

晶体结构

1、解释下列概念

晶系、晶胞、晶胞参数、空间点阵、米勒指数（晶面指数）、离子晶体的晶格能、原子半径与离子半径、配位数、离子极化、同质多晶与类质同晶、正尖晶石与反正尖晶石、反萤石结构、铁电效应、压电效应。

2、(1) 一晶面在 x 、 y 、 z 轴上的截距分别为 $2a$ 、 $3b$ 、 $6c$ ，求出该晶面的米勒指数；(2) 一晶面在 x 、 y 、 z 轴上的截距分别为 $a/3$ 、 $b/2$ 、 c ，求出该晶面的米勒指数。

3、在立方晶系的晶胞中画出下列米勒指数的晶面和晶向： (001) 与 $[210]$ ， (111) 与 $[112]$ ， (110) 与 $[111]$ ， (322) 与 $[236]$ ， (257) 与 $[111]$ ， (123) 与 $[121]$ ， (102) ， (112) ， (213) ， $[110]$ ， $[111]$ ， $[120]$ ， $[321]$

4、写出面心立方格子的单位平行六面体上所有结点的坐标。

5、已知 Mg^{2+} 半径为 $0.072nm$ ， O^{2-} 半径为 $0.140nm$ ，计算 MgO 晶体结构的堆积系数与密度。

6、计算体心立方、面心立方、密排六方晶胞中的原子数、配位数、堆积系数。

7、从理论计算公式计算 $NaCl$ 与 MgO 的晶格能。 MgO 的熔点为 $2800^{\circ}C$ ， $NaCl$ 为 $801^{\circ}C$ ，请说明这种差别的原因。

8、根据最密堆积原理，空间利用率越高，结构越稳定，金刚石结构的利用率很低(只有 34.01%)，为什么它也很稳定？

9、证明等径圆球面心立方最密堆积的空隙率为 25.9% ；

10、金属镁原子作六方密堆积，测得它的密度为 1.74 克/厘米³，求它的晶胞体积。

11、根据半径比关系，说明下列离子与 O^{2-} 配位时的配位数各是多？

$r_{O^{2-}} = 0.132nm$ $r_{Si^{4+}} = 0.039nm$ $r_{K^{+}} = 0.133nm$ $r_{Al^{3+}} = 0.057nm$ $r_{Mg^{2+}} = 0.078nm$

12、为什么石英不同系列变体之间的转化温度比同系列变体之间的转化温度高得多？

13、有效离子半径可通过晶体结构测定算出。在下面 $NaCl$ 型结构晶体中，测得 MgS 和 MnS 的晶胞参数均为 $a=0.52nm$ (在这两种结构中，阴离子是相互接触的)。若 $CaS(a=0.567nm)$ 、 $CaO(a=0.48nm)$ 和 $MgO(a=0.42nm)$ 为一般阳离子——阴离子接触，试求这些晶体中各离子的半径。

14、氟化锂(LiF)为 $NaCl$ 型结构，测得其密度为 $2.6g/cm^3$ ，根据此数据计算晶胞参数，

并将此值与你从离子半径计算得到数值进行比较。

15、 Li_2O 的结构是 O^{2-} 作面心立方堆积， Li^+ 占据所有四面体空隙位置。求：

(1) 计算四面体空隙所能容纳的最大阳离子半径，并与书末附表 Li^+ 半径比较，说明此时 O^{2-} 能否互相接触。

(2) 根据离子半径数据求晶胞参数。

(3) 求 Li_2O 的密度。

16、试解释对于 AX 型化合物来说，正负离子为一价时多形成离子化合物。二价时则形成的离子化合物减少(如 ZnS 为共价型化合物)，到了三价、四价(如 AlN ， SiC)则是形成共价化合物了。

17、 MgO 和 CaO 同属 NaCl 型结构，而它们与水作用时则 CaO 要比 MgO 活泼，试解释之。

18、根据 CaF_2 晶胞图画出 CaF_2 晶胞的投影图。

19、算一算 CdI_2 晶体中的 I- 及 CaTiO_3 晶体中 O^{2-} 的电价是否饱和。

20、(1) 画出 O^{2-} 作面心立方堆积时，各四面体空隙和八面体空隙的所在位置(以一个晶胞为结构基元表示出来)。

(2) 计算四面体空隙数、八面体空隙数与 O^{2-} 数之比。

(3) 根据电价规则，在下面情况下，空隙内各需填入何种价数的阳离子，并对每一种结构举出一个例子。

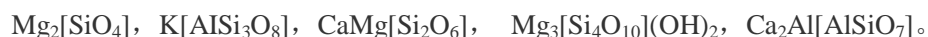
(a) 所有四面体空隙位置均填满；

(b) 所有八面体空隙位置均填满；

(c) 填满一半四面体空隙位置；

(d) 填满一半八面体空隙位置。

21、下列硅酸盐矿物各属何种结构类型：



22、根据 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 在 (110) 面的投影图回答：

(1) 结构中有几种配位多面体，各配位多面体间的连接方式怎样？

(2) O^{2-} 的电价是否饱和？

(3) 晶胞的分子数是多少？

(4) Si^{4+} 和 Mg^{2+} 所占的四面体空隙和八面体空隙的分数是多少？

23、石棉矿如透闪石 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}](\text{OH})_2$ 具有纤维状结晶习性，而滑石 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 却具有片状结晶习性，试解释之。

24、石墨、滑石和高岭石具有层状结构，说明它们结构的区别及由此引起的性质上的差异。

- 25、(1)在硅酸盐晶体中, Al^{3+} 为什么能部分置换硅氧骨架中的 Si^{4+} ;
 (2) Al^{3+} 置换 Si^{4+} 后, 对硅酸盐组成有何影响?
 (3)用电价规则说明 Al^{3+} 置换骨架中的 Si^{4+} 时, 通常不超过一半, 否则将使结构不稳定。

答案

1、略。

2、解: (1) $h:k:l=1/2:1/3:1/6=3:2:1$, \therefore 该晶面的米勒指数为 (321); (2) (321)

3、略。

4、略。

5、解: MgO 为 NaCl 型, O^{2-} 做密堆积, Mg^{2+} 填充空隙。 $r_{\text{O}^{2-}}=0.140\text{nm}$, $r_{\text{Mg}^{2+}}=0.072\text{nm}$, $z=4$, 晶胞中质点体积: $(\frac{4}{3}\times\pi r_{\text{O}^{2-}}^3+\frac{4}{3}\times\pi r_{\text{Mg}^{2+}}^3)\times 4$, $a=2(r_++r_-)$, 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: $u=z_1z_2e_2N_0A/r_0\times(1-1/n)/4\pi\epsilon_0$, $e=1.602\times10^{-19}$, $\epsilon_0=8.854\times10^{-12}$, $N_0=6.022\times10^{23}$, NaCl : $z_1=1$, $z_2=1$, $A=1.748$, $n_{\text{Na}^+}=7$, $n_{\text{Cl}^-}=9$, $n=8$, $r_0=2.81910\text{-}10\text{m}$, $u_{\text{NaCl}}=752\text{KJ/mol}$; MgO : $z_1=2$, $z_2=2$, $A=1.748$, $n_{\text{O}^{2-}}=7$, $n_{\text{Mg}^{2+}}=$, $n=7$, $r_0=2.1010\text{m}$, $u_{\text{MgO}}=392\text{KJ/mol}$; $\therefore u_{\text{MgO}}>u_{\text{NaCl}}$, $\therefore \text{MgO}$ 的熔点高。

8、略。

9、解: 设球半径为 a , 则球的体积为 $\frac{4}{3}\pi a^3$, 求的 $z=4$, 则球的总体积(晶胞) $4\times\frac{4}{3}\pi a^3$, 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: $\rho=m/V_{\text{晶}}=1.74\text{g/cm}^3$, $V=1.37\times10^{-22}$ 。

11、解: Si^{4+} 4; K^+ 12; Al^{3+} 6; Mg^{2+} 6。

12、略。

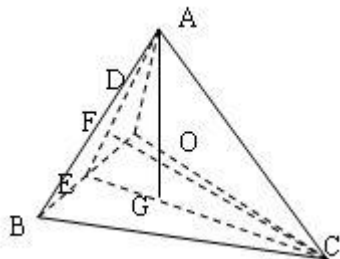
13、解: MgS 中 $a=5.20\text{?}$, 阴离子相互接触, $a=2\sqrt{2}r_-$, $\therefore r_{\text{S}^{2-}}=1.84\text{?}$; CaS 中 $a=5.67\text{?}$, 阴-阳离子相互接触, $a=2(r_++r_-)$, $\therefore r_{\text{Ca}^{2+}}=0.95\text{?}$; CaO 中 $a=4.80\text{?}$, $a=2(r_++r_-)$, $\therefore r_{\text{O}^{2-}}=1.40\text{?}$; MgO 中 $a=4.20\text{?}$, $a=2(r_++r_-)$, $\therefore r_{\text{Mg}^{2+}}=0.70\text{?}$ 。

14、解: LiF 为 NaCl 型结构, $z=4$, $V=a^3$, $\rho=m/V=2.6\text{g/cm}^3$, $a=4.05\text{?}$, 根据离子半径

$$a^1=2(r_++r_-)=4.14\text{?}, a<a_1。$$

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∽△EFC，OG/CG=EF/CF，OG=EF/CF×CG= $\sqrt{6}$ r⁻/6，AO=AG-OG= $\sqrt{6}$ r⁻/2，r⁺=AO-r⁻=($\sqrt{6}$ /2-1)r=0.301?，查表知 rLi⁺=0.68?>0.301?，∴O²⁻不能互相接触；

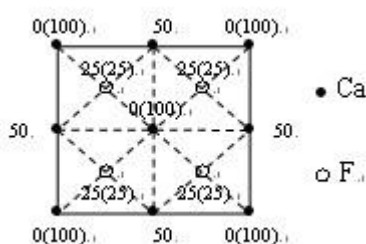
(2) 体对角线= $\sqrt{3}$ a=4(r⁺+r⁻)，a=4.665?；(3) ρ=m/V=1.963g/cm³。



16、略。

17、解：r_{Mg}²⁺与 r_{Ca2+}不同，r_{Ca2+}>r_{Mg2+}，使 CaO 结构较 MgO 疏松，H₂O 易于进入，所以活泼。

18.



19.

解：CdI₂ 晶体，Cd²⁺：CN=6，I⁻与三个在同一边的 Cd²⁺相连；I⁻：CN=3， $\sum_i \frac{z^+}{CN} = 1 = |z^-|$ ，

I⁻电价饱和；CaTiO₃ 晶体，Ca²⁺：CN=12，Ti⁴⁺：CN=6，O²⁻[OTi₂Ca]₂：CN=6， $\sum_i \frac{z^+}{CN} = 2 = |z_{O^{2-}}^-|$ ，

O²⁻电价饱和。

20、(1) 略；

(2) 四面体空隙数/O²⁻数=2:1，八面体空隙数/O²⁻数=1:1；

(3) (a)CN=4，z⁺/4×8=2，z⁺=1，Na₂O，Li₂O；(b)CN=6，z⁺/6×6=2，z⁺=2，FeO，MnO；(c)CN=4，z⁺/4×4=2，z⁺=4，ZnS，SiC；(d)CN=6，z⁺/6×3=2，z⁺=4，MnO₂。

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，[SiO₄]，[MgO₆]，同层的[MgO₆]八面体共棱，如 59[MgO₆]

和 $49[\text{MgO}_6]$ 共棱 75O^{2-} 和 27O^{2-} ，不同层的 $[\text{MgO}_6]$ 八面体共顶，如 $1[\text{MgO}_6]$ 和 $51[\text{MgO}_6]$ 共顶是 22O^{2-} ，同层的 $[\text{MgO}_6]$ 与 $[\text{SiO}_4]$ 共顶，如 $1[\text{MgO}_6]$ 和 $7[\text{SiO}_4]$ 共顶 22O^{2-} ，不同层的 $[\text{MgO}_6]$ 与 $[\text{SiO}_4]$ 共棱， $1[\text{MgO}_6]$ 和 $43[\text{SiO}_4]$ 共 28O^{2-} 和 28O^{2-} ；

(2) O^{2-} 与 3 个 $[\text{MgO}_6]$ 和 1 个 $[\text{SiO}_4]$ 配位， $\sum \frac{Z^+}{CN} = 2 = |Z^-|$ ，饱和；(3) $z=4$ ；

(3) $z=4$ ；

(4) Si^{4+} 占四面体空隙 $=1/8$ ， Mg^{2+} 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 5 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 $[\text{SiO}_4]$ 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之间作用力联系，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^2 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^{3+} 可与 O^{2-} 形成 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ； Al^{3+} 与 Si^{4+} 处于第二周期，性质类似，易于进入硅酸盐晶体结构中，与 Si^{4+} 发生同晶取代，由于鲍林规则，只能部分取代；(2) Al^{3+} 置换 Si^{4+} 是部分取代， Al^{3+} 取代 Si^{4+} 时，结构单元 $[\text{AlSiO}_4][\text{AlSiO}_5]$ ，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^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 进入结构中；(3) 设 Al^{3+} 置换了一半的 Si^{4+} ，则 O^{2-} 与一个 Si^{4+} 一个 Al^{3+} 相连，阳离子静电键强度 $=3/4 \times 1 + 4/4 \times 1 = 7/4$ ， O^{2-} 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、说明下列符号的含义：



2、写出下列缺陷反应式：

(1) NaCl 溶入 CaCl_2 中形成空位型固溶体；

(2) CaCl_2 溶入 NaCl 中形成空位型固溶体；

(3) NaCl 形成肖脱基缺陷；

(4) AgI 形成弗仑克尔缺陷 (Ag^+ 进入间隙)。

3、MgO 的密度是 3.58 克 / 厘米³，其晶格参数是 0.42nm，计算单位晶胞 MgO 的肖脱基缺陷数。

4、(a) MgO 晶体中，肖脱基缺陷的生成能为 6eV，计算在 25℃ 和 1600℃ 时热

缺陷的浓度。(b) 如果 MgO 晶体中, 含有百万分之一摩尔的 Al_2O_3 杂质, 则在 1600°C 时, MgO 晶体中是热缺陷占优势还是杂质缺陷占优势, 说明原因。

5、 MgO 晶体的肖特基缺陷生成能为 84kJ/mol , 计算该晶体在 1000K 和 1500K 的缺陷浓度。

6、非化学计量化合物 Fe_xO 中, $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} = 0.1$, 求 Fe_xO 中的空位浓度及 x 值。

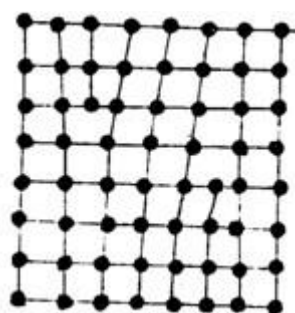
7、非化学计量缺陷的浓度与周围气氛的性质、压力大小相关, 如果增大周围氧气的分压, 非化学计量化合物 Fe_{1-x}O 及 Zn_{1+x}O 的密度将发生怎么样的变化? 增大还是减小? 为什么?

8、对于刃位错和螺位错, 区别其位错线方向、柏氏矢量和位错运动方向的特点。

9、图 2.1 是晶体二维图形, 内含有一个正刃位错和一个负刃位错。

(a) 围绕两个位错柏格斯回路, 最后得柏格斯矢量若干?

(b) 围绕每个位错分别作柏氏回路, 其结果又怎样?



10、有两个相同符号的刃位错, 在同一滑移面上相遇, 它们将是排斥还是吸引?

11、晶界对位错的运动将发生怎么样的影响? 能预计吗?

12、晶界有小角度晶界与大角度晶界之分，大角度晶界能用位错的阵列来描述吗？

13、试述影响置换型固溶体的固溶度的条件。

14、从化学组成、相组成考虑，试比较固溶体与化合物、机械混合物的差别。

15、试阐明固溶体、晶格缺陷和非化学计量化合物三者之间的异同点，列出简明表格比较。

16、在面心立方空间点阵中，面心位置的原子数比立方体顶角位置的原子数多三倍。原子 B 溶入 A 晶格的面心位置中，形成置换型固溶体，其成分应该是 A_3B 呢还是 A_2B ？为什么？

17、 Al_2O_3 在 MgO 中形成有限固溶体，在低共熔温度 $1995^\circ C$ 时，约有 18 重量% Al_2O_3 溶入 MgO 中，假设 MgO 单位晶胞尺寸变化可忽略不计。试预计下列情况的密度变化。

(a) O^{2-} 为填隙离子。

(b) Al^{3+} 为置换离子。

18、对磁硫铁矿进行化学分析：按分析数据的 Fe / S 计算，得出两种可能的成分： $Fe_{1-x}S$ 和 FeS_{1-x} 。前者意味着是 Fe 空位的缺陷结构；后者是 Fe 被置换。设想用一种实验方法以确定该矿物究竟属哪一类成分。

19、说明为什么只有置换型固溶体的两个组份之间才能相互完全溶解，而填隙型固溶体则不能。

20、如果 (1) 溶剂和溶质原子的原子半径相差超过 $\pm 15\%$ ；(2) 两元素的电负性相差超过 ± 0.4 ，通常这一对元素将不利于形成置换型固溶体，其中前一因

素往往起主导作用。

仅根据提供的资料提出哪一对金属大概不会形成连续固溶体：Ta—W, Pt—Pb. Co—Ni, Co—Zn, Ti—Ta。

| 金属 | 原子半径 (nm) | 晶体结构 | 金属 | 原子半径 (nm) | 晶体结构 |
|----|--------------|--|----|--------------|------|
| Ti | 0.1461 | 六方 ($<883\text{ }^{\circ}\text{C}$) | Zn | 0.1332 | 六方 |
| Co | 0.1251 | 体心立方 ($>883\text{ }^{\circ}\text{C}$) | Ta | 0.1430 | 体心立方 |
| Ni | 0.1246 | 六方 ($<427\text{ }^{\circ}\text{C}$) | W | 0.1370 | 体心立方 |
| | | 面心立方 ($\sim 427\text{ }^{\circ}\text{C}$) | Pt | 0.1387 | 面心立方 |
| | | 面心立方 | Pd | 0.1750 | 面心立方 |

21、对于 MgO 、 Al_2O_3 ，和 Cr_2O_3 ，其正、负离子半径比分别为 0.47、0.36 和 0.40，则 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 形成连续固溶体。

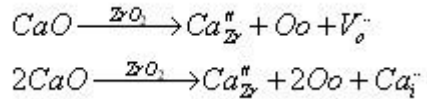
(a) 这个结果可能吗？为什么？

(b) 试预计，在 $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系统中的固溶度是有限的还是无限的？为什么？

22、某种 NiO 是非化学计量的，如果 NiO 中 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}=10^{-4}$ ，问每 m^3 中有多少载流子。

23、在 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{PbTiO}_3-\text{PbZrO}_3$ 中哪一对形成有限固溶体，哪一对形成无限固溶体，为什么？

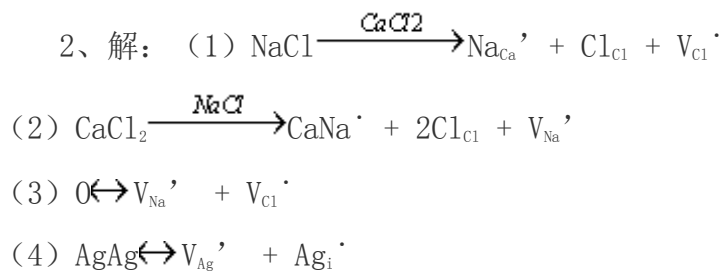
24、将 CaO 外加到 ZrO_2 中去能生成不等价置换固溶体，在 1600°C 时，该固体具有立方萤石结构，经 x 射线分析测定，当溶入 0.15 摩尔 CaO 时，晶胞参数 $a=5.131\text{ \AA}$ ，实验测定密度 $D=0.5477\text{ 克/cm}^3$ ，对于 $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ 固溶体来说，从满足电中性来看，可以形成氧离子空位的固溶体也可形成 Ca^{2+} 嵌入阴离子间隙中的固溶体，其固溶方程为：



请写出两种固溶体的化学式，并通过计算密度，判断生成的是哪一种固溶体。

答案

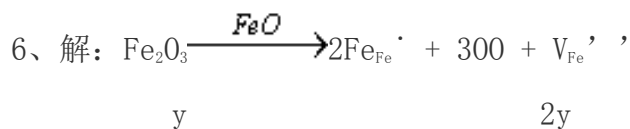
1、解：钠原子空位；钠离子空位，带一个单位负电荷；氯离子空位，带一个单位正电荷；最邻近的 Na^+ 空位、 Cl^- 空位形成的缔合中心； Ca^{2+} 占据 K. 位置，带一个单位正电荷；Ca 原子位于 Ca 原子位置上； Ca^{2+} 处于晶格间隙位置。



3、解：设有缺陷的 MgO 晶胞的晶胞分子数为 x，晶胞体积 $V = (4.20)^3$ ，
 $x = \rho V N_0 / M = 3.96$ ，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 $n/N = \exp(-E/2RT)$ ，
 $E = 6\text{eV} = 6 \times 1.602 \times 10^{-19} = 9.612 \times 10^{-19} \text{J}$ ，
 $T = 298\text{K}$ ： $n/N = 1.92 \times 10^{-51}$ ， $T = 1873\text{K}$ ： $n/N = 8.0 \times 10^{-9}$ ；
 （b）在 MgO 中加入百万分之一的 Al_2O_3 ，
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{MgO}} 2\text{Al}_{\text{Mg}}' + \text{V}_{\text{Mg}}'' + 3\text{O}_\text{O}$ ，
 $\because [\text{Al}_2\text{O}_3] = 10^{-6}$ ， $\therefore [\text{杂质缺陷}] = 3 \times 10^{-6} / 2 = 1.5 \times 10^{-6}$ ， \therefore 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

$$\text{Fe}_{2y}^{3+}\text{Fe}_{1-3y}^{2+}\text{O}, \quad \frac{2y}{1-y}=0.1 \rightarrow 2y=0.1-0.3y \rightarrow y=0.1/2.3=0.0435$$

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

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

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

$$\therefore \text{PO}_2 \uparrow \quad [\text{Zn}^{\cdot}] \downarrow \quad \rho \downarrow$$

$$\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O} + V_{\text{Fe}}' + 2h$$

$$K = [\text{O}][V_{\text{Fe}}'][h^{\cdot}]/\text{PO}_2^{1/2} = 4[\text{O}][V_{\text{Fe}}']^3/\text{PO}_2^{1/2}, \quad [V_{\text{Fe}}'] \propto \text{PO}_2^{-1/6},$$

$$\therefore \text{PO}_2 \uparrow \quad [V_{\text{Fe}}'] \downarrow \quad \rho \downarrow$$

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。

9、略。

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， $\Delta r < 15\%$ 时，可以形成连续固溶体； $\Delta r = 15\% \sim 30\%$ 时，只能形成有限型固溶体； $\Delta r > 30\%$ 很难或不能形成固溶体； Δr

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 $\Delta r < 15\%$ 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。

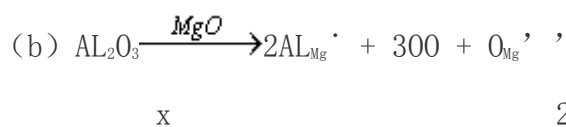
14、解：

| | 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 | $T > 0K$ | $O \rightleftharpoons V_M' + V_X''$ $MM \rightleftharpoons M_i'' + V_M'$ | MX MX | 只受温度控制 |
| 固溶体 | 无限，有限，置换，间隙 | 掺杂溶解 | 大小，电负性，电 | | | 无：受温度控制 有：掺杂量 < 固溶度 受温度控制 掺杂量 > 固溶度 受固溶度控制 |



$$\text{Al}_{2x}\text{Mg}_{1-3x}\text{O} \leftrightarrow \text{Al}_{0.16/1.16}\text{Mg}_{0.92/1.16}\text{O} \rightarrow x = \frac{0.08}{1.16} \text{Al}_{0.138}\text{Mg}_{0.793}\text{O} \quad \frac{d}{d_{\text{理想}}} = 0.97$$

18、解：Fe_{1-x}S 中存在 Fe 空位，V_{Fe}' 非化学计量，存在 h⁺ P 型半导体；FeS_{1-x} 中金属离子过剩，存在 S²⁻空位，存在 e⁻，N 型半导体；因 Fe_{1-x}S、FeS_{1-x} 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。

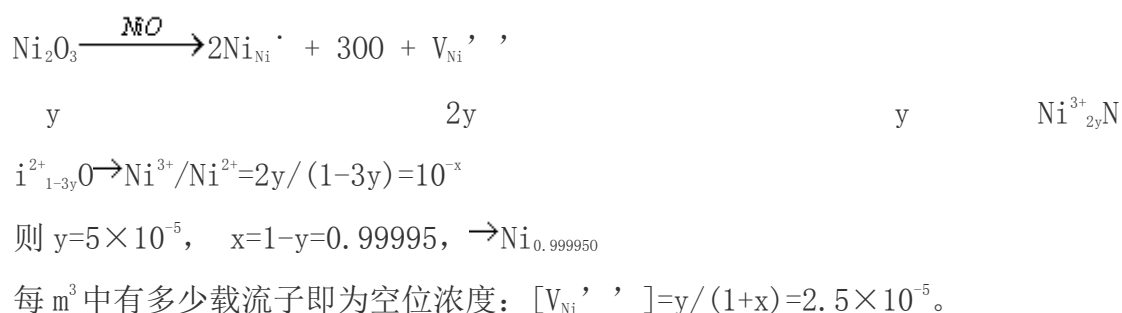
20、解：

| | | |
|-------|--|----------|
| 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℃，Co—Zn 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 结构类型相同 | 可形成连续固溶体 |
|--|--|----------|

21、解：（a） $\because r_{\text{大}} - r_{\text{小}} / r_{\text{大}} = 10\% < 15\%$, $\therefore \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Cr_2O_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, \therefore 固溶度是有限的。

22、解：设非化学计量化合物为 Ni_xO ,



23、解： $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$: $r_{\text{大}} - r_{\text{小}} / r_{\text{大}} = 15\%$, 即 r_{Mg} 、 r_{Al} 半径相差大, MgO (NaCl 型)、 Al_2O_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 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 半径相差较大 (15.28), 但都是 (ABO_3) 钙钛矿型结构, Ti^{4+} 、 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 ZrO_2 属于萤石结构, 晶胞分子数 $Z=4$, 晶胞中有 Ca^{2+} 、 Zr^{4+} 、 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, O^{2-} 不同,



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

\therefore 间隙式固溶体化学式 $\text{Ca}_{0.3 \times 2 / 1.85} \text{Zr}_{1.7 / 1.85} \text{O}_2$

晶胞质量

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

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

非晶态结构与性质

1. 试述石英晶体、石英熔体、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 熔体结构和性质上的区别。

2. 某熔体粘度在 727°C 时是 108 泊, 1156°C 时是 104 泊, 要获得粘度为 107 泊的熔体, 要加热到什么温度?

3. 在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统及 $\text{RO}-\text{SiO}_2$ 系统中随着 SiO_2 含量的增加, 熔体的粘度将升高而表面张力则降低, 说明原因。

4. 说明在一定温度下同组成的玻璃比晶体具有较高的内能及晶体具有一定的熔点而玻璃体没有固定熔点的原因。

5. 某窗玻璃含 $14\text{Na}_2\text{O}-14\text{CaO}-72\text{SiO}_2$ (重量百分数), 求非桥氧百分数。

6. 网络外体 (如 Na_2O) 加到 SiO_2 熔体中, 使氧硅比增加, 当 $\text{O/Si} \approx 2.5 \sim 3$ 时, 即达到形成玻璃的极限, $\text{O/Si} > 3$ 时, 则不能形成玻璃, 为什么?

7. 按照在形成氧化物玻璃中的作用, 把下列氧化物分为网络变体, 中间体和网络形成体:

SiO_2 , Na_2O , B_2O_3 , CaO , Al_2O_3 , P_2O_5 , K_2O , BaO 。

8. 以 B_2O_3 为例解释具有混合键氧化物容易形成玻璃的原因。

9. 试述微晶学说与无规则网络学说的主要观点, 并比较两种学说在解释玻璃结构上的共同点和分歧。

10. 什么是硼反常现象? 为什么会产生这些现象?

11. 已知石英玻璃的密度为 2.3g/cm^3 ，假定玻璃中原子尺寸与晶体 SiO_2 相同，试计算该玻璃的原于堆积系数是多少？

12. 根据教材的 T—T—T 曲线，计算 A、B、C 三种物质的临界冷却速度，哪一种物质易形成玻璃？哪一种难形成玻璃？

答案

1.

| | | | |
|----------|--|---|--|
| 1 、解： | 石英晶体 | 石英熔体 | $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ |
| 结 构 | $[\text{SiO}_4]$ 按共顶方式对称有规律有序排列， 远程有序 | 基本结构单元 $[\text{SiO}_4]$ 呈架状结构， 远程无序 | 基本结构单元 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ 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， η 大，电导率大，表面张力大 | 有流动性， η 较石英熔体小，电导率大，表面张力大 |

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

3、解： $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统中， SiO_2 含量增加， η 增大， σ 减小；因为 SiO_2 含量增加，聚合离子团尺寸增大，迁移阻力增大， η 增大， e/r 减小，相互作用力减小， σ 减小； $\text{R0}-\text{SiO}_2$ 系统中， SiO_2 含量增加， η 增大， σ 减小；因为无 SiO_2 时 $\text{R0}-\text{O}_2$ 系统 η 很低，表面张力大；加入 SiO_2 ，系统中出现聚合离子团， SiO_2 增加，聚合离子团尺寸增大，数目增大， η 增大， σ 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 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 Na_2O CaO K_2O BaO
中间体 Al_2O_3
网络形成体 SiO_2 B_2O_3 P_2O_5

8、略。

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 B_2O_3 一起熔融时，碱金属所提供的氧不像熔融 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 B_2O_3 玻璃从原来二度空间的层状结构部分转变为三度空间的架状结构，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 . 什么叫表面张力和表面能 ? 在固态下和液态下这两者有何差别 ?
- 2 . 一般说来,同一种物质,其固体的表面能要比液体的表面能大,试说明原因。
- 3 . 什么叫吸附、粘附 ? 当用焊锡来焊接铜丝时,用锉刀除去表面层,可使焊接更加牢固,请解释这种现象。
- 4 . 方镁石的表面能为 $1000 \text{ 尔格}/\text{cm}^2$,如果密度为 $3.68 \text{ 克}/\text{cm}^3$,求将其粉碎为 1μ 颗粒时,每克需能量多少卡 ?
- 5 . 试说明晶界能总小于两个相邻晶粒的表面能之和的原因。
- 7 . 1 克石英在粉碎机中轧成粒度为 1μ 的粉末时,重量增至 1.02 克 ,若这是吸附了空气中水分的结果,试求吸附水膜的厚度 (假定破碎后颗粒为立方体) 。
- 8 . 真空中 Al_2O_3 的表面张力约为 $900\text{erg} / \text{cm}^2$,液态铁的表面张力为 $1729\text{erg}/\text{cm}^2$,同样条件下,界面张力 (液态铁—氧化铝) 约为 $2300\text{erg}/\text{cm}^2$,问接触角有多大 ? 液态铁能否润湿氧化铝 ?
- 9 . 表面张力为 $500\text{erg}/\text{cm}^2$ 的某液态硅酸盐与某种多晶氯化物表面相接触,接触角 $\theta = 45^\circ$; 若与此氧化物相混合,则在三晶粒交界处,形成液态小球,二面角 φ 平均为 90° ,假如没有液态硅酸盐时,氧化物—氧化物界面的界面张力为 $1000\text{dyn}/\text{cm}$,试计算氧化物的表面张力。
- 10 . $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统的低共熔物,放在 Si_3N_4 陶瓷片上,在低共溶温度下,液相的表面张力为 $900\text{erg}/\text{cm}^2$,液体与固体的界面能为 $600\text{erg}/\text{cm}^2$,测得接触角为 70.52° ,
 - (1) 求 Si_3N_4 的表面张力。
 - (2) 把 Si_3N_4 在低共熔温度下进行热处理,测得其腐蚀的槽角为 123.75° ,求 Si_3N_4 的晶界能。

(3) 如果把 20 %的低共熔物与 Si_3N_4 粉末混合，加热到低共溶温度下，试画出由低共熔物与 Si_3N_4 混合组成的陶瓷显微结构示意图。

复 习 提 纲

1 . 基本概念：表面、晶界、相界、弛豫表面、重构表面、黏附、润湿、吸附

2 . 固体是如何降低系统的表面能的，为什么相同组成的固体的表面能总是高于液体的表面能；

3 . 固体的表面力场的分类和本质，晶体的表面结构特点，表面粗糙度、表面微裂纹对表面力场的影响；

4 . 固体的界面行为对固体表面结构和性质的影响；粗糙表面的润湿行为；

答案

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； $\sigma = \text{力} / \text{总长度}$ 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； $\text{J/m}^2 = \text{N/m}$

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=10⁷ 尔格（erg），1 卡=4.1868J，

设方镁石为正方体边长为 a，V=a³，S_表 = 6a²，比表面积 S_表/V= 6a²/a³=6/a，1cm 方镁石颗粒粉碎为 1μm 颗粒时，比表面积 增加为:10⁴ 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。

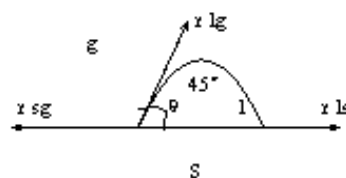
7、解：设水膜厚度为 h，水密度 1g/cm³，1 个粒度 1μ 的颗粒水膜重量为 6×(10⁻⁴)²×h×1，1g 石英可粉碎为 N 个 1μ 的粉末，石英密度 2.65g/cm³，N•(10⁻⁴)³×2.65=1→N=3.77×10¹¹，N 个 μ 微粒水的量为 1.02-1=0.02g

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

8、解: $\gamma_{sg} = \gamma_{lg} \cos \theta + \gamma_{ls}$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lg}} = \frac{900 - 2300}{1729} = -0.809$$

$\theta = 144^\circ 7' > 90^\circ$ ，不能润湿。

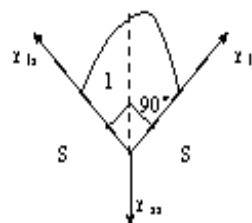


9、解: $\gamma_{lg} = 500 \text{ erg/cm}^2$ ，求氧化物表面张力 γ_{sg} ，

$$\gamma_{sg} = \gamma_{lg} \cos 45^\circ + \gamma_{ls}, \quad 2\gamma_{ls} \cos 45^\circ = \gamma_{ss}$$

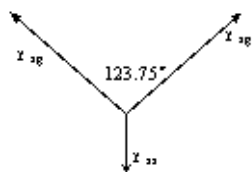
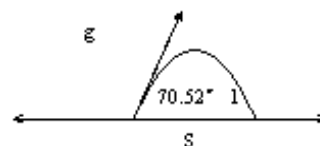
$$\begin{aligned} \gamma_{ss} &= 1000 \text{ dyn/cm} = 10^{-2} \text{ N/cm} = 1 \text{ N/m} = 1 \text{ J/m}^2 \\ &= 10^3 \text{ erg/cm}^2 \end{aligned}$$

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



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

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



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

(3) 略。

相平衡与相图

1. 固体硫有两种晶型（单斜硫、斜方硫），因此硫系统可能有四个相，如果某人实验得到这四个相平衡共存，试判断这个实验有无问题。

2. 图(1)是具有多晶转变的某物质的相图,其中 DEF 线是熔体的蒸发曲线。KE 是晶型 I 的升华曲线; GF 是晶型 II 的升华曲线; JG 是晶型 III 的升华曲线,回答下列问题:

(1) 在图中标明各相的相区,并把图中各无变点的平衡特征用式子表示出来。

(2) 系统中哪种晶型为稳定相?那种晶型为介稳相?

(3) 各晶型之间的转变是单向转变还是双向转变?

3. 在 SiO_2 系统相图中,找出两个可逆多晶转变和两个不可逆多晶转变的例子。

4. 根据 Al_2O_3 — SiO_2 系统相图说明:

(1) 铝硅质耐火材料,硅砖(含 $\text{SiO}_2 > 98\%$)、粘土砖(含 Al_2O_3 35 ~ 50%)、高铝砖(含 Al_2O_3 60 ~ 90%)、刚玉砖(含 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 90\%$)内,各有哪些主要的晶相。

(2) 为了保持较高的耐火度,在生产硅砖时应注意什么?

(3) 若耐火材料出现 40%液相便软化不能使用,试计算含 40(mol) Al_2O_3 的粘土砖的最高使用温度。

5. 在 CaO — SiO_2 系统与 Al_2O_3 — SiO_2 系统中 SiO_2 的液相线都很陡,为什么在硅砖中可掺入约 2%的 CaO 作矿化剂而不会降低硅砖的耐火度,但在硅砖中却要严格防止原料中混入 Al_2O_3 否则会使硅砖耐火度大大下降。

6. 加热粘土矿物高岭石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)至 600 °C时,高岭石分解为水蒸气和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$,继续加热到 1595 °C时会发生什么变化?在这温度下长时间保温达到平衡,系统的相组成如何?当系统生成 40%液相时,应达到什么温度?在什么温度下该粘土完全熔融?

7 . 图 (2) 是最简单的三元系统投影图, 图中等温线从高温到低温的次序是 $t_6 > t_5 > t_4 > t_3 > t_2 > t_1$ 根据此投影图回答:

(1) 三个组分 A 、 B 、 C 熔点的高低次序是怎样排列的。

(2) 各液相面下降的陡势如何 ? 那一个最陡 ? 那一个最平坦 ?

(3) 指出组成为 65 % A , 15 % B , 20 % C 的系统的相组成点, 此系统在什么温度下开始结晶 ? 结晶过程怎样 ? (表明液、固相组成点的变化及结晶过程各阶段中发生的变化过程)。

(4) 计算第一次析晶过程析出晶相的百分数是多少 ? 第二次析晶过程 结束时, 系统的相组成如何 ? 结晶结束时系统的相组成又如何 ?

8 . 图 (3) 为生成二个一致熔融二元化合物的三元系统, 据图回答下列问题:

(1) 可将其划分为几个简单的三元系统 ?

(2) 标出图中各边界及相区界线上温度下降方向,

(3) 判断各无变量点的性质, 并将它们的平衡特征式子表示出来。

9 . 图 (4) 是生成一致熔融二元化合物 (BC) 的三元系统投影图。设有组成为: A : 35 % , B : 35 % , C : 30 % 的熔体, 试确定其在图中的位置。冷却时该熔体在何温度下开始析出晶体。

10 . 如图 (5) A-B-C 三元系统相图, 根据相图回答下列问题:

1 . 在图上划分副三角形、用箭头表示各条界线上温度下降方向及界线的性质;

2 . 判断化合物 D 、 M 的性质;

3 . 写出各三元无变量点的性质及其对应的平衡关系式;

4 . 写出组成点 G 在完全平衡条件下的冷却结晶过程;

5 . 写出组成点 H 在完全平衡条件下进行加热时, 开始出现液相的温度和完全熔融的温度; 写出完全平衡条件下进行冷却, 结晶结束时各物质的百分含量 (用线段比表示) 。

11 . 根据图(6) 回答下列问题:

(1) 说明化合物 S_1 、 S_2 的性质;

(2) 在图中划分三元系统及用箭头指示出各界线的温度下降方向及性质;

(3) 指出各无变点的性质并写出各点的平衡关系;

(4) 写出 1 、 3 组成的熔体的冷却结晶过程 (表明液、固相组成点的变化及结晶过程各阶段系统中发生的变化过程) 。并总结判断结晶产物和结晶过程结束点的规律;

(5) 计算熔体 1 结晶结束时各相百分含量, 若在第三次结晶过程开始前将其急冷却 (这时液相凝固成为玻璃相) 各相的百分含量又如何 ? (用线段表示即可) ;

(6) 加热组成 2 的三元混合物将于哪一点温度开始出现液相 ? 在该温度下生成的最大液相量是多少 ? 在什么温度下完全熔融 ? 写出它的加热过程。

12 . 下图为具有化合物生成的三元系统相图, 根据此三元系统相图解答下列问题

(1) 判断各化合物的性质;

(2) 用箭头表示相区界线温度变化方向及界线性质;

(3) 划分副三角形, 并写出各三元无变量点的平衡过程及性质;

(4) 用规范化写法写出 M 点对应组分的平衡结晶过程;

(5) N 点对应的三元组成点加热时在那一点温度下开始出现？哪一点温度下完全熔化？

13 . 根据图(7) 回答下列问题:

- (1) 用箭头标出各界线的温度下降方向及性质;
- (2) 指出各无变点的性质, 并写出其平衡关系;
- (3) 写出熔体 M 的结晶过程, 说明液相离开 R 点的原因;
- (4) 画出 AB 、 BC 二元系统相图。

14 . 比较各种三元无变量点 (低共熔点, 双升点, 双降点, 过渡点和多晶转变点) 的特点。写出它们的相平衡关系。

15 . 对课本的 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统和 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图划分副三角形。

16 . 参看 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图, 回答下列问题:

(1) 组成为 66 % CaO , 26 % SiO_2 , 8 % Al_2O_3 , 即书中 3 点的水泥配料将于什么温度开始出现液相 ? 这时生成的最大液相量是多少 (根据详 6 图 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ 部分系统计算) 。

(2) 为了得到较高的 C_2S 含量, 题 (1) 组成的水泥烧成后急冷好, 还是缓冷让其充分结晶好 ?

(3) 欲得到题 (1) 组成的水泥, 若只用高岭土和石灰石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCO_3) 配料, 能否得到该水泥的组成点 ? 为什么 ? 若不能, 需要加入何种原料 ? 并计算出所需各种原料的百分含量。

17 . 根据 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统相图回答:

(1) 组成为 13 % Na_2O , 13 % CaO , 74 % SiO_2 玻璃配合料将于什么温度熔化 ? 在什么温度完全熔融 ?

(2) 上面组成的玻璃, 当加热到 1050 °C, 1000 °C, 900 °C, 800 °C 时, 可能会析出什么晶体 ?

(3) NC_2S_6 晶体加热时是否会不一致熔化 ? 分解出什么晶体, 熔化温度如何 ?

18 . 在陶瓷生产中一般出现 35 % 液相就足以使瓷坯玻化。而当液相达到 45 % 时, 将使瓷坯变形, 成为过烧。根据课本 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 具体计算含 10 % 偏高岭, 90 % 偏滑石的配料的烧成温度范围。

19 . 计算含 50 % 高岭石, 30 % 长石, 20 % 石英的一个瓷器配方在 1250 °C 烧成达到平衡时的相组成及各相的相对量。

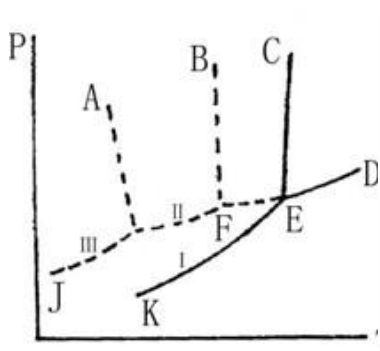
20 . 根据课本图 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图。如果要使瓷器中仅含有 40 % 莫来石晶相及 60 % 的玻璃相、原料中应含 K_2O 若干 ? 若仅从长石石中获得, K_2O 原料中长石的配比应是多少 ?

21 . 高铝水泥的配料通常选择在 CA 相区范围内, 生产时常烧至熔融后冷却制得, 高铝水泥主要矿物 CA, 而 C_2AS 没有水硬性, 因此希望水泥中不含 C_2AS 。这样在 CA 相区内应取什么范围的配料才好, 为什么 (注意生产时不可能完全平衡. 而会出现独立结晶过程)?

复 习 提 纲

(1) 基本概念: 相图、自由度、组元数与独立组元数、吉布斯向律、杠杆规则、初晶区规则、三角形规则、背向线规则、切线规则;

(2)掌握相图的表示方法,包括单元系统相图、二元系统相图、三元系统相图;



答案

1、解：有问题，根据相律， $F=C-P+2=1-P+2=3-P$ ，系统平衡时， $F=0$ ，则 $P=3$ ，硫系统只能是三相平衡系统。

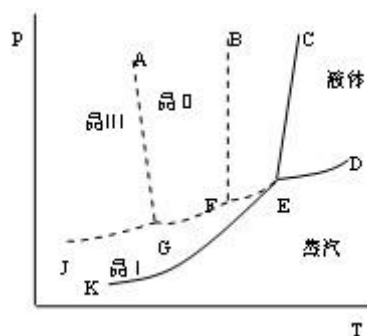
2、解：(1) KEC 为晶型 I 的相区，EFBC 过冷液体的介稳区，AGFB 晶型 II 的介稳区，JGA 晶型 III 的介稳区；

(2) 晶型 I 为稳定相，晶型 II、III 为介稳相；因为晶型 II、III 的蒸汽压高于晶型 I 的，即它们的自由能较高，有自发转变为自由能较低的晶型 I 的趋势；

晶型 I \rightarrow 晶型 II 转变
晶型 I \rightarrow 晶型 III 转变

单向的

多晶转变点的温度高于两种晶型的熔点；



II、III 转变可逆的，
双向的，多晶转变点温度低于 II、III 的熔点。

3、解：可逆多晶转变： β -石英 \longleftrightarrow α -石英 \longleftrightarrow α -鳞石英

不可逆多晶转变： β -方石英 \longleftrightarrow β -石英 \longleftrightarrow γ -鳞石英 \longleftrightarrow β -石英

4、解：(1) 硅砖(含 $\text{SiO}_2 > 98\%$) 主要晶相： SiO_2 、 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 固溶体(莫来石)

粘土砖(含 Al_2O_3 35 ~ 50%) 主要晶相： SiO_2 、 Al_2SiO_5

高铝砖(含 Al_2O_3 60 ~ 90%) 主要晶相: 60 ~ 72% A_3S_2

72 ~ 90% Al_2O_3 、 A_3S_2

(2) 为了保持硅砖的耐火度, 要严格防止原料中混如 Al_2O_3 。 SiO_2 熔点为 1723°C , SiO_2 液相很陡, 加入少量的 Al_2O_3 后, 硅砖中会产生大量的液相, SiO_2 的熔点剧烈下降。如加入 1wt% Al_2O_3 , 在低共熔点(1595°C)时产生的液相量为 $1/5.5=18.2\%$, 会使硅砖的耐火度大大下降;

(3)略。

5 、解: SiO_2 中加入少量的 CaO , 在低共熔点 1436°C 时, 液相量为 $2/37=5.4\%$, 液相量增加不多, 不会降低硅砖的耐火度, 故可加少量 CaO 作矿化剂。

6 、解: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 相图中 SiO_2 %=33%mol

(1)加热到 1595°C 时, 生成 A_3S_2

(2) 1595°C 长时间保温, 系统中为液相和 A_3S_2 , $L\% = 21.8\%$

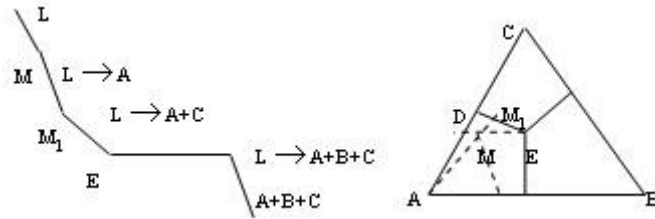
(3)略;

(4)完全熔融即固相完全消失, 应为 33% 直线与液相线交点处温度。

7 、解: (1)高→ 低 $B \rightarrow C \rightarrow A$

(2) B 最陡, C 次之, A 最次;

(3) 在 M 点所在的温度下开始析晶，



液相组成点 $M \rightarrow M_1 \rightarrow E$ (结晶结束)

固相组成点 $A \rightarrow A \rightarrow D \rightarrow M$

(4) 第一次析晶仅析出晶相 A，到 M1 时第一次析晶结束，晶相 A 的百分数为 65%，

$$(A+B) = \frac{ME}{DE} \quad A = \frac{DC}{AC} \cdot \frac{ME}{DE} \quad B = \frac{AD}{AC} \cdot \frac{ME}{DE} \quad \text{液相} = \frac{DM}{DE}$$

结晶结束时，析晶相 A、B、C，液相消失，固相组成点在 M 点。

???

8、解：三个 $\triangle AS_1S_2$ E_1 $E_1 \leftrightarrow A+S_1+S_2$
 $\triangle S_1S_2B$ E_2 $L \leftrightarrow B+S_1+S_2$
 $\triangle S_2CB$ E_3 $L \leftrightarrow C+S_2+B$ } 低共熔点

9、解：M 点所在温度约 1050 °C，1050 °C 开始析晶。

10、

(1) 见图，付三角形 3 分，界线性质 1 分，界线上温度降低的方向；
解：

(2) 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；

(3) E1，单转熔点， $L+A \leftrightarrow C+M$ E2，低共熔点， $L \leftrightarrow C+B+M$

E3 , 单转熔点, $L+A \leftrightarrow B+M$

E4 , 过渡点, $D \xleftarrow{L} A+B$

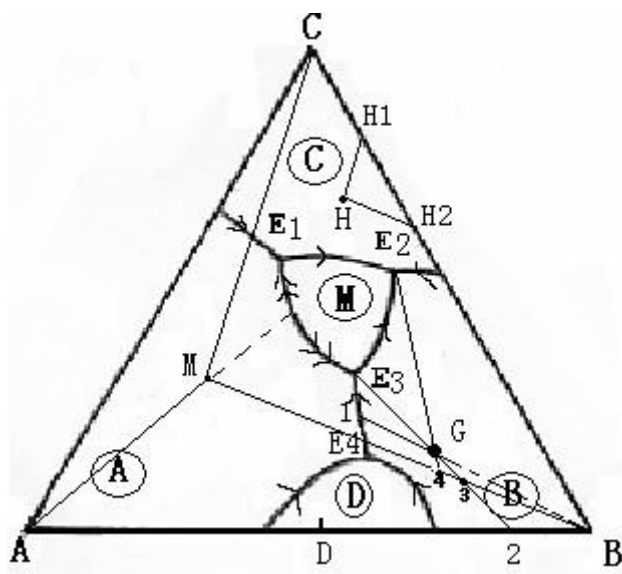
(4) L

$G \xrightarrow{L \rightarrow A} 1 \xrightarrow{L \rightarrow A+B} E_3 \xrightarrow{L \rightarrow A+B+M} E_3 \xrightarrow{L \rightarrow M+B} E_2 \xrightarrow{L \rightarrow B+C+M} E_2$ (结晶线

$S \rightarrow B \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow G$ (产物 $C+B+M$)

(5) E2 温度, H 点所在温度; 过 H 点做副三角形 BCM 的两条边 CM、BM 的平行线 HH_1 、 HH_2 , $C\% = BH_2/BC \times 100\%$, $B\% = CH_1/BC \times 100\%$,

$C\% = H_1H_2/BC \times 100\%$ 。



12、解: (1) S 组成点在三角形内且位于初晶区外, 不一致熔融三元化合物;

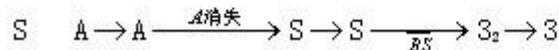
| | | |
|-------|-------------------------------|---------------------------|
| 界线 | mP_2 转熔线 | } $L+A \leftrightarrow S$ |
| | mP_1 转熔线 | |
| | P_2E 低共熔线 | $L \leftrightarrow C+S$ |
| | P_1E 低共熔线 | $L \leftrightarrow B+S$ |
| E | $L \leftrightarrow C+S+B$ | |
| P_1 | 双开点 $L+A \leftrightarrow C+S$ | |
| P_2 | 双开点 $L+A \leftrightarrow B+S$ | |

(2) 结晶过程 2 点 位于 A 初晶区, 在 AS 连线上, 结晶产物为 A、S

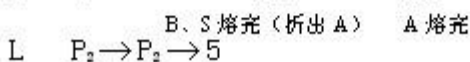
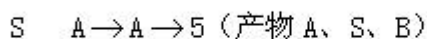
$L \quad 2 \xrightarrow[f=2]{L \rightarrow A} m \xrightarrow[f=1]{L+A \rightarrow S} P_1$

$S \quad A \rightarrow A \xrightarrow{AS} 2$

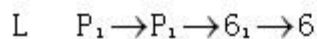
B、C、S



(3) 5 点 冷却过程



6 点 冷却过程

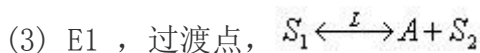


12、解：(1) S1 不一致熔融二元化合物，高温稳定，低温分解

S2 一致熔融二元化合物

S3 不一致熔融二元化合物，低温稳定，高温分解

(2) 见图

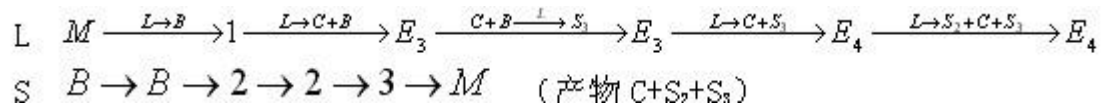


E3 , 过渡点, $C + B \xrightarrow{L} S_3$

E4 , 低共熔点, $L \leftrightarrow C + S_3 + S_2$

E5 , 低共熔点, $L \leftrightarrow C + A + S_2$

(4)



(5) 在 E5 点出现液相, 在 N 点所在温度完全熔融。

13 、略。

14 、略。

16 、解: (1) k 点开始出现液相, 温度为 1455 °C , 连接 3k 交 $L\% = \frac{36}{6k}$
CaO-C₃S 线于 6 点 ,

线段长度可直接量取;

(2) 急冷好, k 点将进行转熔过程 $L + C_3S \rightarrow C_2S + C_3A$

这样 C₃S 量会减少, 急冷使转熔过程来不及进行, 从而提高 C₃S 含量;

(3) AS₂ 与 CaCO₃ 配料, 不能得到 3 点矿物组成

3 点组成 66CaO 1.179mol 26SiO₂ 0.433mol 8Al₂O₃
0.078mol

化成 mol% 69.76% 25.62% 4.62%

SiO₂ mol%/Al₂O₃ mol%=5.55

题目中组成点 Al₂O₃ • 2SiO₂ • 2H₂O 与 CaCO₃ 配料,
SiO₂ mol%/Al₂O₃ mol%=2 : 1

二者比较, SiO₂ 量不够, 所以需加入 SiO₂ 。

设配料 100g , 含 66g CaO , 26g SiO₂ , 8g Al₂O₃

66g CaO 化成 CaCO₃ 量 $66/56 \times 100 = 117.86g$

8g Al₂O₃ 化成 Al₂O₃ • 2SiO₂ • 2H₂O 量 $8/102 \times$

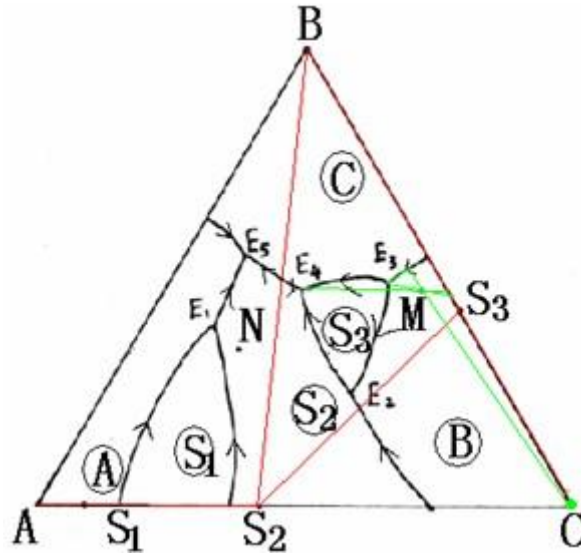
258=20.24g

$\text{AS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 提供 SiO_2 $8/102 \times 2 \times 60 = 9.41\text{g}$

还需 SiO_2 量 $20.24 - 9.41 = 10.83\text{g}$

CaCO_3 wt%=79.14% , $\text{AS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wt%=13.59% ,

SiO_2 wt%=7.27%



17 、解： (1)该点位于 $\triangle \text{NC}_3\text{S}_6 - \text{NCS}_5 - \text{SiO}_2$ 中， Q 点附近 β -CS 初晶区

对应无变量点 H 点 $1:3:6 + \alpha$ -石英 +L $1:1:5$

配料在 827°C 熔化，完全熔化为 1050°C 左右

(2)加热到 1050°C $L \rightarrow \beta$ -CS

1000°C $L \rightarrow 1:3:6 + \alpha$ -鳞石英

900°C $L \rightarrow 1:3:6 + \alpha$ -石英

800°C 加热到 800°C 时未熔化，冷却到 800°C

时三个晶相 $1:3:6$ $1:1:5$

(3) NC_3S_6 加热是不一致熔融，加热分解

$1:3:6$ 析晶，先析出 α -CS , α -CS $\rightarrow \beta$ -CS , RQ

线上 $L + \beta$ -CS $\rightarrow 1:3:6$

$1:3:6$ 加热到 RQ 界线与 CS- $1:3:6$ 交点温度开始

熔化(1050°C 左右) 分解出 β -CS

18 、解：组成点确定下来，图中 M 点， $\triangle \text{MS} - \text{M}_2\text{Al}_2\text{S}_{35} - \text{SiO}_2$ 对应无变量点 1 点(1355°C)加热该组成点，于 1 点开始出现液相，液相组成点在 MS 与 SiO_2 界线上移动，固相组成点在 MS- SiO_2 连线上变化，以 M 点为支点连成杠杆，

当 L%=35% 时，对应温度 1390 °C， L%=45% 时，对应温度 1430 °C，烧成温度范围为 1390 ~ 1430 °C。

19 、解： 50%AS₂ 30%KAS₆ 20%SiO₂ 组成点在△ QWD 中 3 点， 3 点位于初晶区，对应 E 点结晶结束 985 °C L SiO₂ + A₃S₂ + KAS₆，加热组成为 3 物质，于 E 点开始出现液相

$$S \quad E \xrightarrow{SiO_2 + A_3S_2 + KAS_6 \rightarrow L} E \rightarrow SiO_2 \cdot A_3S_2 \text{ 界线与 } 3A_3S_2 \text{ 交点} \rightarrow 3$$

$$\dots\dots\dots KAS_6 \text{ 熔完} \dots\dots\dots SiO_2 \text{ 熔完} \dots\dots\dots A_3S_2 \text{ 熔完}$$

升温于 1250 °C 时，固相中有 SiO₂ · A₃S₂ 及 L 相，液相组成点在莫来石与石英界线上（与 1250 °C 等温线交点），固相组成点在 SiO₂ 与 A₃S₂ 连线上，用杠杆规则计算。

20 、解： 40%A₃S₂ + 6% 液相

原始组成点在 A₃S₂ 初晶区，在 A₃S₂ 组点与 E 点连线上，在图中 12 点附近，过原始组成点做△ SiO₂ -K₂O-Al₂O₃ 各边平行线，确定出 K₂O 、 SiO₂ 、 Al₂O₃ 百分含量

K₂O: wt%=4.12% Al₂O₃: wt%=27.06% SiO₂: wt%=68.82%

长石 K₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂ (94+102+360=556)

仅从长石中获得 K₂O

100gK₂O: 4.12g Al₂O₃: 27.06g SiO₂: 68.82g

4.12gK₂O 化成长石 $4.12/94 \times 556=24.34g$

24.34g 长石提供 Al₂O₃ 4.47g SiO₂ 15.79g

另需加 Al₂O₃: 27.06-4.47=22.59g SiO₂:

68.82-15.79=53.03g

$$\text{长石 wt\%} = \frac{24.34}{24.34 + 22.59 + 53.03} = 24.35$$

21 、略。

扩散

1 . 解释并区分下列概念：

- (1) 稳定扩散与不稳定扩散；
- (2) 本征扩散与非本征扩散；
- (3) 自扩散与互扩散；
- (4) 扩散系数与扩散通量。

2 . 浓度差会引起扩散，扩散是否总是从高浓度处向低浓度处进行 ？ 为什么 ？

3 . 当锌向铜内扩散时，已知在 x 点处锌的含量为 2.5×10^{17} 个锌原子 / cm^3 ， 300 °C 时每分钟每 mm^2 要扩散 60 个锌原子，求与 x 点相距 2mm 处锌原子的浓度。（已知锌在铜内的扩散体系中 $D_0 = 0.34 \times 10^{-14} \text{ m}^2 / \text{s}$ ； $Q = 4.5 \text{ kcal} / \text{mol}$ ）

4 . 在钢棒的表面，每 20 个铁的晶胞中含有一个碳原子，在离表面 1mm 处每 30 个铁的晶胞中含有一个碳原子，知铁为面心立方结构 ($a = 0.365 \text{ nm}$)，1000 °C 时碳的扩散系数为 $3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{s}$ ，求每分钟内因扩散通过单位晶胞的碳原子数是多少 ？

5 . 在恒定源条件下 820 °C 时，刚经 1 小时的渗碳，可得到一定厚度的表面渗碳层，若在同样条件下，要得到两倍厚度的渗碳层需要几个小时 ？

6 . 在不稳定扩散条件下 800 °C 时，在钢中渗碳 100 分钟可得到合适厚度的渗碳层，若在 1000 °C 时要得到同样厚度的渗碳层，需要多少时间

($D_0 = 2.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2 / \text{sec}$ ； $D^{1000 \text{ } ^\circ\text{C}} = 3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 / \text{sec}$) ？

7. 在制造硅半导体器件中, 常使硼扩散到硅单晶中, 若在 1600K 温度下, 保持硼在硅单晶表面的浓度恒定(恒定源半无限扩散), 要求距表面 10-3cm 深度处硼的浓度是表面浓度的一半, 问需要多长时间(已知

$$D_{1600^\circ\text{C}} = 8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}; \text{ 当 } \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0.5 \text{ 时, } \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \approx 0.5 \text{) ?}$$

8. Zn^{2+} 在 ZnS 中扩散时, 563 °C 时的扩散系数为 $3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$; 450 °C 时的扩散系数为 $1.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$, 求:

- (1) 扩散的活化能和 D_0 ;
- (2) 750 °C 时的扩散系数。

9. 实验测得的不同温度下碳在钛中的扩散系数分别为 $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ (736 °C)、 $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ (782 °C)、 $1.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ (838 °C)。

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right),$$

- (a) 请判断该实验结果是否符合
- (b) 请计算扩散活化能 (J/mol °C), 并求出在 500 °C 时碳的扩散系数。

10. 在某种材料中, 某种粒子的晶界扩散系数与体积扩散系数分别为 $D_{gb} = 2.00 \times 10^{-10} \exp(-19100/T)$ 和 $D_v = 1.00 \times 10^{-4} \exp(-38200/T)$, 是求晶界扩散系数和体积扩散系数分别在什么温度范围内占优势?

11. 假定碳在 α -Fe (体心立方) 和 γ -Fe (面心立方) 中的扩散系数分别为:

$$D_\alpha = 0.0079 \exp[-83600 (\text{J/mol}/RT) \text{ cm}^2/\text{sec};$$

$$D_\gamma = 0.21 \exp[-141284 (\text{J/mol}/RT) \text{ cm}^2/\text{ssec}$$

计算 800 °C 时各自的扩散系数并解释其差别。

12. MgO、CaO、FeO 均具 NaCl 结构, 在各晶体中它们的阳离子扩散活化能分别为: Na^+ 在 NaCl 中为 41 Kcal/mol、 Mg^{2+} 在 MgO 中为 83 Kcal/mol、

Ca^{2+} 在 CaO 中为 77Kcal/mol 、 Fe^{3+} 在 FeO 中为 23Kcal/mol ，试解释这种差异的原因。

13. 试分析离子晶体中, 阴离子扩散系数一般都小于阳离子扩散系数的原因?

14. 试从结构和能量的观点解释为什么 $D_{\text{表面}} > D_{\text{晶面}} > D_{\text{晶内}}$

复习提纲

(1) 基本概念: 扩散、扩散的本质、扩散的结果, 扩散动力, 正扩散和负扩散, 自扩散和互扩散极其特点, 扩散通量, 稳定扩散和非稳定扩散, 无序扩散及特点。

(2) 固体扩散的微观机构有哪几种, 哪些是实际存在的, 为什么?

- 菲克第一定律和菲克第二定律的一维表达式, 各自的物理意义是什么, 会运用菲克第一定律和菲克第二定律解决实际问题。

(3) 无序扩散系数 $D = 1/6 \times qd^2$ 中, d 和 q 的物理意义; 通过分析影响 q 的因素以及以体心立方晶体为例, 得出无序扩散系数的数学表达式

$D_r = \alpha a_0^2 N_d \gamma$, 由此得出空位扩散系数的表达式 $D_v = \alpha a_0^2 \gamma_0 \exp[(\Delta S^* + \Delta S_f)/R] \exp[-(\Delta H^* + \Delta H_f)/RT]$, 再进一步得出空位扩散系数的宏观表达式 $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ 。

(4) 自扩散系数 $D^* = f D_r$ 。

(5) 间隙扩散系数的表达式。

(6) 一个扩散系统中, 扩散系数与温度的关系 ($D \sim 1/T$), 为什么?

(7) 克肯达尔效应得含义及其应用意义。

(8) 分析影响扩散系数的因素。

答案

1、解: 略。

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。

3、解: 看成一维稳定扩散, 根据菲克第一定律 $J_x = -D \frac{dc}{dx}$

$$J_x = -D \cdot \frac{c_2 - c_1}{x - x_2}, \quad c_2 = 2.5 \times 10^{17} \text{ 个/cm}^3, \quad x - x_2 = 2\text{mm}, \quad J_x = 60 \text{ 个/60S} \cdot \text{mm}^2$$

扩散系数宏观表达式 $D = D_0 \exp(-Q/RT)$

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

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

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

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

$$J_x=-D\frac{c_2-c_x}{2\text{mm}}, \quad c_2-c_x=-\frac{J_x 2\text{mm}}{D}=-2.94\times 10^{19}\text{个}/\text{m}^3$$

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

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

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

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

$$\text{浓度差: } \frac{1}{30a^3}-\frac{1}{20a^3} \Rightarrow J=1.02\times 10^{18}\text{个}/\text{s}\cdot\text{m}^2$$

$$J=1.02\times 10^{19}\text{个}/\text{s}\cdot\text{m}^2$$

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

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

\therefore 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, $x_1=k\sqrt{D_1t_1}$, $x_2=k\sqrt{D_2t_2}$, $x_1=x_2$

$\therefore D_1t_1=D_2t_2$ 已知 D_1 , D_2 , t_1 , 则可求 $t_2=480\text{s}$

7、解: 不稳定扩散恒定源半无限扩散 $c(x,t)=c_0\text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$

已知 $c(10^{-3}, t)=c_0/2$, $D=8\times 10^{-12}\text{cm}^2/\text{sec}$

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

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

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。

9、略。

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

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

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

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

计算有 $T=1455.6K$ $D_{gb}=D_v$

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

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

11、解: $T=800+273=1073K$ 时

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

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

$D_\alpha > D_\beta$

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; $\alpha\text{-Fe}$ 体心立方, $\beta\text{-Fe}$ 面心立方。

12、略。

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

1 . 什么叫相变? 按照机理来划分, 可分为哪些机理 ?

2 . 马氏体相变具有什么特征? 它和成核-生成机理有何差别 ?

3 . 当一种纯液体过冷到平衡凝固温度 (T_0) 以下时: , 固相与液相间的自由焓差越来越负。试证明在温度 T_0 附近随温度变化的关系近似地为:

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_v}{T_0} (T_0 - T) \quad \text{式中 } \Delta H_v (<0) \text{ 为凝固潜热}$$

4 . 在纯液体平衡凝固温度 T_0 以下, ΔG_v^* 临界相变势垒随温度下降而减小, 于是有一个使热起伏活化因子 $\exp(-\Delta G_v^*/KT)$ 为极大值的温度。试证明

当 $T=T_0/3$ 时, $\exp(-\Delta G_r^*/KT)$ 有极大值。

(提示: 利用 $\Delta G_v = \frac{\Delta H_v}{T_0}(T_0 - T)$ 表达式)

5. 为什么在成核一生成机理相变中, 要有一点过冷或过热才能发生相变? 什么情况下需过冷, 什么情况下需过热。

6. 何谓均匀成核? 何谓不均匀成核? 晶核剂对熔体结晶过程的临界晶核半径 r^* 有何影响?

7. 在不均匀成核的情况下, 相变活化能与表面张力有关, 试讨论不均匀成核的活化能 ΔG_r^* 与接触角 θ 的关系, 并证明当 $\theta = 90^\circ$ 时, ΔG_r^* 是均匀成核活化能的一半。

8. 铁的原子量为 55.84, 密度为 7.32 克/cm³, 熔点为 1593 °C, 熔化热为 2750 卡/克原子, 固液界面能为 204 尔格/cm², 试求在过冷度为 10 °C、100 °C 时的临界晶核大小并估计这些晶核分别由多少个晶胞所组成(已知铁为体心立方晶格, 晶格常数 $a=3.05$?)

9. 熔体析晶过程在 1000 °C 时, 单位体积自由焓变化 $\Delta G_v=100\text{cal/cm}^3$; 在 900 °C 时是 500cal/cm^3 。设固-液界面能 $\gamma_{SL}=500\text{erg/cm}^2$, 求:

(1) 在 900 °C 和 1000 °C 时的, 临界晶核半径;

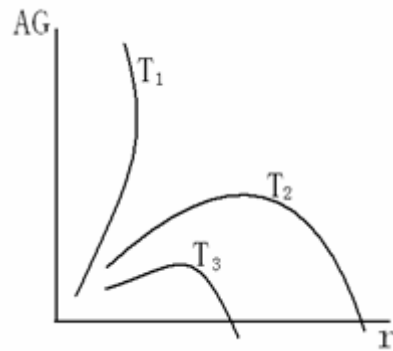
(2) 在 900 °C 和 1000 °C 时进行相变所需的能量。

10. 如在液相中形成边长为 a 的立方体晶核时, 求出“临界核胚”立方体边长 a^* 和 ΔG^* 。为什么立方体的 ΔG^* 大于球形 ΔG^* ?

11. 铜的熔点 $T_m = 1385\text{K}$, 在过冷度 $\Delta T=0.2T_m$ 的温度下, 通过均相成核得到晶体铜。计算这温度下的临界核胚半径及临界核胚的原子数。

($H=1628 \times 10^7$ 尔格/cm³、 $\gamma=177$ 尔格/cm², 设铜为面心立方晶体, $a=3.615$?)

12. 如下图为晶核的半径 r 与 ΔG 间的关系, 现有不同温度的三条曲线, 请指出哪条温度最高? 哪条温度最低? 你的根据是什么?



13 . 什么叫斯宾那多分解 ? 它和成核一生长机理有何差别 ?

14 . 什么叫登山扩散 ? 为什么在斯宾那多分解中能产生这种扩散, 在成核一生长相变中则不能 ?

15 . 在最后的形态中, 成核一生长机理相变和斯宾那多相变都有可能形成三维连贯的结构, 在实验上能否区别是哪种机理?

复习提纲

1. 什么是相变、相变过程, 相变过程的分类, 相变推动力, 相变过程的温度条件。

2. 析晶的两个过程, 均态核化和非均态核化的含义; 会推导均态核化的临界半径和相变活化能; 了解影响均态核化速率的因素; 掌握非均态核化的相变活化能与均态核化的相变活化能的关系, 能从理论上进行解释; 掌握核化速率和晶化速率与温度的关系, 画图说明, 并指出形成晶体或玻璃有利的温度区间。总的结晶速率用什么表征。

3. 分析影响结晶速率的因素。

答案

1. 略

2. 解: 特征:

①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)

②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

③转变速度极快

④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：

成核一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：

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

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

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

4. 解：

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

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

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

即求 y 的极值

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

此时 $y'' < 0$ 且 $y' \neq 0$ 即 y 有极大值

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

5. 解：

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

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

T_m : 相变平衡温度; ΔH 相变热

温度 T 时, 系统处于不平衡状态, 则 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S \neq 0$

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

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

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

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

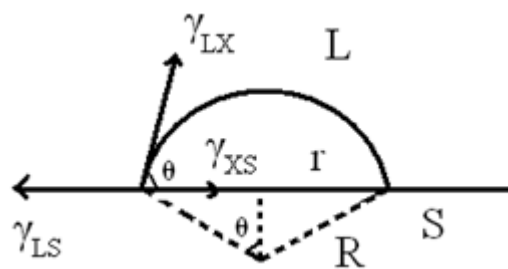
6. 解:

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:



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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:

$$\Delta G_a = \Delta G_v + \Delta G_s = a^3 \Delta G_v + 6a^2 \gamma_{LS}$$

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

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

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

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

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

$$\text{则} \Delta G_{\text{立方}} > \Delta G_{\text{球形}}$$

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

11 解:

12 解: r 相同时 $\Delta G_1 > \Delta G_2 > \Delta G_3$

$$T_1 > T_2 > T_3$$

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. 若由 MgO 和 Al_2O_3 球形颗粒之间的反应生成 $MgAl_2O_4$ 是通过产物层的扩散进行的:

(1) 画出其反应的几何图形并推导出反应初期的速度方程。

(2) 若 $1300^\circ C$ 时 $D_{Al^{3+}} > D_{Mg^{2+}}$, 基本不动,那么哪一种离子的扩散控制着 $MgAl_2O_4$ 的生成? 为什么?

2. 镍 (Ni) 在 0.1 大气压的氧气中氧化,测得其重量增量 ($\mu g/cm^2$) 如下表:

| 温 度 | 时 间 | | | | 温 度 | 时 间 | | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 (h) | 2 (h) | 3 (h) | 4 (h) | | 1 (h) | 2 (h) | 3 (h) | 4 (h) |
| 550 °C | 9 | 13 | 15 | 20 | 650 °C | 29 | 41 | 50 | 65 |
| 600 °C | 17 | 23 | 29 | 36 | 700 °C | 56 | 75 | 88 | 106 |

(1) 导出合适的反应速度方程； (2) 计算其活化能。

3. 由 Al_2O_3 和 SiO_2 粉末反应生成莫来石，过程由扩散控制，扩散活化能为 50 千卡/摩尔，1400°C 下，一小时完成 10%，求 1500°C 下，一小时和四小时各完成多少？（应用扬德方程计算）

4. 粒径为 1μ 球状 Al_2O_3 由过量的 MgO 微粒包围，观察尖晶石的形成，在恒定温度下，第一个小时有 20% 的 Al_2O_3 起了反应，计算完全反应的时间。

(1) 用扬德方程计算

(2) 用金斯特林格方程计算

(3) 比较扬德方程、金斯特林格方程优缺点及适用条件。

5. 当测量氧化铝—水化物的分解速率时，发现在等温反应期间，重量损失随时间线性增加到 50% 左右，超过 50% 时重量损失的速率就小于线性规律。速率随温度指数增加，这是一个由扩散控制的反应还是由界面一级控制的反应？当温度从 451°C 增至 493°C 时，速率增大到 10 倍，计算此过程的活化能（利用表 9-1 及图 22 进行分析）

6. 由 Al_2O_3 和 SiO_2 粉末形成莫来石反应，由扩散控制并符合扬德方程，实验在温度保持不变的条件下，当反应进行 1 小时的时候，测知已有 15% 的反应物起反应而作用掉了。

(1) 将在多少时间内全部反应物都生成产物？

(2) 为了加速莫来石的生产应采取什么有效措施？

7. 试分析影响固相反应的主要因素。

8. 如果要合成镁铝尖晶石，可供选择的原料为 MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgO 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。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。

复 习 提 纲

1. 广义固相反应的共同特点；固相反应机理；固相界面上的化学反应的三个过程。

2. 固相反应的一般动力学关系及其意义；解释化学动力学范围；解释扩散动力学范围的特点，扩散动力学范围的三个动力学方程的表达式、各自所采用的模型及其适用范围、有何优缺点。

3. 分析影响固相反应的因素。

答 案

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，

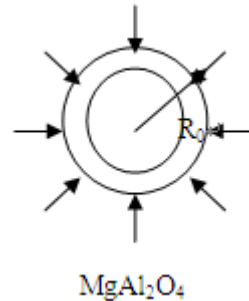
且 A, B 同产物 C 是完全接触的, 反应自球表面向中心进行

3. A 在产物层中的浓度梯度是线性的, 且扩散截面积一定。

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

$$\frac{\chi}{R_0} = 1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}} \dots \text{代入抛物线方程 } \chi^2 = k_4 t$$

$$\therefore \left[1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = \frac{k_4}{R_0^2} t = k_5 t$$



(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 DMg²⁺ 小, Mg²⁺ 扩散慢, 整个反应由 Mg²⁺ 的扩散慢, 整个反应由 Mg²⁺ 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 $T = 1400^\circ\text{C}$ $G = 10\%$ $t = 1\text{h}$

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

求得 k 及 c $c = 3.35' \times 10^{-7}$

代入杨德方程 $T = 1500^\circ\text{C}$ $t = 1\text{h}$ 4h 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 $T_1 = 451^\circ\text{C}$, $T_2 = 493^\circ\text{C}$

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

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

7. 解: 略

8. 解: 选择 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. 烧结推动力是什么? 它可凭哪些方式推动物质的迁移, 各适用于何种烧结机理?
2. 烧结过程是怎样产生的, 各阶段的特征是什么?
3. 下列过程中哪一个能使烧结体强度增大, 而不产生坯体宏观上的收缩? 试说明之。
(a) 蒸发冷凝; (b) 体积扩散; (c) 粘性流动; (d) 表面扩散; (e) 溶解沉淀
4. 某氧化物粉末的表面能是 $1000\text{erg}/\text{cm}^2$, 烧结后晶界能是 $550\text{erg}/\text{cm}^2$ 今用粒径为 $1\mu\text{m}$ 的粉料(假定为立方体)压成 1cm^3 的压块进行烧结, 试计算烧结时的推动力。
5. 试就 (a) 推动力来源; (b) 推动力大小; (c) 在陶瓷系统的重要性来区别初次再结晶, 晶粒长大和二次再全结晶。
6. 有人试图用延长烧结时间来提高产品致密度, 你以为此法是否可行, 为什么了?
7. 假如直径为 $5\mu\text{m}$ 的气封闭在表面张力为 280 达因 / 厘米的玻璃内, 气孔内氮气压

力是 0.8 大气压，当气体压力与表面张力产生的负压平衡时，气孔尺寸是多少？

8. 在 1500℃，MgO 正常的晶粒长大期间，观察到晶体在 1 小时内从直径从 1μm 长大到 10μm，在此条件下，要得到直径 20μm 的晶粒，需烧结多长时间？如已知晶界扩散活化能为 60KCal / mol，试计算在 1600℃下 4 小时后晶粒的大小，为抑制晶粒长大，加入少量杂质，在 1600℃下保温 4 小时，晶粒大小又是多少？

9. 假定 NiCr_2O_4 的表面能为 600erg / cm^2 ，由半径 0.5μm 的 NiO 和 Cr_2O_3 粉末合成尖晶石。在 1200℃和 1400℃时 Ni^{2+} 和 Cr^{3+} 离子的扩散系数分别为： Ni^{2+} 在 NiO 中 $D_{1473}=1 \times 10^{-11}$ ； $D_{1673}=3 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ ； Cr^{3+} 在 Cr_2O_3 中 $D_{1473}=7 \times 10^{-11}$ ； $D_{1673}=10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ ，求在 1200℃和 1400℃烧结时，开始 1 秒的线收缩率是多少？（假定扩散粒子的半径为 0.59μm）

10. 材料的许多性能如强度、光学性能等要求其晶粒尺寸微小且分布均匀，工艺上应如何控制烧结过程以达到此目的？

11. 试分析二次再结晶过程对材料性能有何种效应？

12. 特种烧结和常规烧结有什么区别？试举例说明。

13.(a) 烧结 MgO 时加入少量 FeO，在氢气氛和氧分压低时都不能促进烧结，只有在氧分压高的气氛下才促进烧结；

(b) 烧结 Al_2O_3 时，氢气易促进致密化而氮气妨碍致密化。试分析其原因。

14. 某磁性氧化物材料被认为是遵循正常晶粒长大方程。当颗粒尺寸增大超出 1μm 的平均尺寸时，则磁性和强度等性质就变坏，未烧结前的原始颗粒大小为 0.1μm。烧结 30 分钟使晶粒尺寸长大为原来的 3 倍。因大坯件翘曲，生产车间主任打算增加烧结时间。你想推荐的最长时间是多少？

答案

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 $1\text{mm}=10^{-4}\text{cm}$

1cm^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 $0.5 \sim 1\text{cal/g}$ | 较大 | 很大 |
| 在陶瓷系统 | 影响不大 | 关键 | 尽量避免 |

| | | | |
|------|--|--|--|
| 中重要性 | | | |
|------|--|--|--|

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: $\Delta P = g(1/r_1 + 1/r_2)$

$\Delta P = 0.8$ 大气压

$g = 280$ 达因/厘米

$r_1 = 5 \mu\text{m}$

求 r_2

8. 解: 略

9. 解: 线收缩率:

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

1200°C, 对 NiO 和 Cr₂O₃ 粉末, 其 $\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\text{NiO}} = \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$

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

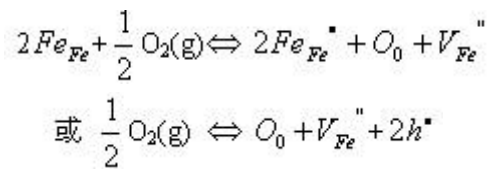
式中 $g = 600 \text{ erg/cm}^2$, $\phi = 0.59 \text{ \AA}$ $T = 1473 \text{ K}, 1673 \text{ K}, r = 0.5 \mu\text{m}$

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 Al_2O_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 $D_0=0.1\mu m$ 和 $t=30min$, $D=3D_0=0.3\mu m$ 可得:

$$D^2 - D_0^2 = kt \quad K=0.08/30\mu m^2/min$$

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

$$\therefore t=371.25min$$

腐蚀与防护

1. 名词解释及符号意义

全面腐蚀 局部腐蚀 点腐蚀 晶间腐蚀 应力腐蚀 腐蚀疲劳 涡流腐蚀 缝隙腐蚀
 K_{ISCC} d_a/d_t

2. 以不锈钢在充气的 NaCl 溶液中孔腐蚀为例, 简述小孔腐蚀的机理。

3. 为提高 18Cr-9Ni 不锈钢的抗点蚀性能, 可在钢中加入哪些元素?

4. 应力腐蚀裂纹扩展速率 d_a/d_t 与 K_I 值之间的关系如图 11.2 所示, 试指出曲线上的两个端点各代表材料的什么特征值? 并根据此图说明裂纹扩展速率 d_a/d_t 与 K_I 值的关系。

5. 影响晶间腐蚀的因素有哪些?

6. 简述应力腐蚀的机理及减少应力腐蚀的措施。

7. 试述硅酸盐材料的腐蚀机理及影响腐蚀的因素。

8. 玻璃的腐蚀有哪几种形式? 简要说明之。

9. 混凝土的腐蚀有哪几种形式? 简要说明之。

10. 以 Al_2O_3/SiC 复合材料为例说明陶瓷基复合材料的氧化行为。

11. 什么是高分子材料的腐蚀? 有何主要表现?

12.何为高分子材料的物理老化?其特点是什么?物理老化对性能有何影响?

答案

1 名词解释及符号意义

全面腐蚀 局部腐蚀 点腐蚀 晶间腐蚀 应力腐蚀 腐蚀疲劳 涡流腐蚀 缝隙腐蚀
 K_{ISCC} d_a/d_t

全面腐蚀：是常见的一种腐蚀,是指整个金属表面均发生腐蚀,它可以是均匀的也可以是不均匀的。全面腐蚀一般属于微观电池腐蚀。

局部腐蚀：腐蚀作用集中在某一定的区域内,而金属的其余部分几乎没有发生腐蚀。主要有点腐蚀(孔腐蚀)、缝隙腐蚀、晶间腐蚀、选择腐蚀,应力腐蚀、腐蚀疲劳、湍流腐蚀等。

点腐蚀：金属的大部分表面不发生腐蚀或腐蚀很轻微,但在局部地方出现腐蚀小孔并向深处发展的一种腐蚀破坏形式。

晶间腐蚀：是金属材料在特定的腐蚀介质中沿着材料的晶界发生的一种局部腐蚀。这种腐蚀是在金属(合金)表面无任何变化的情况下,使晶粒间失去结合力,金属强度完全丧失,导致设备突发性破坏。

应力腐蚀：(英文缩写 SCC, stress corrosion crack) 是指金属材料在特定腐蚀介质和拉应力共同作用下发生的脆性断裂。

腐蚀疲劳：在腐蚀介质和交变应力共同作用下而引起的材料或构件的破坏。

涡流腐蚀：腐蚀性流体与金属间相互运动引起的金属加速破坏。

缝隙腐蚀：浸在腐蚀介质中的构筑物,由于金属与金属之间或金属与非金属之间形成缝隙,而缝隙中又可进入并滞留腐蚀介质,从而使缝隙内部产生加速腐蚀的现象。

K_{ISCC} ：一般认为当拉伸应力低于某一个临界值时,不再发生断裂破坏,这个临界应力称应力腐蚀开裂门槛值,用 K_{ISCC} 或临界应力 σ_{th} 表示。

d_a/d_t ：表示单位时间内裂纹的扩展量叫应力腐蚀裂纹扩展速率。

2 以不锈钢在充气的 NaCl 溶液中孔腐蚀为例,简述小孔腐蚀的机理。

表面带有氧化膜的金属与含有活性氯离子的介质接触时,活性氯离子首选吸附在金属表面氧化膜的某些部位。当金属的电位达到孔蚀电位时,在氧化膜或钝化膜的薄弱点,如在晶界、位错露头、外来原子在点阵中的夹杂和氧化膜的应力裂纹处,或者由于竞争吸附的结果使金属表面的吸附氧被氯离子取代,或由于电场强度使氯离子获得足够能量,使其穿过氧化膜的薄弱部分,从而使氧化膜受到局部破坏并使金属发生局部的阳极溶解,于是开始形成蚀孔。在蚀孔开始形成之前有一段很长的孕育期,有的可长达几个月甚至几年,而一旦蚀孔形成之后,它的生长却是一个自催化过程,以不断增长的速度穿透金属。

3 为提高 18Cr-9Ni 不锈钢的抗点蚀性能,可在钢中加入哪些元素?

增加铬和镍含量,加入钼等。

4 应力腐蚀裂纹扩展速率 d_a/d_t 与 K_I 值之间的关系如图 11.2 所示,试指出曲线上的两个端点各代表材料的什么特征值? 并根据此图说明裂纹扩展速率 d_a/d_t 与 K_I 值的关系

曲线与横坐标的交点代表到达临界点,既 d_a/d_t 马上就要大于零,裂纹即将产生。

曲线的最高点代表 裂纹深度已接近临界尺寸,马上就要断裂。

(1) 区域 I 当 K_I 稍大于 K_{ISCC} 时,裂纹经过一段孕育后突然加速发展,即在 I 区内,裂纹生长速率对 K_I 值较敏感。

(2) 区域 II d_a/d_t 与 K_I 无关,通常说的裂纹扩展速率就是指该区速率,因为它主要由电化学过程控制,较强烈地依赖于溶液的 p 值,粘度和温度;

(3) 区域 III 失稳断裂区,裂纹深度已接近临界尺寸 a_{cr} ,当超过这个值时,应力强度因子 K_I 达到 K_{IC} 时,裂纹生长速率迅速增加直至发生失稳断裂。

5 影响晶间腐蚀的因素有哪些?

影响晶间腐蚀的因素主要有:

(1) 加热温度与时间

(2) 合金成分

不锈钢中除了主要成分 Cr、Ni C 外,还含有 Mo、Ti、Nb 等合金元素。它们对晶间腐蚀的作用如下:

① 碳: 奥氏体不锈钢中碳量愈高,晶界腐蚀倾向愈严重,导致晶间腐蚀碳的临界浓度为 0.02% (质量分数)。

② 铬: 能提高不锈钢耐晶界腐蚀的稳定性。当铬含量较高时,允许增加钢中含碳量。例如,当不锈钢中铬的质量分数从 18% 提高到 22% 时,碳的质量分数允许从 0.02% 增加到 0.06 %。

③ 镍: 增加不锈钢晶界腐蚀敏感性。可能与镍降低碳在奥氏体钢中的溶解度有关。

④ 钛、铌: 都是强碳化物生成元素,高温时能形成稳定的碳化物 TiC 及 NbC ,减少了碳在回火时的析出,从而防止了铬的贫化。

6 简述应力腐蚀的机理及减少应力腐蚀的措施。

应力腐蚀机理的主要理论有:

(1) 阳极快速溶解理论

何尔(Hoar)和希纳斯(Hines)首先提出阳极快速溶解理论。该理论认为裂纹一旦形成,裂纹尖端的应力集中导致裂纹尖端前沿区发生迅速屈服,晶体内位错沿着滑移面连续地到达裂纹尖端前沿表面,产生大量瞬间活性溶解质点,导致裂纹尖端(阳极)快速溶解。

(2) 闭塞电池理论

该理论认为,在已存在的阳极溶解的活化通道上,腐蚀优先沿着这些通道进行。在应力协同作用下,闭塞电池腐蚀所引发的腐蚀孔扩展为裂纹,产生 SCC。这种闭塞电池作用与孔腐蚀相似,也是一个自催化的腐蚀过程,在拉应力作用下使裂纹不断扩展,直至断裂。

(3) 膜破裂理论 (滑移-溶解理论)

该理论认为,金属表面是由钝化膜覆盖,并不直接与介质接触。在应力或活性离子(Cl^-)的作用下易引起钝化膜破裂,露出活性的金属表面。介质沿着某一择优途径浸入并溶解活性金属,最终导致应力腐蚀断裂。

防止或减轻应力腐蚀的措施主要有:

① 合理选材 尽量避免金属或合金在易发生应力腐蚀的环境介质中使用。

② 控制应力 在制造和装配金属构件时,应尽量使结构具有最小的应力集中系数,并使与介质接触的部分具有最小的残余应力。残余应力往往是引起 SCC 的主要原因,热处理退火可消除残余应力。

③ 改变环境 通过除气、脱氧、除去矿物质等方法可除去环境中危害较大的介质组分。还可通过控制温度、pH 值,添加适量的缓蚀剂等,达到改变环境的目的。

④ 电化学保护金属(合金)发生 SCC 与电位有关,可通过电化学保护使金属离开 SCC 敏感区,从而抑制 SCC。

⑤ 涂层好的镀层(涂层)可使金属表面和环境隔离开,从而避免产生 SCC。

7 试述硅酸盐材料的腐蚀机理及影响腐蚀的因素。

无机非金属材料除石墨以外,在与电解质溶液接触时不像金属那样形成原电池,故其腐蚀不是由电化学过程引起的,而往往是由于化学作用或物理作用所引起。除熔融制品(如玻璃、铸石)外,陶瓷材料结构中或多或少地含有一定的孔隙。孔隙会降低材料的耐腐蚀性,因为孔隙的存在会使材料接触介质的面积增大,腐蚀不仅可发生在表面上而且也发生在材料内部,使得侵蚀作用明显增强。当化学反应生成物出现结晶时还会造成物理性能的破坏,例如制碱车间的水泥地面,当间歇地受到苛性钠溶液的浸润时,由于渗透到孔隙中的苛性钠吸收二氧化碳后变成含水碳酸盐结晶,体积增大,在水泥内部膨胀,使材料产生内应力破坏。

当孔隙为闭孔时,受腐蚀性介质的影响要比开口的孔隙小。而当孔隙为开口时,腐蚀性液体容易透入材料内部。

无机非金属材料的耐蚀性还与其结构有关。晶体结构的耐腐蚀性较无定型结构高。例如二氧化硅处于结晶状态时,虽属耐酸材料但也有一定的耐碱性。而无定形的二氧化硅就易溶于碱溶液中。具有晶体结构的熔铸辉绿岩也是如此,它比同一组成的无定形化合物具有更高的化学稳定性。

8 玻璃的腐蚀有哪几种形式? 简要说明之。

玻璃材料的腐蚀主要由含水介质的作用而引起的。大气条件下,被称为风化的玻璃腐蚀基本上是由水蒸气所造成的。风化的机理有两种,一种是蒸发,一种是携带与其反应的任何产物从表面流聚到一点。

9 混凝土的腐蚀有哪几种形式? 简要说明之。

10 以 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 复合材料为例说明陶瓷基复合材料的氧化行为。

11 什么是高分子材料的腐蚀?有何主要表现?

高分子材料在加工、储存和使用过程中,由于内外因素的综合作用,其物理化学性能和机械性能逐渐变坏,以至最后丧失使用价值,这种现象称为高分子材料的腐蚀,亦称为老化。老化主要表现在:(1)外观的变化:出现污渍、斑点、银纹、裂缝、喷霜、粉化及光泽、颜色的变化;(2)物理性能的变化:包括溶解性、溶胀性、流变性能,以及耐寒、耐热、透水、透气等性能的变化;(3)力学性能的变化:如抗张强度、弯曲强度、抗冲击强度等的变化;(4)电性能的变化:如绝缘电阻、电击穿强度、介电常数等的变化。

12 何为高分子材料的物理老化,其特点是什么? 物理老化对性能有何影响?

高聚物的物理老化仅指由于物理作用而发生的可逆性的变化,不涉及分子结构的改变。由于玻璃态高聚物多数处于非平衡态,其凝聚态结构是不稳定的。这种不稳定结构在玻璃化转变温度 T_g 以下存放过程中会逐渐趋向稳定的平衡态,从而引起高聚物材料的物理力学性能随存放或使用时间而变化,这种现象被称为物理老化或“存放效应”。物理老化是玻璃态高聚物通过小区域链段的微布朗运动使其凝聚态结构从非平衡态向平衡态过渡的弛豫过程,因此与存放的温度有关。在可观察的时标内,它发生在高聚物玻璃化转变温度 T_g 和次级转变温度 T_B 之间,所以又称为 T_g 以下的退火效应。

疲劳与断裂

1 解释下列概念

疲劳 低温疲劳 热疲劳 韧 - 脆转化温度 氢致断裂 疲劳强度 蠕变强度

2 试述疲劳失效的特点。

3 分析材料高温下的失效方式。

4 简述氢脆的类型。

5 试述氢致开裂机理。

答案

1 解释系列概念: 疲劳、低温疲劳、热疲劳、韧-脆转化温度、氢致断裂、疲劳强度、蠕变强度

解: 疲劳是指材料或构件在交变应力(应变)作用下发生的破坏。

低温疲劳是指在室温以下工作的材料或构件所发生的疲劳破坏现象。目前还没有关于低温疲劳的确切定义。

热疲劳是指由于温度的变化形成的变动热应力引起的疲劳。

韧-脆转化温度是指材料 由韧性断裂转变为脆性断裂的温度 T_K ,也称为冷脆转化温度。

氢致断裂是指材料由于受到含氢气氛的作用而引起的断裂,也称为氢脆断裂,简称氢脆。

疲劳强度一般称为疲劳极限,它是疲劳曲线水平部分所对应的应力,表示材料经受无限多次应力循环而不断裂的最大应力。

蠕变强度一般称为蠕变极限,它是高温长时期载荷下材料对变形的抗力指标,有两种表征

方法: 一种是在给定温度下,规定时间内产生一定蠕变总量的应力值,以 $\sigma_{t\%}^{+C}$ (MPa)表示;

另一种是在一定温度下,产生规定的稳态蠕变速率的应力值,以 $\sigma_{\dot{\epsilon}}^{+C}$ (MPa)表示。

2 试述疲劳失效的特点。

解：疲劳断裂与静载荷作用下的断裂不同,有其本身的特点：

- (1) 疲劳断裂表现为低应力下的破坏断裂。
- (2) 疲劳破坏宏观上无塑性变形,具有更大的危险性。
- (3) 疲劳是与时间有关的一种失效方式,具有多阶段性。
- (4) 与单向静载断裂相比,疲劳失效对材料的微观组织和缺陷更加敏感。
- (5) 疲劳失效受载荷历程的影响。

3 分析材料高温下的失效方式。

解：材料高温下的失效方式主要有三种：

- (1) 在载荷持续作用下的蠕变和蠕变损伤。
- (2) 温度反复急剧变化引起的热疲劳。
- (3) 高温氧化、腐蚀以及与时间有关的高周和低周疲劳损伤。

4 简述氢脆的类型。

解：氢脆主要有以下几类：

- (1) 氢压裂纹。氢压裂纹包括钢中白点、 H_2S 浸泡裂纹、焊接冷裂纹以及高逸度充氢时产生的微裂纹。
- (2) 氢致化学变化导致的氢脆——氢腐蚀。
- (3) 氢致相变导致的氢脆。包括氢化物析出导致氢脆和氢致马氏体相变导致氢脆两种情况。
- (4) 可逆氢脆。指固溶的氢在拉伸过程中通过扩散和富集导致材料塑性下降的现象。
- (5) 氢致滞后断裂。指在恒载荷(或恒位移)条件下,原子氢通过应力诱导扩散、富集,到临界值后就引起氢致裂纹形核、扩展,从而导致低应力断裂的现象。

5 试述氢致开裂机理。

解：长期以来,人们对氢脆机理进行了大量研究,并提出了多种理论。但是,由于氢对钢的性能影响十分复杂,而且氢脆过程的一些重要参数缺乏精确的测试手段,所以对氢脆机理的看法仍然存在分歧。目前比较看好以下几种理论：

(1) 氢压理论。在 H_2 气环境中 H_2 分解为 H 原子进入金属中,其浓度 C_H 和 \sqrt{P} 成正比。反过来,如果溶解在金属中的 H 进入某些特殊区域(如夹杂或第二相界面、空位团)就会复合成 H_2 ,即 $2H \rightarrow H_2$,这时该处的 H_2 气压力 P 就和 C_H^2 成正比。当局部区域 C_H 很高,则压力很大,若该压力超过了原子键合力 σ_{th} ,就会使局部地区的原子键断裂而形成微裂纹。

(2) 氢降低原子键合力理论。认为,当局部应力集中 σ_{yy} 等于原子键合力 σ_{th} 时,原子键就破裂,从而微裂纹形核;而固溶的原子氢能使原子键合力从 σ_{th} 降为 $\sigma_{th}(H)$ 。这就是说,使氢致微裂纹形核所需的局部应力集中将从 $\sigma_{yy} = \sigma_{th}$ 降低为 $\sigma_{yy}(H) = \sigma_{th}(H)$ 。这样一来就会使造成局部应力集中所需的临界外加应力从 σ_c 降为 $\sigma_c(H)$,或使临界应力强度因子从 K_{IC} 降为 K_{IH} 。因此,裂纹更容易形成。

(3) 氢降低表面能理论。认为,氢吸附在表面就会使表面能由 γ 降为 $\gamma(H)$ 。根据 Griffith 理论,断裂应力 σ_s 或断裂韧性 K_{IC} 和 $\sqrt{\gamma}$ 成正比,因而当氢使 γ 下降,必然使 σ 降为 $\sigma(H)$,

或使 K_{IC} 为 K_{IH} ,从而增大裂纹形成倾向。

(4) 氢致开裂新机理。同时考虑了氢促进局部塑性变形,氢降低原子键合力以及氢压的作用,因此能够解释各种氢脆现象。