text{O}) = 16$ )

**解** (1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的相对分子质量为

$$M_r(\text{Al}_2\text{O}_3) = 26.98 \times 2 + 16 \times 3 = 101.96$$

$$\frac{3.8 \times 10^{-3}}{101.96} \times 6.02 \times 10^{23} \times 5 = 1.12 \times 10^{20} \text{ 个/mm}^3$$

$$(2) \quad \frac{1}{3.8 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{g}} \times 1.12 \times 10^{20} \text{ 个/mm}^3 = 2.95 \times 10^{22} \text{ 个/g}$$

**例 1.2.6** 氧化镁( $\text{MgO}$ )与氯化钠( $\text{NaCl}$ )具有相同的结构。已知  $\text{Mg}$  的离子半径  $r_{\text{Mg}^{+2}} = 0.066 \text{ nm}$ , 氧的离子半径  $r_{\text{O}^{2-}} = 0.140 \text{ nm}$ 。

(1) 试求氧化镁的晶格常数?

(2) 试求氧化镁的密度?

**解** 氧化镁是一个离子化合物。因此,计算时必须使用离子半径而不能使用原子半径。

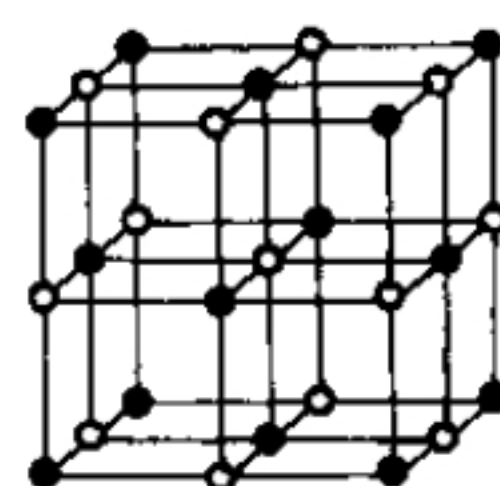
(1) 氯化钠的晶体结构如图 1-1 所示。由图可知,氧化镁的晶格常数

$$a = 2(r_{\text{Mg}^{+2}} + r_{\text{O}^{2-}}) = 2(0.066 + 0.140) = 0.412 \text{ nm}$$

(2) 每一个单位晶胞中含有 4 个  $\text{Mg}^{+2}$  及 4 个  $\text{O}^{2-}$ ;  $1 \text{ mol}$  的  $\text{Mg}^{+2}$  具有  $24.31 \text{ g}$  的质量,  $1 \text{ mol}$  的  $\text{O}^{2-}$  具有  $16.00 \text{ g}$  的质量



$$\text{密度 } \rho = \frac{4 \left( \frac{24.31 \text{ g}}{6.02 \times 10^{23}} + \frac{16.00 \text{ g}}{6.02 \times 10^{23}} \right)}{a^3} = \frac{4(24.31 \text{ g} + 16.00 \text{ g})}{(0.412 \times 10^{-7} \text{ cm})^3 \times 6.02 \times 10^{23}} = 3.83 \text{ g/cm}^3$$



NaCl

图 1-1 NaCl 结构

例 1.2.7 (1) 在固态钽(Ta)里,  $1 \text{ mm}^3$  中有多少原子?

(2) 试求其原子的堆积密度为多少?

(3) 它是立方体的, 试确定其晶体结构为多少?(原子序数为 73; 相对原子质量为 180.95; 原子半径为  $0.1429 \text{ nm}$ ; 离子半径为  $0.068 \text{ nm}$ ; 密度为  $16.6 \text{ mg/mm}^3$ )

解 (1)  $\frac{16.6 \times 10^{-3} \text{ g/mm}^3}{180.95 \text{ g}/(6.02 \times 10^{23}) \text{ 个}} = 5.52 \times 10^{19} \text{ 个/mm}^3$

(2) 原子的堆积密度  $PF = \frac{4}{3} \pi (0.1429 \times 10^{-6})^3 \times 5.52 \times 10^{19} = 0.675$

(3) 因  $PF \approx 0.68$ , 所以其晶体结构为 bcc。

例 1.2.8 钻石(图 1-2)的晶格常数  $a = 0.357 \text{ nm}$ , 当其转换成石墨( $\rho = 2.25 \text{ Mg/m}^3$ , 或  $2.25 \text{ g/cm}^3$ ) 时, 试求其体积改变的百分数?

解 从图 1-2 可知, 每单位晶胞中共有 8 个碳原子。

$a = 0.357 \text{ nm}$ ,  $1 \text{ mol}$  的 C 具有质量  $12 \text{ g}$ , 钻石的密度

$$\rho = \frac{8 \times 12 \text{ g}}{(0.357 \times 10^{-7} \text{ cm})^3 \times 6.02 \times 10^{23}} = 3.505 \text{ g/cm}^3$$

对于  $1 \text{ g}$  碳, 钻石的体积

$$V_1 = \frac{1}{3.505 \text{ g/cm}^3} = 0.285 \text{ cm}^3/\text{g}$$

石墨的体积

$$V_2 = \frac{1}{2.25 \text{ g/cm}^3} = 0.444 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\text{故膨胀百分率} = \frac{V_2 - V_1}{V_1} = \frac{0.444 - 0.285}{0.285} = 56\%$$

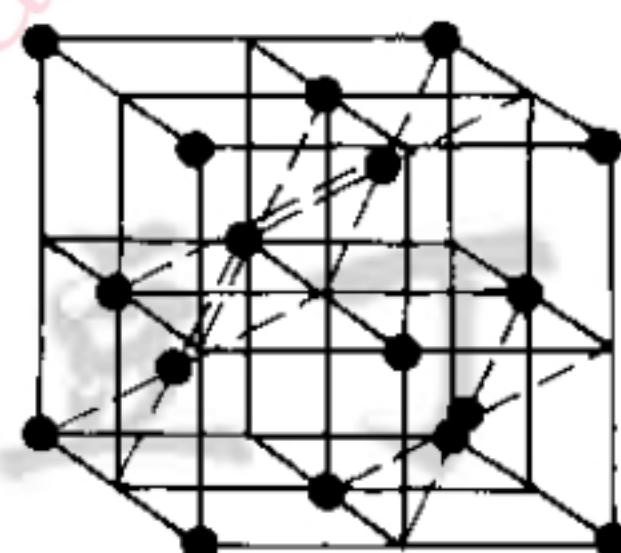


图 1-2 钻石型结构

例 1.2.9 bcc 铁的单位晶胞体积, 在  $912^\circ\text{C}$  时是  $0.02464 \text{ nm}^3$ ; fcc 铁在相同温度时其单位晶胞的体积是  $0.0486 \text{ nm}^3$ 。当铁由 bcc 转变成 fcc 时, 其密度改变的百分比为多少?

解 铁的相对原子质量为 55.85。

$$\rho_{\text{bcc}} = \frac{55.85 \text{ g}/6.02 \times 10^{23} \times 2}{0.02464 \times 10^{-21} \text{ cm}^3} = 7.53 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{fcc}} = \frac{55.85 \text{ g}/6.02 \times 10^{23} \times 4}{0.0486 \times 10^{-21} \text{ cm}^3} = 7.636 \text{ g/cm}^3$$

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{7.636 - 7.53}{7.53} \times 100\% = 1.4\%$$

例 1.2.10 画出立方晶系中下列晶面和晶向:  $(010)$ ,  $(011)$ ,  $(111)$ ,  $(231)$ ,  $(3\bar{2}1)$ ;  $[010]$ ,  $[\bar{0}11]$ ,  $[111]$ ,  $[231]$ ,  $[3\bar{2}1]$ 。

解 如图 1-3(a) 所示。AHED 为  $(010)$ , AIFC 为  $(011)$ , BHF 为  $(111)$ 。

如图 1-3(b) 所示。KLF 为  $(231)$ , FIJ 为  $(3\bar{2}1)$ , OB 为  $[011]$ 。

如图 1-3(c) 所示。GH 为  $[010]$ , GD 为  $[111]$ 。



如图 1-3(d) 所示。 $OM$  为  $[3\bar{2}1]$ ,  $ON$  为  $[231]$ 。

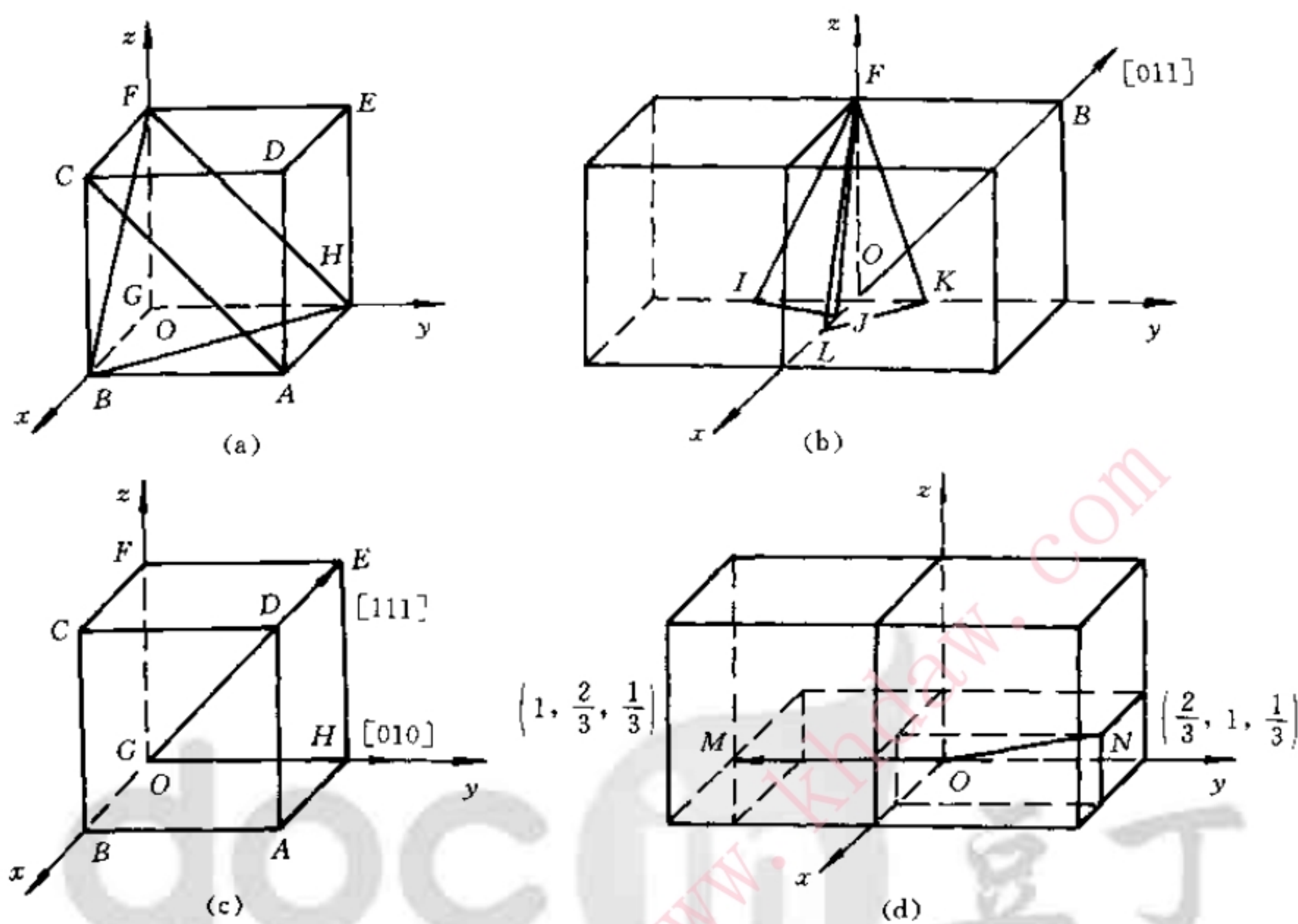


图 1-3 立方晶系中的一些晶面和晶向

**例 1.2.11** 在一个立方晶胞中确定 6 个表面面心位置的坐标。6 个面心构成一个正八面体, 指出这个八面体各个表面的晶面指数、各个棱边和对角线的晶向指数。

**解** 八面体中的晶面和晶向指数如图 1-4 所示。图 1-4 中  $A, B, C, D, E, F$  为立方晶胞中 6 个表面的面心, 由它们构成的正八面体其表面和棱边两两互相平行。

$ABF$  面平行  $CDE$  面, 其晶面指数为  $(1\bar{1}1)$ ;  $ABE$  面平行  $CDF$  面, 其晶面指数为  $(\bar{1}11)$ ;  $ADF$  面平行  $BCE$  面, 其晶面指数为  $(11\bar{1})$ ;  $ADE$  面平行  $BCF$  面, 其晶面指数为  $(111)$ 。

棱边  $\overrightarrow{AB} \parallel \overrightarrow{DC}$ ,  $\overrightarrow{AD} \parallel \overrightarrow{BC}$ ,  $\overrightarrow{BF} \parallel \overrightarrow{ED}$ ,  $\overrightarrow{AF} \parallel \overrightarrow{EC}$ ,  $\overrightarrow{EA} \parallel \overrightarrow{CF}$ ,  $\overrightarrow{EB} \parallel \overrightarrow{DF}$ , 其晶向指数分别为  $[110]$ ,  $[\bar{1}10]$ ,  $[\bar{1}01]$ ,  $[011]$ ,  $[0\bar{1}1]$ ,  $[101]$ 。

对角线分别为  $\overrightarrow{DB}$ ,  $\overrightarrow{AC}$ ,  $\overrightarrow{EF}$ , 其晶向指数分别为  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ 。

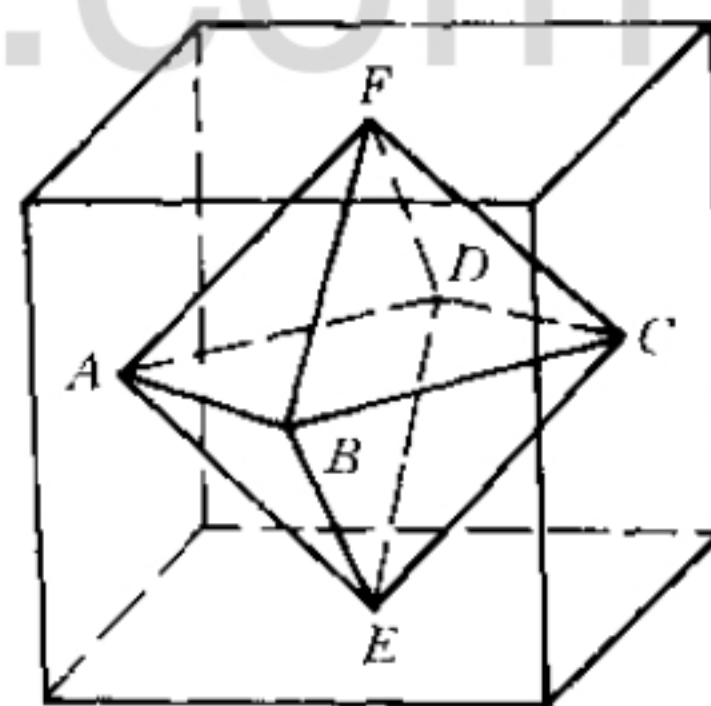


图 1-4 八面体中的晶面和晶向指数

**例 1.2.12** 在六方晶体中,

- (1) 绘出以下常见晶面:  $(11\bar{2}0)$ ,  $(01\bar{1}0)$ ,  $(10\bar{1}2)$ ,  $(1\bar{1}00)$ ,  $(\bar{1}012)$ ;
- (2) 求出图 1-6 中所示晶向的晶向指数。

**解** (1) 六方晶体中常见晶面如图 1-5 所示。



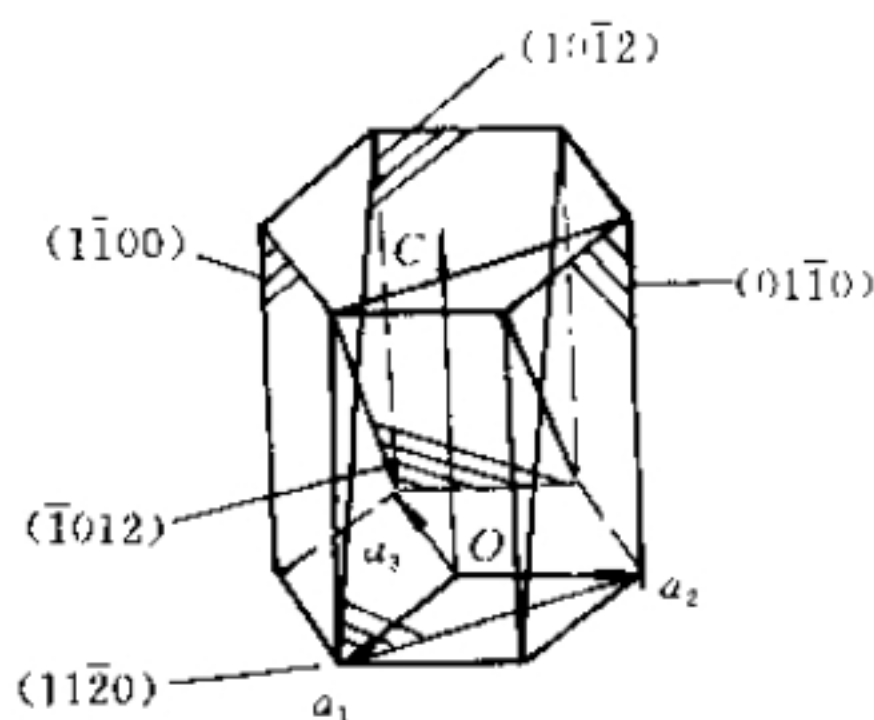


图 1-5 六方晶体中常见晶面

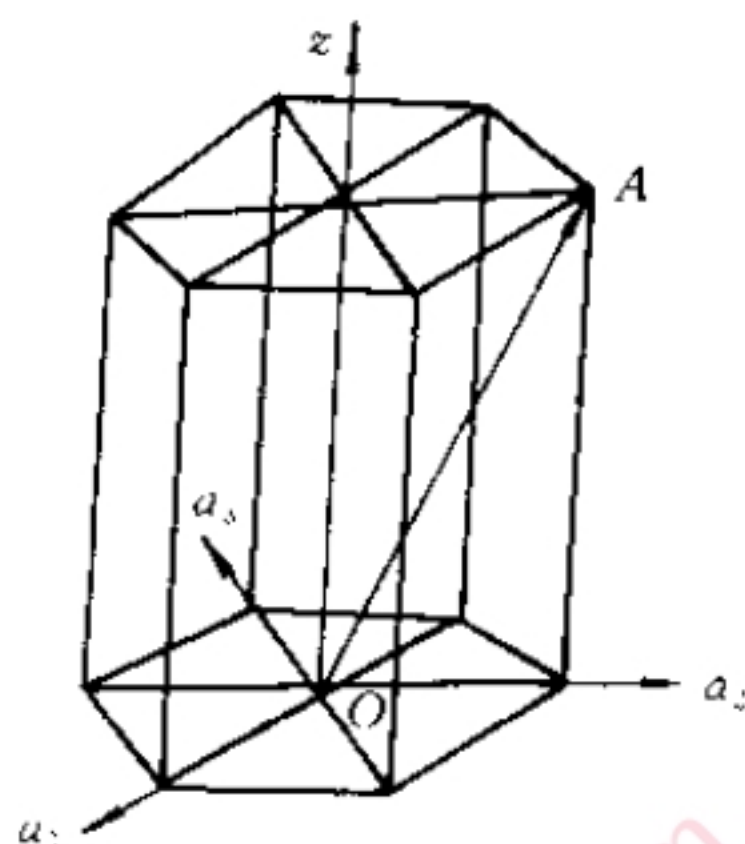


图 1-6  $\overrightarrow{OA}$  晶向

(2) 图 1-6 中,  $OA$  晶向的确定:

在三轴制中, 其晶向为  $[011]$ ; 在四轴制中, 其指数的确定有两种方法:

1) 根据  $M-B$  指数法,  $\overrightarrow{OA}$  在 4 个晶轴的投影分别为  $-\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}, 1$ ; 将前 3 个数值乘以  $\frac{2}{3}$ , 得  $-\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, -\frac{1}{3}$ ; 再与第 4 个数一起化为简单整数, 即得  $[\bar{1}2\bar{1}3]$ 。

2) 根据矢量作图法, 选择适当路线, 依次移动, 最后达到欲标定方向上的某一点。将沿各方向移动距离化为最小整数即可 (当然应使  $a_3 = -(a_1 + a_2)$ )。该图中, 若沿 4 个晶轴依次移动的距离为  $-\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, -\frac{1}{3}, 1$ 。将其化为最小整数, 即得  $[\bar{1}2\bar{1}3]$ 。

**例 1.2.13** 在立方晶系中, 一晶面在  $x$  轴的截距为 1, 在  $y$  轴的截距为  $\frac{1}{2}$ , 且平行于  $z$  轴; 一晶向上某点坐标为  $x = \frac{1}{2}, y = 0, z = 1$ , 求出其晶面指数和晶向指数, 并绘图示之。

**解** 根据晶面和晶向指数的标定方法可知, 题中晶面指数为  $(120)$ , 如图 1-7 中  $ABCD$ ; 晶向指数为  $[102]$ , 如图 1-7 中  $\overrightarrow{OP}$ 。

**例 1.2.14** 已知  $\beta-Sn$  的晶体结构为体心正方 ( $a = 0.583 \text{ nm}, c = 0.318 \text{ nm}$ ), 每个晶胞中含有 4 个原子, 原子坐标分别为  $(0, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$  和  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4})$ , 试画出  $\beta-Sn$  的晶胞。

**解** 此题是要绘出  $\beta-Sn$  实际的晶体结构 (晶胞)。为此, 必须找到它的空间点阵 (体心正方) 形式和点阵晶胞。结合题意可知,  $(0, 0, 0)$  坐标, 就是角原子 (8 个);  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  坐标, 表示体心原子的位置; 其它两个坐标, 即为面上原子的位置, 其示意图如图 1-8 所示。

**例 1.2.15** 在立方晶格中, 由点  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$  划一直线至点  $(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 。求这两点间的方向。

**解** 两点的向量为  $(-\frac{1}{2} - \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - \frac{3}{4})$ , 即  $(-\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, -\frac{1}{4})$ , 故其方向为  $[\bar{3}1\bar{1}]$ 。

**例 1.2.16** 利用解析几何方法确定立方晶系中下列各题计算的通式, 并举例说明。



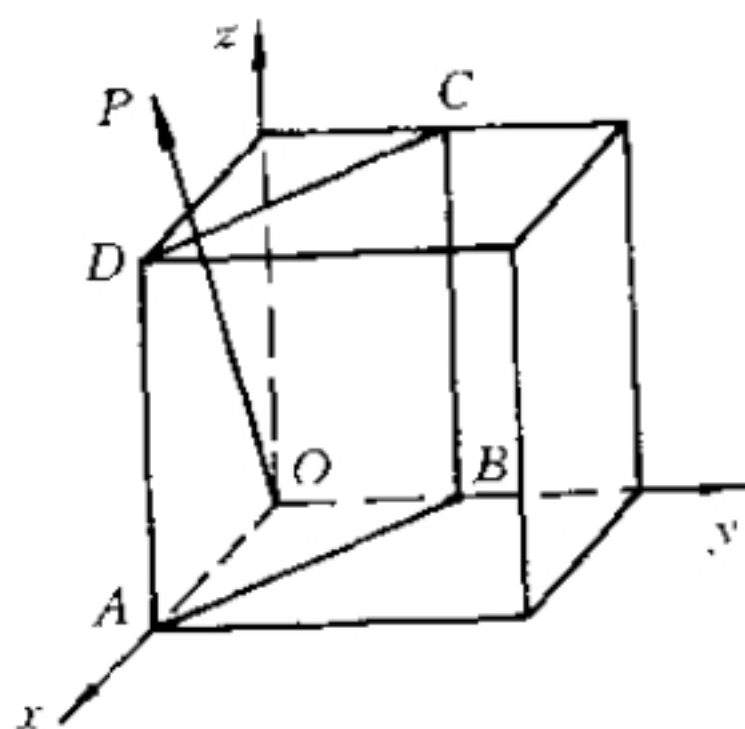


图 1-7 晶面和晶向的图示

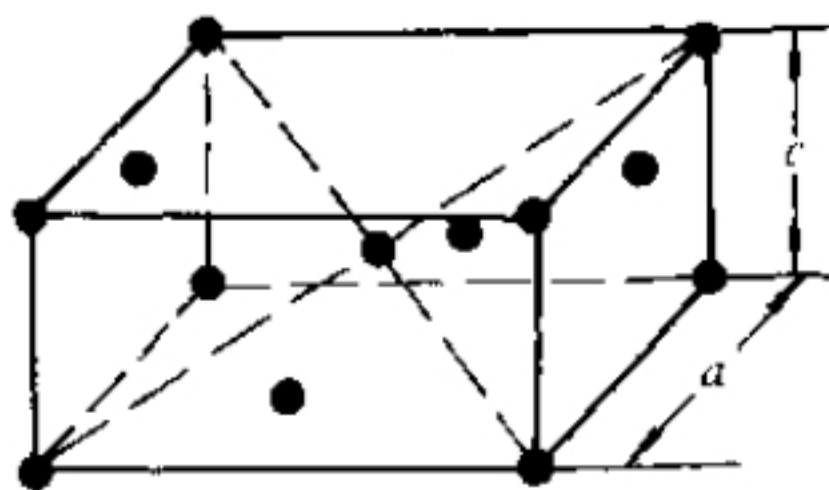


图 1-8  $\beta$ -Sn 的结构晶胞

- (1) 两晶向间夹角  $\alpha$  的计算;
- (2) 两晶面间夹角  $\alpha$  的计算;
- (3) 两晶面交线的晶向指数的计算;
- (4) 两晶向所决定的晶面指数的计算。

解 (1) 两晶向间夹角  $\alpha$  的计算公式: 设晶格中的两个晶向为  $[u_1v_1w_1]$  和  $[u_2v_2w_2]$ , 由矢量分析方法可知:

$$[u_1v_1w_1] \cdot [u_2v_2w_2] = |[u_1v_1w_1]| |[u_2v_2w_2]| \cos \alpha$$

所以

$$\cos \alpha = \frac{[u_1v_1w_1] \cdot [u_2v_2w_2]}{|[u_1v_1w_1]| |[u_2v_2w_2]|} = \frac{u_1u_2 + v_1v_2 + w_1w_2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2}}$$

例如求  $[110]$  与  $[212]$  之间的夹角  $\alpha$ 。

因为

$$\cos \alpha = \frac{1 \times 2 + 1 \times 1 + 0 \times 2}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0} \sqrt{2^2 + 1^2 + 2^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

所以

$$\alpha = 45^\circ$$

(2) 两晶面间夹角  $\alpha$  的计算公式: 设晶格中有两个晶面  $(h_1k_1l_1)$  和  $(h_2k_2l_2)$ , 它们之间的夹角  $\alpha$  (即为它们各自法线  $[h_1k_1l_1]$  和  $[h_2k_2l_2]$  之间的夹角), 故可以得到计算公式。

$$\cos \alpha = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}$$

例如计算  $(111)$  和  $(1\bar{1}\bar{1})$  两晶面间的夹角  $\alpha$ 。

因为

$$\cos \alpha = \frac{1 \times 1 + 1 \times 1 + 1 \times (-1)}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} \sqrt{1^2 + 1^2 + (-1)^2}} = \frac{1}{3}$$

所以

$$\alpha = 70.53^\circ$$

(3) 两晶面交线的晶向指数计算公式: 设晶体中有两个不平行晶面  $(h_1k_1l_1)$  和  $(h_2k_2l_2)$ , 它们的交线为  $[uvw]$ , 按几何关系可知, 这个晶向应同时位于在两个晶面上, 故可得

$$\begin{cases} h_1u + k_1v + l_1w = 0 \\ h_2u + k_2v + l_2w = 0 \end{cases}$$

解上述方程组可得

$$u : v : w = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}$$



或

$$\begin{cases} u = k_1 l_2 - l_1 k_2 \\ v = l_1 h_2 - h_1 l_2 \\ w = h_1 k_2 - k_1 h_2 \end{cases}$$

例如求(111)与(11 $\bar{1}$ )两晶面的交线[uvw]。

因为

$$u : v : w = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{vmatrix}$$

所以,上述两晶面的交线为[1 $\bar{1}$ 0]。

(4) 两晶向所决定的晶面指数的计算公式:设晶体中有两个不平行的晶向[ $u_1 v_1 w_1$ ]和[ $u_2 v_2 w_2$ ],它们所决定的晶面其指数为(hkl),按晶带定理(晶带轴[uvw]与该晶带的晶面(hkl)之间存在以下关系: $ku + kv + lw = 0$ )有

$$\begin{cases} u_1 h + v_1 k + w_1 l = 0 \\ u_2 h + v_2 k + w_2 l = 0 \end{cases}$$

解上述方程组可得

$$h : k : l = \begin{vmatrix} v_1 & w_1 \\ v_2 & w_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} w_1 & u_1 \\ w_2 & u_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} u_1 & v_1 \\ u_2 & v_2 \end{vmatrix}$$

或

$$\begin{cases} h = v_1 w_2 - w_1 v_2 \\ k = w_1 u_2 - u_1 w_2 \\ l = u_1 v_2 - v_1 u_2 \end{cases}$$

例如求[11 $\bar{1}$ ]和[20 $\bar{1}$ ]两晶向所决定的晶面。

因为

$$h : k : l = \begin{vmatrix} 1 & -1 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 0 \end{vmatrix}$$

所以,上述两晶向所决定的晶面为(112)。

**例 1.2.17** 在fcc中,<110>方向中位于(111)平面上的有哪些?

**解** 设位于(111)平面上的晶向为[uvw],则[uvw](111) = 0,即  $u + v + w = 0$ 。

由  $u = 0, v = -w$ , 得[01 $\bar{1}$ ], [0 $\bar{1}$ 1]。

由  $v = 0, u = -w$ , 得[10 $\bar{1}$ ], [ $\bar{1}$ 01]。

由  $w = 0, u = -v$ , 得[1 $\bar{1}$ 0], [ $\bar{1}$ 10]。

故有6个方向(实际上只有3个方向,因互为反向)。

**例 1.2.18** 分别计算面心立方晶格与体心立方晶格的{100}, {110}和{111}晶面族的面间距,并指出面间距最大的晶面(设两种晶格的点阵常数均为a)。

**解** 对于晶面间距的计算,不能简单地使用公式,应考虑组成复合点阵时,晶面层数会增多。如对于bcc点阵,从一个晶胞看,{100}晶面的面间距  $d_{100} = a$ ,但bcc点阵实际上是一个复合点阵,它是由两个简单立方点阵相套而得,故在两个(100)中间,还夹了一层由4个体心原子组成的面,它和(100)面上的原子排列完全相同,故  $d_{100} = \frac{a}{2}$ ,而不是a。基于这种考虑,可求得两种点阵不同晶面族中的面间距如表1-1所示。



表 1-1 立方晶体中的晶面间距

晶面		{100}	{110}	{111}
面间距	fcc	$\frac{a}{2}$	$\frac{\sqrt{2}a}{4}$	$\frac{\sqrt{3}a}{3}$
	bcc	$\frac{a}{2}$	$\frac{\sqrt{2}a}{2}$	$\frac{\sqrt{3}a}{3}$

显然, fcc 中 {111} 的面间距最大; bcc 中 {110} 的面间距最大。

**例 1.2.19** 试分别计算面心立方晶格及体心立方晶格中 {100}, {110}, {111} 晶面上原子的面密度及 <100>, <110>, <111> 晶向上原子的线密度, 并指出其中最密面和最密方向(设两种晶格点阵常数均为  $a$ )。

**解** 原子的面密度是指单位晶面内的原子数; 原子的线密度是指晶向上单位长度所包含的原子数。那么如何确定晶面和晶向上的原子数呢? 如 bcc 中的 {110} 晶面上的原子数, 等于用 {110} 面来切这个晶胞, 在切面上所得到的遮影面积拼合的圆(即原子)的数目:  $4 \times \frac{1}{4} + 1 = 2$  个; 而在 <100> 上, 单位长度所含的原子数目为  $2 \times \frac{1}{2} = 1$  个。据此可求得原子的面密度和线密度如表 1-2 所示。

表 1-2 立方晶体中的面密度及线密度

晶面及晶向		{100}	{110}	{111}	<100>	<110>	<111>
面(线) 密度	bcc	$\frac{1}{a^2}$	$\frac{\sqrt{2}}{a^2}$	$\frac{1}{3} \sqrt{3}/a^2$	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{2} \sqrt{2}/a$	$\frac{2}{3} \sqrt{3}/a$
	fcc	$\frac{2}{a^2}$	$\frac{\sqrt{2}}{a^2}$	$\frac{4}{3} \sqrt{3}/a^2$	$\frac{1}{a}$	$\frac{\sqrt{2}}{a}$	$\frac{1}{3} \sqrt{3}/a$

可见, 在 bcc 中, 原子密度最大的晶面为 {110}, 原子密度最大的晶向为 <111>; 在 fcc 中, 原子密度最大的晶面为 {111}, 原子密度最大的晶向为 <110>。

**例 1.2.20** 绘出面心立方点阵中 {110} 晶面的原子剖面图, 并标出 [001], [ $\bar{1}\bar{1}0$ ], [ $\bar{1}11$ ], [ $\bar{1}\bar{1}2$ ] 等晶向和 (1 $\bar{1}0$ ), (001), ( $\bar{1}11$ ), (1 $\bar{1}2$ ) 等晶面(指这些晶面在 {110} 上的垂直投影线)。

**解** 面心立方点阵晶胞及其 {110} 原子剖面如图 1-9 所示。

**例 1.2.21** 面心立方点阵晶胞如图 1-9(a) 所示, 由此图计算八面体间隙和四面体间隙的位置、数量和大小(分别以点阵常数  $a$  和原子半径  $r$  表示)。

**解** 图 1-9(a) 为面心立方晶胞。

八面体间隙位置: ① 体心位置, ② 各棱边中心。

八面体间隙数量:  $1 + \frac{1}{4} \times 12 = 4$  个。

八面体间隙大小:  $R = \text{间隙中心至最近邻原子的距离} - \text{原子半径} = \frac{1}{2}a - \frac{\sqrt{2}}{4}a = 0.1465a = 0.414r$ 。

四面体间隙位置: 在体对角线上距顶角原子  $\frac{1}{4}$  处。

四面体间隙数量: 8 个。



四面体间隙大小:  $R = \frac{1}{4} \sqrt{3} a - \frac{\sqrt{2}}{4} a = 0.079a = 0.255r$ 。

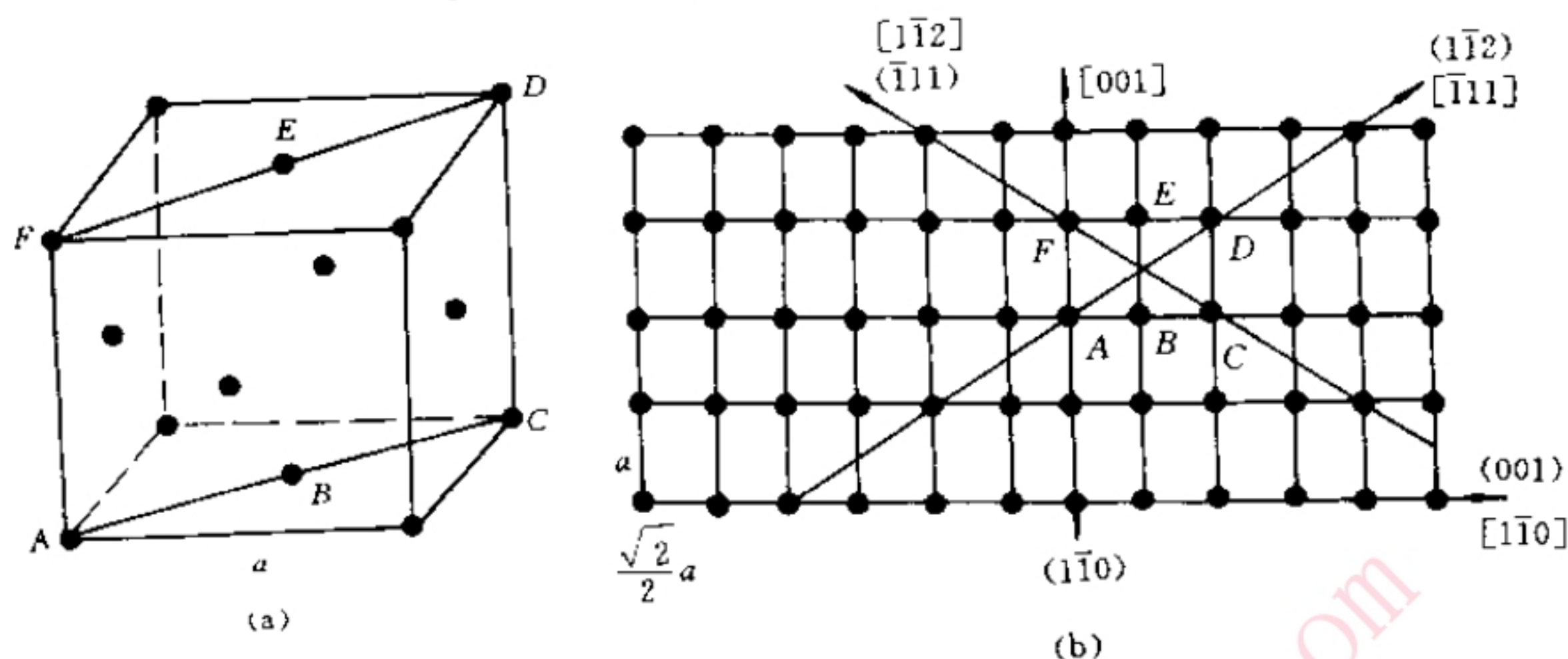


图 1-9 (a) 面心立方点阵晶胞; (b) (110) 原子剖面

**例 1.2.22** 在铅(fcc)的(100)平面上,  $1 \text{ mm}^2$  有多少原子? 在(111)平面上呢?(已知 Pb 的原子半径  $R = 0.1750 \text{ nm}$ )

**解** 设 Pb 的点阵常数为  $a$ , 由  $a$  与原子半径之间的关系得

$$a_{\text{Pb}} = \frac{4R}{\sqrt{2}} = \frac{4 \times (0.1750 \text{ nm})}{1.414} = 0.495 \text{ nm}$$

在(100)平面, 原子的面密度

$$\rho_f = \frac{2}{a^2} = \frac{2 \text{ 原子}}{(0.495 \times 10^{-6} \text{ mm})^2} = 8.2 \times 10^{12} \text{ 原子/mm}^2$$

在(111)平面, 原子的面密度

$$\rho_f = \frac{\frac{4}{3} \sqrt{3}}{a^2} = \frac{4 \sqrt{3}}{3 \times (0.495 \times 10^{-6} \text{ mm})^2} = 9.4 \times 10^{12} \text{ 原子/mm}^2$$

**例 1.2.23** 计算具有 NaCl 型结构的 FeO 的密度(假设 Fe 与 O 离子的数目相等)。已知铁离子的半径为  $r_{\text{Fe}^{2+}} = 0.074 \text{ nm}$ , 氧离子的半径为  $r_{\text{O}^{2-}} = 0.140 \text{ nm}$ ; 铁的相对原子质量为 55.8, 氧为 16.0。

**解** 当离子配位数  $CN = 6$  时, 每单位晶胞中有  $4\text{Fe}^{2+}$  及  $4\text{O}^{2-}$ , 所以

$$V = a^3 = [2 \times (0.074 + 0.140) \times 10^{-9} \text{ m}]^3 = 78.4 \times 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$m = 4 \times (55.8 + 16.0) / (6.0 \times 10^{24} / \text{g}) = 479 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{479 \times 10^{-24} \text{ g}}{78.4 \times 10^{-30} \text{ m}^3} = 6.1 \times 10^6 \text{ g/m}^3$$

**说明** 经测量测得的密度大约为  $5.7 \text{ g/cm}^3$ , 这是因为该结构具有阳离子的空位。

**例 1.2.24** MnS 有 3 种同素异构体, 其中的两种为 NaCl 型结构(见图 1-10(a)) 及 ZnS 型结构(见图 1-10(b))。当由第二种形式(ZnS)变成第一种形式(NaCl)时, 其体积变化的百分比为多少?(假设  $CN = 6$ ,  $r_{\text{Mn}^{2+}} = 0.080 \text{ nm}$ ,  $r_{\text{S}^{2-}} = 0.184 \text{ nm}$ ;  $CN \neq 6$  时,  $r_{\text{Mn}^{2+}} = 0.073 \text{ nm}$ ,  $r_{\text{S}^{2-}} = 0.167 \text{ nm}$ )。



解 MnS 的两种同素异构体如图 1-10 所示。

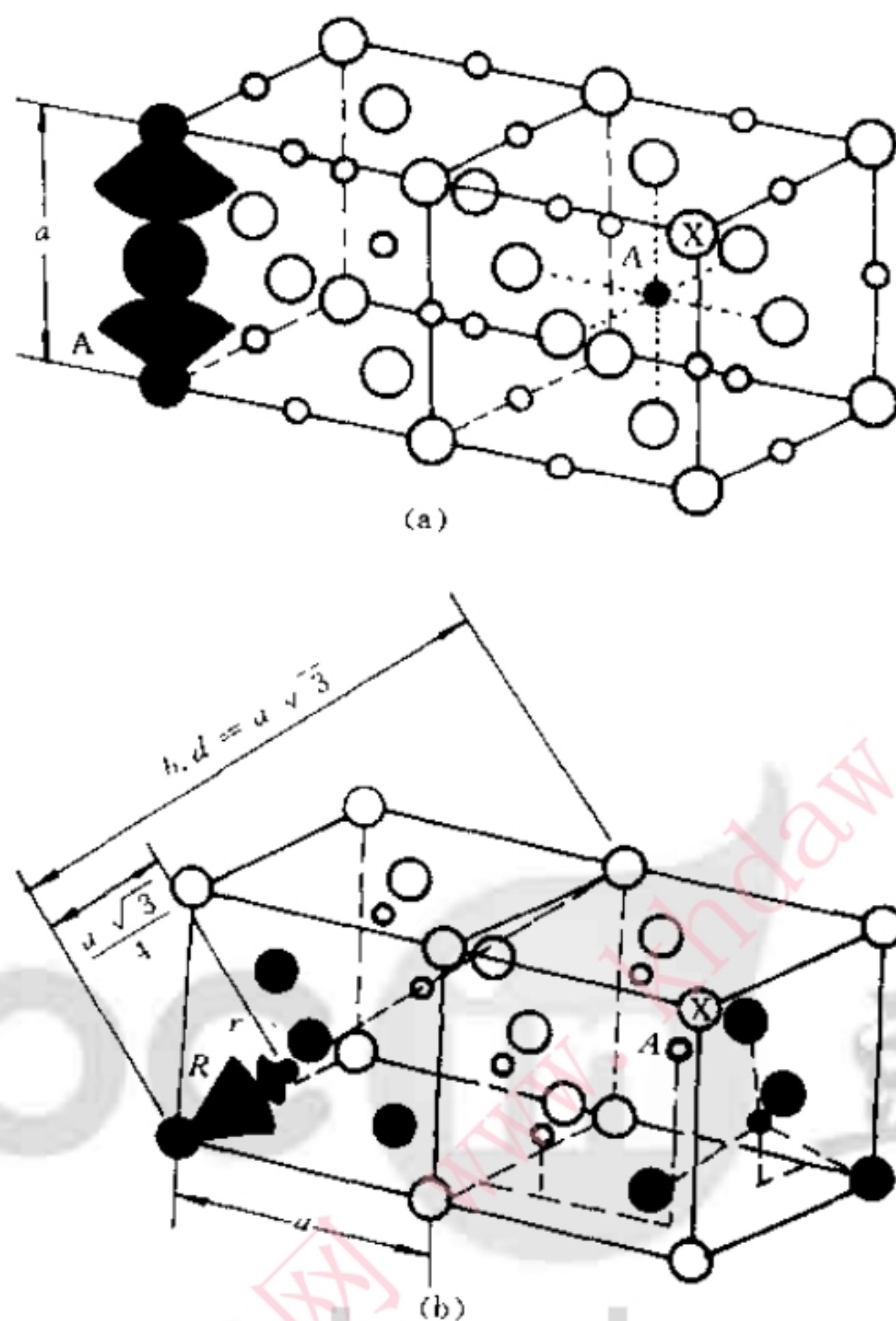


图 1-10 MnS 的晶体结构  
(a) AX 结构(NaCl 型); (b) AX 结构(ZnS 型)

从图 1-10 可见,每一个单位晶胞中有 4 个  $\text{Mn}^{2+}$  及 4 个  $\text{S}^{2-}$  离子。因此,可以考虑每一种形式的单位晶胞,其点阵常数  $a$  与两种离子的半径  $r$  及  $R$  间的关系为

$$a_{\text{NaCl}} = 2(r + R)$$

$$a_{\text{ZnS}} = \frac{4\sqrt{3}}{3}(r + R)$$

所以

$$V_{\text{NaCl}} = a^3 = [2 \times (0.080 + 0.184) \text{ nm}]^3 = 0.147 \text{ nm}^3$$

$$V_{\text{ZnS}} = a^3 = \left[ \frac{4\sqrt{3}}{3} \times (0.073 + 0.167) \text{ nm} \right]^3 = 0.170 \text{ nm}^3$$

$$\left( \frac{\Delta V}{V} \right)_{\text{ZnS} \rightarrow \text{NaCl}} = -14\%$$

**例 1.2.25** 除了  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{O}^{2-}$  为两价而  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  为单价外,  $\text{MgO}$  和  $\text{NaCl}$  的大小相差不多。因此,  $\text{Mg}-\text{O}$  原子间距是 0.21 nm 而  $\text{Na}-\text{Cl}$  原子间距为 0.28 nm。试比较此两对离子在此两距离下的库仑吸引力( $\rightarrow \leftarrow$ )。

**解** 两个点电荷所产生的库仑力  $F_c$  和此两个电荷  $z_{1g}$  和  $z_{2g}$  及其相隔的距离  $a_{1-2}$  有关。



$$F_c = -k_0(z_{1g})(z_{2g})/a_{1-2}^2$$

式中  $z$  为原子价(+ 或 -),  $g = 0.16 \times 10^{-18} \text{ C}$ ; 比例常数  $k_0 = \frac{1}{4}\pi\epsilon_0$  (使用 SI 单位时,  $k_0 = 9 \times 10^9 \text{ V} \cdot \text{m/C}$ )

所以 
$$F_{\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{O}} = - (9 \times 10^9 \text{ V} \cdot \text{m/C}) \left[ \frac{(+2) \times (-2) \times (0.16 \times 10^{-18} \text{ C})^2}{(0.21 \times 10^{-9} \text{ m})^2} \right] = 20.9 \times 10^{-9} \text{ J/m}$$

同理 
$$F_{\text{Na}^{+} \rightarrow \text{Cl}} = 2.9 \times 10^{-9} \text{ J/m}$$

**例 1.2.26** 某一原子的配位数(CN), 即为此原子之邻接原子的数目。以共价键结合的原子其最大的配位数是由此原子所具有的价电子数来决定; 而离子键结合的原子其最大配位数则受其离子半径比的限制。试证明当配位数为 6 时, 其最小的半径比为 0.41。

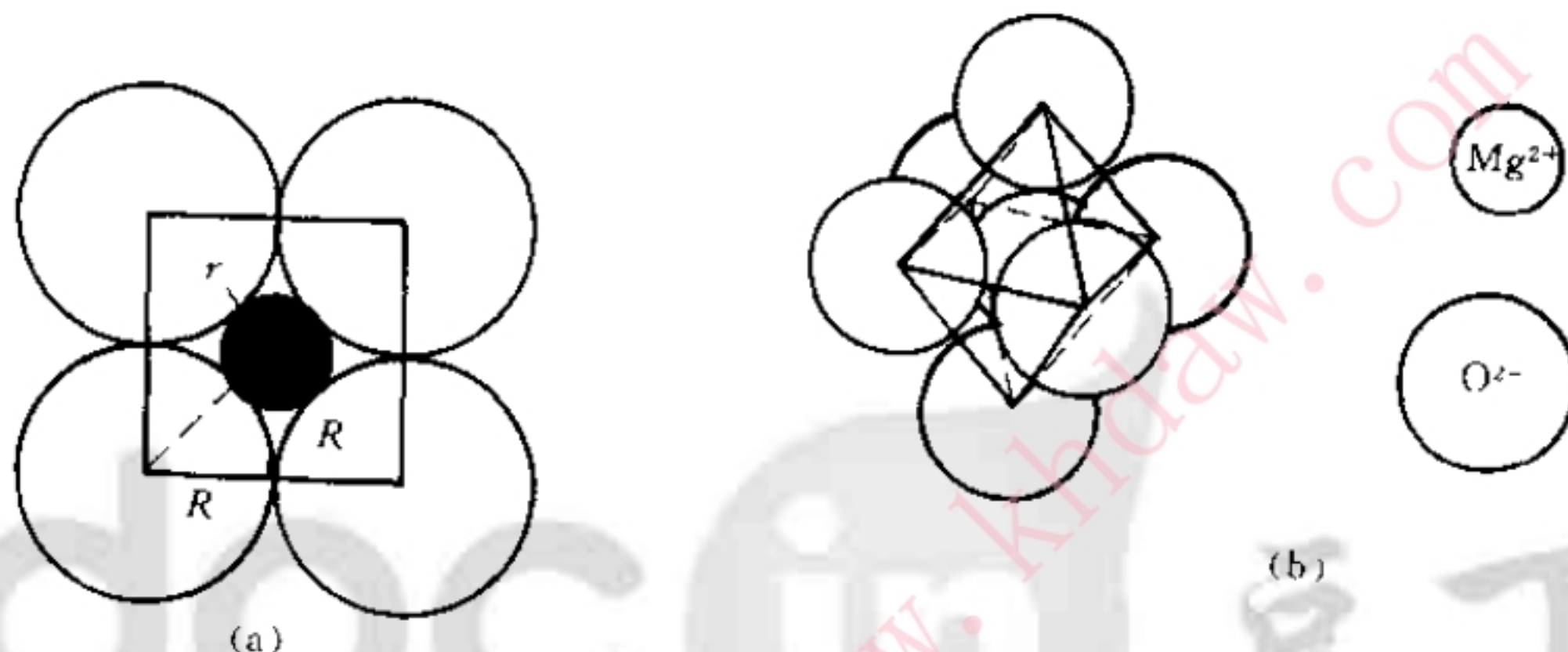


图 1-11 (a) 配位数为 6 时最小的  $r/R$ ; (b) 离子键的配位数(三度空间)

**解** 当配位数为 6 时, 其可能的半径比的最小值见图 1-11(a)。由图 1-11(b) 可知第 5 和第 6 个离子正好位于图 1-11(b) 的中心离子的正上方和正下方。一个镁离子  $\text{Mg}^{2+}$  最多只有被 6 个氧离子( $\text{O}^{2-}$ ) 包围。

由图 1-11(a) 可知:

$$(r + R)^2 = R^2 + R^2$$

$$r = \sqrt{2} R - R$$

即  $\frac{r}{R} = 0.41$ 。

**例 1.2.27** 假设在高压时可将 NaCl 强迫变成 CsCl 型结构, 试问体积改变的百分比为多少? (已知  $\text{CN} = 6$  时,  $r_{\text{Na}^+} = 0.097 \text{ nm}$ ,  $r_{\text{Cl}^-} = 0.181 \text{ nm}$ )

**解** 在  $\text{CN} = 6$  时, NaCl 的点阵常数

$$a = 2(r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}) = 2 \times (0.097 + 0.181) = 0.556 \text{ nm}$$

$$a^3 = 0.172 \text{ nm}^3, \text{ 其中含有 4 个 NaCl。}$$

在  $\text{CN} = 8$  时(由 Ahrens 的模型知不同配位数时), 离子半径间的关系为

$$0.97 r_{\text{CN}=8} \approx r_{\text{CN}=6} \approx 1.1 r_{\text{CN}=4}$$

$$r_{\text{Na}^+} = \frac{0.097 \text{ nm}}{0.97} = 0.10 \text{ nm}, \quad r_{\text{Cl}^-} = \frac{0.181 \text{ nm}}{0.97} = 0.187 \text{ nm}$$

$$a = \frac{2(r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-})}{\sqrt{3}} = \frac{2}{\sqrt{3}}(0.10 \text{ nm} + 0.187 \text{ nm}) = 0.331 \text{ nm}$$



$a^3 = 0.036 \text{ nm}^3$ , 其中仅有一个 NaCl,

所以 
$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{0.036 \text{ nm}^3 \times 4 - 0.172 \text{ nm}^3}{0.172 \text{ nm}^3} = -16\%$$

**例 1.2.28** 空位数随温度升高而增加。在  $20^\circ\text{C}$  和  $1020^\circ\text{C}$  之间, 由于热膨胀 bcc 铁的晶格常数增加  $0.51\%$ , 在相同的温度范围内, 其密度减少  $2.0\%$ 。假设在  $20^\circ\text{C}$  时, 此金属中每 1000 个单位晶胞内有一个空位, 试估计在  $1020^\circ\text{C}$  时, 每 1000 个单位晶胞中有多少个空位?

**解** 设  $20^\circ\text{C}$  时, 晶格常数为  $a$ , 密度为  $\rho$ , 则  $1020^\circ\text{C}$  时, 晶格常数为  $1.005a$ , 密度为  $0.98\rho$

$$\rho = \frac{1999 \text{ 原子}}{1000 a^3}$$

$$\frac{\rho_{1020}}{\rho_{20}} = \frac{0.98}{1} = \frac{x \text{ 原子} / 1000 \times (1.005a)^3}{1999 \text{ 原子} / 1000 a^3}$$

所以 
$$x = 1989 \text{ 原子}$$

$$2000 - 1989 = 11 \text{ 空位} / 1000 \text{ 单位晶胞}$$

**例 1.2.29** 在  $500^\circ\text{C}$  ( $773 \text{ K}$ ) 所做的扩散实验指出, 在  $10^{10}$  个原子中有一个原子具有足够的激活能可以跳出其平衡位置而进入间隙位置。在  $600^\circ\text{C}$  ( $873 \text{ K}$ ), 此比例会增加到  $10^9$ 。

(1) 求此跳跃所需要的激活能?

(2) 在  $700^\circ\text{C}$  ( $973 \text{ K}$ ) 具有足够能量的原子所占的比例为多少?

**解** 能量超过平均能量  $E$  而具有高能量的原子数对总原子数的比例为一指数函数

$$\frac{n}{N} = Me^{-E/kT}$$

式中  $M$  为比例常数,  $E$  值通常为  $\text{J/原子}$ ;  $k$  为玻耳兹曼常数。

利用题中的两对数据, 可以写出两个方程式, 每一方程式有两个未知数:  $E$  和  $\ln M$ 。

$$\ln \frac{n}{N} = \ln M - \frac{E}{kT}$$

$$(1) \quad \ln 10^{-10} = -23 = \ln M - E / [(13.8 \times 10^{-24} \text{ J/(原子} \cdot \text{K)}) \times (773 \text{ K})]$$

$$\ln 10^{-9} = -20.7 = \ln M - E / [(13.8 \times 10^{-24} \text{ J/(原子} \cdot \text{K)}) \times (873 \text{ K})]$$

解联立得

$$\ln M = -2.92, \quad E = 0.214 \times 10^{-18} \text{ J/原子 (或 } 129000 \text{ J/mol);}$$

$$(2) \quad \ln \frac{n}{N} = -2.92 - (0.214 \times 10^{-18}) / [(13.8 \times 10^{-24}) \times (973)]$$

$$\frac{n}{N} = 6 \times 10^{-9}$$

**例 1.2.30** 在金属中形成一个空位所需要的激活能为  $2.0 \text{ eV}$  (或  $0.32 \times 10^{-18} \text{ J}$ )。在  $800^\circ\text{C}$  时,  $1 \times 10^4$  个原子中有一个空位。在何种温度时, 1000 个原子中含有 1 个空位?

**解**

$$\ln \frac{n}{N} = \ln M - \frac{E}{kT}$$

$$T = 800^\circ\text{C} = 1073 \text{ K}$$

$$\ln 10^{-4} = \ln M - \frac{0.32 \times 10^{-18} \text{ J/原子}}{[13.8 \times 10^{-24} \text{ J/(原子} \cdot \text{K)}] \times (1073 \text{ K})}$$

所以

$$\ln M = 12.4$$

$$\ln 10^{-3} = 12.4 - \frac{0.32 \times 10^{-18} \text{ J/原子}}{[13.8 \times 10^{-24} \text{ J/(原子} \cdot \text{K)}]T}$$



$$T = 1\,201\text{ K} = 928^{\circ}\text{C}$$

**例 1.2.31** 已知位错环  $ABCD$  的柏氏矢量为  $b$ , 外应力为  $\tau$  和  $\sigma$ , 如图 1-12 所示。求:

- (1) 位错环的各边分别是什么位错?
- (2) 设想在晶体中怎样才能得到这个位错?
- (3) 在足够大的切应力  $\tau$  作用下, 位错环将如何运动?
- (4) 在足够大的拉应力  $\sigma$  作用下, 位错环将如何运动?

**解** (1) 由位错线的方向与  $b$  之间的关系, 可以判断:  $\overline{AB}$  是右螺型位错,  $\overline{CD}$  是左螺型位错,  $\overline{BC}$  是正刃型位错,  $\overline{DA}$  是负刃型位错。

(2) 设想在完整晶体中有一个正四棱柱贯穿晶体的上、下表面, 它和滑移面  $MNPQ$  交于  $\overline{ABCD}$ 。现在让  $\overline{ABCD}$  上部的柱体相对于下部柱体滑移  $b$ , 柱体以外的晶体均不滑移。这样,  $\overline{ABCD}$  就是在滑移面上已滑移区(环内)和未滑移区(环外)的边界, 因而是一个位错环。

(3) 在  $\tau$  的作用下, 位错环上部分晶体将不断沿  $x$  轴方向(即  $b$  的方向)运动, 下部分晶体则反向(沿  $-x$  轴方向)运动。这种运动必然伴随着位错环的各边向环的外侧运动(即  $\overline{AB}$ ,  $\overline{BC}$ ,  $\overline{CD}$  和  $\overline{DA}$  四段位错分别沿  $-z$  轴、 $+x$  轴、 $+z$  轴和  $-x$  轴方向运动), 从而导致位错环扩大。

(4) 在拉应力作用下, 在滑移面上方的  $\overline{BC}$  位错的半原子面和在滑移面下方的  $\overline{DA}$  位错的半原子面将扩大, 即  $\overline{BC}$  位错将沿  $-y$  轴方向运动,  $\overline{DA}$  位错则沿  $y$  轴运动。而  $\overline{AB}$  和  $\overline{CD}$  两条螺型位错是不动的(因为螺型位错只能产生滑移运动, 而不会产生攀移), 故位错环将如图 1-13 所示。

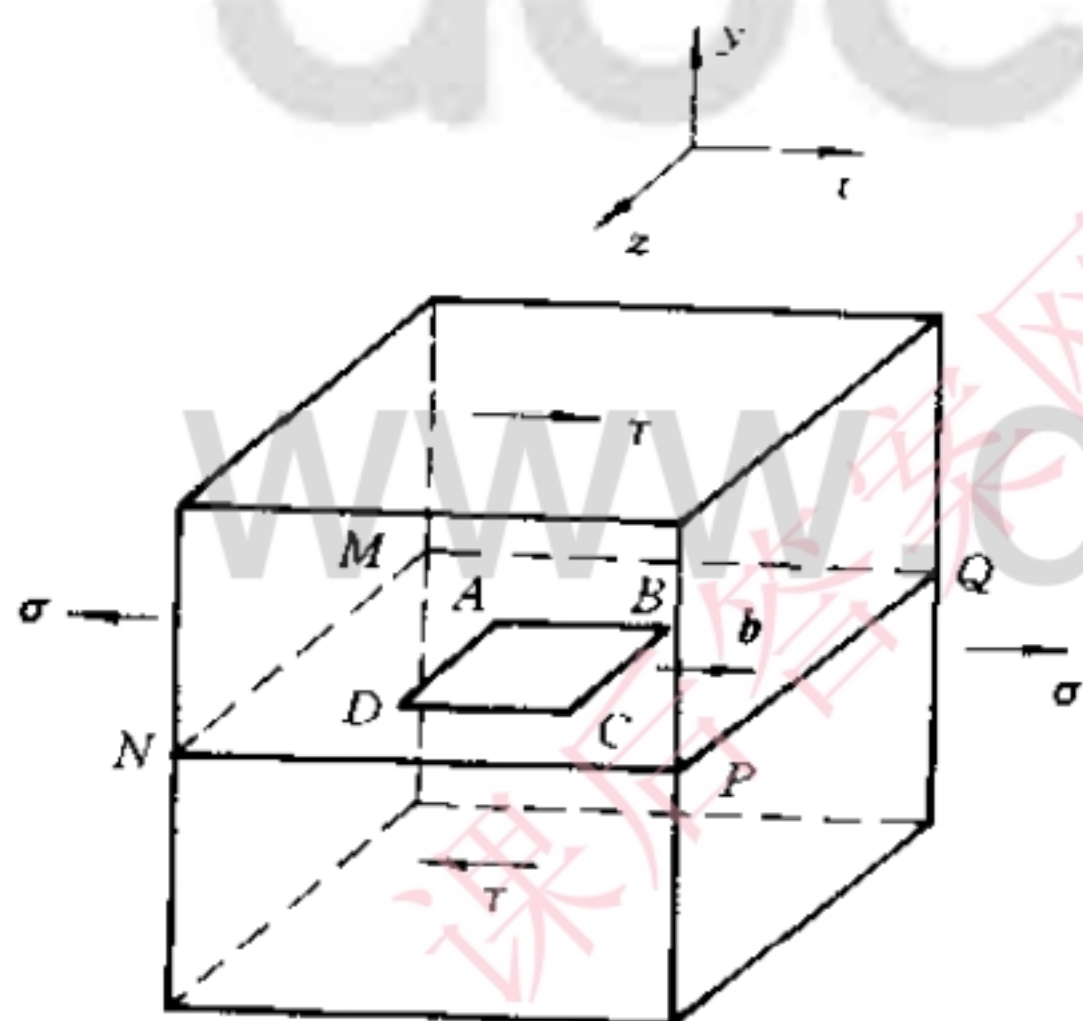


图 1-12 位错环  $\overline{ABCD}$  及其柏氏矢量  $b$

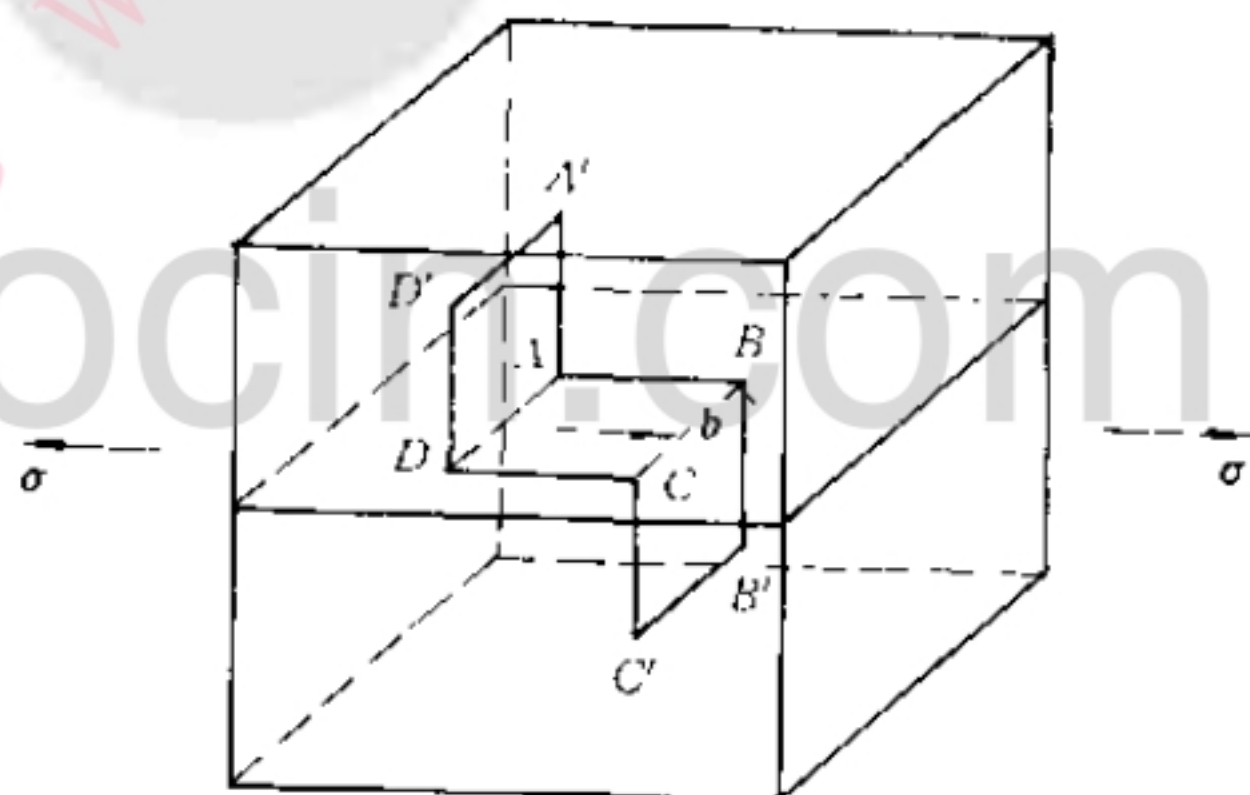


图 1-13 在正应力的作用下, 位错环  $\overline{ABCD}$  的运动

**例 1.2.32** 已知 Al 晶体在  $550^{\circ}\text{C}$  时的空位浓度为  $2 \times 10^{-6}$ , 计算这些空位均匀分布在晶体中的平均间距(已知 Al 的原子直径为  $0.287\text{ nm}$ )。

**解** Al 晶体为面心立方点阵, 设点阵常数为  $a$ , 原子直径为  $d$

$$a = \sqrt{2}d$$

设单位体积内的点阵数目为  $N$ , 则有



$$N = \frac{4}{a^3} = \frac{\sqrt{2}}{d^3}$$

所以,单位体积内的空位数  $n_v = NC_{\Sigma} = \frac{\sqrt{2}}{d^3} \times 2 \times 10^{-6}$

假设所有空位在晶体内是均匀分布的,其平均间距为  $L$ ,则有

$$L = \sqrt[3]{\frac{1}{n_v}} = \sqrt[3]{\frac{1}{2 \frac{\sqrt{2}}{d^3} \times 10^{-6}}} d^3 = 70.7 \times 2.87 = 20.3 \text{ nm}$$

**例 1.2.33** 拉伸单晶体铜,拉力轴方向为  $[\bar{0}01]$ ,  $\sigma = 10^6 \text{ Pa}$ 。求在  $(111)$  上有一个  $b = \frac{a}{2} [10\bar{1}]$  的螺型位错线上所受的力(已知 Cu 的点阵常数  $a = 0.36 \text{ nm}$ )。

**解** 设外加拉应力在滑移面  $(111)$  上  $[10\bar{1}]$  晶向的分切应力为  $\tau$

$$\tau = \sigma \cos \varphi \cos \lambda$$

式中  $\varphi$  为  $[001]$  与  $(111)$  面的法线  $[111]$  间的夹角;  $\lambda$  为  $[001]$  与  $[10\bar{1}]$  间的夹角。

所以  $\tau = 10^6 \frac{1}{\sqrt{1}} \frac{1}{\sqrt{3}} \times \frac{1}{\sqrt{1}} \frac{1}{\sqrt{2}} = 4.08 \times 10^5 \text{ Pa}$

螺型位错线上受力为  $F_d$

$$F_d = \tau b = 4.08 \times 10^5 \times \frac{\sqrt{2}}{2} \times 3.6 \times 10^{-10} = 1.04 \times 10^{-4} \text{ N/m}$$

**例 1.2.34** 已知位错线方向为  $[\bar{1}01]$ ,  $b = \frac{a}{2} [\bar{1}01]$ ,  $G_{\text{Cu}} = 4 \times 10^{10} \text{ Pa}$ ,  $a_{\text{Cu}} = 0.35 \text{ nm}$ 。计算 Cu 晶体中某一位错的应变能。

**解** 由位错线与柏氏矢量间的关系可知,该位错为螺型位错,其应变能  $W$  可依据公式计算:

$$W = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0}$$

式中  $|b| = \frac{\sqrt{2}}{2} a = 0.707 \times 3.6 \times 10^{-10} \text{ m} = 2.5 \times 10^{-10} \text{ m}$

取

$$r_0 \approx b = 2.5 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$R \approx 1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$$

所以  $W = \frac{4 \times 10^{10} \times (2.5 \times 10^{-10})^2}{4\pi} \ln \frac{10^{-2}}{2.5 \times 10^{-10}} = 3.53 \times 10^{-9} \text{ N} \cdot \text{m/m}$

**例 1.2.35** 试说明位错反应  $\frac{a}{2} [\bar{1}10] \rightarrow \frac{a}{6} [\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6} [\bar{2}11]$  能否进行?

**解** 位错的分解和合并统称为位错反应。位错反应要能进行,必须满足几何条件(即反应前、后位错的柏氏矢量之和相等)和能量条件(即位错反应后应变能降低)。

几何条件:  $\frac{a}{6} [\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6} [\bar{2}11] = \frac{a}{6} [\bar{3}30] = \frac{a}{2} [\bar{1}10]$ , 此反应满足几何条件。

能量条件:  $b_1 = \frac{a}{2} \sqrt{(-1)^2 + 1^2 + 0} = \frac{\sqrt{2}}{2} a$

$$b_2 = \frac{a}{6} \sqrt{(-1)^2 + 2^2 + (-1)^2} = \frac{\sqrt{6}}{6} a$$

$$b_3 = \frac{a}{6} \sqrt{(-2)^2 + 1^2 + 1^2} = \frac{\sqrt{6}}{6} a$$



$$b_1^2 = \frac{a^2}{2} > b_2^2 + b_3^2 = \frac{a^2}{3}$$

此反应满足能量条件。

综上所述,命题中的位错反应能够进行。

**例 1.2.36** 在 Al 的单晶体中,若(111)面上有一位错  $b = \frac{a}{2}[10\bar{1}]$  与(11 $\bar{1}$ )面上的位错  $b = \frac{a}{2}[011]$  发生反应时,

(1) 写出上述位错反应方程式,并用能量条件判明位错反应进行的方向;

(2) 说明新位错的性质;

(3) 当外加拉应力轴为[101],  $\sigma = 4 \times 10^6$  Pa 时,求新位错所受到的滑动力。(已知 Al 的点阵常数  $a_{\text{Al}} = 0.4$  nm)

解 (1) 
$$\frac{a}{2}[10\bar{1}] + \frac{a}{2}[011] \rightarrow \frac{a}{2}[110]$$

$$\frac{1}{2}a^2 + \frac{1}{2}a^2 > \frac{1}{2}a^2$$

故知上述位错反应可以向右进行。

(2) 新位错  $b = \frac{a}{2}[110]$ , 为面心立方点阵的单位位错, 其位错线为(111)与(11 $\bar{1}$ )两晶面的交线[ $\bar{1}10$ ], 故新位错为刃型位错, 其滑移面(由位错线和柏氏矢量所决定的平面)为(001)。对于面心立方点阵, 这一新位错为固定位错。

(3) 新位错线上所受到的滑动力  $F = \tau b$ , 故得

$$F = \sigma \cos \varphi \cos \lambda \cdot b = 4 \times 10^6 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{1}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{\sqrt{2}}{2} \times 4 \times 10^{-10} = 4 \times 10^{-4} \text{ N/m}$$

**例 1.2.37** 在面心立方晶体中把两个平行且同号的单位螺型位错以相距 100 nm 推进到 3 nm 时需要做多少功?(已知晶体点阵常数  $a = 0.3$  nm, 切变模量  $G = 7 \times 10^{10}$  Pa)

解 两个平行的螺型位错( $b_1, b_2$ )间的作用力

$$F_r = \tau_{\text{ex}} b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi r}$$

由题意知

$$b_1 = b_2 = b = \frac{a}{2}[110]$$

所以

$$F_r = \tau_{\text{ex}} b_2 = \frac{Gb^2}{2\pi r}$$

假设一个位错固定, 将另一个位错从相距 100 nm 处推到相距 3 nm 时, 此时外力做的功为  $W$ , 即

$$W = \int_{r_1}^{r_2} F_r dr = \int_3^{100} \frac{Gb^2}{2\pi r} dr = \frac{Gb^2}{2\pi} \ln \frac{100}{3} = \frac{7 \times 10^{10} \times \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \times 3 \times 10^{-10} \right)^2}{2\pi} \times 3.508 = 8.6 \times 10^{-10} \text{ N} \cdot \text{m}$$



**例 1.2.38**  $[01\bar{1}]$  和  $[11\bar{2}]$  均位于 fcc 铝的  $(111)$  平面上。因此,  $[01\bar{1}](111)$  与  $[11\bar{2}](111)$  的滑移是可能的。

(1) 画出  $(111)$  平面并显示出单位滑移矢量  $[01\bar{1}]$  和  $[11\bar{2}]$ 。

(2) 比较具有此二滑移矢量的位错线的能量。

**解** (1)  $(111)$  平面及单位滑移矢量如图 1-14 所示。

(2) 由于两者均有相同的滑移面  $(111)$ , 因此可使用相同的切变模量  $G$ 。若以单位长度位错线为基准, 则

$$\frac{E_{01\bar{1}}}{E_{11\bar{2}}} = \frac{LGb_{01\bar{1}}^2}{LGb_{11\bar{2}}^2} = \left( \frac{|b_{01\bar{1}}|}{|b_{11\bar{2}}|} \right)^2 = \left( \frac{\frac{\sqrt{2}a/2}{\sqrt{6}a/2}}{1} \right)^2 = \frac{1}{3}$$

即

$$E_{01\bar{1}} = \frac{1}{3} E_{11\bar{2}}$$

**例 1.2.39** 不对称倾侧晶界是纵向和横向两组刃型位错交替排列而成(如图 1-15 所示)。证明刃型位错间的距离

$$D_{-} = \frac{b_{\perp}}{\theta \sin \varphi}, \quad D_{+} = \frac{b_{\parallel}}{\theta \cos \varphi}$$

式中  $\theta$  —— 两晶粒的取向差;

$\varphi$  —— 为界面与晶粒倾转前的  $[110]$  方向的夹角。

**证明** 如图 1-16 所示, 作  $CF \parallel AE$ ,  $AF \parallel CE$ 。故  $AC$  晶界上单位长度纵向排布的  $\perp$  型位错数为  $\rho_{\perp}$

$$\rho_{\perp} = \frac{\frac{EC - AB}{AC}}{b_{\perp}} = \frac{1}{b_{\perp}} \left( \frac{EC}{AC} - \frac{AB}{AC} \right) = \frac{1}{b_{\perp}} \left[ \cos \left( \varphi - \frac{\theta}{2} \right) - \cos \left( \varphi + \frac{\theta}{2} \right) \right] = \frac{2}{b_{\perp}} \sin \frac{\theta}{2} \sin \varphi = \frac{\theta}{b_{\perp}} \sin \varphi \quad \left( \text{因为 } \theta \text{ 很少, 故 } \sin \frac{\theta}{2} = \frac{\theta}{2} \right)$$

所以

$$D_{-} = \frac{1}{\rho_{\perp}} = \frac{b_{\perp}}{\theta \sin \varphi}$$

同理可证

$$\begin{aligned} \rho_{\parallel} &= \frac{\frac{BC - AE}{AC}}{b_{\parallel}} = \frac{1}{b_{\parallel}} \left[ \sin \left( \varphi + \frac{\theta}{2} \right) - \sin \left( \varphi - \frac{\theta}{2} \right) \right] = \frac{2}{b_{\parallel}} \sin \frac{\theta}{2} \cos \varphi = \frac{\theta}{b_{\parallel}} \cos \varphi \\ D_{+} &= \frac{1}{\rho_{\parallel}} = \frac{b_{\parallel}}{\theta \cos \varphi} \end{aligned}$$

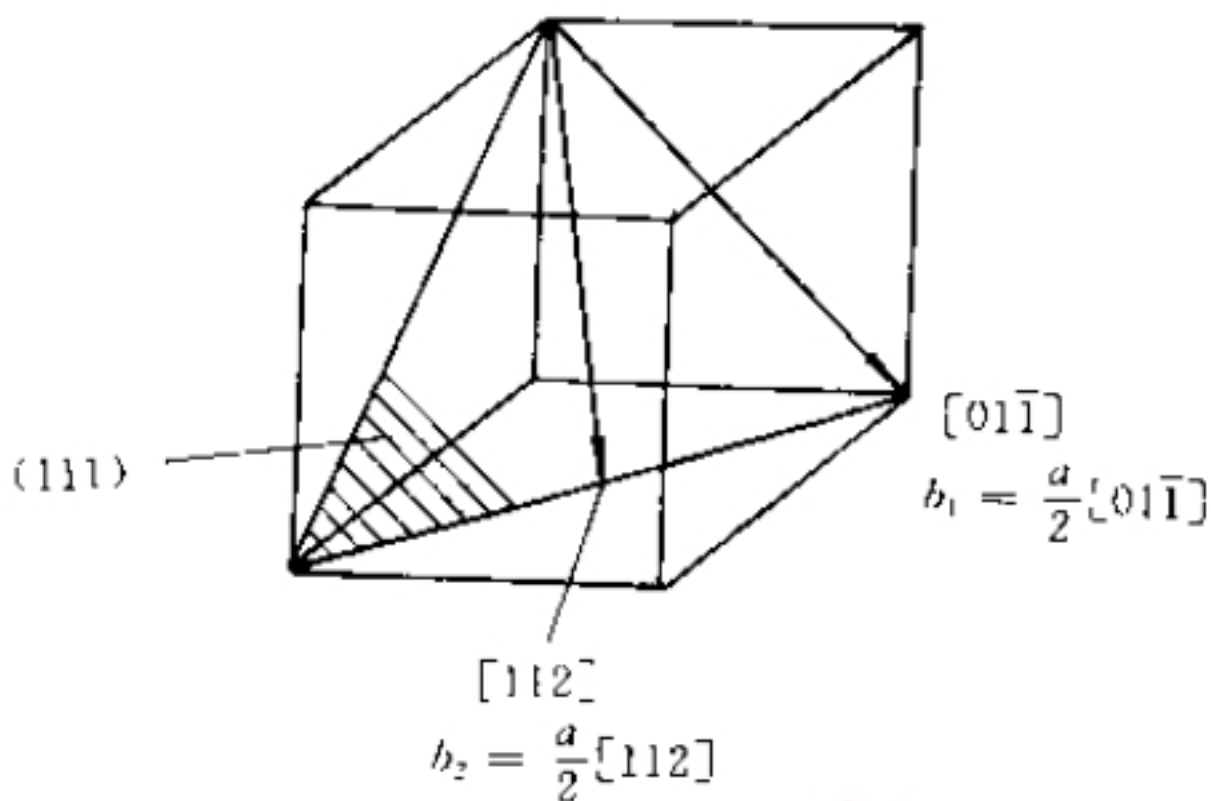


图 1-14 滑移面及滑移方向



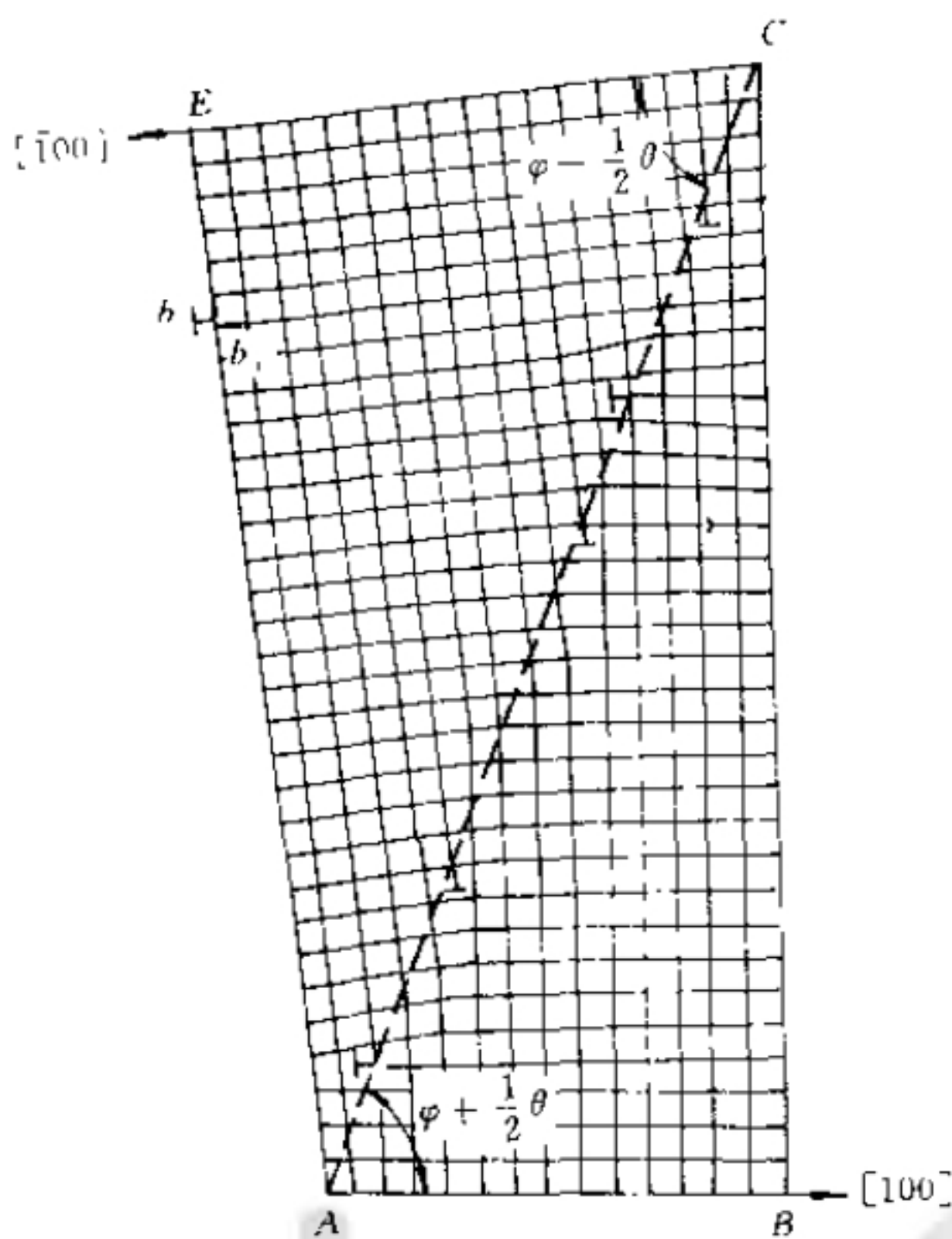


图 1-15 简单立方点阵的  
不对称倾侧晶界

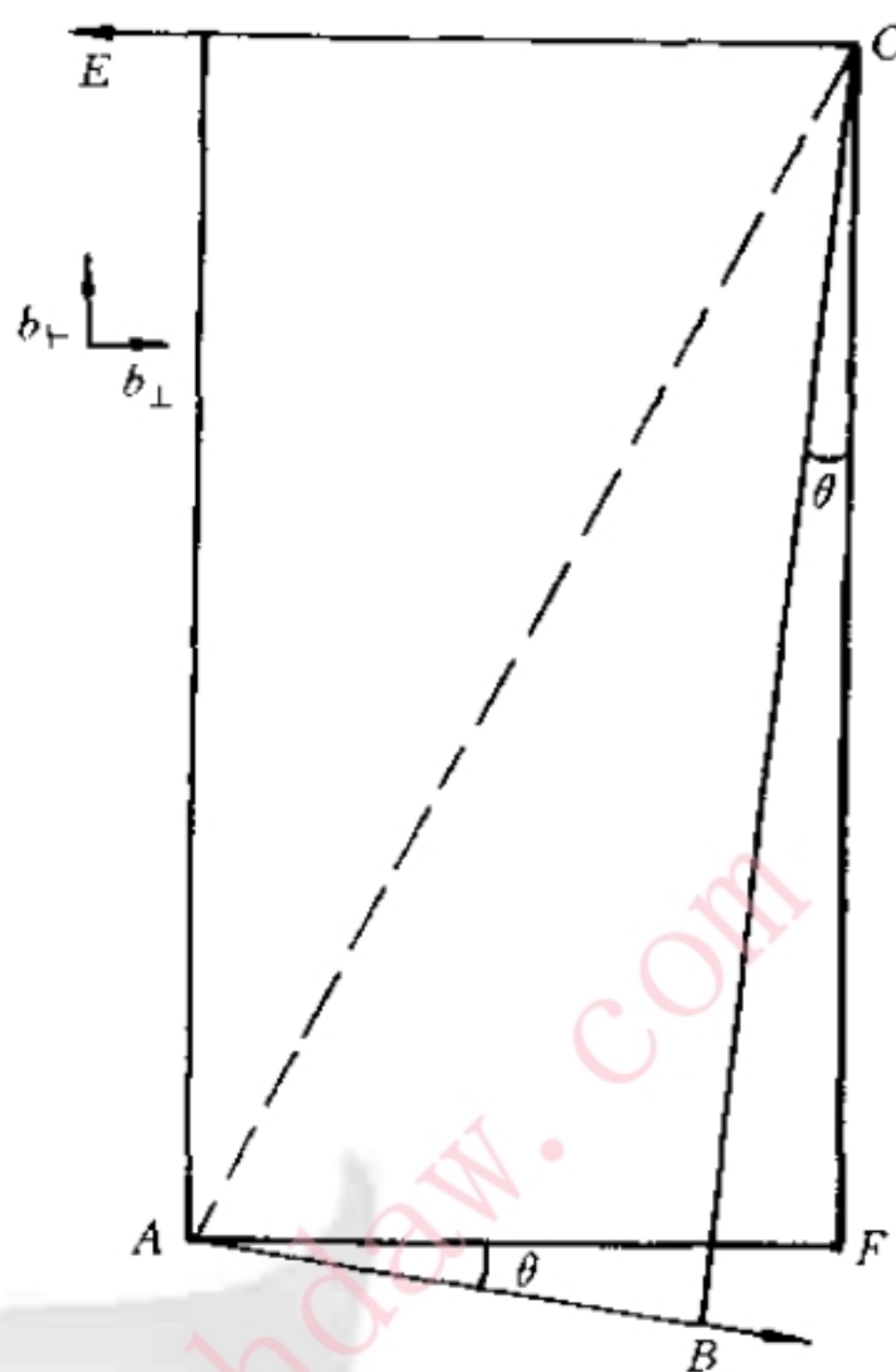


图 1-16 解题辅助图

**例 1.2.40** 钼(Mo)的显微组织如图 1-17 所示。估计在图中所示的钼其单位体积内的晶界面积。

**解** 由体积金相学可知,每单位体积中所含的晶界表面积  $S_v$  由公式  $S_v = 2P_L$  来确定。其中  $P_L$  为线与边界间每单位长度内交点的数目。

如图 1-18 所示,在钼的显微照片上(图 1-17)任意画一个直径 50 mm 的圆,该圆与晶界有 11 个交点。因为放大倍数是 250,故圆周实际长度为  $50 \pi / 250 = 0.63 \text{ mm}$ ,而  $P_L = 11 / 0.63 \text{ mm} = 17.5 / \text{mm}$ ,所以

$$S_v = 2 \times 17.5 / \text{mm} = 35 / \text{mm} \quad (\text{或 } 35 \text{ mm}^2 / \text{mm}^3)$$

**例 1.2.41** 在铝晶体中,设晶粒内全部为刃型单位位错,其密度  $\rho = 2 \times 10^{12} / \text{m}^2$ 。假设这些位错全部均匀地分布在亚晶界上,相邻亚晶粒间平均位向差为  $5^\circ$ ,每个亚晶粒形状为正六边形。试计算每个亚晶界的边长及每平方米中有多少个亚晶粒?(铝的点阵常数为 0.404 nm)

**解** 设正六边形的亚晶粒边长为  $l(\text{m})$ ,每个亚晶粒中所含位错数目为  $N(\text{个})$ ,位错间距为  $D(\text{m})$ ,则

$$\text{亚晶粒的面积} \quad S = 6 \times \frac{\sqrt{3}}{4} l^2 = \frac{3\sqrt{3}}{2} l^2$$

$$\text{亚晶界上位错间距} \quad D = \frac{b}{\theta} = \frac{\frac{\sqrt{2}}{2} \times 4.04 \times 10^{-10}}{\frac{5 \times 3.14}{180}} = 3.27 \times 10^{-9} \text{ m}$$

由题意知



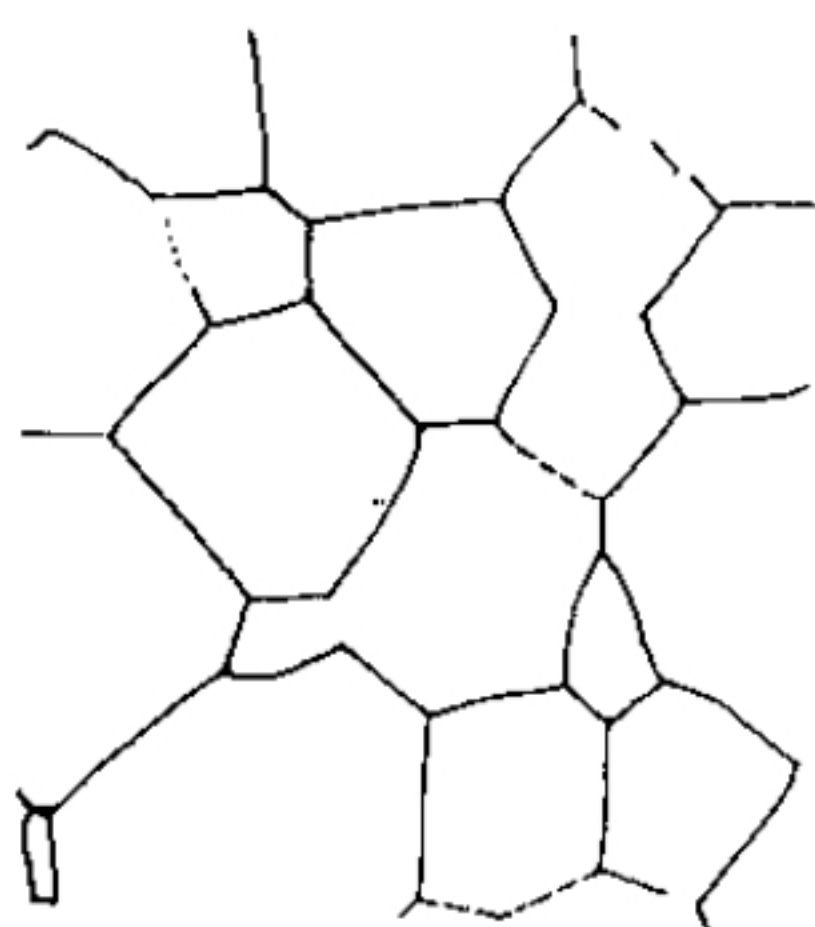


图 1-17 铅的晶界组织( $\times 250$ )

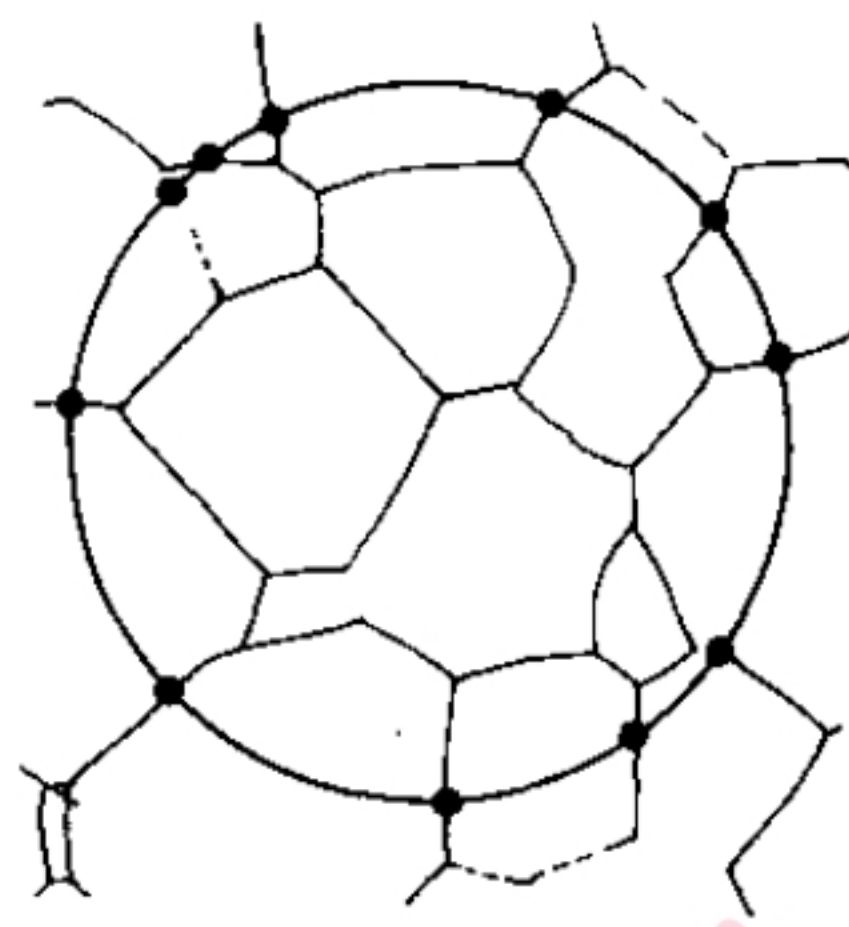


图 1-18 晶界表面积的计算

$$\begin{cases} \frac{N}{S} = \rho = 2 \times 10^{12} / \text{m}^2 \\ N = \frac{3l}{D} \quad (\text{正六边形的每个边连接两个亚晶粒}) \end{cases}$$

解得

$$l = \frac{2}{\sqrt{3} \rho D} = \frac{2}{\sqrt{3} \times 2 \times 10^{12} \times 3.27 \times 10^{-9}} = 0.176 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$N = \frac{3l}{D} = \frac{3 \times 0.176 \times 10^{-3}}{2.27 \times 10^{-9}} = 0.23 \times 10^6 \text{ 个}$$

亚晶粒数

$$\frac{\rho}{N} = \frac{2 \times 10^{12} / \text{m}^2}{0.23 \times 10^6 \text{ 个}} = 8.7 \times 10^6 \text{ 个} / \text{m}^2$$

### 1.3 习题

- 1.3.1 作图表示立方晶体的 $(123)$ ,  $(0\bar{1}2)$ ,  $(421)$ 晶面及 $[\bar{1}02]$ ,  $[\bar{2}11]$ ,  $[346]$ 晶向。
- 1.3.2 在六方晶体中, 绘出以下常见晶向 $[0001]$ ,  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $[10\bar{1}0]$ ,  $[11\bar{2}0]$ ,  $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 等。
- 1.3.3 写出立方晶体中晶面族 $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{112\}$ 等所包括的等价晶面。
- 1.3.4 镁的原子堆积密度和所有 hcp 金属一样, 为 0.74。试求镁单位晶胞的体积。(已知 Mg 的密度  $\rho = 1.74 \text{ Mg/m}^3$ , 相对原子质量为 24.31, 原子半径  $r = 0.161 \text{ nm}$ )
- 1.3.5 查有关数据, 回答以下问题:
  - (1) 决定单一银原子的质量?
  - (2)  $1 \text{ mm}^3$  的银中, 有多少原子?
  - (3) 以银的密度为基础, 含有  $10^{21}$  个原子的一小块银的体积为多少?
  - (4) 假设银原子为球形的 ( $r_{\text{Ag}} = 0.1444 \text{ nm}$ ), 且忽略原子间的空隙, 则由  $10^{21}$  个原子所占的体积为多少?
  - (5) 空隙所占的体积分数为多少?
- 1.3.6 当  $CN = 6$  时  $\text{Na}^+$  离子半径为  $0.097 \text{ nm}$ ,
  - (1) 当  $CN = 4$  时, 其半径为多少?



(2) 当  $CN = 8$  时, 其半径为多少?

1.3.7  $\beta'$  黄铜的结构与  $\text{CsCl}$  相同, 为简单立方体。如果  $\text{Cu}$  和  $\text{Zn}$  原子半径分别为  $0.13 \text{ nm}$  和  $0.14 \text{ nm}$ , 试估计其密度。

1.3.8 在铜(fcc,  $a = 0.361 \text{ nm}$ ) 的  $\langle 100 \rangle$  方向及铁(bcc,  $a = 0.286 \text{ nm}$ ) 的  $\langle 100 \rangle$  方向, 原子的线密度为多少?

1.3.9 镍为面心立方结构, 其原子半径为  $r_{\text{Ni}} = 0.1246 \text{ nm}$ 。试确定在镍的  $(100)$ ,  $(110)$  及  $(111)$  平面上  $1 \text{ mm}^2$  中各有多少个原子?

1.3.10 在六方晶体中截距系数为  $a_1 = 1$ ,  $a_2 = 1$  及  $c = 0.5$  的平面, 其指数  $(hki j)$  为多少?

1.3.11 氧化镁( $\text{MgO}$ ) 具有  $\text{O}^{2-}$  离子的 fcc 结构, 而  $\text{Mg}^{2+}$  则位于所有的  $6-f$  位置(位于 6 个邻接氧原子之间)。

(1) 若其半径分别为  $0.140 \text{ nm}$  与  $0.066 \text{ nm}$ , 则其堆积密度为多少?

(2) 如果  $\frac{r}{R} = 0.41$ , 则堆积密度等于多少?

1.3.12 石英( $\text{SiO}_2$ ) 的密度为  $2.65 \text{ Mg/m}^3$ 。

(1)  $1 \text{ m}^3$  中有多少个矽原子(与氧原子)?

(2) 当矽与氧的半径分别为  $0.038 \text{ nm}$  与  $0.114 \text{ nm}$  时, 其堆积密度为多少?(假设原子是球形的)

1.3.13 在  $800^\circ\text{C}$  时  $10^{10}$  个原子中有一个原子具有足够能量可在固体内移动, 而在  $900^\circ\text{C}$  时  $10^9$  个原子中则只有一个原子, 试求其激活能( $\text{J/原子}$ )?

1.3.14 若将一块铁加热至  $850^\circ\text{C}$ , 然后快速冷却到  $20^\circ\text{C}$ 。试计算处理前后空位数应增加多少倍?(设铁中形成一摩尔空位所需要的能量为  $104600 \text{ J}$ )

1.3.15 在一个简单立方二维晶体中, 画出一个正刃型位错和一个负刃型位错。

(1) 用柏氏回路求出正、负刃型位错的柏氏矢量;

(2) 若将正、负刃型位错反向时, 其柏氏矢量是否也随之反向;

(3) 写出该柏氏矢量的方向和大小;

(4) 求出此两位错的柏氏矢量和。

1.3.16 设图 1-19 所示的立方晶体的滑移面  $ABCD$  平行于晶体的上、下底面。该滑移面上有一正方形位错环, 如果位错环的各段分别与滑移面各边平行, 其柏氏矢量  $\mathbf{b} \parallel AB$ 。

(1) 有人认为“此位错环运动移出晶体后, 滑移面上产生的滑移台阶应为 4 个  $\mathbf{b}$ ”, 这种看法是否正确? 为什么?

(2) 指出位错环上各段位错线的类型, 并画出位错运动出晶体后, 滑移方向及滑移量。

1.2.17 设图 1-20 所示立方晶体中的滑移面  $ABCD$  平行于晶体的上、下底面。晶体中有一条位错线  $fed$ ,  $\overline{de}$  段在滑移面上并平行  $AB$ ,  $\overline{ef}$  段与滑移面垂直。位错的柏氏矢量  $\mathbf{b}$  与  $\overline{de}$  平行而与  $\overline{ef}$  垂直。

(1) 欲使  $\overline{de}$  段位错线在  $ABCD$  滑移面上运动而  $\overline{ef}$  不动, 应

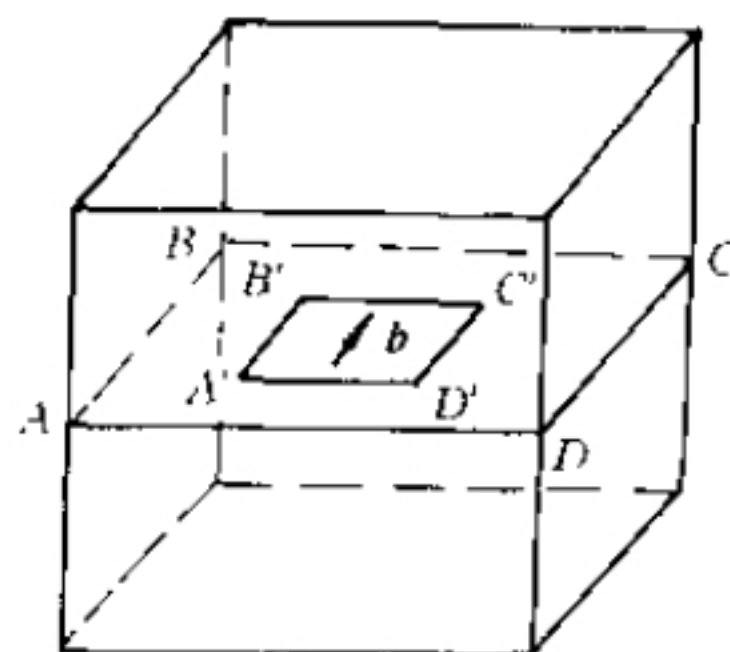


图 1-19 滑移面上的正方形位错环



对晶体施加怎样的应力?

(2) 在上述应力作用下 $\overline{de}$ 位错线如何运动?晶体外形如何变化?

**1.3.18** 设面心立方晶体中的 $(11\bar{1})$ 为滑移面,位错滑移后的滑移矢量为 $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 。

(1) 在晶胞中画出柏氏矢量 $b$ 的方向并计算出其大小。

(2) 在晶胞中画出引起该滑移的刃型位错和螺型位错的位错线方向,并写出此二位错线的晶向指数。

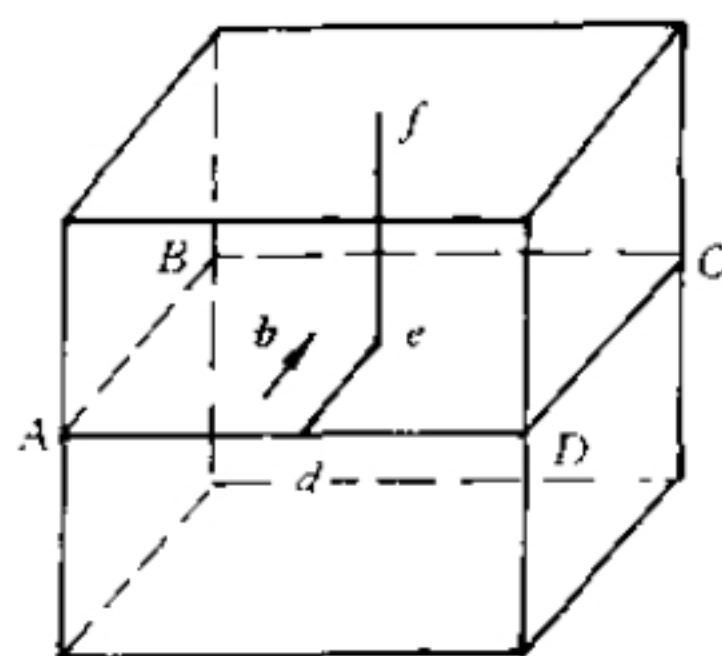


图 1-20 ABCD 滑移面上的位错线

**1.3.19** 判断下列位错反应能否进行。

$$(1) \frac{a}{2}[10\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{1}21] \rightarrow \frac{a}{3}[11\bar{1}];$$

$$(2) a[100] \rightarrow \frac{a}{2}[101] + \frac{a}{2}[10\bar{1}];$$

$$(3) \frac{a}{3}[112] + \frac{a}{2}[111] \rightarrow \frac{a}{6}[11\bar{1}];$$

$$(4) a[100] \rightarrow \frac{a}{2}[111] + \frac{a}{2}[1\bar{1}\bar{1}].$$

**1.3.20** 若面心立方晶体中有 $b = \frac{a}{2}[\bar{1}01]$ 的单位位错及 $b = \frac{a}{6}[12\bar{1}]$ 的不全位错,此二位错相遇产生位错反应。

(1) 此反应能否进行?为什么?

(2) 写出合成位错的柏氏矢量,并说明合成位错的类型。

**1.3.21** 若已知某晶体中位错密度 $\rho = 10^6 \sim 10^7 \text{ cm/cm}^3$ 。

(1) 由实验测得 $F-R$ 位错源的平均长度为 $10^{-4} \text{ cm}$ ,求位错网络中 $F-R$ 位错源的数目?

(2) 计算具有这种 $F-R$ 位错源的镍晶体发生滑移时所需要的切应力?(已知 Ni 的 $G = 7.9 \times 10^{10} \text{ Pa}$ ,  $a = 0.350 \text{ nm}$ )

**1.3.22** 已知柏氏矢量 $b = 0.25 \text{ nm}$ ,如果对称倾侧晶界的取向差 $\theta = 1^\circ$ 及 $10^\circ$ ,求晶界上位错之间的距离。从计算结果可得到什么结论?

**1.3.23** 由 $n$ 个刃型位错组成亚晶界,其晶界取向差为 $0.057^\circ$ 。设在形成亚晶界之前位错间无交互作用,那么形成亚晶后,畸变能是原来的多少倍?(设 $R = 10^{-4}$ ,  $r_0 = b = 10^{-8}$ ;形成亚晶界后, $R = D \approx \frac{b}{\theta}$ )

**1.3.24** 用位错理论证明小角度晶界的晶界能 $\gamma$ 与位向差 $\theta$ 的关系为 $\gamma = \gamma_0 \theta (A - \ln \theta)$ 。式中 $\gamma_0$ 和 $A$ 为常数。

**1.3.25** 简单回答下列各题。

(1) 空间点阵与晶体点阵有何区别?

(2) 金属的 3 种常见晶体结构中,不能作为一种空间点阵的是哪种结构?

(3) 原子半径与晶体结构有关。当晶体结构的配位数降低时原子半径如何变化?

(4) 在晶体中插入柱状半原子面时能否形成位错环?

(5) 计算位错运动受力的表式为 $f = \tau b$ ,其中 $\tau$ 是指什么?

(6) 位错受力后运动方向处处垂直于位错线,在运动过程中是可变的,晶体作相对滑动的



方向应是什么方向？

(7) 位错线上的割阶一般如何形成？

(8) 界面能最低的界面是什么界面？

(9) “小角度晶界都是由刃型位错排成墙而构成”这种说法对吗？

要一生做一个堂堂正正的人，有才真实学的人，切不可爱吹牛、拍马、巴结、奉承那一套，枉费了今生一世！

— 吴组缃 —

docin 豆丁

www.docin.com



# 固体中的相结构

· 内容提要  
· 基本要求

## 2.1 重点与难点

### 2.1.1 内容提要

在工程实际中得到广泛应用的是合金。合金是由金属和其它一种或多种元素通过化学键合而形成的材料。它与纯金属不同,在一定的外界条件下,具有一定成分的合金其内部不同区域可能具有不同的成分、结构和性能。人们把具有相同(或连续变化的)成分、结构和性能的区域称为相。合金的组织就是由不同的相组成。在其它工程材料中也有类似情形。尽管各种材料的组织有多种多样,但构成这些组织的相却仅有数种。本章的重点就是介绍这些相的结构类型、形成规律及性能特点,以便认识组织,进而控制和改进材料的性能。学习时应抓住典型例子,以便掌握重要相的结构中原子排列特点、异类原子间结合的基本规律。

按照结构特点,可以把固体中的相大致分为五类。

固溶体及金属化合物这两类相是金属材料中的主要组成相。它们是由金属元素与金属元素、金属元素与非金属元素间相互作用而形成。固溶体的特点是保持了溶剂组元的点阵类型不变。根据溶质原子的分布,固溶体可分为置换固溶体及间隙固溶体。一般来说,固溶体都有一定的成分范围。化合物则既不是溶剂的点阵,也不是溶质的点阵,而是构成了一个新点阵。虽然化合物通常可以用一个化学式(如  $A_xB_y$ ) 表示,但有许多化合物,特别是金属与金属间形成的化合物往往或多或少有一定的成分范围。

陶瓷相是构成陶瓷材料的基本相。它由金属元素与非金属元素化合组成。与金属一样,具有晶体结构,但与金属不同的是其结构中并没有大量的自由电子,而是以离子键或共价键为主。陶瓷相中最简单的是具有立方体结构的 AX 化合物,在这些化合物中具有相同数目的正离子与负离子;其次是  $A_mX_p$  型化合物,如  $CaF_2$ 。 $Ca^{2+}$  与  $F^{-1}$  的配位数不同,因为  $m/p \neq 1$ 。未被占据的间隙位置将会导致晶格的扭曲; $A_mB_nX_p$  型化合物被用来描述较复杂的陶瓷结构。

玻璃相是非晶体材料(液体、玻璃、部分塑料、非晶态金属等)中的重要组成相。在微观结构上它不具有点阵特征,在性能上则表现为各向同性。

分子相是聚合物材料中的重要组成相。它主要由非金属元素组合而成,分子可小(如甲醇、甲醛、氨、苯、酚、乙烯等)可大(如 35 烷),大的分子可由几百甚至几千原子组成。不论分子的大小,分子内键合很强(原子是由共价键的强吸引力而结合),而分子间的键却较弱。分子相的结构与特性,决定了这些分子固体的性能。



## 2.1.2 基本要求

(1) 理解 Hume - Rothery 规则,能用实例说明影响固溶度(摩尔分数)的因素(原子尺寸、电负性、电子浓度及晶体结构)。

(2) 比较间隙固溶体、间隙相及间隙化合物的结构和性能特点。

(3) 熟悉金属间化合物的分类、特点及性能。

(4) 认识陶瓷相的 3 种结构类型及性能特点。

(5) 了解 AX 化合物的结构,  $CN = 8$ ,  $CN = 6$ ,  $CN = 4$  时的原子排列及其密度的计算。

(6) 了解硅氧四面体( $SiO_4$ ) 在硅酸盐结构中的意义。

(7) 熟悉构成聚合物的分子相,包括分子大小的计算及在聚合反应中键的变化。

(8) 了解导致线性和网状结构聚合体的成长机制。

(9) 熟悉下列概念及术语:

相、固溶体、置换固溶体、间隙固溶体、有序固溶体、电负性、电子浓度;

中间相、正常价化合物、电子化合物、间隙相、间隙化合物、超结构;

陶瓷、AX 结构、 $AmX_p$  化合物、 $AmB_nX_p$  化合物;

硅酸盐结构、氧桥、离子空位、热稳定性、化学稳定性;

玻璃、粘度( $\eta$ )、非晶态、玻璃转变温度;

高聚物、单体、大分子链、链节、链段、聚合度;

加聚反应、缩聚反应、均聚物、共聚物;

线性高聚物、支化型高聚物、体型高聚物;

热固型高聚物、热塑性高聚物。

## 2.2 例题精选

**例 2.2.1** 试分析 H, N, C, B 在  $\alpha$ -Fe 和  $\gamma$ -Fe 中形成固溶体的类型,存在位置和固溶度(摩尔分数)。各元素的原子半径如下:

元素	H	N	C	B	$\alpha$ -Fe	$\gamma$ -Fe
$r/\text{nm}$	0.046	0.071	0.077	0.091	0.124	0.126

**解**  $\alpha$ -Fe 为体心立方点阵,致密度虽然较小,但是它的间隙数目多且分散,因而间隙半径很小:  $r_{\square} = 0.291$ ,  $R = 0.0361 \text{ nm}$ ;  $r_{\Delta} = 0.154$ ,  $R = 0.0191 \text{ nm}$ 。

H, N, C, B 等元素溶入  $\alpha$ -Fe 中形成间隙固溶体,由于尺寸因素相差很大,所以固溶度(摩尔分数)都很小。例如 N 在  $\alpha$ -Fe 中的固溶度(摩尔分数)在  $590^\circ\text{C}$  时达到最大值,约为  $w_N = 0.1/10^{-2}$ , 在室温时降至  $w_N = 0.001/10^{-2}$ ; C 在  $\alpha$ -Fe 中的固溶度(摩尔分数)在  $727^\circ\text{C}$  时达最大值,仅为  $w_C = 0.0218/10^{-2}$ , 在室温时降至  $w_C = 0.006/10^{-2}$ 。所以,可以认为碳原子在室温几乎不溶于  $\alpha$ -Fe 中,微量碳原子仅偏聚在位错等晶体缺陷附近。假若碳原子溶入  $\alpha$ -Fe 中时,它的位置多在  $\alpha$ -Fe 的八面体间隙中心,因为  $\alpha$ -Fe 中的八面体间隙是不对称的,形为扁八面体,  $[001]$  方向上间隙半径  $r = 0.154 R$ , 而在  $[110]$  方向上,  $r = 0.633 R$ , 当碳原子溶入时只



引起一个方向上的点阵畸变。硼原子较大,溶入间隙更为困难,有时部分硼原子以置换方式溶入。氢在 $\alpha$ -Fe中的固溶度(摩尔分数)也很小,且随温度下降时迅速降低。

以上元素在 $\gamma$ -Fe中的固溶度(摩尔分数)较大一些。这是因为 $\gamma$ -Fe具有面心立方点阵,原子堆积致密,间隙数目少,故间隙半径较大; $r_A = 0.414, R = 0.0522 \text{ nm}; r_B = 0.225, R = 0.0284 \text{ nm}$ 。故上述原子溶入时均处在八面体间隙的中心。如碳在 $\gamma$ -Fe中最大固溶度(摩尔分数)为 $w_C = 2.11/10^{-2}$ ;氮在 $\gamma$ -Fe中的最大固溶度(摩尔分数)约为 $w_N = 2.8/10^{-2}$ 。

**例 2.2.2**  $\text{Mn}_{13}$  钢为面心立方结构的单相固溶体。已知其成分为 $w_{\text{Mn}} = 12.3/10^{-2}, w_{\text{C}} = 1.34/10^{-2}$ ,其余为Fe。点阵常数 $a = 0.3642 \text{ nm}$ ,合金密度 $\rho = 7.83 \text{ g/cm}^3$ 。试说明碳原子的溶入方式(各元素的相对原子质量 $\text{Ar}(\text{C}) = 12, \text{Ar}(\text{Fe}) = 55.84, \text{Ar}(\text{Mn}) = 54.93$ )。

**解** 根据溶质原子的溶入方式,固溶体可以分为置换式固溶体、间隙式固溶体和缺位式固溶体,其判据为

若  $n > n_0$ ,则固溶体为间隙式;

若  $n = n_0$ ,则固溶体为置换式;

若  $n < n_0$ ,则固溶体为缺位式。

式中  $n$  —— 晶胞的实际原子数;

$n_0$  —— 纯溶剂晶胞的原子数。

对于 fcc 点阵, $n_0 = 4$ ;对于 bcc 点阵, $n_0 = 2$ 。

若按一个晶胞计算

$$n = \frac{\rho V}{m_a}$$

式中  $\rho$  —— 合金密度;

$V$  —— 晶胞体积( $V = a^3$ );

$m_a$  —— 一个原子的平均质量。

由题意知  $\text{Mn}_{13}$  合金,其平均相对分子质量为  $\bar{M}_r$ ,

$$\bar{M}_r = \frac{100}{\frac{1.34}{12} + \frac{12.3}{54.93} + \frac{86.36}{55.8}} = 53.13$$

所以  $m_a = 53.13 \times 1.66 \times 10^{-23} \text{ g} = 8.819 \times 10^{-23} \text{ g}$

故  $n = \frac{7.83 \times (0.3642 \times 10^{-8})^3}{8.819 \times 10^{-23}} = 4.28 > n_0$

这说明碳原子是以间隙方式溶入  $\text{Mn}_{13}$  钢中。

**例 2.2.3** 绘出  $\text{CuAu I}$  型有序固溶体晶体中的(111)和(110)晶面的原子剖面图。

**解**  $\text{CuAu I}$  型有序固溶体为面心立方结构,依题意可作图,如图 2-1 所示。

**例 2.2.4** 青铜为铜和锡组成的固溶体合金,其中大约有 3% 的铜原子为锡原子所取代,而钢仍维持着 fcc 结构。试求合金中所含 Cu 和 Sn 的质量分数(已知 Cu 的相对原子量为 63.54, Sn 为 118.69)?

**解** 由题意知,合金中所含 Sn 的摩尔分数为 $x_{\text{Sn}} = 3/10^{-2}$ ,所含 Cu 的摩尔分数为 $x_{\text{Cu}} = 97/10^{-2}$ 。故其质量分数为

$$w_{\text{Cu}} = \frac{0.97 \times 63.54 \times 6.02 \times 10^{23}}{(0.97 \times 63.54 + 0.03 \times 118.69) \times 6.02 \times 10^{23}} = 94.5/10^{-2}$$



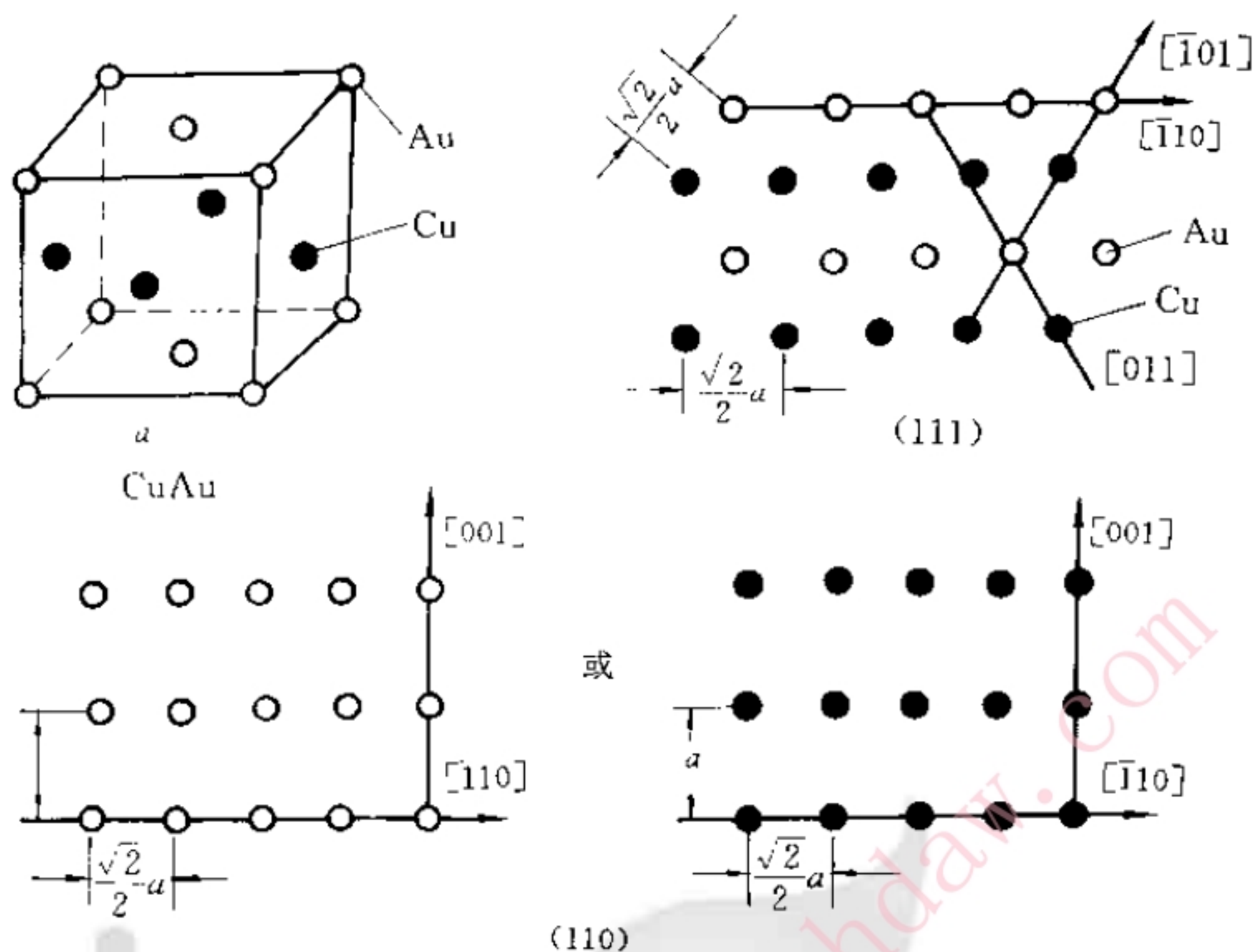


图 2-1 CuAu I 型有序固溶体的单位晶胞及(111),(110) 晶面

$$\gamma_{\text{Cu}} = 5.4/10^{-2}$$

**例 2.2.5** 在 1000℃ 时,有  $w_{\text{C}} = 1.7/10^{-2}$  的碳溶入面心立方结构的铁中形成固溶体。试求 100 个单位晶胞中有多少个碳原子?

**解** 因为 100 个单位晶胞中,有 400 个铁原子,其质量分数  $w_{\text{Fe}} = 98.3/10^{-2}$ 。

$$\text{总质量为 } (400 \times 55.85)/0.983 = 22\,726$$

$$\text{碳原子数为 } 22\,726 \times 0.017/12.01 = 32$$

**说明** 大约 1/3 个单位晶胞中才有 1 个碳原子。这是因为碳原子半径较八面体间隙半径稍大些,因而碳原子不太可能都填满所有的等效位置。

**例 2.2.6** 氧化铁中氧的摩尔分数  $x_{\text{O}} = 52/10^{-2}$ ,且晶格常数为 0.429 nm,与 NaCl 具有相同的结构,如图 2-2 所示。(因为有一部分  $\text{Fe}^{3+}$  离子存在,需要空位来平衡电荷)

(1) 计算此种氧化铁中  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  离子比?

(2) 计算其密度?

**解** (1) 选 100 个原子作为计算基准,则 100 个原子中有 52 个  $\text{O}^{2-}$  和 48 个铁离子。

设有  $\text{Fe}^{3+}$  离子数为  $Y_{\text{Fe}^{3+}}$ ,则  $\text{Fe}^{2+}$  的离子数有  $X_{\text{Fe}^{2+}} = (48 - Y_{\text{Fe}^{3+}})$ 。构成氧化物时,总电荷应为零。由电荷平衡知

$$52 \times (-2) + Y(+3) + (48 - y)(+2) = 0$$

得

$$Y_{\text{Fe}^{3+}} = 8, X_{\text{Fe}^{2+}} = 48 - Y_{\text{Fe}^{3+}} = 40$$

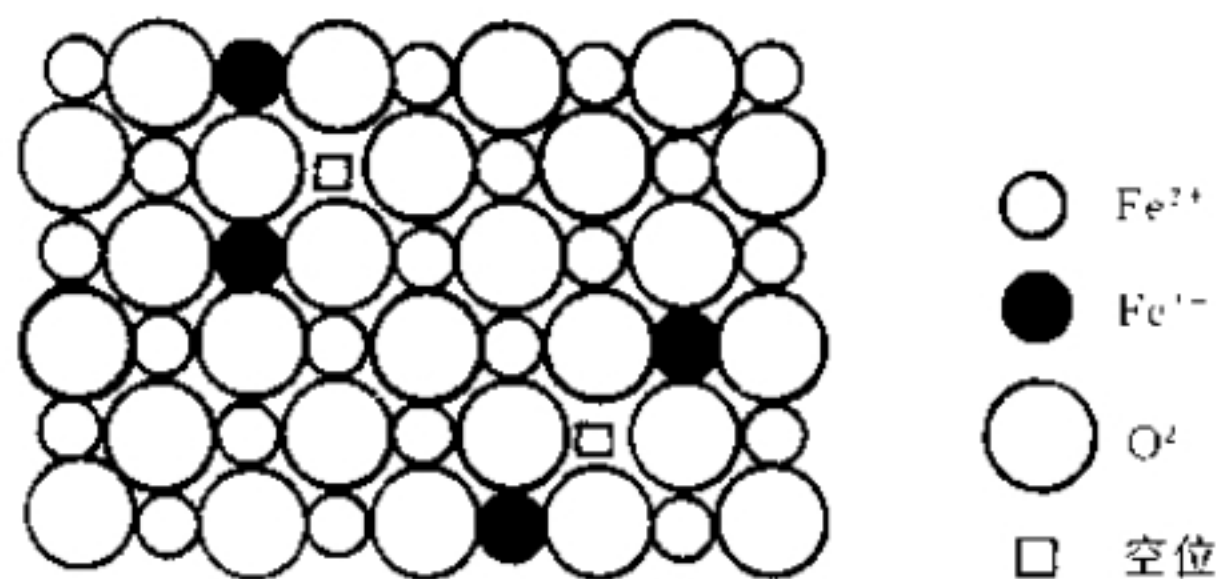


图 2-2 氧化铁( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) 的缺陷结构



$$X_{Fe^{2+}}/Y_{Fe^{3+}} = 5$$

(2) 由氧化铁的结构知道, 52 个  $O^{2-}$  离子需要 13 个单位晶胞, 但只存在 48 个铁离子(和 4 个空位)

$$\rho = \frac{(48 \times 55.8 + 52 \times 16)/13 \text{ 单位晶胞}}{(6.02 \times 10^{23}/g)(0.429 \times 10^{-9} \text{ m})^3/\text{单位晶胞}} = 5.7 \text{ Mg/m}^3 (= 5.7 \text{ g/cm}^3)$$

例 2.2.7  $\beta'$  黄铜的结构为简单立方体, 如图 2-3 所示。如果 Cu 和 Zn 原子半径分别为 0.13 nm 和 0.14 nm, 试估计其密度(已知 Cu 和 Zn 的相对原子质量分别为 63.54 及 65.38)。

解 设点阵常数为  $a$ , 则

$$a^2 + 2a^2 = [2(r_{Cu} + r_{Zn})]^2 = (0.54)^2$$

所以

$$a = 0.3117 \text{ nm}$$

1 个单位晶胞内有 1 个 Cu 原子及 1 个 Zn 原子。

所以

$$\rho = \frac{(63.54 + 65.38)/(6.02 \times 10^{23})}{(0.3117 \times 10^{-7})^3} = 7.1 \text{ g/cm}^3 (= 7.1 \text{ Mg/m}^3)$$

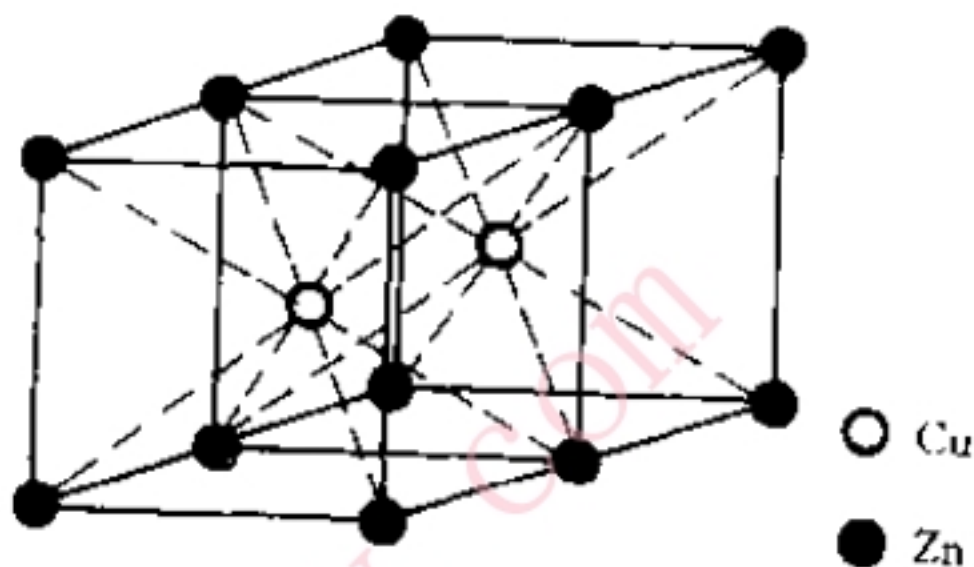


图 2-3 黄铜的晶体结构(简单立方体)

例 2.2.8 已知 Cd, Zn, Sn, Sb 等元素在 Ag 中的固溶度(摩尔分数)极限分别为:  $x_{Cd} = 42.5/10^{-2}$ ,  $x_{Zn} = 20/10^{-2}$ ,  $x_{Sn} = 12/10^{-2}$ ,  $x_{Sb} = 7/10^{-2}$ , 它们的原子直径分别为 0.304 2 nm, 0.314 nm, 0.316 nm, 0.322 8 nm, Ag 为 0.288 3 nm。试分析其固溶度(摩尔分数)极限差别的原因, 并计算它们在固溶度(摩尔分数)极限时的电子浓度。

解 在原子尺寸因素相近的情况下, 上述元素在 Ag 中的固溶度(摩尔分数)受原子价因素的影响, 即价电子浓度  $e/a$  是决定固溶度(摩尔分数)的一个重要因素。当  $e/a \approx 1.36$  时, 上述各元素的固溶度(摩尔分数)基本相等。相应的极限电子浓度可用公式

$$e/a = Z_A(1 - x_B) + Z_B x_B$$

计算。式中,  $Z_A$ ,  $Z_B$  分别为 A, B 组元的价电子数;  $x_B$  为 B 组元的摩尔分数。

上述元素在固溶度(摩尔分数)极限时的电子浓度分别为 1.42, 1.4, 1.36, 1.28。

例 2.2.9 氧化镁( $MgO$ )是具有  $O^{2-}$  离子的面心立方结构, 而  $Mg^{2+}$  则位于所有的 6- $f$ (six-fold)位置(六重配位)。

(1) 若其离子半径  $r_{Mg^{2+}} = 0.066 \text{ nm}$ ,  $r_{O^{2-}} = 0.140 \text{ nm}$ , 则其堆积密度为多少?

(2) 如果  $r_{Mg^{2+}}/r_{O^{2-}} = 0.41$ , 则堆积密度为多少?

解 (1) 点阵常数

$$a = 2(r_{Mg^{2+}} + r_{O^{2-}}) = 2(0.066 + 0.140) = 0.412 \text{ nm}$$

堆积密度

$$PF = \frac{\frac{4}{3}\pi(r_{Mg^{2+}}^3 + r_{O^{2-}}^3) \times 4}{a^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi \times 4 \times [(0.066)^3 + (0.140)^3]}{(0.412)^3} = 0.73$$

(2)  $r_{Mg^{2+}}/r_{O^{2-}} = 0.41$



$$PF = \frac{\frac{4}{3}\pi(r_{\text{Mg}^{2+}}^3 + r_{\text{O}^{2-}}^3) \times 4}{[2 \times (r_{\text{Mg}^{2+}}^3 + r_{\text{O}^{2-}}^3)]^3} = \frac{2\pi(r_{\text{Mg}^{2+}}^3 + r_{\text{O}^{2-}}^3)}{3(r_{\text{Mg}^{2+}}^3 + r_{\text{O}^{2-}}^3)^3} = \frac{2\pi[(0.41r_{\text{O}^{2-}})^3 + r_{\text{O}^{2-}}^3]}{3(0.41r_{\text{O}^{2-}} + r_{\text{O}^{2-}})^3} = 0.80$$

例 2.2.10  $\text{MgF}_2$  能否具有与  $\text{CaF}_2$  相同的结构?

解 查附录可知,  $CN = 6$  时,  $r_{\text{F}^{-1}} = 0.133 \text{ nm}$ ,  $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.066 \text{ nm}$ ,  $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0.099 \text{ nm}$ 。

在  $CN = 8$  时,  $r_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{0.066}{0.97} = 0.068 \text{ nm}$

$$r_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{0.099}{0.97} = 0.102 \text{ nm}$$

$$\frac{r_{\text{Mg}^{2+}}}{r_{\text{F}^{-1}}} = \frac{0.068}{0.121} = 0.56 \quad (\text{其中 } r_{\text{F}^{-1}} = \frac{0.133}{1.1} = 0.121 \text{ nm})$$

因  $\text{Mg}^{2+}$  有 8 个  $\text{F}^{-1}$  配位, 故  $r_{\text{Mg}^{2+}}/r_{\text{F}^{-1}}$  必须  $\geq 0.73$ ; 而现在  $\frac{r_{\text{Mg}^{2+}}}{r_{\text{F}^{-1}}} = 0.56$ , 故  $\text{MgF}_2$  不能形成  $\text{CaF}_2$  型的结构。

例 2.2.11 某固溶体中含有氧化镁为  $x_{\text{MgO}} = 30/10^{-2}$ ,  $x_{\text{LiF}} = 70/10^{-2}$ 。

(1) 试问  $\text{Li}^{+1}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{F}^{-1}$ ,  $\text{O}^{2-}$  之质量分数为多少?

(2) 假设  $\text{MgO}$  的密度为  $3.6 \text{ g/cm}^3$ ,  $\text{LiF}$  的密度为  $2.6 \text{ g/cm}^3$ , 那么该固溶体的密度为多少?

解 若  $\text{Mg}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{F}$  的相对原子质量分别为 24.31, 16.00, 6.94, 19.00。

(1)

$$w_{\text{Li}^{+}} = \frac{0.7 \times 6.94}{0.3 \times (24.31 + 16) + 0.7 \times (6.94 + 19)} = 16/10^{-2}$$

$$w_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{0.3 \times 24.31}{0.3 \times (24.31 + 16) + 0.7 \times (6.94 + 19)} = 24/10^{-2}$$

$$w_{\text{F}^{-1}} = \frac{0.7 \times 19}{0.3 \times (24.31 + 16) + 0.7 \times (6.94 + 19)} = 44/10^{-2}$$

$$w_{\text{O}^{2-}} = \frac{0.3 \times 16}{0.3 \times (24.31 + 16) + 0.7 \times (6.94 + 19)} = 16/10^{-2}$$

(2) 该固溶体的密度  $\rho$

$$\rho = 0.3 \times 3.6 \text{ g/cm}^3 + 0.7 \times 2.6 \text{ g/cm}^3 = 2.9 \text{ g/cm}^3$$

例 2.2.12 为了使  $\text{MgF}_2$  能溶入  $\text{LiF}$  中, 则必须向  $\text{MgF}_2$  中引入何种形式的空位、阴离子或阳离子? 相反, 若欲使  $\text{LiF}$  溶入  $\text{MgF}_2$  中, 则需向  $\text{LiF}$  中引入何种形式的空位、阴离子或阳离子?

解  $\text{MgF}_2$  若要溶入  $\text{LiF}$ , 由  $\text{Mg}^{2+}$  取代  $\text{Li}^{+}$ , 则需引入阳离子空位。因为被取代的离子和新加入的离子, 其价电荷必须相等。

相反, 若欲使  $\text{LiF}$  溶入  $\text{MgF}_2$  (因  $r_{\text{Li}^{+}} \approx r_{\text{Mg}^{2+}}$ , 故  $\text{Li}^{+}$  可取代  $\text{Mg}^{2+}$ ), 由  $\text{Li}^{+}$  取代  $\text{Mg}^{2+}$ , 则需引入阴离子空位, 使电荷平衡且不破坏原来的  $\text{MgF}_2$  结构。

例 2.2.13 当每 6 个  $\text{Zr}^{4+}$  离子存在于固溶体而有一个  $\text{Ca}^{2+}$  离子加入时就可能形成一立方体的  $\text{ZrO}_2$ 。若此阳离子形成面心立方结构, 而  $\text{O}^{2-}$  离子则位于  $4-f$  位置 (即四面体间隙)。

(1) 100 个阳离子需要有多少  $\text{O}^{2-}$  离子存在?

(2)  $4-f$  位置被占据的百分比为多少?



解 (1) 100 个阳离子中,

$$\text{总电荷} = \frac{100}{7} \times (6 \times 4 + 1 \times 2) = 371.4$$

故需要  $371.4/2 = 185.7$  个  $O^{2-}$  离子来平衡该电荷。

(2) 100 个阳离子组成 25 个单位晶胞(因为是 fcc 结构), 每个单位晶胞共有 8 个 4-f 间隙位置, 故  $O^{2-}$  离子占据 4-f 位置的百分率为

$$\frac{185.7}{25 \times 8} \times 100\% = 92.9\%$$

**例 2.2.14** 设  $Fe_2O_3$  固溶于  $NiO$  中, 其固溶度(质量分数)为  $w_{Fe_2O_3} = 10/10^{-2}$ 。此时, 有  $3Ni^{2+}$  被  $(2Fe^{3+} + \square)$  取代以维持电荷平衡。求  $1 m^3$  中有多少个阳离子空位数?(已知  $R_{O^{2-}} = 0.140 nm$ ,  $r_{Ni^{2+}} = 0.069 nm$ ,  $r_{Fe^{3+}} = 0.064 nm$ )

解 设有 100 g 此种固溶体, 则  $Fe_2O_3$  有 10 g,  $NiO$  有 90 g。

$$n_{Fe^{3+}} = \frac{10 g}{(55.85 \times 2 + 16 \times 3) g/mol} \times 2 = 0.125 mol$$

$$n_{Ni^{2+}} = \frac{90 g}{(58.71 + 16) g/mol} = 1.205 mol$$

$$n_{O^{2-}} = \frac{10 g}{(55.85 \times 2 + 16 \times 3) g/mol} \times 3 + \frac{90 g}{(58.71 + 16) g/mol} = 1.393 mol$$

因为  $NiO$  具有 NaCl 型结构,  $CN = 6$ ,  $r_{Ni^{2+}} \approx r_{Fe^{3+}}$ , 故可设 NaCl 型的结构不变(主体仍为  $NiO$ )

所以

$$a = 2(r_{O^{2-}} + r_{Ni^{2+}}) = 2 \times (0.14 + 0.069) = 0.418 nm$$

平均每单位晶胞中有 4 个  $Ni^{2+}$  及 4 个  $O^{2-}$  (当  $Fe^{3+}$  不存在时)。

故  $1 m^3$  中有

$$\frac{4 \text{ 个 } O^{2-}}{(0.418 \times 10^{-9})^3 m^3} = 0.548 \times 10^{28} \text{ 个氧离子 } / m^3$$

每 1.393 mol 的氧离子有 0.125 mol 的  $Fe^{3+}$ , 即含有  $0.125/2 mol$  的阳离子空位数, 所以

$$0.548 \times 10^{28} \times \frac{0.125/2}{1.393} = 2.46 \times 10^{27} \text{ 个阳离子空位数 } / m^3$$

**例 2.2.15** 质量分数之比为 14  $Na_2O$  - 14  $CaO$  - 72  $SiO_2$  的玻璃, 作为非氧桥的氧原子的比例是多少?

解 设有 100 g 玻璃, 则  $Na_2O$  有 14 g,  $CaO$  有 14 g,  $SiO_2$  有 72 g。各元素的摩尔数分别为

$$n_N = \frac{14}{23.0 \times 2 + 16.0} \times 2 = 0.45$$

$$n_{Ca} = \frac{14}{40.1 + 16.0} = 0.25$$

$$n_{Si} = \frac{72}{28.1 + 16.0 \times 2} = 1.20$$

$$n_O = \frac{0.45}{2} + 0.25 + 1.2 \times 2 = 2.88$$

每 1 个  $Na^+$  产生一非氧桥, 每 1 个  $Ca^{2+}$  产生两个非氧桥, 故非氧桥共有

$$0.25 \times 2 + 0.45 = 0.95 mol$$

非氧桥氧的摩尔比例为  $\frac{0.95}{2.88} = 0.33 = 33\%$



**例 2.2.16** 非晶形材料的理论强度经计算为  $G/6 \sim G/4$ , 其中  $G$  为剪切模量。若  $\nu = 0.25$ , 由其弹性性质, 试估计玻璃(非晶形材料)的理论强度(已知  $E = 70\,000\text{ MPa}$ )。

**解** 设玻璃的平均弹性模数为  $E$ , 则有

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} = \frac{E}{2(1+0.25)} = 0.4E$$

故理论强度介于  $\frac{0.4E}{6} \sim \frac{0.4E}{4}$  之间,

即  $4\,900\text{ MPa} \sim 7\,000\text{ MPa}$

**例 2.2.17** 陶瓷绝缘体在烧结后含有 1% (以容积为准) 的孔, 其孔长为 13.7 mm 的立方体。若在制造过程中, 粉末可以被压成含有 24% 的孔, 则模子的尺寸应该是多少?

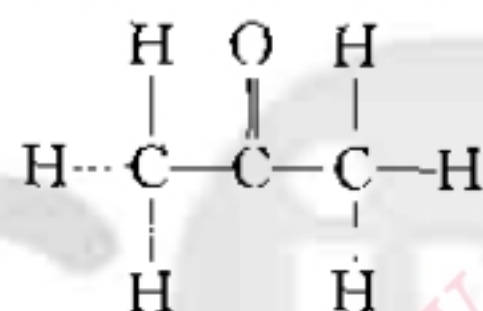
**解** 设模子的尺寸为  $L\text{ mm}$ , 则

$$13.7^3 \times (100 - 1) = L^3 \times (100 - 24)$$

所以  $L = 15.0\text{ mm}$

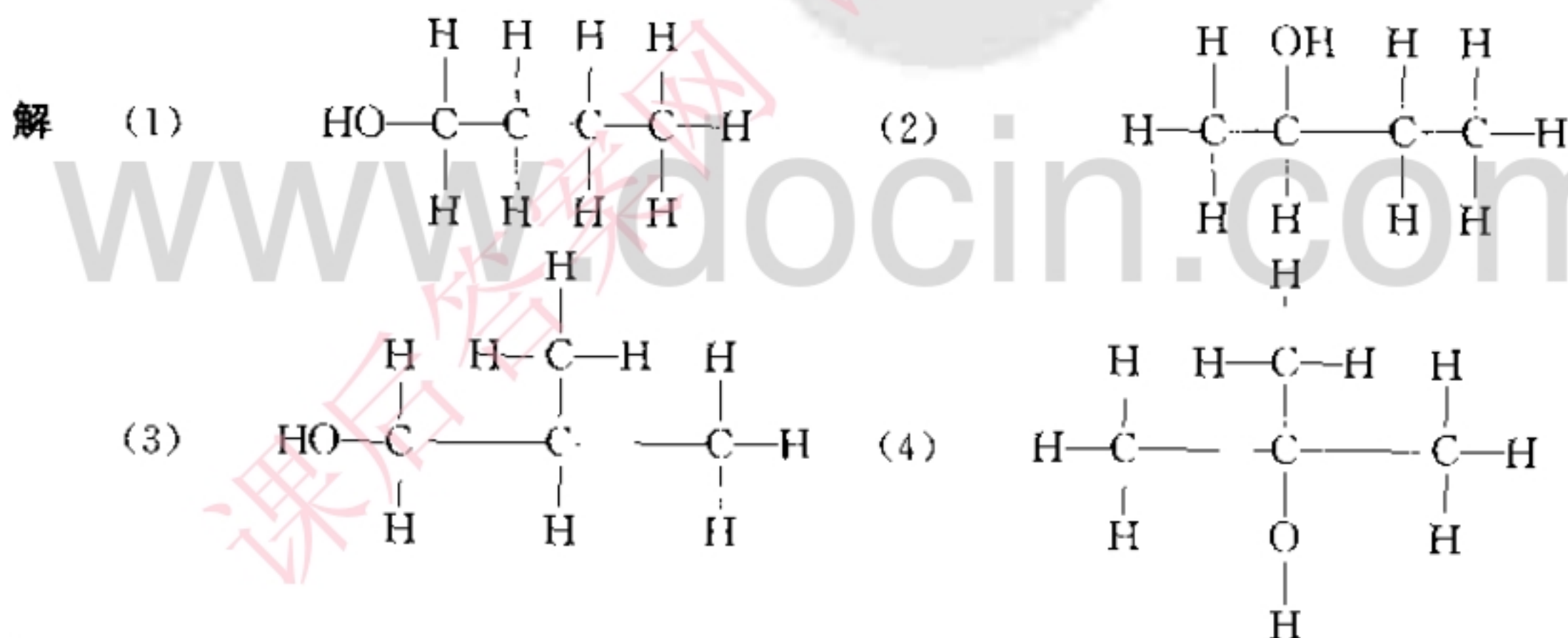
**例 2.2.18** 一有机化合物, 其成分为  $w_C = 62.1/10^{-2}$ ,  $w_H = 10.3/10^{-2}$ ,  $w_O = 27.6/10^{-2}$ 。试写出可能的化合物名称。

**解**  $C:H:O = \frac{62.1}{12.011} : \frac{10.3}{1.007\,97} : \frac{27.6}{15.999\,4} = 5.2 : 10.2 : 1.7 \approx 3 : 6 : 1$



故可能的化合物为  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (丙酮)。

**例 2.2.19** 画出丁醇( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) 的 4 种可能的异构体。



**例 2.2.20** 一普通聚合物具有  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  做为单体, 其平均分子质量为  $60\,000\text{ u}$  (取其各元素相对原子质量为  $A_r(\text{C}) = 12$ ,  $A_r(\text{H}) = 1$ ,  $A_r(\text{Cl}) = 35.5$ )。

(1) 求其单体的质量?

(2) 其聚合度为多少?

**解** (1) 单体质量为  $12 \times 2 + 1 \times 2 + 35.5 \times 2 = 97\text{ g/mol}$  或  $\text{u}$

(2) 聚合度  $n = \frac{60\,000}{97} = 620$

**例 2.2.21** 聚氯乙烯  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$  被溶在有机溶剂中, 设其  $\text{C}-\text{C}$  键长为  $0.154\text{ nm}$ , 且链中键的数目  $x = 2n$ 。



(1) 分子质量为 28 500 g 的分子,其均方根的长度为多少?

(2) 如果均方根长度只有(1)中的一半,则分子质量为多少?

解 (1) 每一单体质量为  $24 + 3 + 35.5 = 62.5 \text{ u}$

聚合度 
$$n_1 = \frac{28\,500}{62.5} = 456$$

故聚氯乙烯中键数为  $456 \times 2 = 912$

所以均方根长度为 
$$\bar{L}_1 = 0.154 \times \sqrt{912} = 4.65 \text{ nm}$$

(2) 若均方根长度

$$\bar{L}_2 = \frac{\bar{L}_1}{2} = \frac{4.65}{2} = 2.325 \text{ nm}$$

则

$$\text{键的数目为} \left( \frac{2.325 \text{ nm}}{0.154 \text{ nm}} \right)^2 = 228$$

聚合度 
$$n_2 = \frac{228}{2} = 114$$

分子质量 
$$m = 114 \times 62.5 = 7125 \text{ g}$$

例 2.2.22 一聚合材料含有聚氯乙烯,其 1 个分子中有 900 个单体。如果每 1 个分子均能被伸展成直线分子,则求此聚合物可得到理论上的最大应变为多少?(设 C-C 键中每 1 键长是 0.154 nm)。

解 1 个分子有 900 个单体,共有  $900 \times 2 = 1800$  个键。

$$\text{锯齿长度为 } 1800 \times 0.154 \times \sin \frac{109.5^\circ}{2} = 226 \text{ nm}$$

$$\text{均方根长度 } \bar{L} = 0.154 \times \sqrt{1800} \approx 6.5 \text{ nm}$$

$$\text{最大应变为 } \frac{226 - 6.5}{6.5} = 3380/10^{-2}$$

例 2.2.23 有一共聚物 ABS,每一种的质量分数均相同,则求单体的比是多少(A-丙烯腈;B-丁二烯;S-苯乙烯)?

解 苯乙烯  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5)$  单体质量为 104 u;

丁二烯  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{C}_2\text{H}_3)$  单体质量为 54 u;

丙烯腈  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{CN})$  单体质量为 53 u;

设三者各为 1 g,则苯乙烯有  $1/104 \text{ mol}$ ,丁二烯有  $1/54 \text{ mol}$ ,丙烯腈有  $1/53 \text{ mol}$ 。

故单体的摩尔分数为

$$x_{\text{苯乙烯}} = \frac{\frac{1}{104}}{\frac{1}{104} + \frac{1}{54} + \frac{1}{53}} = 20/10^{-2}$$

$$x_{\text{丁二烯}} = \frac{\frac{1}{54}}{\frac{1}{104} + \frac{1}{54} + \frac{1}{53}} = 40/10^{-2}$$

$$x_{\text{丙烯腈}} = \frac{\frac{1}{53}}{\frac{1}{104} + \frac{1}{54} + \frac{1}{53}} = 40/10^{-2}$$

例 2.2.24 图 2-4 为聚乙烯分子晶体的结构。链是纵向地排列,单位晶胞为  $90^\circ$  角的斜方晶体。试计算完全结晶的聚乙烯的密度。



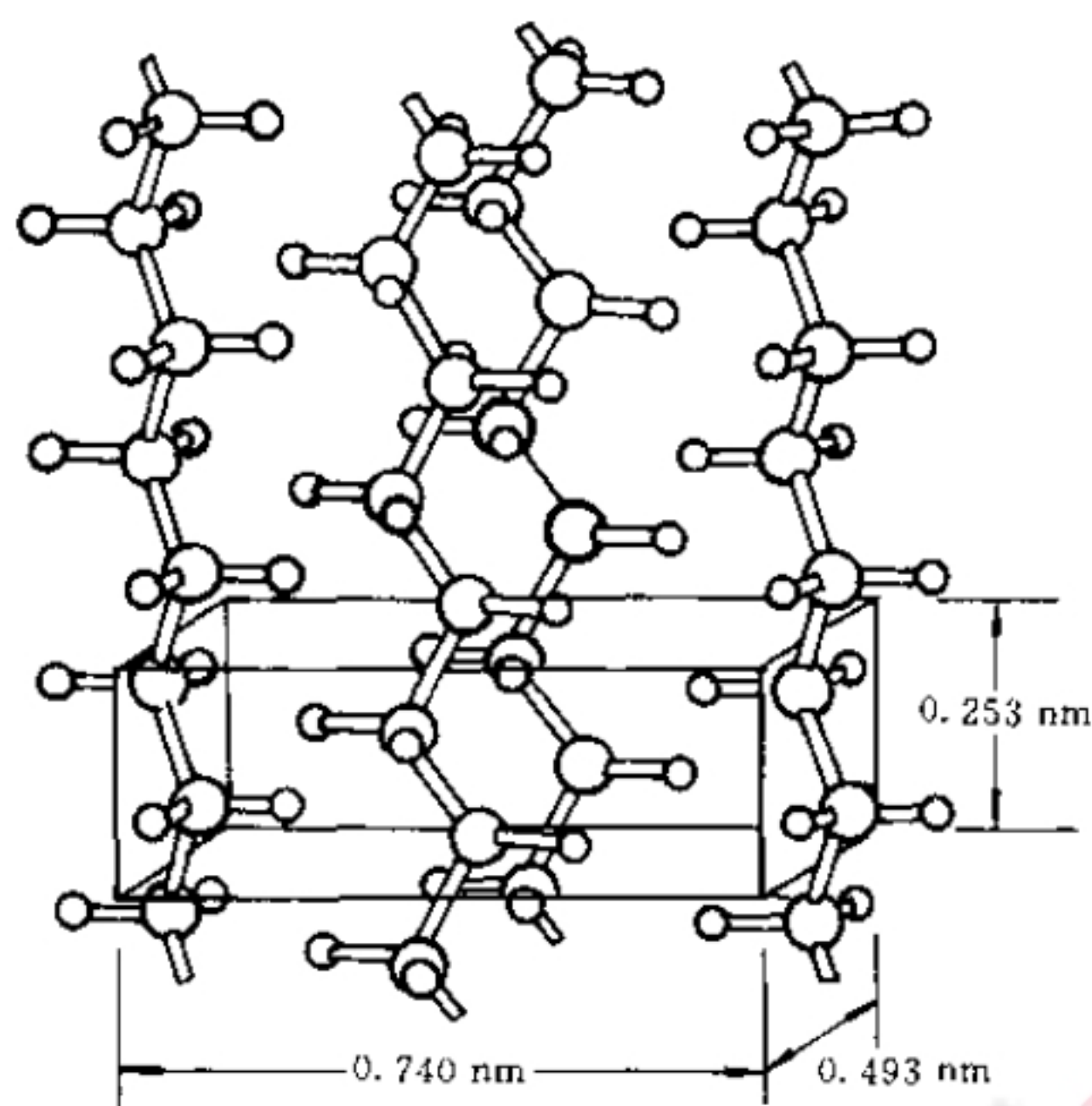


图 2-4 聚乙烯分子晶体的结构

**解**  $(C_2H_4)_n$  单体是平行于矩形晶胞的两端, 相当于每单位晶胞中有两个单体。  
完全结晶聚乙烯的密度

$$\rho = \frac{2 \times (24 + 4) / 6.02 \times 10^{23} / g}{(0.253 \times 0.740 \times 0.493) \times (10^{-27} m^3)} = 1.01 \times 10^6 g/m^3 (\text{或 } 1.01 g/cm^3)$$

说明: 聚乙烯的密度通常介于  $0.92 \sim 0.96 g/cm^3$  之间, 取决于其结晶度。

**例 2.2.25** 毫无结晶迹象的聚乙烯其密度为  $0.9 Mg/m^3$ , 商业用的低密度聚乙烯为  $0.92 Mg/m^3$ , 而高密度为  $0.96 Mg/m^3$ 。试估计上述两种情形中结晶的体积分数。

**解** 由例 2.2.24 可知, 完全结晶时聚乙烯的密度为  $1.01 g/cm^3$ , 其密度差为

$$1.01 - 0.9 = 0.11 g/cm^3$$

$$1.01 - 0.92 = 0.09 g/cm^3$$

$$1.01 - 0.96 = 0.05 g/cm^3$$

故低密度聚乙烯的结晶度

$$\eta_{\text{低}} = \frac{0.92 - 0.9}{0.11} = 18\%$$

高密度聚乙烯的结晶度

$$\eta_{\text{高}} = \frac{0.96 - 0.9}{0.11} = 55\%$$

**例 2.2.26** 尼龙-6 是  $HOCO(CH_2)_5NH_2$  的缩合聚合物。

(1) 给出此分子的结构。

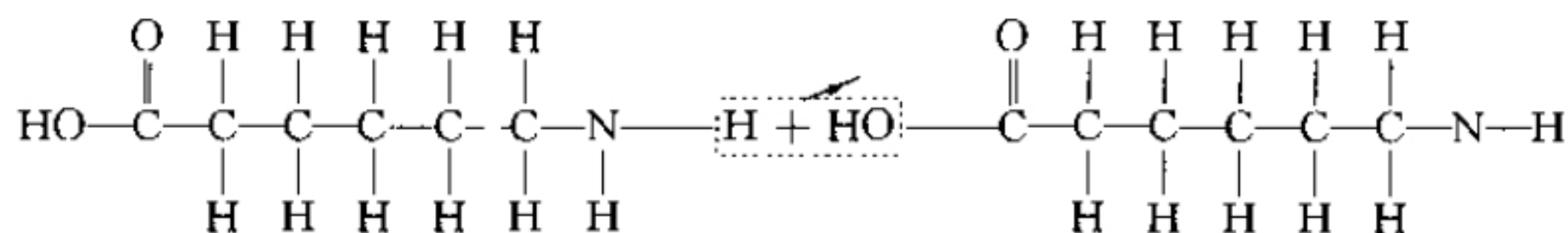
(2) 说明缩合聚合是如何发生的?

(3) 当每摩尔的  $H_2O$  形成时, 所放出的能量为多少? [已知不同的键:  $C-O$ ,  $H-N$ ,  $C-N$ ,



H—O,其键能(kJ/mol) 分别为 360,430,305,500。]

解 (1) 及(2) 如下



(3) 每摩尔的水( $0.6 \times 10^{24}$ ) 形成时,需要消去  $0.6 \times 10^{24}$  的 C—O 及 N—H 键,同时形成  $0.6 \times 10^{24}$  的 C—N 及 H—O 键。

消去的键		形成的键	
C—O	+ 360 kJ/mol	C—N	— 305 kJ/mol
H—N	+ 430	H—O	— 500
	+ 790		— 805

净能量变化为  $-15 \text{ kJ/mol}$ 。

## 2.3 习 题

2.3.1 说明间隙固溶体与间隙化合物有什么异同?

2.3.2 有序合金的原子排列有何特点?这种排列和结合键有什么关系?为什么许多有序合金在高温下变成无序?

2.3.3 试求出下列各相的电子浓度,并指出其晶体结构类型: $\text{Cu}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ,  $\text{MgZn}_2$  等,它们各属何类化合物。

2.3.4 银和铝都具有面心立方点阵,且原子半径很接近, $r_{\text{Ag}} = 0.288 \text{ nm}$ ,  $r_{\text{Al}} = 0.286 \text{ nm}$ ,但它们在固态下却不能无限互溶,试解释其原因。

2.3.5 金属间化合物  $\text{AlNi}$  具有 CsCl 型结构,其点阵常数  $a = 0.288 \text{ nm}$ ,试计算其密度(Ni 的相对原子质量为 58.71,Al 的相对原子质量为 26.98)。

2.3.6  $\text{ZnS}$  的密度为  $4.1 \text{ Mg/m}^3$ ,试由此计算两离子的中心距离。

2.3.7 碳和氮在  $\gamma\text{-Fe}$  中的最大固溶度(摩尔分数)分别为  $x_{\text{C}} = 8.9/10^{-2}$ ,  $x_{\text{N}} = 10.3/10^{-2}$ 。已知 C,N 原子均位于八面体间隙,试分别计算八面体间隙被 C,N 原子占据的百分数。

2.3.8 为什么只有置换固溶体的两个组元之间才能无限互溶,而间隙固溶体则不能?

2.3.9 计算在  $\text{NaCl}$  内,钠离子的中心与下列各离子中心的距离(设  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的半径分别为  $0.097 \text{ nm}$  和  $0.181 \text{ nm}$ )。

(1) 最近邻的正离子;

(2) 最近邻的离子;

(3) 次邻近的  $\text{Cl}^-$  离子;

(4) 第三邻近的  $\text{Cl}^-$  离子;

(5) 最邻近的相同位置。



2.3.10 一玻璃含有  $w_{\text{SiO}_2} = 75/10^{-2}$ ,  $w_{\text{CaO}} = 25/10^{-2}$ 。求在每对 Si 原子间作为桥的氧原子比例是多少?

2.3.11 作为示波器零件用的陶瓷磁铁,最后的尺寸希望是 15.8 mm。在烧结时,其体积收缩 33.1% (以未烧结前为准)。试求粉末模子最初的尺寸应该是多少?

2.3.12 试述硅酸盐结构的基本特点和类型。

2.3.13 为什么外界温度的急剧变化可以使许多陶瓷器件开裂或破碎?

2.3.14 陶瓷材料中主要结合键是什么?从结合键的角度解释陶瓷材料所具有的特殊性能。

2.3.15 1 g 聚氯乙烯中有  $10^{20}$  个分子。若取其相对原子质量为  $A_r(\text{C}) = 12$ ,  $A_r(\text{H}) = 1$ ,  $A_r(\text{Cl}) = 35.5$

(1) 求平均分子大小是多少?

(2) 聚合度  $n$  为多少?

2.3.16 何谓加聚反应?何谓缩聚反应?两者有什么不同?

2.3.17 单体和链节有何异同?

2.3.18 已知  $\text{C}-\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  的键能分别为 370 kJ/mol, 680 kJ/mol。在形成键时,其能量均为负值(能量被放出);打断键时,其值为正(需要能量)。试求当 7 g 乙烯聚合成聚乙烯时,其净能量的变化为多少?

2.3.19 一共聚物具有相同质量的苯乙烯及丁二烯。试求每一种单体的摩尔分数?

2.3.20 烯类化合物的组成为  $\text{C}_2\text{H}_3\text{R}$ , 试问氯乙烯、苯乙烯、乙烯醇、聚丙烯等它们中的  $\text{R}$  是指什么?

---

青春是有限的,智慧是无穷的,趁短短的青春,去学无穷的智慧。

——高尔基——

---



# 凝固与结晶

· 内容提要  
· 基本要求

## 3.1 重点与难点

### 3.1.1 内容提要

物质从液态冷却转变为固态的过程称为凝固。凝固后的物质可以是晶体,也可以是非晶体。若凝固后的物质为晶体,则这种凝固称为结晶。

本章的重点是从热力学和动力学条件,分析了结晶时形核及形核过程中体系的能量变化、晶核的临界尺寸、临界形核功等与过冷度之间的关系;对于晶体的生长,从液/固界面的原子迁移过程推导出杰克逊方程,它表达了物质内部构造与液/固界面性质之间的关系,借此,可以大致推测不同类型的材料凝固时,液/固界面的平衡结构和性质;从界面的微观结构出发,探讨了晶体的生长机制和生长速率;根据液/固界面前沿液体中的温度分布,讨论了晶体的生长方式和界面形态。

凝固后是否形成晶体,主要由液态物质的粘度和冷却速度决定。一般来说,粘度高的物质(如部分聚合物,特别是结构不规则的分子、具有边块的分子及链分枝的分子)易形成非晶体,而粘度小的物质易形成晶体;冷却速度也有直接的影响,如果冷却速度大于  $10^7$  °C/s 时,金属也能获得非晶态。

### 3.1.2 基本要求

- (1) 明确结晶相变的热力学、动力学、能量及结构条件。
- (2) 了解过冷度在结晶过程中的意义;过冷度、临界过冷度、有效过冷度、动态过冷度之间的区别。
- (3) 均匀形核与非均匀形核的成因及在生产中的应用;均匀形核时临界晶核半径和形核功的计算。
- (4) 影响接触角  $\theta$  的因素有哪些?选择什么样的异相质点可以大大促进结晶过程?
- (5) 明确晶体的长大条件与长大机制。
- (6) 界面的生长形态取决于液/固界面的结构及界面前沿液相中的温度梯度。纯金属只有过热过冷,故仅考虑温度梯度的影响。
- (7) 能用结晶理论说明生产实际问题,如晶粒细化工艺、单晶体的制取原理及工艺、定向凝固技术等。