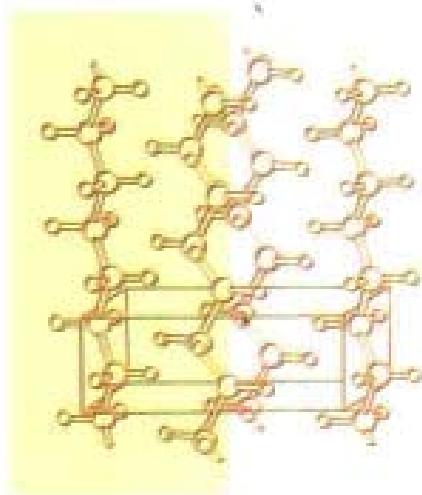


21

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

刘智恩 主编

常见题型解析及模拟题

西北工业大学出版社

1
21 世纪通向研究生之路系列丛书

材料科学基础

常见题型解析及模拟题

刘智恩 主编

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书是根据专业教学计划和大纲提出的“材料科学基础”本科生教学基本要求及“材料科学”硕士研究生入学考试的基本要求编写的。内容包括工程材料中的原子排列、固体中的相结构、凝固与结晶、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、固态相变等。各章均分为重点与难点、例题精选及习题三部分。书末提供了各章习题的参考答案,附录中给出了3套研究生入学考试模拟题,以供参考。

本书可作为大学本科生学习材料科学基础课程的辅助教材,也可供报考有关学科硕士研究生的考生作为系统复习使用。

图书在版编目(CIP)数据

材料科学基础常见题解析及模拟题/刘智恩主编. 西安:西北工业大学出版社,2000.11
(通向研究生之路系列丛书)

ISBN 7-5612-1285-2

I. 材... II. 刘... III. 材料科学-研究生-入学考试-习题 IV. TB3-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 50991 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路127号,邮编720072 电话:029—8493844

网 址: <http://www.nwpup.com>

印 刷 者:西安市向阳印刷厂

开 本:787 mm×1 092 mm 1/16

印 张:11

字 数:251 千字

版 次:2001年1月第1版 2001年1月第1次印刷

书 号:ISBN 7-5612-1285-2/TB·14

印 数:1·6 000 册

定 价:15.00 元

21 世纪通向研究生之路系列丛书编委会

顾问 戴冠中(西北工业大学校长,博士生导师,教授)

主任委员 徐德民(西北工业大学原副校长,博士生导师,教授)

副主任委员 孙 朝(陕西省学位委员会办公室主任)

王润孝(西北工业大学校长助理,教务处处长,教授)

冯博琴(西安交通大学教务处原副处长,教授)

韦全生(西安电子科技大学教务处副处长,副教授)

郑永安(西北工业大学出版社社长兼副总编,副编审)

委员 史忠科 张畴先 王公望 葛文杰

刘 达 支希哲 范世贵 武自芳

丛书策划 王 璐 张近乐

面向 21 世纪,社会对德才兼备的高素质科技人才的需求更加迫切。通过行之有效的途径和方法培养符合时代要求的优秀人才,是摆在全社会尤其是高等学校、科研院(所)面前一项艰巨而现实的问题。

为了强化素质教育,使大学生学有所长,增强才智,高等教育部门各有关单位对高等学校公共基础课、技术基础课到专业课的整个教学过程做了大量细致的工作。与之相配合,不少出版社也相继出版了指导学生理解、领会教学内容,增强分析、解决问题能力的辅导读物,其中多数是关于外语、数学、政治等公共基础课的,极大地满足了大学生基础课学习阶段相应的要求。但当学习技术基础课时,学生们同样需要合适的参考书来帮助他们掌握课程重点和难点,提高课程学习水平,以及指导解题的思路和技巧,乃至适应研究生入学考试的需求。不过,这类读物目前比较少见。基于此,西北工业大学出版社的同志们深入作者、读者之中,进行市场调查,在广泛听取意见的基础上,组织数十位在重点大学执教多年,具有较高学术造诣的一线教师,经历两年,精心编撰了这套旨在有致指导大学生学习技术基础课,为课程学习、应试考研及以后

^① 邱关源——西安交通大学教授,博士生导师。曾任第一二届中国电工技术学会理论电工专业委员会副主任委员,高等教育委员会工科电工课程教学指导委员会委员。

工作提供帮助的参考书。

该丛书首批推出 9 种,所有书稿几经修改,并经同行专家审定。内容选材符合课程基本要求,并且重在对基本概念的启发、理解和提高读者分析问题的能力。我热情地向大家推荐这套丛书,希望它能对广大读者的学习有所帮助,更期望它能在强化素质教育、推动教学改革方面起到积极作用。

邱关源

1997 年 10 月

出版说明

随着经济建设的快速发展和科教兴国战略的实施,社会对高素质专业人才的需求更加迫切。崇尚知识,攻读学位,不仅是一种知识价值的体现,更是社会进步的标志。“考研热”已成为当今社会一道引人注目的风景线,成为莘莘学子乃至全社会关注的热点。

研究生入学考试是通向研究生之路上必过的一关。除了政治、英语、数学等公共基础课之外,技术基础课(专业基础课)和专业课也是必考的科目。为了配合全国各高校加强高素质、知识型人才的培养的需求,也为了给广大同学提供一套行之有效的、切合实际的考研指导用书,西北工业大学出版社精心策划和组织编写了《通向研究生之路系列丛书》,并于1997年9月陆续出版,至今已出版14种,基本涵盖了全国工科院校所开设的技术基础课和拟选定的考研科目。

本丛书具有以下4大特点。

1. 选题新颖,独树一帜

该丛书站在新的视角,有针对性、有计划地推出整套工科学技术基础课的学习用书,令人耳目一新。

2. 紧扣大纲,严把尺度

丛书紧紧围绕国家教育部制定的教学大纲及研究生入学考试大纲,按照基础知识与提高解题技巧的主线,把握住内容的深浅程度,既保证课程学习时开卷有益,又能对复习应试行之有效。

3. 重视能力,提高技巧

该丛书严格遵从不管是课程学习还是考试,其最终目的都是为提高学生分析问题、解决问题的能力这一主旨,重在通过阐明基础要点及典型例题解析来引导学生识题、解题。

4. 选材得当,重点突出。

参加本丛书编写的作者均是从事教学工作多年的资深教师。在丛书内容的取舍、材料的选编及文字表达方面能更

胜一筹。因此,丛书内容得当,材料全而不滥,精而易懂,注释简明,解析扼要。

这套丛书的价值和生命,在时间的考验和市场的竞争中得到充分的证实。3年多来,从读者热忱的来函、来电和来访中可以看出,丛书不仅使广大报告硕士研究生的同学们深受裨益,而且对高校的教学改革起到了推波助澜的作用。基于此,在科学技术高速发展、高校基础课教材不断更新的今天,我们深感有责任、有义务,增新摒旧,扬长弥短,下大功夫,继续努力,使这套丛书日臻完美,以更好地为广大读者服务,为科技进步服务。

本次修订我们是在组织了资深作者,经过认真的讨论,多次的酝酿,在完成扎实的前期工作的基础上进行的。首先,对各分册第1版进行了精细、严格的审订;其次,在保持原有的结构严谨、重点突出、实用性强等特点的基础上,对部分内容予以删改、补充、更新;第三,为了配合当前高等学校注重培养高素质的知识型人才,拓宽基础知识面,加强基础理论的教学要求,修订时特别注意将科技发展中成熟的新技术予以补充;第四,与新修订的全国通用教材的内容相应配套,补充了例题或习题,有的分册增加了新的章节;第五,各个分册的附录部分都做了较大的变动,使读者不仅可以了解具体内容,而且为那些有志深进的读者提供有积累价值的资料。

本丛书的出版得到了多方面的支持和关心,陕西省学位委员会办公室、西安交通大学、西安电子科技大学、西北工业大学等单位的有关人士为本丛书的出版出谋划策,提出了许多建设性的意见。西安交通大学邱关源教授献身教育事业50余年,德高望重,学识渊博,他在百忙中为本丛书写了序,充分肯定了本丛书的价值。为此,我们一并表示衷心的感谢。

这套丛书现以《21世纪通向研究生之路系列丛书》的崭新面貌进入市场。它把丛书的作者、读者和出版者紧紧地联系在一起。在本套丛书第2版即将付梓之际,我们对辛勤耕耘在教学、科研第一线,将自己在实践中积累的知识无私奉献给社会、奉献给读者的各位作者老师表示衷心的感谢。我们坚信,修订后的这套丛书将为在书海中勤奋进取的同学们指引一条通向成功的捷径,也必将成为在知识海洋中遨游的学子们不断博击,获取胜利的力量源泉。

丛书编委会

2000年9月

“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
6	固体中的扩散	81
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
7	塑性变形	91
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
8	回复与再结晶	104
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
9	复合效应与界面	114
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
10	固态相变	119
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

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,以便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 $[u\ v\ w]$ 。 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 Al_2O_3 的密度为 3.8 Mg/m^3 (3.8 g/cm^3)。

(1) 1 mm^3 中存在多少原子?

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

解 (1) Al_2O_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(MgO)与氯化钠(NaCl)具有相同的结构。已知 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?

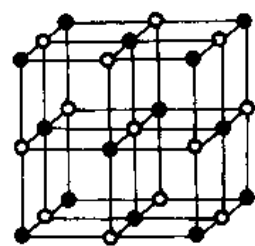
解 氧化镁是一个离子化合物。因此,计算时必须使用离子半径而不能使用原子半径。

(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 Mg^{+2} 及 4 个 O^{2-} ; 1 mol 的 Mg^{+2} 具有 24.31 g 的质量, 1 mol 的 O^{2-} 具有 16.00 g 的质量

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



NaCl

图 1-1 NaCl 结构

例 1.2.7 (1) 在固态钽(Ta)里, 1 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 nm ; 离子半径为 0.068 nm ; 密度为 16.6 g/cm^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 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 mol 的 C 具有质量 12 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 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

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

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

例 1.2.9 bcc 铁的单位晶胞体积, 在 912°C 时是 0.02464 nm^3 ; fcc 铁在相同温度时其单位晶胞的体积是 0.0486 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) , $AIIFC$ 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 $[111]$ 。

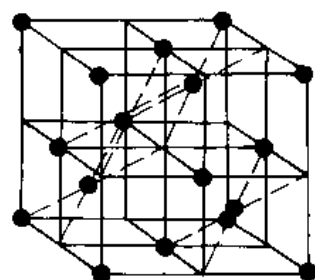


图 1-2 钻石型结构

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

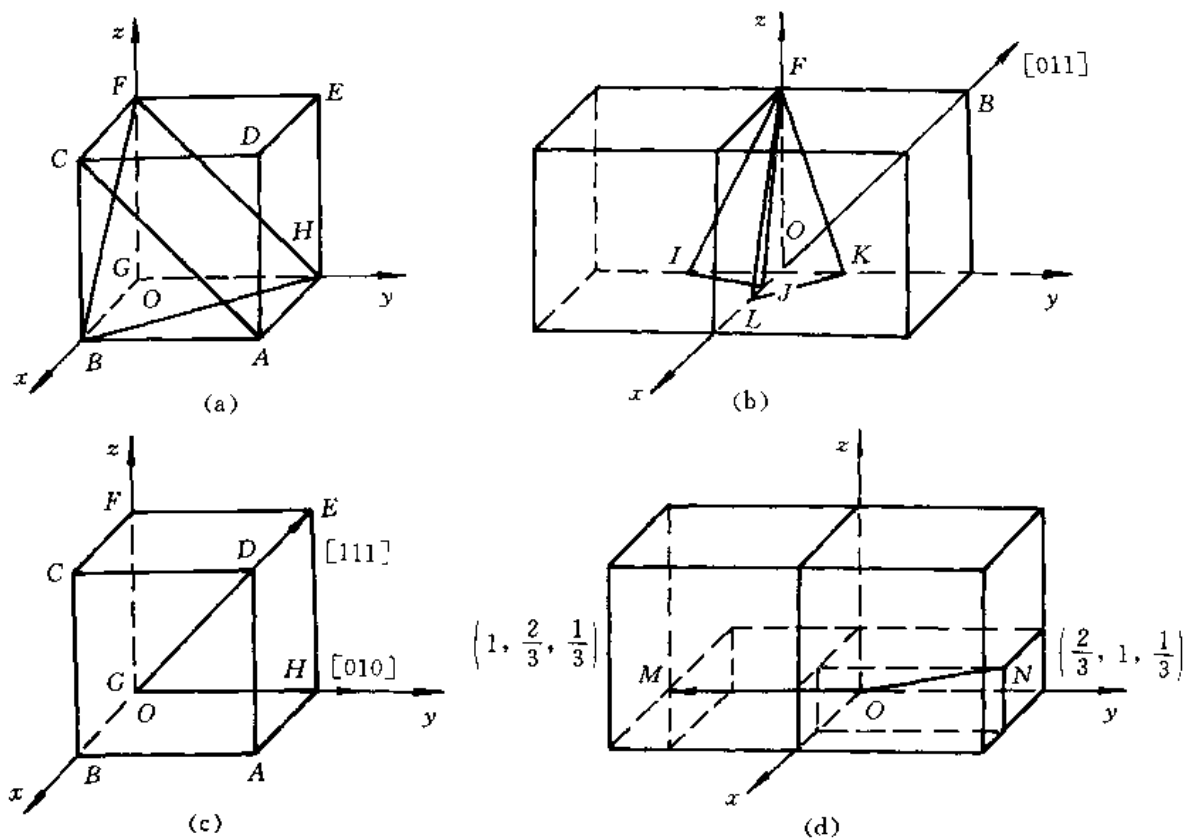


图 1-3 立方晶系中的一些晶面和晶向

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 $[100]$, $[010]$, $[001]$ 。

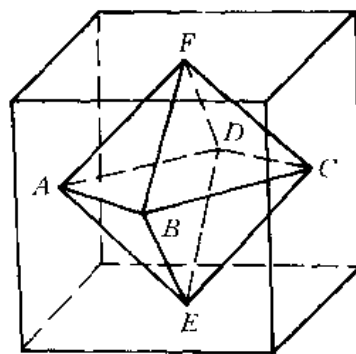


图 1-4 八面体中的晶面和晶向指数

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。

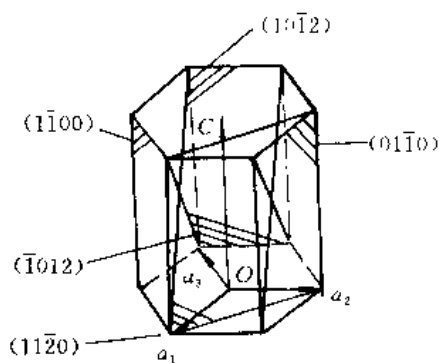


图 1-5 六方晶体中常见晶面

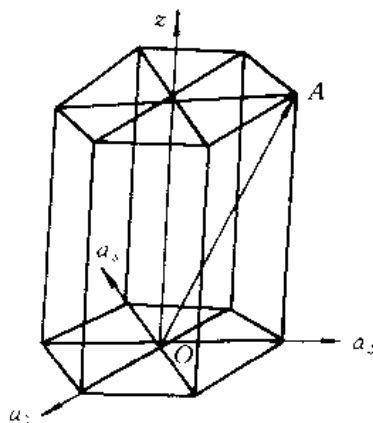


图 1-6 \overrightarrow{OA} 晶向

(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。

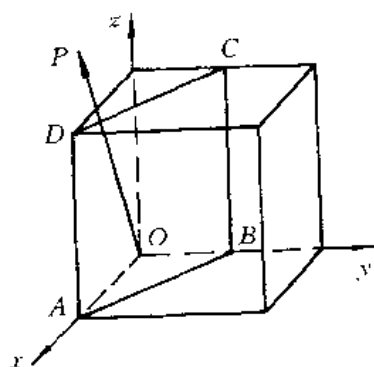


图 1-7 晶面和晶向的图示

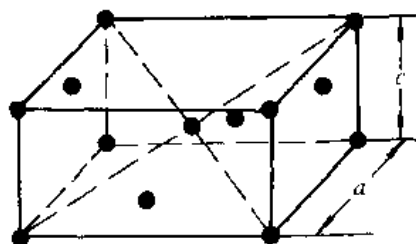


图 1-8 β -Sn 的结构晶胞

- (1) 两晶向间夹角 α 的计算；
- (2) 两晶面间夹角 α 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 α 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 α 。

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 α 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 α (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 α 。

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], $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}2]$ 等晶向和 (110), (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: $R = \frac{1}{4} \sqrt{3} a - \frac{\sqrt{2}}{4} a = 0.079a = 0.255r$ 。

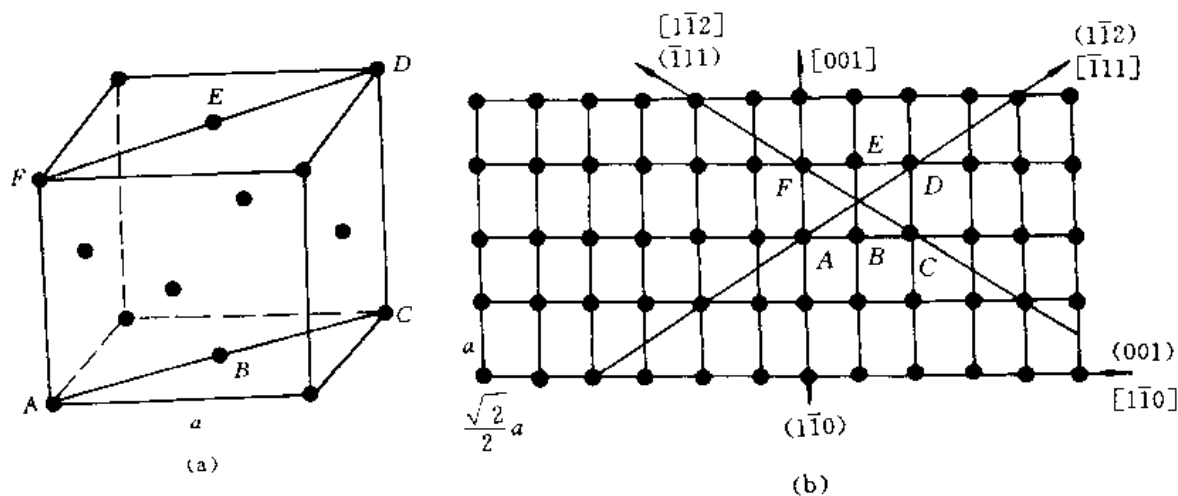


图 1-9 (a) 面心立方点阵晶胞; (b) (110) 原子剖面

例 1.2.22 在铅(fcc)的(100)平面上, 1 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

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

在(111)平面, 原子的面密度

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

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 4Fe^{2+} 及 4O^{2-} , 所以

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

$$m = 4 \times (55.8 + 16.0) / (6 \times 10^{24} / \text{g}) = 479 \times 10^{-24} \text{ g}$$

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

说明 经测量面得的密度大约为 5.7 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。

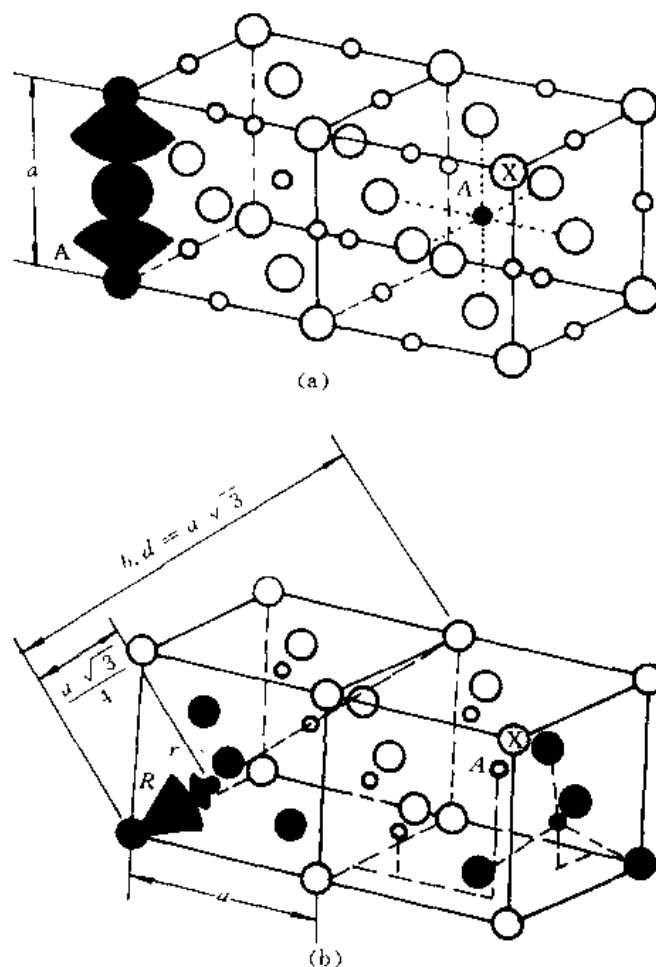


图 1-10 MnS 的晶体结构
(a) AX 结构(NaCl 型); (b) AX 结构(ZnS 型)

从图 1-10 可见,每一个单位晶胞中有 4 个 Mn^{2+} 及 4 个 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 Mg^{2+} 和 O^{2-} 为两价而 Na^+ 和 Cl^- 为单价外, MgO 和 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, $k_0 = 9 \times 10^9 \text{ V} \cdot \text{m/C}$)

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

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

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该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。

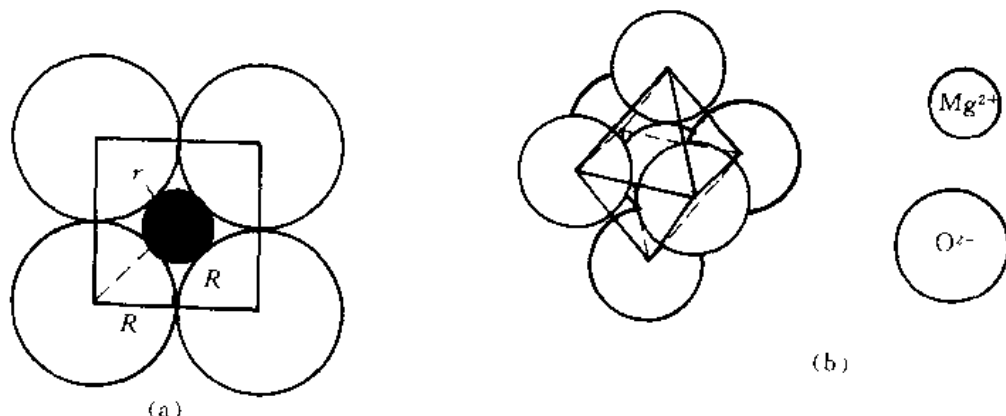


图 1-11 (a) 配位数为 6 时最小的 r/R ; (b) 离子键的配位数(三度空间)

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 Mg^{2+} 最多只有被 6 个氧离子(O^{2-})包围。

由图 1-11(a) 可知:

$$\begin{aligned} (r + R)^2 &= R^2 + R^2 \\ r &= \sqrt{2} R - R \end{aligned}$$

$$\text{即 } \frac{r}{R} = 0.41。$$

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

$$\begin{aligned} a &= 2(r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-}) = 2 \times (0.097 + 0.181) = 0.556 \text{ nm} \\ a^3 &= 0.172 \text{ nm}^3, \text{ 其中含有 4 个 NaCl。} \end{aligned}$$

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°C 和 1020°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°C 时,此金属中每 1 000 个单位晶胞内有一个空位,试估计在 1020°C 时,每 1 000 个单位晶胞中有多少个空位?

解 设 20°C 时,晶格常数为 a ,密度为 ρ ,则 1020°C 时,晶格常数为 $1.005a$,密度为 0.98ρ

$$\rho = \frac{1\,999 \text{ 原子}}{1\,000 a^3}$$

$$\frac{\rho_{1020}}{\rho_{20}} = \frac{0.98}{1} = \frac{x \text{ 原子} / 1\,000 \times (1.005a)^3}{1\,999 \text{ 原子} / 1\,000 a^3}$$

所以

$$x = 1\,989 \text{ 原子}$$

$$2\,000 - 1\,989 = 11 \text{ 空位} / 1\,000 \text{ 单位晶胞}$$

例 1.2.29 在 500°C (773 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°C (873 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°C (973 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

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

式中 M 为比例常数, E 值通常为 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

$$\ln M = -2.92, \quad E = 0.214 \times 10^{-18} \text{ J/原子 (或 } 129\,000 \text{ J/mol)};$$

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

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

例 1.2.30 在金属中形成一个空位所需要的激活能为 2.0 eV (或 $0.32 \times 10^{-18} \text{ J}$)。在 800°C 时, 1×10^4 个原子中有一个空位。在何种温度时, 1 000 个原子中含有 1 个空位?

解

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

$$T = 800^\circ\text{C} = 1\,073 \text{ K}$$

$$\ln 10^{-4} = \ln M - \frac{0.32 \times 10^{-18} \text{ J/原子}}{[13.8 \times 10^{-24} \text{ J/(原子} \cdot \text{K)}] \times (1\,073 \text{ K})}$$

所以

$$\ln M = 12.4$$

$$\ln 10^{-4} = 12.4 - \frac{0.32 \times 10^{-18} \text{ J/原子}}{[13.8 \times 10^{-24} \text{ J/(原子} \cdot \text{K)}] T}$$

$$T = 1201 \text{ K} = 928^{\circ}\text{C}$$

例 1.2.31 已知位错环 $ABCD$ 的柏氏矢量为 b , 外应力为 τ 和 σ , 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 τ 作用下, 位错环将如何运动?
- (4) 在足够大的拉应力 σ 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 τ 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。

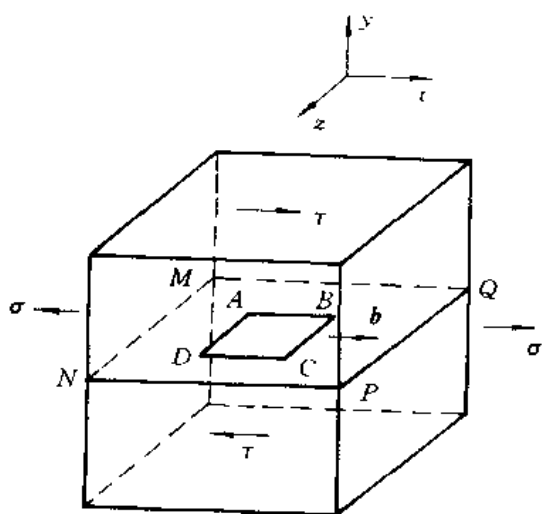


图 1-12 位错环 \overline{ABCD} 及其柏氏矢量 b

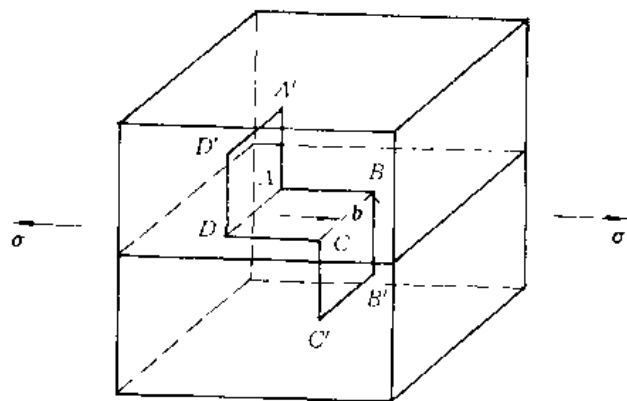


图 1-13 在正应力的作用下, 位错环 \overline{ABCD} 的运动

例 1.2.32 已知 Al 晶体在 550°C 时的空位浓度为 2×10^{-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 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

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

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 τ

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

式中 φ 为 $[001]$ 与 (111) 面的法线 $[111]$ 间的夹角; λ 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[1 $\bar{1}$ 0], 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

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

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

$$F_r = \tau_m b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi r}$$

由题意知

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

所以

$$F_r = \tau_m b_2 = \frac{Gb^2}{2\pi r}$$

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

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

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

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

式中 θ —— 两晶粒的取向差;

φ 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 ρ_{\perp}

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

所以

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

同理可证

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

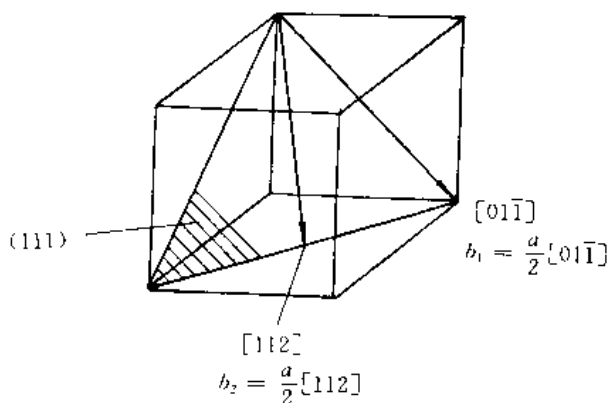


图 1-14 滑移面及滑移方向

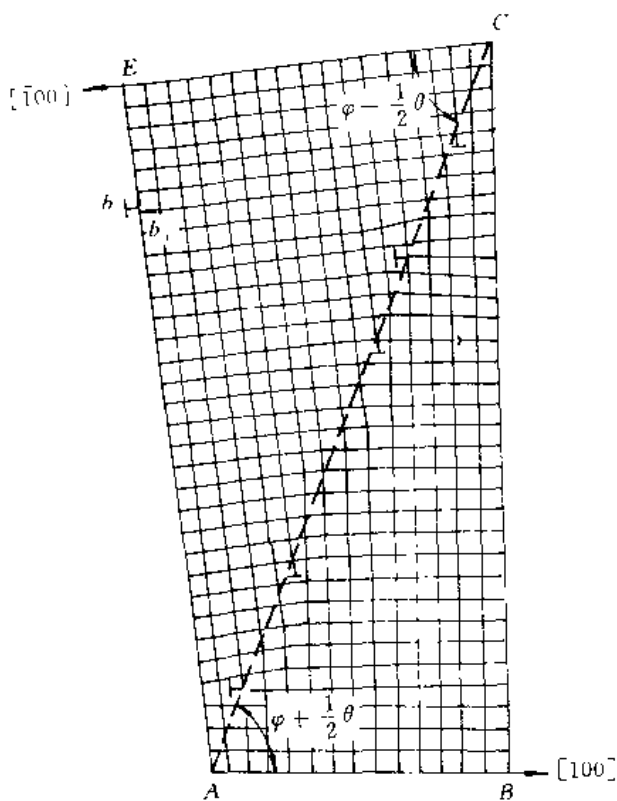


图 1-15 简单立方点阵的
不对称倾侧晶界

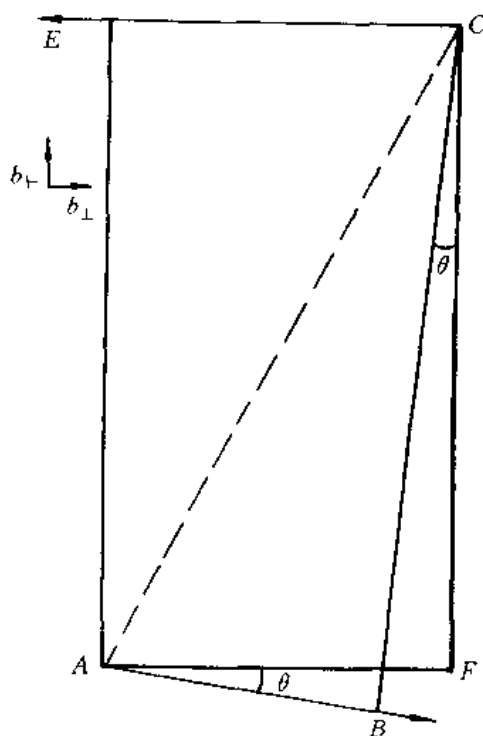


图 1-16 解题辅助图

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° ,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

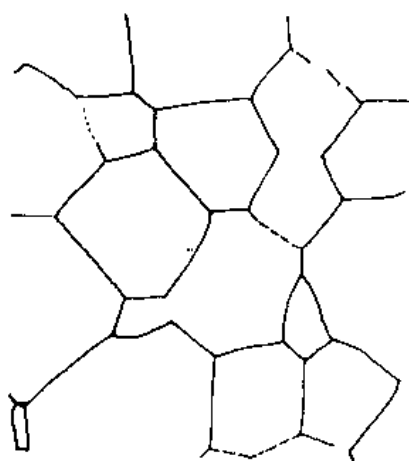


图 1-17 铅的晶界组织($\times 250$)

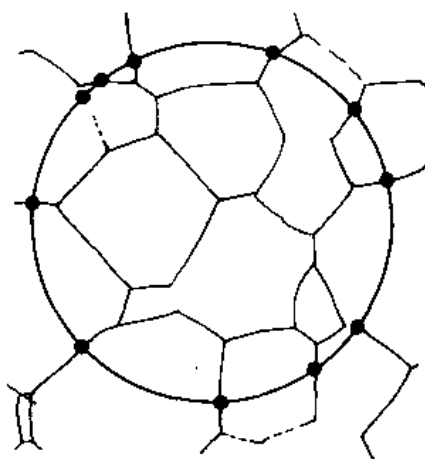


图 1-18 晶界面积的计算

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

解得

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

$$N = \frac{3l}{D} = \frac{3 \times 0.176 \times 10^{-3}}{2.27 \times 10^{-8}} = 0.23 \times 10^6 \text{ 个}$$

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) , $(0\bar{1}\bar{2})$, (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 $\rho = 1.74 \text{ Mg}/\text{m}^3$, 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 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 Na^+ 离子半径为 0.097 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 β' 黄铜的结构与 CsCl 相同, 为简单立方体。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。

1.3.8 在铜(fcc, $a = 0.361$ nm)的 $\langle 100 \rangle$ 方向及铁(bcc, $a = 0.286$ 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 $r_{Ni} = 0.1246$ nm。试确定在镍的(100), (110) 及(111)平面上 1 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(hkij)为多少?

1.3.11 氧化镁(MgO)具有 O^{2-} 离子的 fcc 结构, 而 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 nm 与 0.066 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(SiO_2) 的密度为 2.65 Mg/m^3 。

(1) 1 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 nm 与 0.114 nm 时, 其堆积密度为多少?(假设原子是球形的)

1.3.13 在 800°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°C 时 10^9 个原子中则只有一个原子, 试求其激活能(J/原子)?

1.3.14 若将一块铁加热至 850°C , 然后快速冷却到 20°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 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

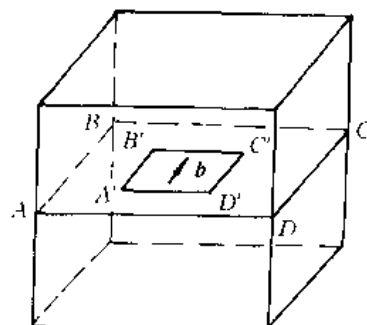


图1-19 滑移面上的正方形位错环

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。

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 $\rho = 10^6 \sim 10^7 \text{ cm/cm}^2$ 。

(1) 由实验测得 $F-R$ 位错源的平均长度为 10^{-4} 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° ,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° 。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 γ 与位向差 θ 的关系为 $\gamma = \gamma_0 \theta (A - \ln \theta)$ 。式中 γ_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达式为 $f = \tau b$,其中 τ 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

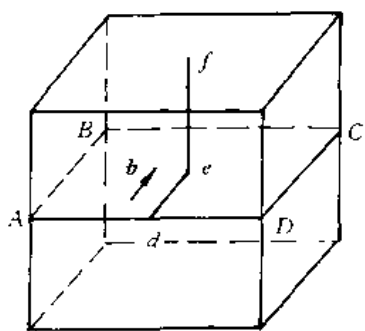


图 1-20 ABCD 滑移面上的位错线

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 —

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 AmX_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; AmB_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(η)、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 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\gamma\text{-Fe}$ 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	$\alpha\text{-Fe}$	$\gamma\text{-Fe}$
r/nm	0.046	0.071	0.077	0.091	0.124	0.126

解 $\alpha\text{-Fe}$ 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 $\alpha\text{-Fe}$ 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 $\alpha\text{-Fe}$ 中的固溶度(摩尔分数)在 590°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 $\alpha\text{-Fe}$ 中的固溶度(摩尔分数)在 727°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 $\alpha\text{-Fe}$ 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 $\alpha\text{-Fe}$ 中时,它的位置多在 $\alpha\text{-Fe}$ 的八面体间隙中心,因为 $\alpha\text{-Fe}$ 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 $r = 0.154 R$, 面在 $[110]$ 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。氮在 α -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 γ -Fe 中的固溶度(摩尔分数) 较大一些。这是因为 γ -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: $r_A = 0.414, R = 0.0522 \text{ nm}; r_N = 0.225, R = 0.0284 \text{ nm}$ 。故上述原子溶入时均处在八面体间隙的中心。如碳在 γ -Fe 中最大固溶度(摩尔分数) 为 $w_C = 2.11/10^{-2}$; 氮在 γ -Fe 中的最大固溶度(摩尔分数) 约为 $w_N = 2.8/10^{-2}$ 。

例 2.2.2 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 ρ —— 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 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 Mn_{13} 钢中。

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

解 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, 面钢仍维持着 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

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

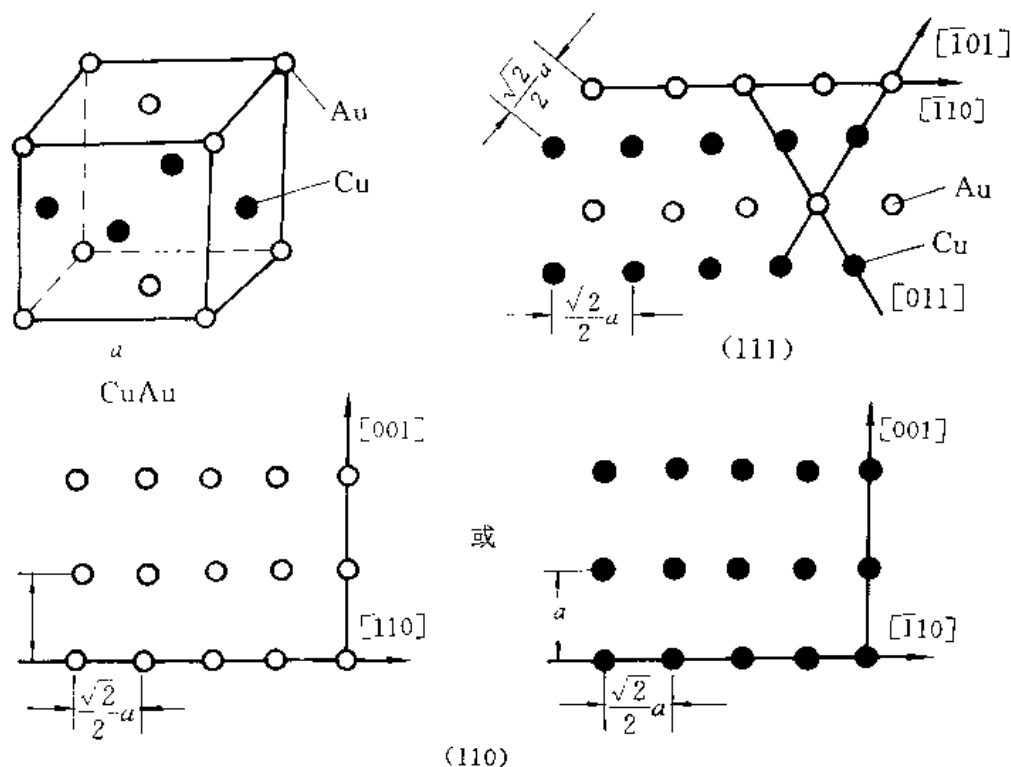


图 2-1 CuAu I 型有序固溶体的单位晶胞及(111), (110) 晶面

$$w_{\text{Sn}} = 5.4/10^{-2}$$

例 2.2.5 在 1000°C 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 $w_{\text{Fe}} = 98.3/10^{-2}$ 。

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

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

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 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 O^{2-} 和 48 个铁离子。

设有 Fe^{3+} 离子数为 $Y_{\text{Fe}^{3+}}$, 则 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

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

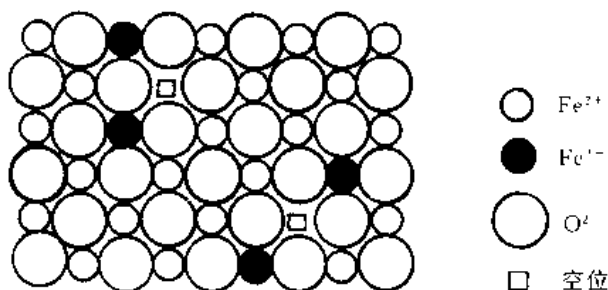


图 2-2 氧化铁(Fe_{1-x}O) 的缺陷结构

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

(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 β' 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

$$\rho = \frac{(63.54 + 65.38)/(6.02 \times 10^{23})}{(0.3117 \times 10^{-9})^3} = 7.1 \text{ g/cm}^3 (= 7.1 \text{ Mg/m}^3)$$

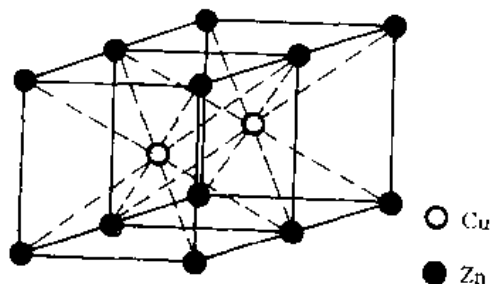


图 2-3 黄铜的晶体结构(简单立方体)

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 MgF_2 能否具有与 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 Mg^{2+} 有 8 个 F^{-1} 配位, 故 $r_{\text{Mg}^{2+}}/r_{\text{F}^{-1}}$ 必须 ≥ 0.73 ; 而现在 $\frac{r_{\text{Mg}^{2+}}}{r_{\text{F}^{-1}}} = 0.56$, 故 MgF_2 不能形成 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 Li^{+1} , Mg^{2+} , F^{-1} , O^{2-} 之质量分数为多少?

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

解 若 Mg , O , Li , 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 ρ

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

例 2.2.12 为了使 MgF_2 能溶入 LiF 中, 则必须向 MgF_2 中引入何种形式的空位、阴离子或阳离子? 相反, 若欲使 LiF 溶入 MgF_2 中, 则需向 LiF 中引入何种形式的空位、阴离子或阳离子?

解 MgF_2 若要溶入 LiF , 由 Mg^{2+} 取代 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 LiF 溶入 MgF_2 (因 $r_{\text{Li}^{+}} \approx r_{\text{Mg}^{2+}}$, 故 Li^{+} 可取代 Mg^{2+}), 由 Li^{+} 取代 Mg^{2+} , 则需引入阴离子空位, 使电荷平衡且不破坏原来的 MgF_2 结构。

例 2.2.13 当每 6 个 Zr^{4+} 离子存在于固溶体而有一个 Ca^{2+} 离子加入时就可能形成一立方的 ZrO_2 。若此阳离子形成面心立方结构, 而 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 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?

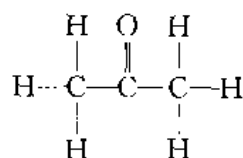
解 设模子的尺寸为 $L\text{ mm}$, 则

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

所以 $L = 15.0\text{ mm}$

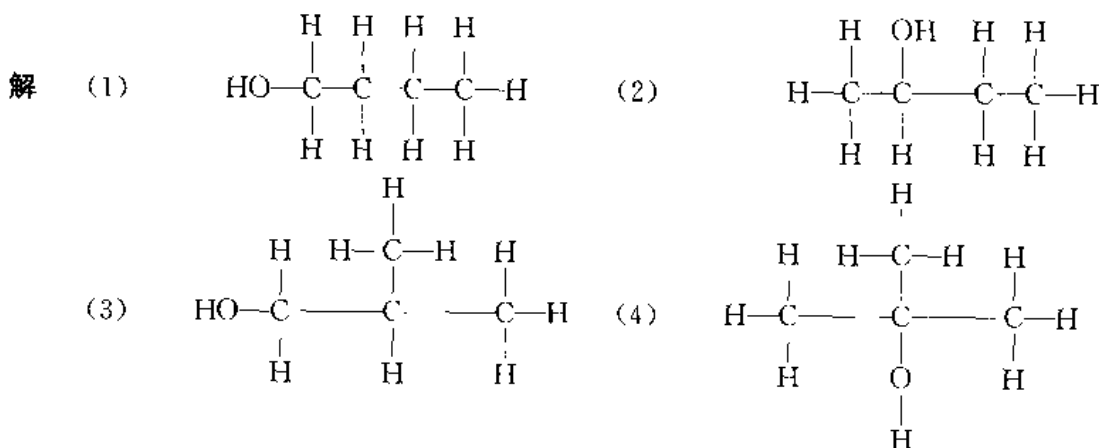
例 2.2.18 一有机化合物, 其成分为 $w_C = 62.1/10^{-2}$, $w_H = 10.3/10^{-2}$, $w_O = 27.6/10^{-2}$ 。试写出可能的化合物名称。

解 $C:H:O = \frac{62.1}{12.011} : \frac{10.3}{1.00797} : \frac{27.6}{15.9994} = 5.2 : 10.2 : 1.7 \approx 3 : 6 : 1$



故可能的化合物为 CH_3COCH_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 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 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,则求单体的比为多少(A-丙烯腈;B-丁二烯;S-苯乙烯)?

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

丁二烯 $\text{-(C}_2\text{H}_3\text{C}_2\text{H}_3\text{)-}$ 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° 角的斜方晶体。试计算完全结晶的聚乙烯的密度。

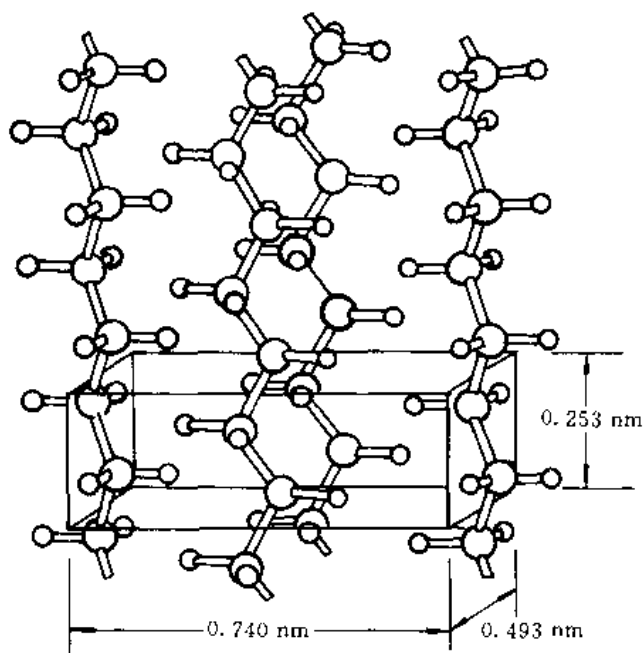


图 2-4 聚乙烯分子晶体的结构

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。

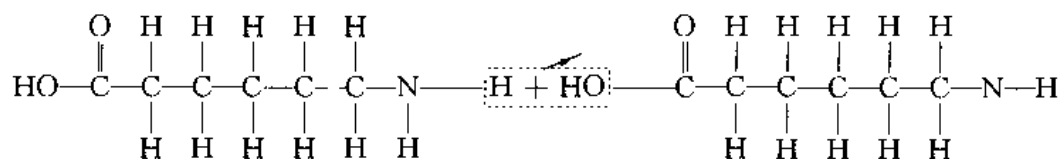
(1) 给出此分子的结构。

(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(0.6×10^{24}) 形成时, 需要消去 0.6×10^{24} 的 C—O 及 N—H 键, 同时形成 0.6×10^{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 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: Cu_3Al , NiAl , $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$, Cu_3Sn , 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 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 ZnS 的密度为 4.1 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 NaCl 内, 钠离子的中心与下列各离子中心的距离 (设 Na^+ 和 Cl^- 的半径分别为 0.097 nm 和 0.181 nm)。

- (1) 最近邻的正离子;
- (2) 最近邻的离子;
- (3) 次邻近的 Cl^- 离子;
- (4) 第三邻近的 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为多少?

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) 求平均分子大小为多少?

(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 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、具有边角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 θ 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。

(8) 熟悉下列概念及术语:

结晶与凝固、非晶态金属;

近程有序、远程有序、结构起伏、能量起伏;

过冷现象、过冷度、理论结晶温度、实际结晶温度;

均匀形核、非均匀形核;

晶胚、晶核、临界晶核、临界形核功;

形核率、生长速率;

光滑界面、粗糙界面;

温度梯度、正温度梯度、负温度梯度;

平面状长大、树枝状长大;

活性质点、变质处理、晶粒度;

细晶区、柱状晶区、(粗)等轴晶区。

3.2 例题精选

例 3.2.1 试述结晶相变的热力学条件、动力学条件、能量及结构条件。

解 分析结晶相变时系统自由能的变化可知,结晶的热力学条件为 $\Delta G < 0$;由单位体积自由能的变化 $\Delta G_v = -\frac{L_m \Delta T}{T_m}$ 可知,只有 $\Delta T > 0$,才有 $\Delta G_v < 0$ 。即只有过冷,才能使 $\Delta G < 0$ 。

动力学条件为液/固界面前沿液体的温度 $T_l < T_m$ (熔点),即存在动态过冷。

由临界晶核形成功 $A = \frac{1}{3} \sigma S$ 可知,当形成一个临界晶核时,还有 $1/3$ 的表面能必须由液体中的能量起伏来提供。

液体中存在的结构起伏,是结晶时产生晶核的基础。因此,结构起伏是结晶过程必须具备的结构条件。

例 3.2.2 若在液体中形成一个半径为 r 的球形晶核时,证明临界形核功 ΔG^* 与临界晶核体积 V 之间的关系为 $\Delta G^* = \frac{1}{2} V \Delta G_v$ 。

证明 因为临界晶核半径 $r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v}$

临界形核功 $\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^2}{(\Delta G_v)^2}$

故临界晶核的体积 $V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{2\Delta G^*}{\Delta G_v}$

所以 $\Delta G^* = \frac{1}{2} V \Delta G_v$

例 3.2.3 (1) 已知液态纯镍在 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 大气压),过冷度为 319°C 时发生均匀形核。设临界晶核半径为 1 nm ,纯镍的熔点为 1726 K ,熔化热 $\Delta H_m = 18075 \text{ J/mol}$,摩尔体积 $V_s = 6.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$,计算纯镍的液-固界面能和临界形核功。

(2) 若要在 1726 K 发生均匀形核,需将大气压增加到多少?已知凝固时体积变化 $\Delta V = -0.26 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($1 \text{ J} = 9.8 \times 10^5 \text{ cm}^3 \cdot \text{Pa}$)。

解 (1) 因为

$$r = \frac{2\sigma}{\Delta G_B}$$

$$\Delta G_B = \frac{L \Delta T}{T_m} = \frac{\Delta H \Delta T}{T_m}$$

所以

$$\sigma = \frac{r \Delta G_B}{2} = \frac{r \Delta H \Delta T}{2 T_m} =$$

$$\frac{1 \times 10^{-7} \times 18\,075 \times 319}{2 \times 1\,726} = 1.670 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$$

$$A = \Delta G = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_B^2} = \frac{16\pi\sigma^3 T_m^2}{3\Delta H^2 \Delta T^2} =$$

$$\frac{16 \times 3.14 \times (1.670 \times 10^{-4})^3 \times 1\,726^2}{3 \times 17\,075^2 \times 319} = 6.99 \times 10^{-18} \text{ J}$$

(2) 要在 1 726 K 发生均匀形核,就必须有 319℃ 的过冷度,为此必须增加压力 p ,使纯镍的凝固温度从 1 726 K 提高到 2 045 K。由克拉佩龙 (clapeyron) 方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

对上式积分

$$\int_{1.013 \times 10^5}^p dp = \int_{1\,726}^{2\,045} \frac{\Delta H}{T \Delta V} dT$$

$$p - 1.013 \times 10^5 = \frac{\Delta H}{\Delta V} \ln \frac{2\,045}{1\,726} = \frac{18\,075}{0.26} \times 9.8 \times 10^5 \ln \frac{2\,045}{1\,726} =$$

$$115\,540 \times 10^5 \text{ Pa}$$

即 $p = 115\,540 \times 10^5 + 1.013 \times 10^5 = 115\,541 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时,才能在 1 726 K 发生均匀形核。

例 3.2.4 设想液体在凝固时形成的临界晶核是边长为 a 的立方体形状,

(1) 已知液-固界面能 $\sigma_{L/S}$ 和固、液相之间单位体积自由能差 ΔG_B ,推导出均匀形核时临界晶核边长 $a_{\text{非均匀}}^*$ 和临界形核功 ΔG^* 。

(2) 如果为非均匀形核,立方体晶胚的一面与杂质表面接触,设液体与杂质的界面能为 $\sigma_{L/M}$,晶胚与杂质的界面能为 $\sigma_{S/M}$,推导出临界晶核边长 $a_{\text{非均匀}}^*$ 和临界形核功 $\Delta G_{\text{非均匀}}^*$ 。

证明 (1) 形成边长为 a 的立方体晶核时,体系自由能的变化为

$$\Delta G_{\text{立方}} = -a^3 \Delta G_B + 6a^2 \sigma_{L/S}$$

令 $\frac{d\Delta G}{da} = 0$, 即得晶核的临界边长为

$$a_{\text{非均匀}}^* = \frac{4\sigma_{L/S}}{\Delta G_B}$$

将 $a = a_{\text{非均匀}}^*$ 代入原式,得临界形核功为

$$\Delta G_{\text{立方}}^* = \frac{32\sigma^3}{\Delta G_B^2}$$

(2) 非均匀形核时,晶胚的表面能变化为

$$\sigma_{\text{表}} = 5a^2 \sigma_{L/S} + a^2 \sigma_{S/M} - a^2 \sigma_{M/L}$$

如图 3-1 所示。

$$\sigma_{L/M} = \sigma_{S/M} + \sigma_{L/S} \cos \theta$$

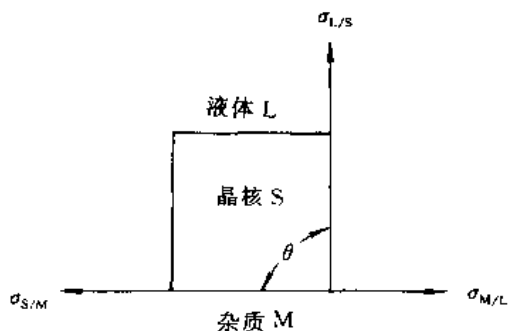


图 3-1 非均匀形核示意图

故

$$\sigma_{\text{表}} = 5a^2\sigma_{\text{L/S}} + a^2\sigma_{\text{S/M}} - a^2(\sigma_{\text{S/M}} + \sigma_{\text{L/S}}\cos\theta) = a^2\sigma_{\text{L/S}}(5 - \cos\theta)$$

则体系总自由能变化为

$$\Delta G_{\text{非均匀}} = -a^3\Delta G_{\text{B}} + a^2\sigma_{\text{L/S}}(5 - \cos\theta)$$

令

$$\frac{\partial \Delta G_{\text{非均匀}}}{\partial a} = 0$$

得

$$-3a^2\Delta G_{\text{B}} + 2a\sigma_{\text{L/S}}(5 - \cos\theta) = 0$$

晶核的临界边长

$$a_{\text{非均匀}}^* = \frac{2}{3} \frac{\sigma_{\text{L/S}}}{\Delta G_{\text{B}}} (5 - \cos\theta)$$

临界形核功

$$A = \Delta G_{\text{非均匀}}^* = \frac{4}{27} \frac{\sigma_{\text{L/S}}^3}{\Delta G_{\text{B}}^2} (5 - \cos\theta)^3$$

例 3.2.5 纯金属的均匀形核率可以用下式表示。

$$\dot{N} = A \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$$

式中 $A \approx 35$, $\exp(-Q/kT) \approx 10^{-2}$, ΔG 为临界形核功。

(1) 假设 ΔT 分别为 20°C 和 200°C , 界面能 $\sigma = 2 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$, 熔化热 $\Delta H_{\text{m}} = 12600 \text{ J/mol}$, 熔点 $T_{\text{m}} = 1000 \text{ K}$, 摩尔体积 $V_{\text{s}} = 6 \text{ cm}^3/\text{mol}$, 试计算均匀形核率 \dot{N} 。

(2) 若为非均匀形核, 晶核与杂质的接触角 $\theta = 60^\circ$, 则 \dot{N} 如何变化?

(3) 导出 r^* 与 ΔT 的关系式, 计算 $r^* = 1 \text{ nm}$ 时的 $\Delta T/T_{\text{m}}$ 。

$$\begin{aligned} \text{解 } \dot{N} &= A \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) = 35 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3}{\Delta G_{\text{B}}^2} \frac{1}{kT}\right) = \\ &0.35 \exp\left(-\frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3 T_{\text{m}}^2}{kT \Delta H^2 \Delta T^2}\right) \end{aligned}$$

(1) $\Delta T = 20^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned} \dot{N} &= 0.35 \exp\left[-\frac{16 \times 3.14 \times (2 \times 10^{-5} \times 10^7)^3 \times 1000^2}{3 \times 1.38 \times 10^{-16} \times 980 \times (12600 \times 10^7)^2 \times 20^2}\right] = \\ &0.35 \exp(-156) \approx 0 \end{aligned}$$

$\Delta T = 200^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned} \dot{N} &= 0.35 \exp\left[-\frac{16 \times 3.14 \times (2 \times 10^{-5} \times 10^7)^3 \times 1000^2}{3 \times 1.38 \times 10^{-16} \times 800 \times (12600 \times 10^7)^2 \times 200^2}\right] = \\ &0.35 \exp(-1.914) = 5.16 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

(2) $\theta = 60^\circ$

$$\Delta G_{\text{非}}^* = \Delta G^* \left(\frac{2 - 3\cos 60^\circ + \cos^3 60^\circ}{4} \right) = 0.156 \Delta G^*$$

$\Delta T = 20^\circ\text{C}$

$$\dot{N} = 0.35 \exp(-0.156 \times 156) \approx 0$$

$\Delta T = 200^\circ\text{C}$

$$\dot{N} = 0.35 \exp(-0.156 \times 1.914) = 25.96 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

(3) 因为

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_{\text{B}}} = \frac{2\sigma T_{\text{m}}}{\Delta H \Delta T}$$

或

$$\frac{\Delta T}{T_{\text{m}}} = \frac{2\sigma}{\Delta H r^*}$$

$r = 1 \text{ nm}$ 时,

$$\frac{\Delta T}{T_m} = \frac{2 \times 2 \times 10^{-5} \times 10^7}{12\,600 \times 10^7 \times 10^{-7}} = 0.0317$$

例 3.2.6 图 3-2 为碳的相图,试根据该图回答下列问题:

(1) 碳在室温及 101.325 kPa 下以什么状态稳定存在?

(2) 在某一较高的压力下,2 000 K 时石墨和金刚石哪一个具有较高密度?已知金刚石在 298 K 时, $\Delta H^\circ = 1.897$ kJ/mol; 金刚石 $\bar{C}_p = 6.069$ J/(mol·K)。石墨在 298 K 时, $\Delta H^\circ = 0$; 石墨 $C_p = 8.644$ J/(mol·K)。

(3) 估计在 2 000 K 下把石墨变成金刚石所需要的最低压力。

解 (1) 碳以石墨状态稳定存在。

(2) 由克拉佩龙(clapeyron)方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

可知,因为 $\frac{dp}{dT} > 0$ (图 3-2 中的 AO 线),若 $\Delta H > 0$,则必有 $\Delta V > 0$ 。由已知条件可得

$$\begin{aligned}\Delta H &= (\Delta H_{\text{石墨}}^\circ - \Delta H_{\text{金刚石}}^\circ) + \int_{298}^{2000} (\bar{C}_{p,\text{石墨}} - \bar{C}_{p,\text{金刚石}}) dT = \\ &= -1\,897 + \int_{298}^{2000} (8.644 - 6.069) dT = \\ &= -1\,897 + (2.575)(2\,000 - 298) = \\ &= 2\,496 \text{ J/mol} > 0\end{aligned}$$

即 $V_{\text{石墨}} - V_{\text{金刚石}} > 0$,也即金刚石的密度大于石墨。

(3) 由图 3-2 查得约为 60×10^8 Pa。

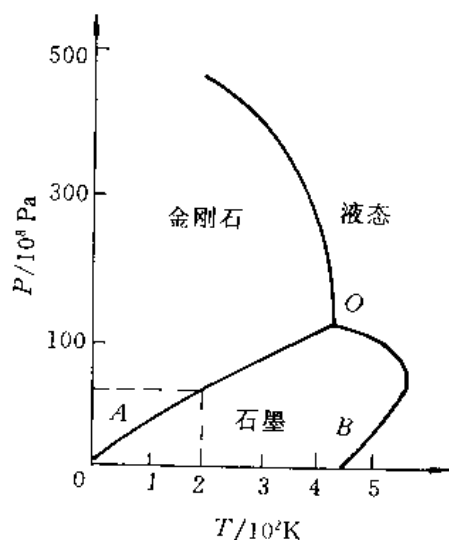


图 3-2 碳的相图

例 3.2.7 铜在 20℃ 和熔点之间的热容可用下式

表示: $C_p = 22.6 + 6.27 \times 10^{-3}T$ J/(mol·K),铜的熔化热为 13 290 J/mol,平衡凝固温度为 1 356 K,试求在绝热条件下要有多大过冷度,1 mol 铜才能完全凝固而温度不回升到熔点。解释在实际条件下能否达到这样大的过冷度。

$$\text{解 } \Delta H = \int C_p dT$$

$$\begin{aligned}\text{即 } 13\,290 &= \int_T^{1\,356} (22.6 + 6.27 \times 10^{-3}T) dT = \\ &= (22.6 \times 1\,356 - 22.6T) + \frac{1}{2}(6.27 \times 10^{-3} \times 1\,356^2 - \\ &= 6.27 \times 10^{-3}T^2) = \\ &= 30\,645.6 - 22.6T + 5\,764.4 - 3.135 \times 10^{-3}T^2\end{aligned}$$

$$\text{整理后得 } 3.135 \times 10^{-3}T^2 + 22.6T - 23\,120 = 0$$

$$\text{解方程后得 } T \approx 908 \text{ K}$$

$$\Delta T = 1\,356 - 908 = 448 \text{ K}$$

在一般情况下,纯金属发生均匀形核的最大过冷度约为 $0.2 T_m$ (K),对铜约为 271 K,故在实际条件下不可能达到上述计算所得的过冷度。

例 3.2.8 试推导杰达逊(K. A. Jackson)方程

$$\frac{\Delta G_s}{NkT_m} = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x)$$

证明 所谓界面的平衡结构,是指在界面能最小的条件下,界面处于最稳定状态。其问题实质是分析当界面粗糙化时,界面自由能的相对变化。为此,作如下假定:

- (1) 液、固相的平衡处于恒温条件下;
- (2) 液、固相在界面附近结构相同;
- (3) 只考虑组态熵,忽略振动熵。

设 N 为液、固界面上总原子位置,固相原子位置为 n ,其占据分数为 $x = \frac{n}{N}$;界面上空位分数为 $1 - x$,空位数为 $N(1 - x)$ 。形成空位引起内能和结构熵的变化,相应引起表面吉布斯自由能的变化为

$$\Delta G_s = \Delta H - T\Delta S = (\Delta u + P\Delta S) - T\Delta S \approx \Delta u - T\Delta S$$

形成 $N(1 - x)$ 个空位所增加的内能由其所断开的固态键数和一对原子的键能的乘积决定。内能的变化

$$\Delta u = N\xi L_m x(1 - x)$$

式中 ξ 与晶体结构有关,称为晶体学因子。

其次,求熵变。由熵变的定义式

$$\Delta S = k \ln w = k \ln \frac{N!}{(Nx)![N - (Nx)]!} = k \ln \frac{N!}{(Nx)![N(1 - x)]!}$$

按 striling 近似式展开,当 N 很大时,得

$$\Delta S = -kN[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)]$$

最后,计算液、固界面上自由能总的变化,即

$$\Delta G_s = \Delta u - T_m \Delta S = N\xi L_m x(1 - x) + kT_m N[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)]$$

所以

$$\frac{\Delta G_s}{NkT_m} = \frac{\xi L_m}{kT_m} x(1 - x) + x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)$$

令

$$\alpha = \frac{\xi L_m}{kT_m}$$

所以

$$\frac{\Delta G_s}{NkT_m} = \alpha x(1 - x) + x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)$$

例 3.2.9 液态金属凝固时,若过冷液体中形成的晶胚是任意形状的,则体系的自由能变化可以表示为

$$\Delta G = n\Delta G_n + \xi n^{2/3} \sigma$$

式中, n 为晶胚的原子个数; ΔG_n 为液、固相间每个原子的自由能差; ξ 为形状因子(即 $\xi n^{2/3}$ 为晶胚的表面积); σ 为界面能。试证明:

$$\Delta G^* = \frac{4}{27} \frac{\xi^3 \sigma^3}{\Delta G_n^2}$$

证明 设晶胚的原子个数为 n ,体系自由能的变化为

$$\Delta G = n\Delta G_n + \xi n^{2/3} \sigma$$

当晶胚能作为长大的晶核时,必有

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$$

即

$$\Delta G_n + \frac{2}{3} \xi n^{-1/3} \sigma = 0$$

所以

$$n^* = \left(\frac{-2\xi\sigma}{3\Delta G_n} \right)^3$$

把 n^* 代入后得

$$\Delta G^* = \left(\frac{-2\xi\sigma}{3\Delta G_n} \right)^3 \Delta G_n + \xi \sigma \left[\left(\frac{-2\xi\sigma}{3\Delta G_n} \right)^3 \right]^{2/3} = \frac{4}{27} \frac{\xi^3 \sigma^3}{\Delta G_n^2}$$

例 3.2.10 根据凝固理论,试述细化晶粒的基本途径。

解 由凝固理论可知,结晶时单位体积中的晶粒数目 z 取决于形核率 N 和晶体长大速率 V_g 两个因素,即 $z \propto N/V_g$ 。基本途径:

(1) 增加过冷度 ΔT 。 ΔT 增加, N 和 V_g 都随之增加,但是 N 的增长率大于 V_g 的增长率。因而, N/V_g 的值增加,即 z 增多。

(2) 加入形核剂。加入形核剂后,可以促使过冷液体发生非均匀形核。即不但使非均匀形核所需要的基底增多,而且使临界晶核半径减小,这都将使晶核数目增加,从而细化晶粒。

(3) 振动结晶。振动结晶,一方面提供了形核所需要的能量,另一方面可以使正在生长的晶体破断,以提高更多的结晶核心,从而使晶粒细化。

例 3.2.11 决定晶粒大小(晶粒度)号码的方法已由 ASTM 标准化, $N = 2^{n-1}$ 。式中, N 为在面积 0.0645 mm^2 (在 $\times 100$ 时) 内所观察到的晶粒数目; n 值即为晶粒大小号码(晶粒度级别)。试决定图 3-3 中, 钼的晶粒大小 (ASTM G. S. #)。

解 因为图 3-3 的放大倍数不是 $\times 100$, 我们不能直接计算 0.0645 mm^2 的试片面积来确定 N , 然而, 可以计算全部面积内晶粒的数目, 并修正放大倍数。

G. S. # 的确定:

在 $(59 \text{ mm}/250)^2$ 之面积内共有大约 17 个晶粒(参考说明)

$$\frac{17}{(59 \text{ mm}/250)^2} = \frac{N}{0.0645 \text{ mm}^2}$$

$$N \approx 20 \approx 2^{n-1}$$

所以

$$n = 5^{\#}$$

说明:某块面积内的晶粒数目应包括 ① 完全位于此面积内的晶粒; ② 位于边缘上的晶粒数的一半(因为这些位于边缘的晶粒应为邻接面积分享); ③ 具有 4 个角落入该计算面积的晶粒数的 $1/4$ 。

例 3.2.12 铸锭组织有何特点?

解 在铸锭组织中, 一般有 3 层晶区。

(1) 最外层为细晶区。其形成是由于模壁的温度较低, 液体的过冷度较大, 因而形核率较高所致。

(2) 中间为柱状晶区。其形成主要是模壁的温度升高, 晶核的成长率大于晶核的形成率, 且沿垂直于模壁方向的散热较为有利。在细晶区中取向有利的晶粒优先生长为柱状晶。

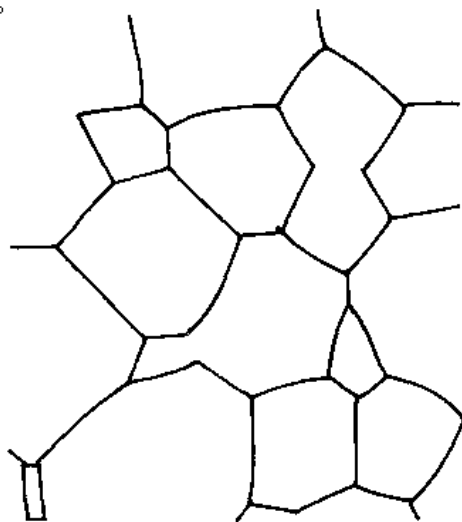


图 3-3 钼的晶粒 $\times 250$

(3) 中心为等轴晶区。其形成是由于模壁温度进一步升高,液体过冷度进一步降低,剩余液体的散热方向性已不明显,处于均匀冷却状态;同时,未熔杂质、破断枝晶等易集中于剩余液体中,这些都促使了等轴晶的形成。

应该指出,铸锭的组织并不是都具有3层晶区。由于凝固条件的不同,也会形成在铸锭中只有某一种晶区,或只有某两种晶区。

例 3.2.13 已知锡的平衡熔点为 232°C , 其相对原子质量为 118.7, 凝固潜热为 -7205 J/mol , 在 232°C 时固相及液相的比容分别为 0.1416 及 $0.14549\text{ cm}^3/\text{g}$, 当压力为 1000 大气压时, 熔点的变化为多少?

解 由克萊佩龍(Clapeyron)方程可知, 当凝固温度的变化与 $\Delta V, \Delta H$ 相比较小时, T_M 可看做常量, 这时方程可近似地写成

$$\Delta T = (T_M \Delta V \Delta P) / \Delta H$$

设压力为 1000 大气压时, Sn 的熔点增量为 ΔT , 则

$$\Delta T = \{(232 + 273) \times [(0.14549 - 0.1416) \times 10^{-6} \times 118.7] \times (1000 \times 1.013 \times 10^5)\} / 7205 = 3.28^{\circ}\text{C} (\text{或 K})$$

说明: 金属在通常条件下凝固时, 压力的变化对熔点的影响不大。

例 3.2.14 试证明金属凝固时, 结晶潜热 L_m 即为体系热焓的变化(ΔH)。

证明 由热力学第一定律得

$$\Delta u = Q - W$$

对凝聚系统可写为

$$\Delta u = Q_p - p\Delta V$$

即

$$Q_p = \Delta u + p\Delta V = (u_s - u_L) + p(V_s - V_L) = (u_s + pV_s) - (u_L + pV_L) = H_s - H_L = \Delta H$$

式中的 Q_p 为恒压过程中体系所放出的热量 L_m , 故

$$L_m = \Delta H$$

例 3.2.15 纯金属凝固后的晶粒个数与凝固时的形核率 \dot{N} 和长大速率 G 有关。若 N_v 为单位体积内的晶粒个数, K_1 为常数, 试证明

$$N_v = K_1 \sqrt[4]{\frac{\dot{N}^3}{G^3}}$$

证明 设以 $\varphi_v = 0.95$ 为已凝固的体积分数, t_0 为凝固完成的时间, 则由在一定温度下转变动力学方程(即 Johnson-Mehl 方程)有

$$0.95 = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 t_0^4\right)$$

所以

$$\ln 0.05 = -\frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 t_0^4$$

$$t_0 = \left(\frac{2.86}{\dot{N} G^3}\right)^{1/4}$$

因为

$$N_v = \int_0^{t_0} (1 - \varphi_v) \dot{N} dt$$

作近似计算得

$$N_v \approx \left(1 - \frac{1}{2}\right) \dot{N} \int_0^{t_0} dt = \frac{1}{2} \dot{N} t_0 = K_1 \left(\frac{\dot{N}}{G}\right)^{3/4}$$

$$K_1 = \left(\frac{9}{16\pi}\right)^{1/4}$$

例 3.2.16 液态金属凝固时都需要过冷,那么固态金属熔化是否会出现过热?为什么?

解 固态金属熔化时不一定出现过热。如熔化时,液相若与汽相接触,当有少量液体金属在固相表面形成时,就会很快复盖在整个表面(因为液体金属总是润湿同一种固体金属),由图 3-4 表面张力平衡可知

$$r_{LV} \cos \theta + r_{SL} = r_{SV}$$

而实验指出,

$$(r_{LV} + r_{SL}) < r_{SV}$$

说明在熔化时,自由能的变化 $\Delta G(\text{表面}) < 0$,即不存在表面能障碍,也就不必过热。实际金属多属于这种情况。如果固体金属熔化时液相不与汽相接触,则有可能使固体金属过热,然而,这在实际上是难以做到的。

例 3.2.17 由图 3-5 所示的数据,估计

(1) 非晶形的聚乙烯,在 20℃ 的线膨胀系数为多少?

(2) 结晶的聚乙烯在 20℃ 时的线膨胀系数为多少?

解 图 3-5 中曲线的斜率可提供体积膨胀系数,

$$\alpha_v = \frac{\Delta V/V}{\Delta T}$$

因为 $1 + \frac{\Delta V}{V} = \left(1 + \frac{\Delta L}{L}\right)^3$

$$\frac{\Delta V}{V} \approx 3 \left(1 + \frac{\Delta L}{L}\right)$$

所以线膨胀系数 $\alpha_L \approx \alpha_v/3$

若以 1 g 聚乙烯为基准:

(1) 在 -100℃, 1 g 聚乙烯的体积为 1.04 cm³; 在 100℃ 时, 1 g 聚乙烯的体积为 1.16 cm³。

$$\frac{\Delta V/V_0}{\Delta T} = \frac{(0.12/1.1)}{200 \text{ K}} \approx 540 \times 10^{-6}/\text{K}$$

$$\alpha_L = 180 \times 10^{-6}/\text{K}$$

(2) 在 -100℃, 结晶聚乙烯的体积为 0.97 cm³/g; 在 100℃ 时, 其体积为 1.005 cm³/g。

$$\frac{\Delta V/V_0}{\Delta T} = \frac{0.035/1.0}{200 \text{ K}} = 175 \times 10^{-6}/\text{K}$$

$$\alpha_L = 60 \times 10^{-6}/\text{K}$$

说明: 低于 T_g 时, 因为有热振动介入, 故非晶形的及结晶的聚乙烯其膨胀系数大致是相同的。高于 T_g 时, 由于分子的运动, “自由空间”会随着温度的增高而被加入非晶形的聚乙烯中。

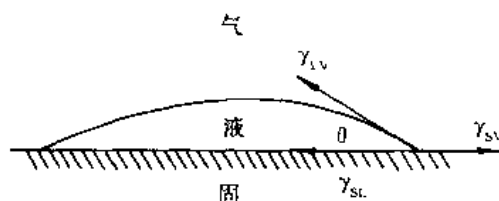


图 3-4 熔化时表面能之间的关系

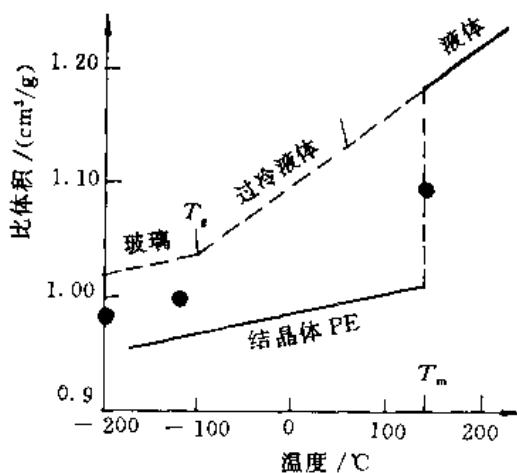


图 3-5 聚乙烯的比体积随着温度的变化

例 3.2.18 已知完全结晶的聚乙烯(PE)其密度为 1.01 g/cm^3 , 低密度聚乙烯(LDPE)为 0.92 g/cm^3 , 而高密度聚乙烯(HDPE)为 0.96 g/cm^3 。试计算在 LDPE 及 HDPE 中“自由空间”的大小。

解 完全结晶的 PE 每克的体积为 $\frac{1 \text{ cm}^3}{1.01}$

LDPE 每克的体积为 $\frac{1 \text{ cm}^3}{0.92}$

HDPE 每克具有的体积为 $\frac{1 \text{ cm}^3}{0.96}$

LDPE 的自由空间为 $\frac{1 \text{ cm}^3}{0.92 \text{ g}} - \frac{1 \text{ cm}^3}{1.01 \text{ g}} = 0.097 \text{ cm}^3/\text{g}$

HDPE 的自由空间为 $\frac{1 \text{ cm}^3}{0.96 \text{ g}} - \frac{1 \text{ cm}^3}{1.01 \text{ g}} = 0.052 \text{ cm}^3/\text{g}$

例 3.2.19 欲获得金属玻璃,为什么一般是选用液相线很陡、从而有较低共晶温度的二元系?

解 金属玻璃是通过超快速冷却的方法,抑制液-固结晶过程,获得性能异常的非晶态结构。

玻璃是过冷的液体。这种液体的粘度大,原子迁移性小,因而难于结晶,如高分子材料(硅酸盐、塑料等)在一般的冷却条件下,便可获得玻璃态。金属则不然。由于液态金属的粘度低,冷到液相线以下便迅速结晶,因而需要很大的冷却速度(估计 $> 10^{10} \text{ }^\circ\text{C/s}$)才能获得玻璃态。为了在较低的冷速下获得金属玻璃,就应增加液态的稳定性,使其能在较宽的温度范围存在。实验证明,当液相线很陡从而有较低共晶温度时,就能增加液态的稳定性,故选用这样的二元系(如 Fe-B, Fe-C, Fe-P, Fe-Si 等)。为了改善性能,可以加入一些其它元素(如 Ni, Mo, Cr, Co 等)。这类金属玻璃可以在 $10^5 \sim 10^6 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 的冷速下获得。

3.3 习 题

3.3.1 比较说明过冷度、临界过冷度、动态过冷度等概念的区别。

3.3.2 分析纯金属生长形态与温度梯度的关系?

3.3.3 什么叫临界晶核?它的物理意义及与过冷度的定量关系如何?

3.3.4 简述纯金属晶体长大的机制。

3.3.5 试分析单晶体形成的基本条件。

3.3.6 指出下列概念的错误之处,并更正。

(1) 所谓过冷度,是指结晶时,在冷却曲线上出现平台的温度与熔点之差;而动态过冷度是指结晶过程中,实际液相的温度与熔点之差。

(2) 金属结晶时,原子从液相无序排列到固相有序排列,使体系熵值减小,因此是一个自发过程。

(3) 在任何温度下,液态金属中出现的最大结构起伏都是晶胚。

(4) 在任何温度下,液相中出现的最大结构起伏都是晶核。

(5) 所谓临界晶核,就是体系自由能的减少完全补偿表面自由能的增加时的晶胚大小。

(6) 在液态金属中,凡是涌现出小于临界晶核半径的晶胚都不能成核,但是只要有足够的

能量起伏提供形核功,还是可以成核的。

(7) 测定某纯金属铸件结晶时的最大过冷度,其实测值与用公式 $\Delta T = 0.2T_m$ 计算值基本一致。

(8) 某些铸件结晶时,由于冷速较快,均匀形核率 N_1 提高,非均匀形核率 N_2 也提高,故总的形核率为 $N = N_1 + N_2$ 。

(9) 若在过冷液体中,外加 10 000 颗形核剂,则结晶后就可以形成 10 000 颗晶粒。

(10) 从非均匀形核功的计算公式 $A_{\text{非}} = A_{\text{均}} \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right)$ 中可以看出,当润湿角 $\theta = 0^\circ$ 时,非均匀形核的形核功最大。

(11) 为了生产一批厚薄悬殊的砂型铸件,且要求均匀的晶粒度,则只要在工艺上采取加形核剂就可以满足。

(12) 非均匀形核总是比均匀形核容易,因为前者是以外加质点为结晶核心,不像后者那样形成界面,而引起自由能的增加。

(13) 在研究某金属细化晶粒工艺时,主要寻找那些熔点低、且与该金属晶格常数相近的形核剂,其形核的催化效能最高。

(14) 纯金属生长时,无论液/固界面呈粗糙型或光滑型,其液相原子都是一个一个地沿着固相面的垂直方向连接上去。

(15) 无论温度分布如何,常用纯金属生长都是呈树枝状界面。

(16) 氯化铵饱和水溶液与纯金属结晶终了时的组织形态一样,前者呈树枝晶,后者也呈树枝晶。

(17) 人们是无法观察到极纯金属的树枝状生长过程,所以关于树枝状的生长形态仅仅是一种推理。

(18) 液态纯金属中加入形核剂,其生长形态总是呈树枝状。

(19) 纯金属结晶时若呈垂直方式生长,其界面时而光滑,时而粗糙,交替生长。

(20) 从宏观上观察,若液/固界面是平直的称为光滑界面结构,若是呈金属锯齿形的称为粗糙界面结构。

(21) 纯金属结晶以树枝状形态生长,或以平面状形态生长,与该金属的熔化熵无关。

(22) 实际金属结晶时,形核率随着过冷度的增加而增加,超过某一极大值后,出现相反的变化。

(23) 金属结晶时,晶体长大所需要的动态过冷度有时还比形核所需要的临界过冷度大。

我们不应该虚度一生,应该能够说:“我已经做了我该做的事”。

—— 居里夫人 ——

二元相图

· 内容提要
· 基本要求

4.1 重点与难点

4.1.1 内容提要

相图就是用来表示系统中相的状态与温度及成分之间关系的综合图形,其中最简单、最基本的相图是二元相图。对材料工作者来说,相图是一种不可缺少的重要工具。

本章的重点,是较详细地介绍了匀晶、共晶、包晶三种基本相图和它们的平衡及不平衡结晶过程,结晶后的组织形态,相与组织的相对量计算,以及组织对性能的影响规律等。最后,通过对铁碳合金相图的讨论,进一步掌握二元相图的分析方法。

在介绍基本相图的同时,还介绍了其它类型的二元相图,包括包析、共析、形成化合物的相图及具有有序-无序转变的相图等;讨论了相图与合金性能之间的关系,包括使用性能和工艺性能。

本章的难点,一是固溶体合金凝固时的溶质分布,它把偏析的概念和合金凝固时界面前沿液相中溶质的混合程度从定性的分析走向半定量和定量分析的方向;二是相图的热力学,试图通过相平衡时的自由能-成分曲线,来计算相图。

4.1.2 基本要求

- (1) 弄清相、组织、组织组成物等基本概念;
- (2) 熟悉匀晶、共晶、共析、包晶等相图,并能应用它们分析相应合金的结晶过程;
- (3) 能认识一般的二元相图,利用相图能分析任一合金平衡态的组织及推断不平衡态可能的组织变化;
- (4) 能利用相图与性能的关系,预测材料性能;
- (5) 理解成分过冷的形成及影响成分过冷的因素;成分过冷对组织形态的影响?
- (6) 熟悉铁碳合金平衡结晶过程及室温下所得到的组织;
- (7) 说明含碳量的改变怎样影响铁碳合金的组织 and 性能;
- (8) 熟悉下列概念及术语:
合金、组元、二元合金;
相律、杠杆定律、相图;
热分析法、平衡相;

匀晶转变、共晶转变、包晶转变、共析转变、包析转变、有序-无序转变、熔晶转变、偏晶转变、合晶转变；

平衡凝固、不平衡凝固、正常凝固；

平衡分配系数、有效分配系数；

枝晶偏析、比重偏析、晶界偏析、胞状偏析；

共晶体、稳定化合物、不稳定化合物；

共晶合金、亚共晶合金、过共晶合金、伪共晶、不平衡共晶、离异共晶；

铁素体、奥氏体、莱氏体、珠光体、渗碳体。

4.2 例题精选

例 4.2.1 图 4-1 为一匀晶相图，试根据相图确定：

(1) $w_B = 0.40$ 的合金开始凝固出来的固相成分为多少？

(2) 若开始凝固出来的固体成分为 $w_B = 0.60$ ， $T/^\circ\text{C}$ 合金的成分为多少？

(3) 成分为 $w_B = 0.70$ 的合金最后凝固时的液体成分为多少？

(4) 若合金成分为 $w_B = 0.50$ ，凝固到某温度时液相成分 $w_B = 0.40$ ，固相成分为 $w_B = 0.80$ ，此时液相和固相的相对量各为多少？

解 (1) 在合金成分线与液相线相交点作水平线，此水平线与固相线的交点处合金的成分即为刚开始凝固出来的固体成分 $w_B = 0.85$ 。

(2) 作 $w_B = 0.60$ 处的垂直线与 α 固相线交点的水平线，此水平线与 L 液相线的交点处的成分即为合金成分 $w_B \approx 0.15$ 。

(3) 原理同上，液体成分 $w_B \approx 0.20$ 。

(4) 利用杠杆定律，液相的相对量为

$$m_L = \frac{80 - 50}{80 - 40} \times 100\% = 75\%$$

固相的相对量为

$$m_\alpha = 1 - 75\% = 25\%$$

例 4.2.2 证明当固溶体合金溶液正常凝固时，液体中溶质完全混合的情况下，固体中溶质浓度随凝固过程的变化而分布的方程为

$$c_s = c_0 k_0 \left(1 - \frac{Z}{L} \right)^{k_0 - 1}$$

证明 先作如下假设：

(1) 有一长度为 L ，截面积为 A 的水平合金圆棒，自左向右的方向作顺序凝固；

(2) $k_0 < 1$ ，且为常数；

(3) 固相中无扩散，且在凝固过程中液、固界面保持局部平衡；

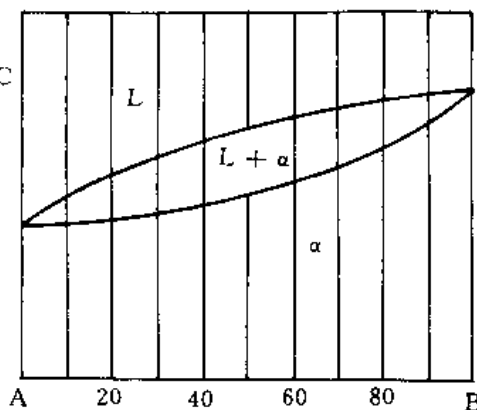


图 4-1 二元匀晶相图

(4) 液、固相密度相等。

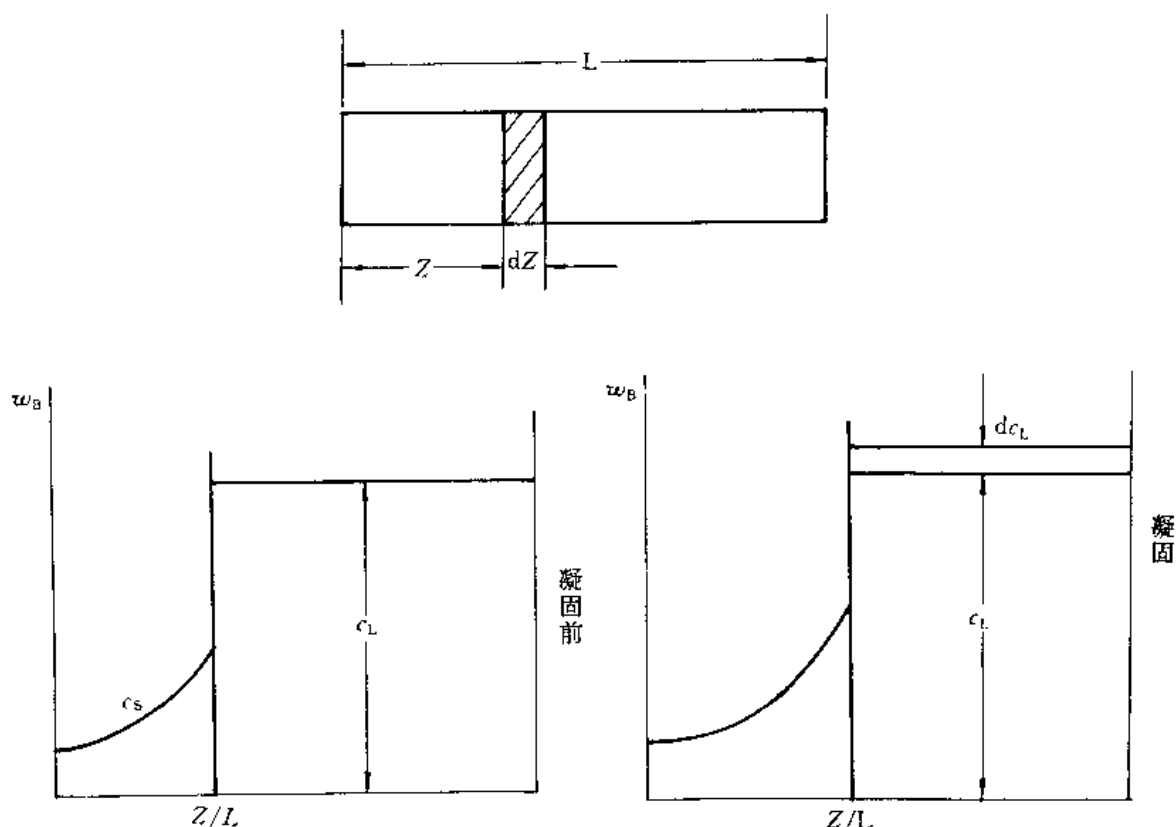


图 4-2 缓慢顺序凝固过程

在图 4-2 中, Z 为已凝固长度, 故 Z/L 为已凝固的体积分数, 以 c 表示溶质的体积浓度, 那么, 在凝固前后的一个体积元 AdZ 在凝固前后质量的变化:

$$\text{凝固前的溶质量} \quad m_{\text{前}} = c_L AdZ;$$

$$\text{凝固后的溶质量} \quad m_{\text{后}} = c_S AdZ。$$

凝固后, 体积元内的溶质发生了重新分布。由于 $k_0 < 1$, 体积元内的溶质量将减少, 它们将被推到液相中, 经充分混合, 使液相浓度增高了 dc_L , 故凝固后被推到液相中的溶质量

$$m' = dc_L A(L - Z - dZ)$$

因为

$$m_{\text{前}} = m_{\text{后}} + m'$$

所以

$$c_L AdZ = c_S AdZ + dc_L A(L - Z - dZ)$$

即

$$c_L dZ = k_0 c_L dZ + (L - Z)dc_L - dc_L dZ$$

忽略二阶微分($dc_L dZ$) 得

$$(1 - k_0)c_L dZ = (L - Z)dc_L$$

所以

$$\frac{(1 - k_0)dZ}{L - Z} = \frac{dc_L}{c_L}$$

积分

$$\int_0^Z \frac{(1 - k_0)dZ}{L - Z} = \int_{c_0}^{c_L} \frac{dc_L}{c_L}$$

由 $dZ = -d(L - Z)$ 得

$$-\int_0^Z \frac{(1 - k_0)d(L - Z)}{L - Z} = \int_{c_0}^{c_L} \frac{dc_L}{c_L}$$

所以

$$(k_0 - 1)[\ln(L - Z)]_0^Z = [\ln c_L]_{c_0}^{c_L}$$

$$(k_0 - 1) \ln \frac{(L - Z)}{L} = \ln \frac{c_L}{c_0}$$

即

$$\left[\ln \left(\frac{L - Z}{L} \right) \right]^{k_0 - 1} = \ln \frac{c_L}{c_0}$$

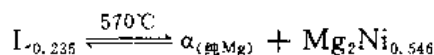
$$\left(\frac{L - Z}{L} \right)^{k_0 - 1} = \frac{c_L}{c_0}$$

$$c_L = c_0 \left(1 - \frac{Z}{L} \right)^{k_0 - 1} = \frac{c_S}{k_0}$$

所以

$$c_S = c_0 k_0 \left(1 - \frac{Z}{L} \right)^{k_0 - 1}$$

例 4.2.3 Mg-Ni 系的一个共晶反应为



设 $w_{\text{Ni}}^1 = C_1$ 为亚共晶合金, $w_{\text{Ni}}^2 = C_2$ 为过共晶合金, 这两种合金中的先共晶相的质量分数相等, 但 C_1 合金中的 α 总量为 C_2 合金中 α 总量的 2.5 倍, 试计算 C_1 和 C_2 的成分。

解 根据已知条件, 由杠杆定律得先共晶相的质量分数为

$$m_{\alpha\text{先}} = \frac{0.235 - w_{\text{Ni}}^1}{0.235}$$

$$m_{\beta\text{先}}(\text{Mg}_2\text{Ni}) = \frac{w_{\text{Ni}}^2 - 0.235}{0.546 - 0.235}$$

由题意知, $n_{\alpha\text{先}} = m_{\beta\text{先}}$, 由上述两式得

$$w_{\text{Ni}}^2 = 0.546 - 1.323w_{\text{Ni}}^1 \quad (1)$$

令 C_1 中 α 总量为 α_{B}^1 , 则 $\alpha_{\text{B}}^1 = \frac{0.546 - w_{\text{Ni}}^1}{0.546}$

令 C_2 中 α 总量为 α_{B}^2 , 则 $\alpha_{\text{B}}^2 = \frac{0.546 - w_{\text{Ni}}^2}{0.546}$

由题意 $\alpha_{\text{B}}^1 = 2.5 \alpha_{\text{B}}^2$

即 $\frac{0.546 - w_{\text{Ni}}^1}{0.546} = \frac{0.546 - w_{\text{Ni}}^2}{0.546} \times 2.5 \quad (2)$

将式(1)代入式(2), 可求得

C_1 合金成分为 0.873 Mg - 0.127 Ni;

C_2 合金成分为 0.66 Mg - 0.378 Ni。

例 4.2.4 $w_{\text{Cu}} = 0.0565$ 的 Al-Cu 合金圆棒, 置于水平钢模中加热熔化, 然后采用一端顺序结晶方式冷却。试求合金圆棒内组织组成物的分布, 各组成物所占圆棒的百分数及沿圆棒长度上 Cu 浓度的分布曲线(假设液相内完全混合, 固相内无扩散, 界面平直移动, 液相线与固相线呈直线)。

解 题意表明, 合金是在缓慢条件下结晶, 故溶质分配符合方程

$$c_S = k_0 c_0 \left(1 - \frac{Z}{L} \right)^{k_0 - 1}$$

式中,由 Al-Cu 相图可求得

$$k_0 = \frac{c_s}{c_L} = \frac{0.0565}{0.332} = 0.17, \quad c_0 = 0.0565$$

故沿圆棒长度方向上溶质的质量分数如下:

若 $Z = 0, \quad c_1 = c_0 k_0 = 0.0096$

$$Z = 0.5, \quad c_2 = 0.0565 \times 0.17 \times (1 - 0.5)^{0.17-1} = 0.0171$$

$$Z = 0.6, \quad c_3 = 0.0565 \times 0.17 \times (1 - 0.6)^{0.17-1} = 0.0205$$

$$Z = 0.8, \quad c_4 = 0.0565 \times 0.17 \times (1 - 0.8)^{0.17-1} = 0.0365$$

\vdots

用以上数据作图,可得沿圆棒长度方向上溶质的分布曲线如图 4-3(a) 所示。

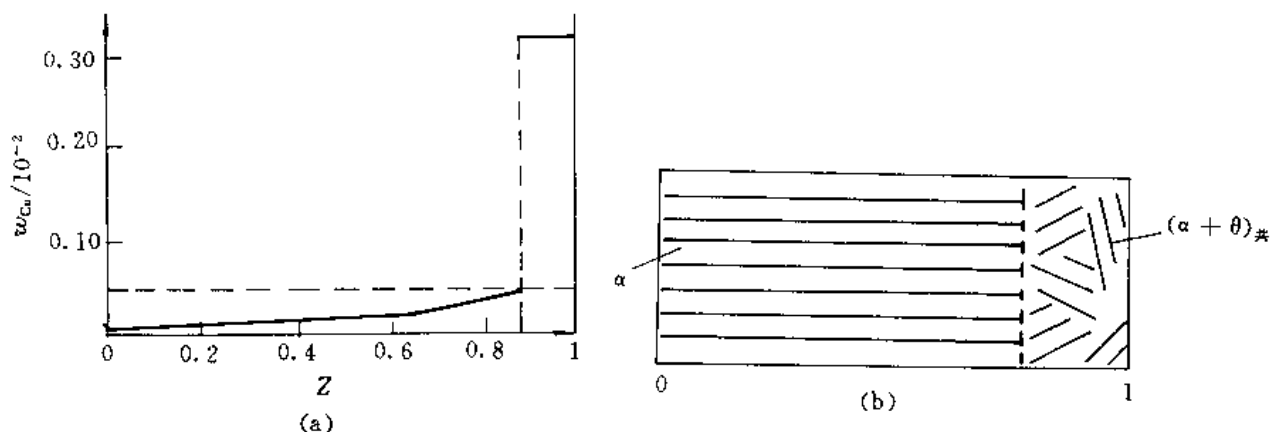


图 4-3 (a) 合金圆棒中溶质浓度分布; (b) 显微组织示意图

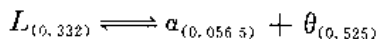
由相图可知,当结晶出来的 α 浓度为 $w_{Cu} = 0.0565$ 时,液相的浓度将达到 $w_{Cu} = 0.332$ 。若固/液界面上 α 为 $w_{Cu} = 0.0565$ 时,则固/液界面离合金圆棒左端的距离 Z

$$\text{由} \quad 0.0565 = 0.17 \times 0.0566 \times (1 - Z)^{0.17-1}$$

$$\text{可得} \quad (1 - Z)^{-0.83} = \frac{0.0565}{0.17 \times 0.0565} = 5.882$$

$$\text{所以} \quad Z = 0.882 = 88.2\%$$

当液相浓度为 $w_{Cu} = 0.332$ 时,剩余液相将发生共晶反应



生成共晶体 $(\alpha + \theta)_E$ 。共晶体组织在合金圆棒中所占的分数为

$$(\alpha + \theta)_E = 1 - Z = 11.8\%$$

冷至室温时,合金圆棒内的组织示意图如图 4-3(b) 所示。

例 4.2.5 假设某一成分(X_0)的固溶体合金作顺序正常凝固, $k_0 < 1$, 用 g 表示固相已凝固分数 Z/L 。

(1) 试证明固相平均成分 \bar{X}_s (质量分数) 的数学表达式为

$$\bar{X}_s = \frac{X_0}{g} [1 - (1 - g)^{k_0}]$$

(2) 证明液相的凝固温度 T_L 与合金已凝固分数间的关系:

$$T_L = T_A - mX_0(1 - g)^{k_0-1}$$

(3) 假设 $k_0 = 0.5$, 液相线的斜率 $m = 20/3$, 组元 A 的熔点 $T_A = 900^\circ\text{C}$, X_0 的成分 $w_B = 0.10$ 。当凝固温度为 750°C 时, 求固相的平均成分 \bar{X}_S 。

证明 假设固相与液相的密度相等, 则正常凝固方程可表示为

$$X_S = X_0 k_0 (1 - g)^{k_0 - 1}$$

根据已知条件, 溶质的量 $M = g X_S$

(1) 在 $k_0 < 1$ 时, X_S 与 g 间的函数关系如图 4-4 所示, 即

$$dM = \bar{X}_S dg = k_0 X_0 (1 - g)^{k_0 - 1} dg$$

$$M = k_0 X_0 \int_0^g (1 - g)^{k_0 - 1} dg = -k_0 X_0 \left[\frac{(1 - g)^{k_0}}{k_0} - \frac{1}{k_0} \right] =$$

$$X_0 [1 - (1 - g)^{k_0}] = g \bar{X}_S$$

所以

$$\bar{X}_S = \frac{X_0}{g} [1 - (1 - g)^{k_0}]$$

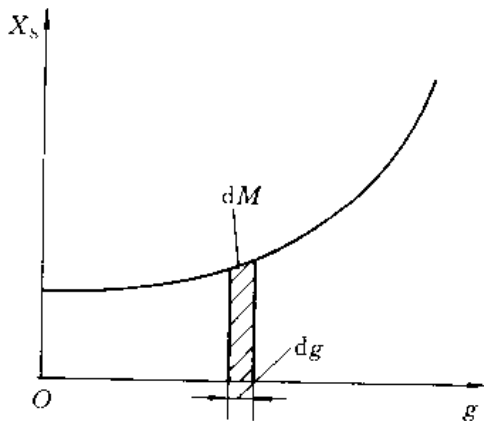


图 4-4 固相成分随凝固分数的变化

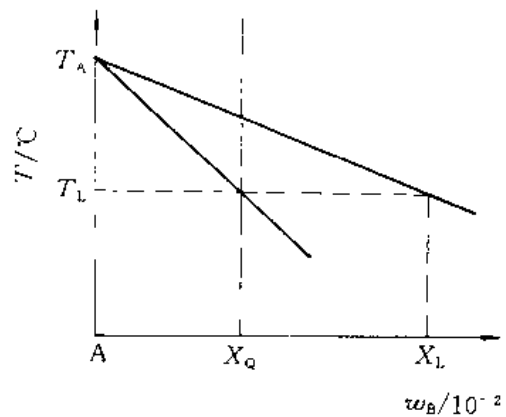


图 4-5 A-B 合金部分相图

(2) A, B 组元形成的相图富 A 端示意图如 4-5 所示, 若以 m 表示液相线斜率, 则有

$$m = \frac{T_A - T_L}{X_L}$$

所以

$$T_L = T_A - m X_L$$

即

$$X_L = \frac{X_S}{k_0} = \frac{k_0 X_0 (1 - g)^{k_0 - 1}}{k_0} = X_0 (1 - g)^{k_0 - 1}$$

所以

$$T_L = T_A - m X_0 (1 - g)^{k_0 - 1}$$

(3) 已知 $k_0 = 0.5$, $m = 20/3$, $T_A = 900^\circ\text{C}$

当凝固温度为 750°C 时,

$$X_L = \frac{(T_A - T_L)}{m} = \frac{(900 - 750)}{20/3} = 22.5$$

$$X_S = k_0 X_L = k_0 X_0 (1 - g)^{k_0 - 1}$$

即

$$0.5 \times 22.5 = 0.5 \times 0.1 \times (1 - g)^{0.5 - 1}$$

解得

$$g = 0.8$$

所以

$$\bar{X}_S = \frac{X_0}{g} [1 - (1 - g)^{k_0}] = \frac{0.10}{0.8} \times [1 - (1 - 0.8)^{0.5}] = 0.069$$

例 4.2.6 已知 A(熔点 600°C) 与 B(熔点 500°C) 在液态无限互溶, 固态时 A 在 B 中的最大固溶度(质量分数)为 $w_A = 0.30$, 室温时为 $w_A = 0.10$; 但 B 在固态和室温时均不溶于 A。在 300°C 时, 含 $w_B = 0.40$ 的液态合金发生共晶反应。试绘出 A-B 合金相图; 并分析 $w_A = 0.20$, $w_A = 0.45$, $w_A = 0.80$ 的合金在室温下组织组成物和相组成物的相对量。

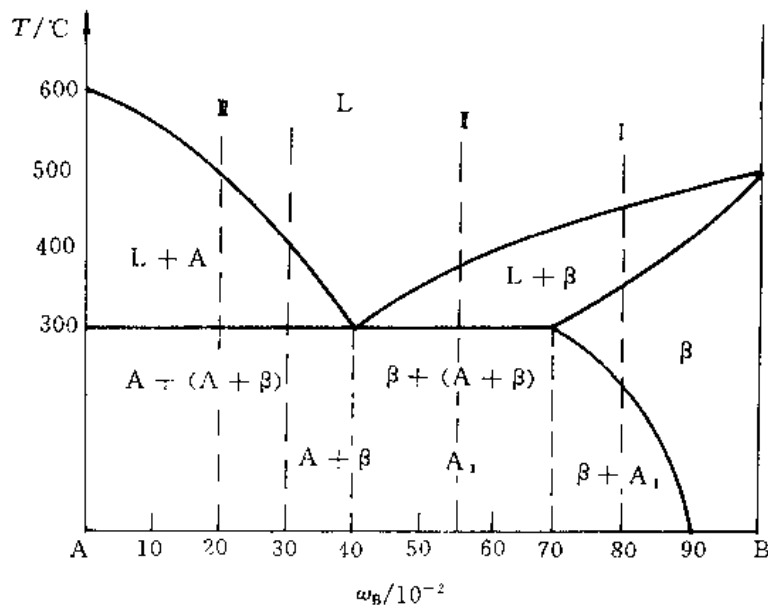


图 4-6 A-B 二元相图

解 按已知条件, A-B 合金相图如图 4-6 所示(各相区均用组织组成物标注)。

I 合金(A-0.80B);

室温下, 由 β 与 A 两相组成, 其相对量为

$$m_{\beta} = \frac{0.8 - 0}{0.9 - 0} \times 100\% = 89\%$$

$$m_A = 1 - \beta = 11\%$$

室温下的组织为 $\beta + A_1$, 其组织组成物的相对量与相组成物相同, 即

$$m_{\beta} = 89\%, \quad m_{A_1} = 11\%$$

II 合金(A-0.55B);

室温下由 A 与 β 两相组成, 其相对量为

$$m_A = \frac{0.9 - 0.5}{0.9} \times 100\% = 44\%$$

$$m_{\beta} = 1 - 44\% = 56\%$$

室温下的组织为 $\beta_{初} + (A + \beta)_{共晶} + A_1$ 。

在共晶反应刚完成时,

$$m_{\beta_{初}} = \frac{0.55 - 0.40}{0.70 - 0.40} \times 100\% = 50\%$$

$$m_{(A+\beta)_{共晶}} = 1 - \beta_{初} = 50\%$$

冷至室温时, 将由 $\beta_{初}$ 与共晶 β 中析出 A_1 , 但由于共晶 β 中析出的 A_1 与共晶 A 连接在一

起,不可分辨,故略去不计。

由 $\beta_{\text{初}}$ 中析出 A_1 的相对量为

$$m_{A_1} = \frac{0.90 - 0.70}{0.90} \times 50\% = 11\%$$

所以,室温下 $\beta_{\text{初}}$ 的相对量为

$$m_{\beta_{\text{初}}} = m_{\beta_{\text{初}}} - m_{A_1} = 50\% - 11\% = 39\%$$

该合金室温下组织组成物的相对量为

$$m_{\beta_{\text{初}}} = 39\%$$

$$m_{(A+\beta)_{\text{共}}} = 50\%$$

$$m_{A_1} = 11\%$$

Ⅱ 合金(A - 0.20B):

室温下相组成为 A 与 β ,其相对量为

$$m_A = \frac{0.90 - 0.20}{0.90} \times 100\% = 78\%$$

$$m_{\beta} = 1 - A\% = 22\%$$

室温时的组织为 $A_{\text{初}} + (A + \beta)_{\text{共晶}}$,组织组成物的相对量为

$$m_{A_{\text{初}}} = \frac{0.40 - 0.20}{0.40} \times 100\% = 50\%$$

$$m_{(A+\beta)_{\text{共}}} = 1 - A_{\text{初}} = 50\%$$

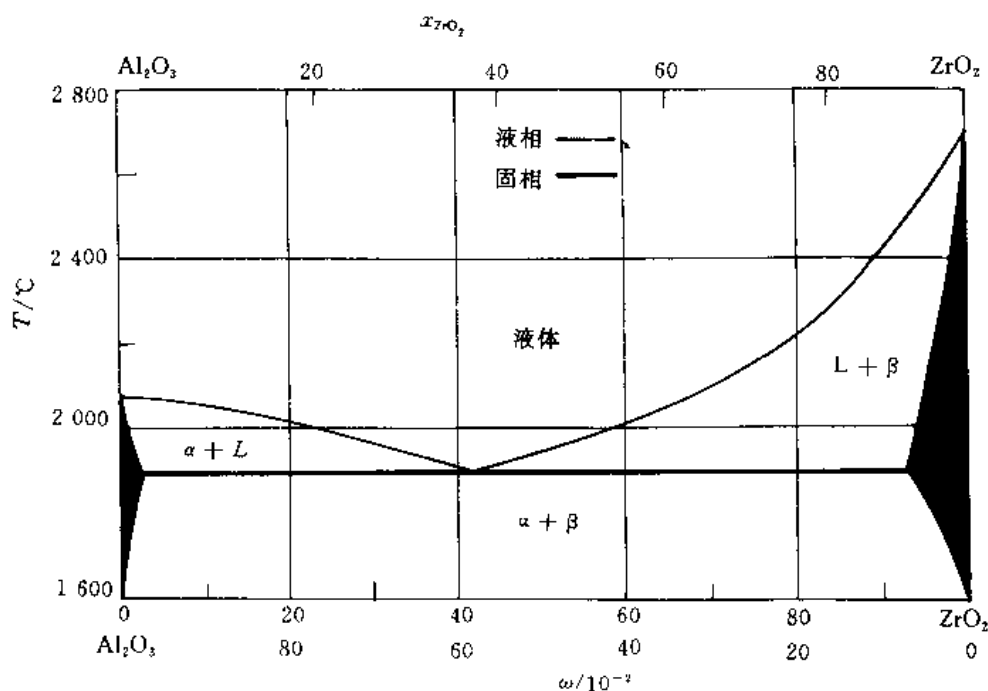


图 4-7 Al_2O_3 - ZrO_2 相图

例 4.2.7 参考图 4-7,试求:

(1) 2000°C 时 Al_2O_3 在液体中的质量分数及固体 β 中的固溶度为多少? $0.20 \text{ Al}_2\text{O}_3$ - 0.80 ZrO_2 陶瓷在 1800°C 时所含相的化学成分为何?

(2) 具有何种成分的 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 陶瓷, 在 1800°C 时含有 $\frac{3}{4}\alpha$ 及 $\frac{1}{4}\beta$ 。

解 (1) 由图 4-7 可直接得出, Al_2O_3 的固溶度在液体中为 $w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.78$, 在固体 β 中为 $w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.06$;

1800°C 时, β 相为 $0.035 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.965 \text{ ZrO}_2$;

α 相为 $0.98 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.02 \text{ ZrO}_2$ 。

(2) 利用杠杆定律可求得这种陶瓷的成分为 $0.75 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.25 \text{ ZrO}_2$ 。

例 4.2.8 图 4-8 为 $\text{Al}-\text{Si}$ 共晶相图, 图 4-9 为 3 个 $\text{Al}-\text{Si}$ 合金显微组织示意图。试分析图 4-9 中的组织系什么成分(亚共晶、过共晶、共晶)? 指出细化此合金铸态组织的可能途径。

解 图 4-9 中(a)为共晶组织;(b)为过共晶组织;(c)为亚共晶组织。这是因为过共晶合金的初晶为 Si , 由于 Al 在 Si 中的固溶度(摩尔分数)极小, 初始凝固的晶体几乎为纯 Si , 因而不显示树枝晶偏析; Si 的 $\Delta S/R$ 较大, 无论在正温度梯度或负温度梯度条件下都使晶体在宏观上具有平面状, 即有较规则的外观(图 4-9(c)中的黑块状组织)。

亚共晶合金的初始晶体为 α 固溶体, 溶解了一定的 Si , 凝固时固相有浓度变化。当冷速快、扩散不完全时, α 固溶体呈树枝状晶体, 在显微磨面上常呈椭圆型或不规则形状, 如图 4-9(c)中的大块白色组织。

可采用加入变质剂(钠剂)或增加冷却速率来细化此合金的铸态组织。

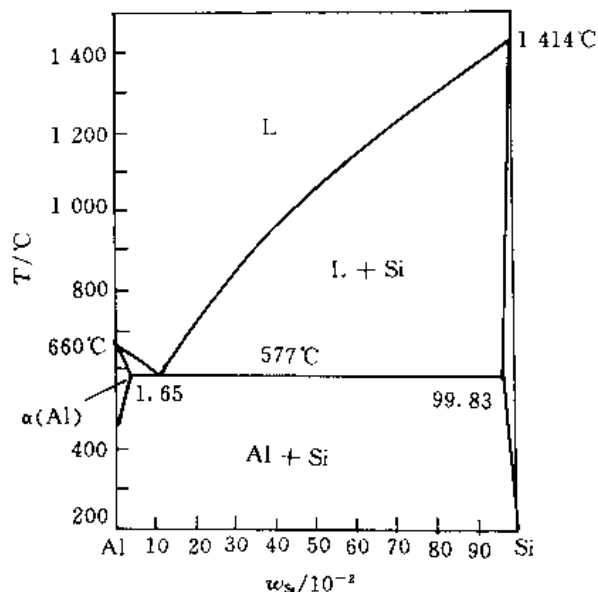


图 4-8 $\text{Al}-\text{Si}$ 共晶相图

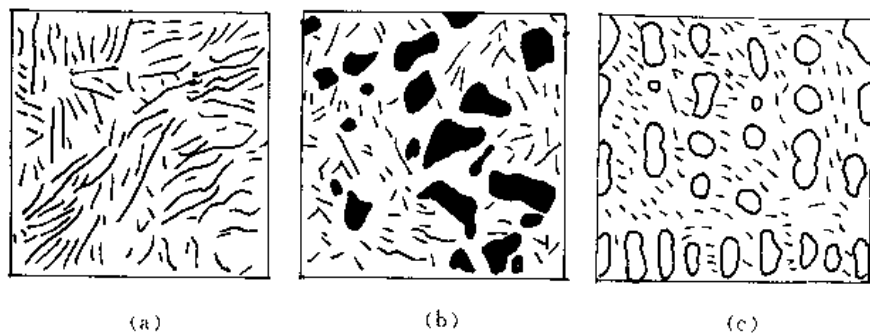


图 4-9 $\text{Al}-\text{Si}$ 合金显微组织示意图

例 4.2.9 根据下列条件画出一个二元系相图, A 和 B 的熔点分别是 1000°C 和 700°C , 含 $w_B = 0.25$ 的合金正好在 500°C 完全凝固, 它的平衡组织由 73.3% 的先共晶 α 和 26.7% 的 $(\alpha + \beta)_{\text{共晶}}$ 组成。而 $w_B = 0.50$ 的合金在 500°C 时的组织由 40% 的先共晶 α 和 60% 的 $(\alpha + \beta)_{\text{共晶}}$ 组成, 并且此合金的 α 总量为 50%。

解 设共晶线上两端点成分分别为 $w_B = x$, $w_B = y$, 共晶点的成分为 $w_B = z$, 则根据已知条件, 有

$$73.3\% = \frac{z - 0.25}{z - x} \times 100\%$$

$$26.7\% = \frac{0.25 - x}{z - x} \times 100\%$$

$$40\% = \frac{z - 0.50}{z - x} \times 100\%$$

$$50\% = \frac{y - 0.50}{y - x} \times 100\%$$

由上式分别解得 $x = 0.05B$, $y = 0.95B$, $z = 0.80B$ 。画出的相图如图 4-10 所示。

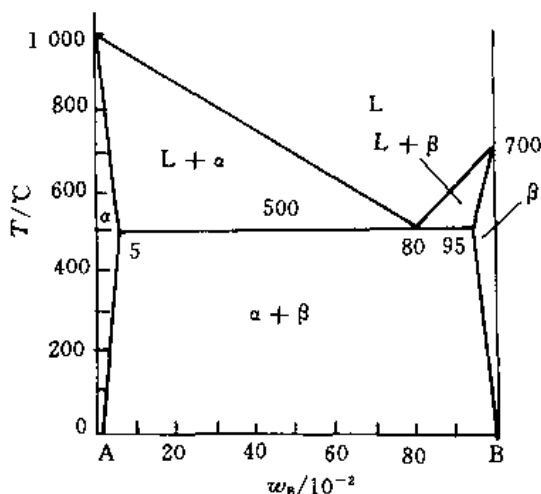


图 4-10 A-B 二元相图

例 4.2.10 已知 Al-Cu 相图中, $K = 0.16$, $m = 3.2$ 。若铸件的凝固速率 $R = 3 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$, 温度梯度 $G = 30^\circ\text{C/cm}$, 扩散系数 $D = 3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, 则能保持平面状界面生长的合金中 w_{Cu} 的极值?

解 显微组织中出现轻微胞状, 可视为发生成分过冷的临界条件, 即

$$\frac{G}{R} = \frac{m w_{Cu}^E (1 - K)}{D}$$

得

$$w_{Cu}^E = \frac{GD}{Rm} \frac{K}{1 - K} = \frac{30 \times 3 \times 10^{-5} \times 0.16}{3 \times 10^{-4} \times 3.2 \times (1 - 0.16)} = 0.1744$$

例 4.2.11 证明固溶体合金凝固时, 因成分过冷面产生的最大过冷度

$$\Delta T_{\max} = \frac{m w_{Cu}^E (1 - K)}{K} - \frac{GD}{R} \left[1 + \ln \frac{m w_{Cu}^E (1 - K) R}{GK} \right]$$

最大过冷度离液 / 固界面的距离

$$x = \frac{D}{R} \ln \left[\frac{m w_{Cu}^E (1 - K) R}{GDK} \right]$$

式中 m —— 液相线斜率;

w_{Cu}^E —— 合金成分;

K —— 平衡分配系数;

G —— 温度梯度;

D —— 扩散系数;

R —— 凝固速率。

说明 液体中溶质分布曲线可表示为

$$C_L = w_{Cu}^E \left[1 + \frac{1 - K}{K} \exp \left(- \frac{R}{D} x \right) \right]$$

证明 设纯溶剂组元 A 的熔点为 T_A , 液相线与固相线近似为直线, 则离界面距离 x 处液相线温度 T_L 为

$$T_L = T_A - m C_L = T_A - m w_{Cu}^E \left[1 + \frac{1 - K}{K} \exp \left(- \frac{R}{D} x \right) \right] \quad (1)$$

但在 x 处液相的实际温度 T 如图 4-11 所示, 应为

$$T = T_A - m \frac{w_{C_B}^0}{K} + Gx \quad (2)$$

因溶质分布而产生的成分过冷为

$$\Delta T = T_L - T = -mw_{C_B}^0 \left[1 + \frac{1-K}{K} \exp\left(-\frac{R}{D}x\right) \right] + m \frac{w_{C_B}^0}{K} - Gx$$

(3)

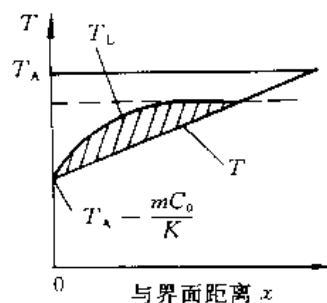


图 4-11 界面前沿液体中的过冷

令 $\frac{\partial \Delta T}{\partial x} = 0$, 即

$$(-mw_{C_B}^0) \frac{1-K}{K} \left(-\frac{R}{D}\right) \exp\left(-\frac{R}{D}x\right) - G = 0$$

得

$$x = \frac{D}{R} \ln \left[\frac{mw_{C_B}^0(1-K)R}{GDK} \right] \quad (4)$$

把式(4)代入式(3)得

$$\Delta T_{\max} = \frac{mw_{C_B}^0(1-K)}{K} - \frac{GD}{R} \left[1 + \ln \frac{mw_{C_B}^0(1-K)R}{GDK} \right]$$

例 4.2.12 根据图 4-12 所示二元共晶相图

(1) 分析合金 I, II 的结晶过程, 并画出冷却曲线;

(2) 说明室温下合金 I, II 的相和组织是什么? 并计算出相和组织组成物的相对量;

(3) 如果希望得到共晶组织加上 5% 的 $\beta_{初}$ 的合金, 求该合金的成分。

(4) 合金 I, II 在快冷不平衡状态下结晶, 组织有何不同?

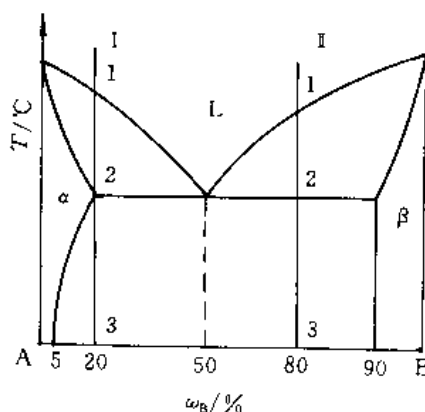


图 4-12 二元共晶相图

解 (1), (2): I 合金的冷却曲线如图 4-13 所示, 其结晶过程:

1 以上, 合金处于液相;

1 ~ 2 时, $L \rightarrow \alpha$, L 和 α 的成分分别沿液相线和固相线变化, 到达 2 时, 全部凝固完毕。

2 时, 为单相 α ;

2 ~ 3 时, $\alpha \rightarrow \beta_1$ 。

室温下, I 合金由两个相组成, 即 α 和 β 相, 其相对量为

$$m_\alpha = \frac{0.90 - 0.20}{0.90 - 0.05} \times 100\% = 82\%$$

$$m_\beta = 1 - m_\alpha = 12\%$$

I 合金的组织为 $\alpha + \beta_1$, 其相对量与相组成物相同。

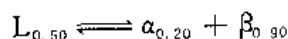
II 合金的冷却曲线如图 4-14 所示, 其结晶过程:

1 以上, 处于均匀的液相 L ;

1 ~ 2 时, 进行匀晶转变 $L \rightarrow \beta_{初}$;

2 时, 两相平衡共存, $L_{0.50} \rightleftharpoons \beta_{0.90}$;

2 ~ 2' 时, 剩余液相发生共晶反应:



2 ~ 3 时, 发生脱溶转变, $\alpha \rightarrow \beta_1$ 。

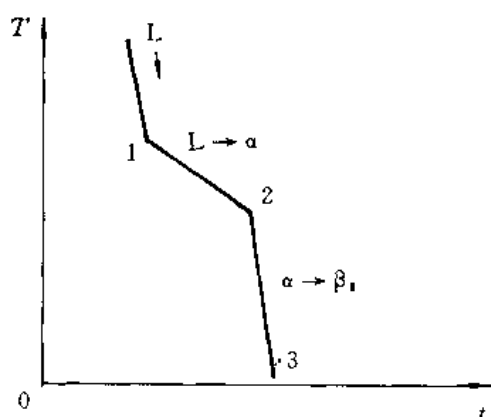


图 4-13 I 合金的冷却曲线

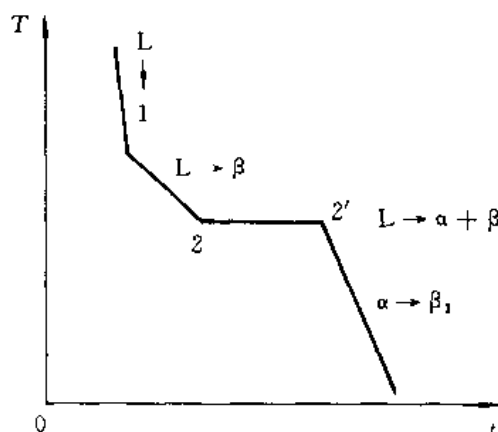


图 4-14 II 合金的冷却曲线

室温下, II 合金由两个相组成, 即 α 与 β 相, 其相对量为

$$m_{\alpha} = \frac{0.90 - 0.80}{0.90 - 0.05} \times 100\% = 12\%$$

$$m_{\beta} = 1 - m_{\alpha} = 88\%$$

II 合金的组织为: $\beta_{初} + (\alpha + \beta)_{共晶}$; 组织组成物的相对量为

$$m_{\beta_{初}} = \frac{0.80 - 0.50}{0.90 - 0.50} \times 100\% = 75\%$$

$$m_{(\alpha + \beta)_{共晶}} = 1 - m_{\beta_{初}} = 25\%$$

(3) 设合金的成分为 $w_B = x$, 由题意知

$$m_{\beta_{初}} = \frac{x - 0.50}{0.90 - 0.50} \times 100\% = 5\%$$

所以 $x = 0.52$

即该合金成分为 $w_B = 0.52$ 。

(4) 在快冷不平衡状态下结晶, I 合金的组织中将不出现 β_1 , 而会出现少量非平衡共晶 (即离异共晶); II 合金的组织中 $\beta_{初}$ 将减少, 且呈树枝状, 而 $(\alpha + \beta)_{共晶}$ 组织变细, 相对量将增加。

例 4.2.13 由 Al-Cu 合金相图 (参见图 4-20), 试分析:

(1) 什么成分的合金适于压力加工, 什么成分的合金适于铸造?

(2) 用什么方法可提高合金的强度?

解 (1) 压力加工时, 要求合金有良好的塑性变形能力, 组织中不允许有过多的脆性第二相, 所以, 要求铝合金中合金元素含量较低, 一般不超过极限固溶度的成分。对 Al-Cu 合金, 常选用 $w_{Cu} = 0.04$ 的合金。该成分合金加热后可处于完全单相 α 状态, 塑性好, 适于压力加工。

铸造合金要求其流动性好。合金的结晶温度范围愈宽, 其流动性愈差。从相图上看, 共晶成分的流动性最好, 所以, 一般来说共晶成分的合金具有优良的铸造性能, 适于铸造。但考虑到其它多方面因素, 一般选用 $w_{Cu} = 0.10$ 的 Al-Cu 合金用于铸造。

(2) 要提高合金的强度,可采用以下方法。

1) 固溶 + 时效处理 将 Al-Cu 合金 ($w_{Cu} < 0.056$) 加热到单相 α 状态,然后快速冷却,获得过饱和的 α 固溶体,然后重新加热到一定温度保温,便会析出细小的金属间化合物 ($CuAl_2$) 作为第二相质点,从而提高合金的强度。

2) 冷塑性变形 通过冷变形,产生加工硬化效应,从而提高合金的强度。

例 4.2.14 在图 4-15 所示相图中,请指出:

- (1) 水平线上反应的性质;
- (2) 各区域的组织组成物;
- (3) 分析合金 I, II 的冷却过程;
- (4) 合金 I, II 室温时组织组成物的相对重量表达式。

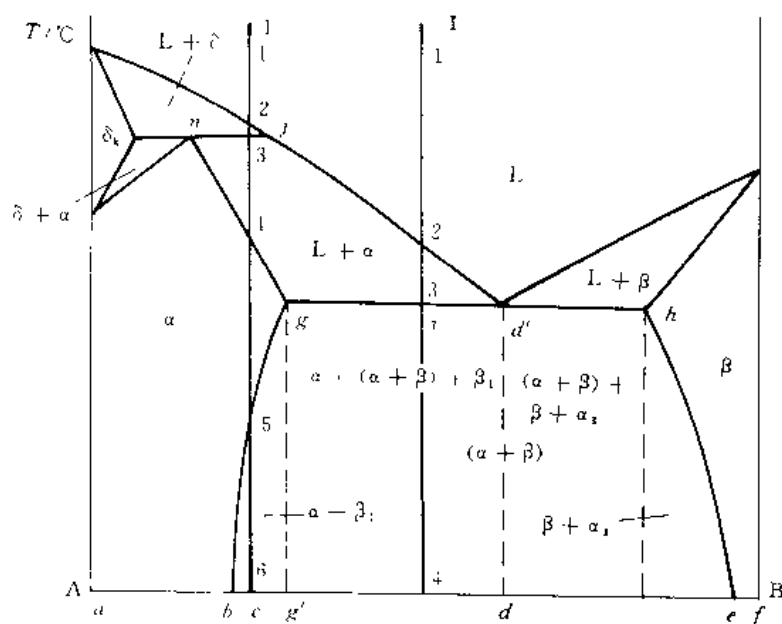


图 4-15 A-B 二元相图

解 (1) 高温区水平线为包晶线,包晶反应: $L_f + \delta_k \rightarrow \alpha_n$

中温区水平线为共晶线,共晶反应: $L_d \rightarrow \alpha_g + \beta_h$

(2) 各区域组织组成物如图 4-15 中所示。

(3) I 合金的冷却曲线和结晶过程如图 4-16 所示。

1 ~ 2, 均匀的液相 L。

2 ~ 3, 匀晶转变, $L \rightarrow \delta$, 不断结晶出 δ 相。

3 ~ 3', 发生包晶反应 $L + \delta \rightarrow \alpha$ 。

3' ~ 4, 剩余液相继续结晶为 α 。

4, 凝固完成, 全部为 α 。

4 ~ 5, 为单一 α 相, 无变化。

5 ~ 6, 发生脱溶转变, $\alpha \rightarrow \beta_1$ 。室温下的组织为 $\alpha + \beta_1$ 。

II 合金的冷却曲线和结晶过程如图 4-17 所示。

1 ~ 2, 均匀的液相 L 。

2 ~ 3, 结晶出 $\alpha_{初}$, 随温度下降, α 相不断析出, 液相不断减少。

3 ~ 3', 剩余液相发生共晶转变 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 。

3' ~ 4, $\alpha \rightarrow \beta_1$, $\beta \rightarrow \alpha_1$, 室温下的组织为 $\alpha_{初} + (\alpha + \beta)_{共} + \beta_1$ 。

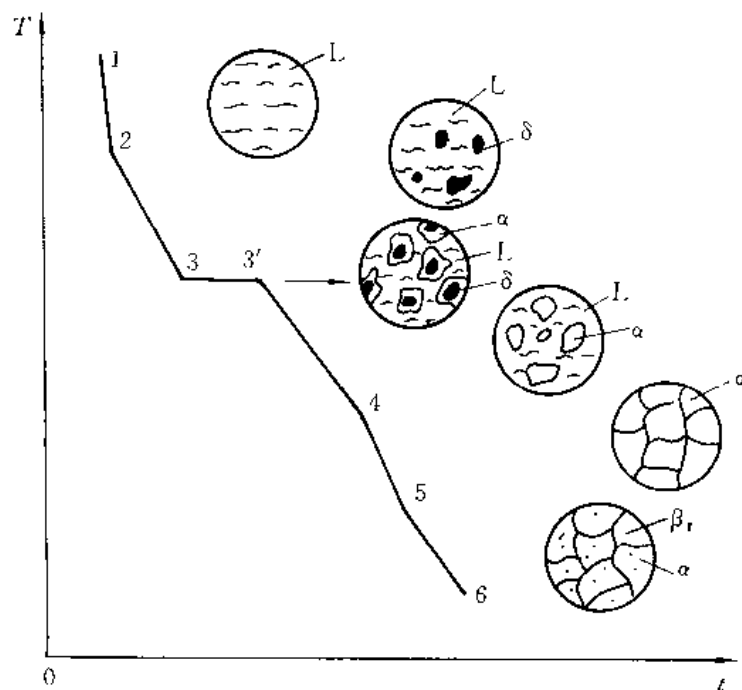


图 4-16 I 合金的冷却曲线

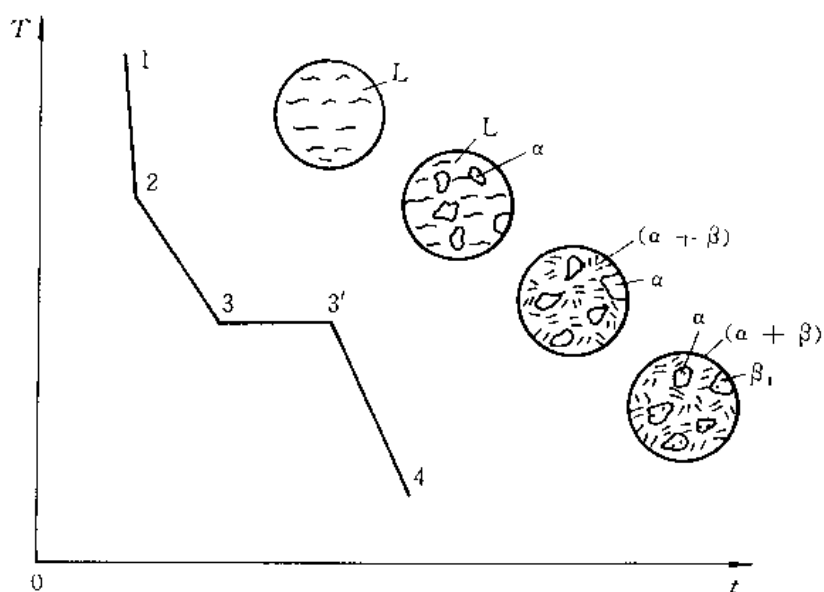


图 4-17 II 合金的冷却曲线

(4) 室温时, 合金 I, II 组织组成物的相对量可由杠杆定律求得。

$$\text{合金 I:} \quad m_{\alpha} = \frac{\overline{ec}}{\overline{eb}} \times 100\%$$

$$m_{\beta_1} = \frac{\overline{cb}}{\overline{eb}} \times 100\%$$

$$\text{合金 II:} \quad m_{\alpha} = \frac{d'i}{d'g} \times 100\% - \beta_1$$

$$m_{(\alpha+\beta)_2} = \frac{ig}{d'g} \times 100\%$$

$$m_{\beta_1} = \frac{bg'}{be} \times \frac{d'i}{d'g} \times 100\%$$

例 4.2.15 图 4-18 为 Pb-Sb 相图。若用铅锡合金制成的轴瓦,要求其组织为在共晶体基体上分布有相对量为 5% 的 $\beta(\text{Sb})$ 作为硬质点,试求该合金的成分及硬度(已知 $\alpha(\text{Pb})$ 的硬度为 3HB, $\beta(\text{Sb})$ 的硬度为 30 HB)

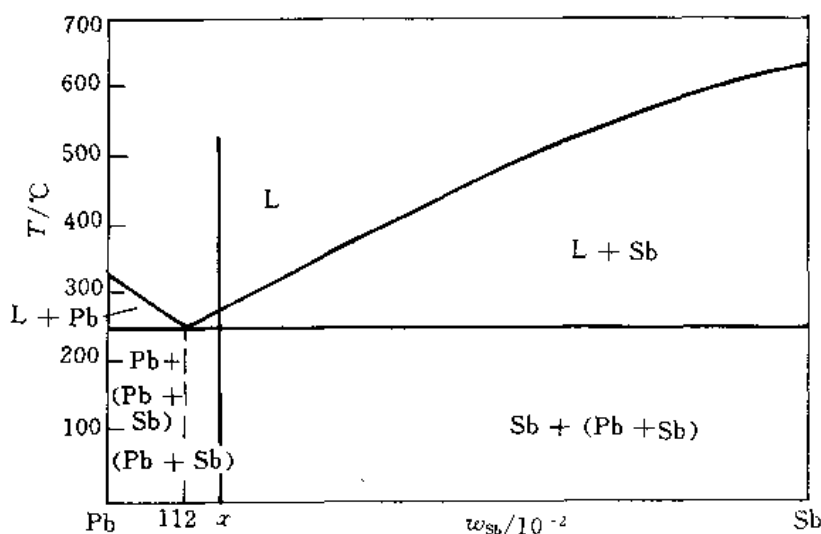


图 4-18 Pb-Sb 相图

解 由已知条件, $\beta(\text{Sb})$ 的相对量为 5%, 则共晶体的相对量应为 95%。设合金成分为 $w_{\text{Sb}} = x$, 则

$$\frac{x - 0.112}{1 - x} = \frac{5}{95}$$

所以 $x = 0.156$

即该合金成分为 $w_{\text{Sb}} = 0.156$ 。

该合金室温下由 $\alpha(\text{Pb})$ 与 $\beta(\text{Sb})$ 两相组成, 其相的相对量为

$$m_{\alpha} = \frac{1 - 0.156}{1} \times 100\% = 84\%$$

$$m_{\beta} = 1 - m_{\alpha} = 16\%$$

所以该合金硬度为 $3 \times 84\% + 30 \times 16\% = 7 \text{ (HB)}$

例 4.2.16 参见图 4-19 所示的 Cu-Sn 合金相图

(1) 叙述 Cu-0.10Sn 合金的不平衡冷却过程并指出室温时的金相组织;

(2) 将该成分的合金液体置于内腔为长棒形的模子内,采用顺序结晶方式,并假设液相内完全混合,固/液界面为平直状,且固相中无扩散,液相线与固相线为直线。试分析计算从液相中直接结晶的 α 相与 γ 相的区域占试棒全长的百分数。

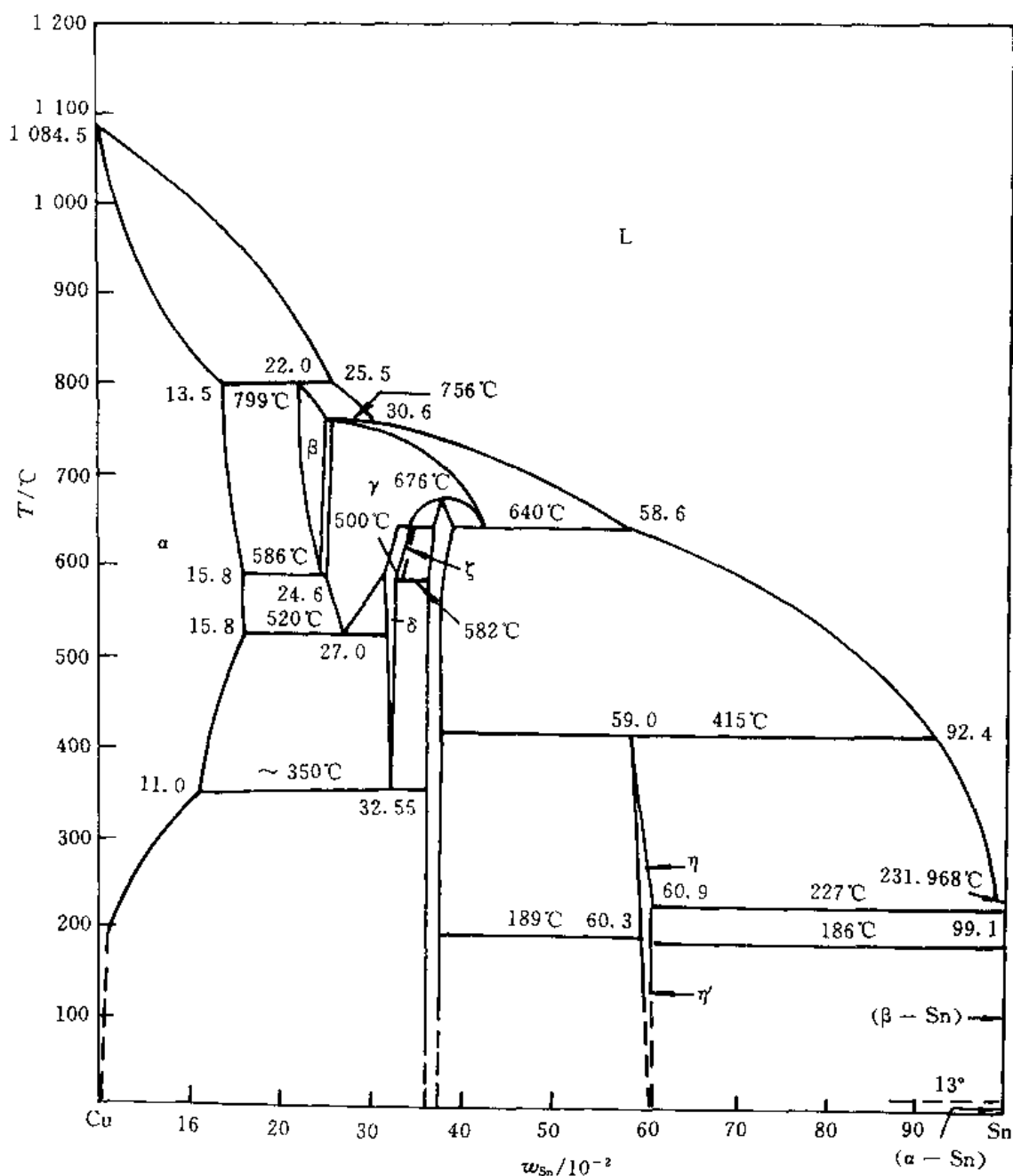


图 4-19 Cu-Sn 合金相图

解 (1) 在不平衡凝固条件下,首先将形成树枝状的 α 晶体;随着凝固的进行,当液体中溶质富集处达到包晶成分时,将产生包晶转变: $L + \alpha \rightarrow \beta$,从而在枝晶间形成 β 相;继续冷却至560°C时发生共析反应: $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$;冷却至520°C时再次发生共析反应: $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$ 。因此,铸件的最后组织将是:在 α 相的枝晶间分布着块状 δ 或 $(\alpha + \delta)$ 共析组织。

$$(2) \text{ 由相图知 } k_{10} = \frac{0.135}{0.255} = 0.53$$

试棒中固相浓度 $c_s < 0.135 \text{ Sn}$ 的部分, 即为从液相直接凝固的 α 相。按正常凝固方程, 则

$$0.135 = 0.53 \times 0.10 \times \left(1 - \frac{Z}{L}\right)^{0.53-1}$$

$$\ln\left(1 - \frac{Z}{L}\right) = -1.989$$

$$\text{所以 } \frac{Z}{L} = 0.864$$

即试棒全长的 86.4% 是从液相直接凝固的 α 相。

由相图可知, 当固/液界面上 α 相的成分达到 $w_{\text{Sn}} = 0.135$ 时, 液相成分为 $w_{\text{Sn}} = 0.25$ 。此时界面上应发生包晶反应, 使固相成分突变为 $w_{\text{Sn}} = 0.22$, 成为 β 相。包晶反应要能继续进行, 则 Sn 原子从液相中必须通过 β 相进行扩散至 α 相, 而 α 中的 Cu 原子则有相反的扩散过程。由于固相中的扩散难以进行, 故包晶反应仅在 α 相的表层发生, 生成物极少, 其数量可以忽略不计。随后继续结晶时, 应把 $w_{\text{Sn}} = 0.25$ 看做起始成分 C_0 , 这时将从液相中直接结晶出 β 相。

液相中直接结晶出 γ 相的起点, 正是液相中直接结晶出 β 相的终点, 即固相 β 的成分达到 $w_{\text{Sn}} = 0.25$ 之点, 这一位置可按正常凝固方程求得:

$$k_{20} = \frac{0.25}{0.306} \approx 0.82$$

$$0.25 = 0.82 \times 0.255 \times \left(1 - \frac{Z}{L}\right)^{0.82-1}$$

$$\text{所以 } \frac{Z}{L} = 0.63$$

应该注意, 这个位置是以 $\frac{Z}{L} = 0.864$ 处为 0 (即起点) 来计算的, 故在合金圆棒中的实际位置是

$$0.864 + (1 - 0.864) \times 0.63 = 0.949$$

若试棒的末端以直接析出 γ 相而告终, 则从液体中直接凝固为 γ 相的区域占试棒全长的百分数为 N_r , 即

$$N_r = 100\% - 94.9\% = 5.1\%$$

例 4.2.17 550℃ 时有一铝铜合金的固溶体, 其成分为 $x_{\text{Cu}} = 0.02$ 。此合金先被淬火, 然后重新加热到 100℃ 以便析出 θ 。此 $\theta(\text{CuAl}_2)$ 相发展成许多很小的颗粒弥散分布于合金中, 致使平均颗粒间距仅为 5.0 nm。

(1) 请问 1 mm³ 合金内大约形成多少个颗粒?

(2) 如果我们假设 100℃ 时 α 中的含 Cu 量可认为是零, 试推算每个 θ 颗粒内有多少个铜原子? (已知 Al 的原子半径为 0.143 nm)

解 既然颗粒间距为 5 nm, 故 (5 nm)³ 中约有一个 θ 颗粒; 100℃ 时, 基本上所有的 Cu 原子都分布在 θ 颗粒中。

$$(1) \frac{1}{(5 \times 10^{-9} \text{ m})^3} = 8 \times 10^{24} \text{ 个/m}^3$$

$$(2) \text{ Al 原子数/m}^3 = \frac{4}{a^3} = \frac{4}{[4 \times (0.143 \times 10^{-9} \text{ m}) / \sqrt{2}]^3} = 6 \times 10^{28} / \text{m}^3$$

$$\text{Cu 原子数} / \text{m}^3 = \frac{0.02}{0.98} \times (6 \times 10^{28} / \text{m}^3) = 1.2 \times 10^{27} / \text{m}^3$$

$$\text{Cu 原子数} / \theta \text{ 颗粒} = \frac{1.2 \times 10^{27} / \text{m}^3}{8 \times 10^{24} / \text{m}^3} \approx 150 / \theta \text{ 颗粒}$$

例 4.2.18 假定有 100 g 的 0.96 Al-0.04Cu 合金在 620°C 中达到平衡而形成 α 和液相 L。然后,该合金又急速冷却至 550°C,以致原来的固体没有机会参与反应,并且液相依然存在。请问:

- (1) 该液体的成分为多少?
- (2) 此时液体的重量为多少?

解 Al-Cu 相图如图 4-20 所示。

先求 620°C 时液相的成分与数量。在 620°C 时的那个固体“没有机会参与反应”,所以,当液体冷却到 550°C 时,它就像是一单独的合金,并形成一对新的固体-液体对。于是问题就变成了在此第二代的固体-液体对中,液体的成分为多少?重量为多少?

在 620°C,由图 4-20 可知其平衡相的成分,液体 L_1 : 0.88 Al-0.12Cu; 固相 α : 0.98 Al-0.02 Cu。

$$\text{液体重量} \quad W_{L_1} = 100 \times \frac{0.98 - 0.96}{0.98 - 0.88} = 20 \text{ g}$$

在 550°C 时,只有 20 g 液体参与反应。

(1) 液体 L_2 : 0.67Al-0.33Cu; α : 0.944 Al-0.056 Cu。

$$(2) \text{液体重量} \quad W_{L_2} = 20 \times \frac{0.944 - 0.88}{0.944 - 0.67} = 4.6 \text{ g}。$$

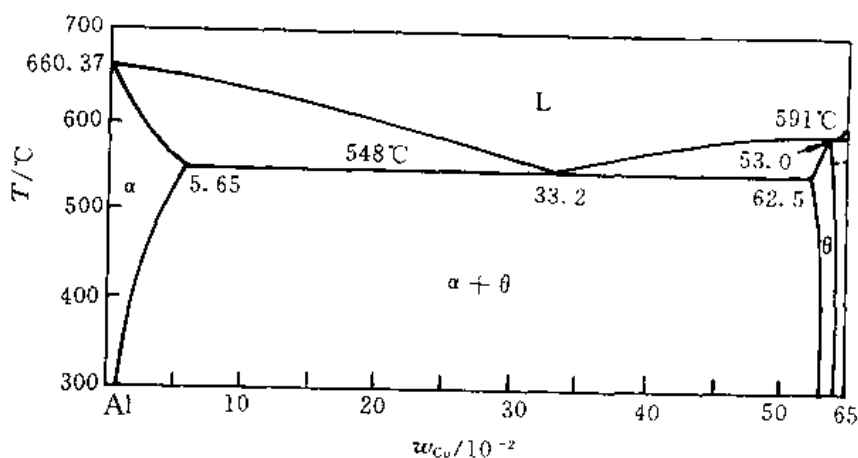


图 4-20 Al-Cu 相图一角

例 4.2.19 如果有某 Cu-Ag 合金 1 000 g(其中含有 75 g Cu 及 925 g Ag),请提出一种方案,可从该合金内提炼出 100 g 的 Ag,且其中的含 Cu 量 $w_{\text{Cu}} < 0.02$ (假设液相线和固相线均为直线)。

解 依据 Cu-Ag 相图可知,

(1) 将 1 000 g 这种合金加热至 900°C 以上时熔化,缓慢冷却至 850°C,倒去液态部分,剩下的固体 α_1 为 780 g,含 $w_{\text{Cu}} \approx 0.055$ 。

(2) 再加热(1)中的固体(α_1)至熔化,缓慢冷却至 900°C,倒去液体后剩固体 α_2 ,其重量为 390 g,含 $w_{\text{Cu}} \approx 0.03$ 。

(3) 再加热 α_2 至熔化, 缓慢冷至 920°C , 倒掉液体, 仅剩 α_3 , 其重量为 260 g , 含 $w_{\text{Cu}} \approx 0.02$ 。

(4) 再加热 α_3 至熔化, 缓慢冷却至 935°C , 倒掉液体, 仅剩 α_4 , 其重量有 180 g , 其含 $w_{\text{Cu}} \approx 0.013$ 。

例 4.2.20 已知和渗碳体相平衡的 $\alpha\text{-Fe}$, 其固溶度方程为

$$w_{\text{C}}^{\alpha} = 2.55 \exp(-11.3 \times 10^3/RT)$$

假设碳在奥氏体中的固溶度方程也类似于此方程, 试根据 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 相图写出该方程。

解 设 C 在 r 中的固溶度方程为

$$w_{\text{C}}^{\text{r}} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

两边取对数

$$\ln w_{\text{C}}^{\text{r}} = \ln A - \frac{Q}{RT}$$

由 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 相图得

$$\ln 0.77 = \ln A - \frac{Q}{R \times 1000}$$

$$\ln 2.11 = \ln A - \frac{Q}{R \times 1421}$$

联立上述二式, 可得 $Q = 28\text{ kJ}$, $A = 22.3$, 故得

$$w_{\text{C}}^{\text{r}} = 22.3 \exp\left(-\frac{2.8 \times 10^4}{RT}\right)$$

例 4.2.21 一碳钢在平衡冷却条件下, 所得显微组织中, 含有 50% 的珠光体和 50% 的铁素体, 问:

(1) 此合金中含碳质量分数为多少?

(2) 若该合金加热到 730°C , 在平衡条件下将获得什么组织?

(3) 若加热到 850°C , 又将得到什么组织?

解 (1) 设该合金中含 $w_{\text{C}} = x$, 则由杠杆定律得

$$50\% = \frac{0.0077 - x}{0.77}$$

所以

$$x = w_{\text{C}} = 0.0038$$

(2) 其显微组织为 $F + A$ 。

(3) 全部奥氏体(A)组织。

例 4.2.22 同样形状和大小两块铁碳合金, 其中一块是低碳钢, 一块是白口铸铁。试问用什么简便方法可迅速将它们区分开来?

解 由于它们含碳质量分数不同, 使它们具有不同的特性。最显著的是硬度不同, 前者硬度低、韧性好, 后者硬度高、脆性大。若从这方面考虑, 可以有多种方法, 如 ① 用钢锉试锉, 硬者为铸铁, 易锉者应为低碳钢; ② 用榔头敲砸, 易破断者为铸铁, 砸不断者为低碳钢, 等等。

例 4.2.23 试比较 45, T_8 , T_{12} 钢的硬度, 强度和塑性有何不同?

解 由含碳质量分数对碳钢性能的影响可知, 随着钢中碳含量的增加, 钢中的渗碳体增多, 硬度也随之升高, 基本上呈直线上升。在 $w_{\text{C}} = 0.008$ 以前, 强度也是呈直线上升的。在 $w_{\text{C}} = 0.008$ 时, 组织全为珠光体, 强度最高; 但在 $w_{\text{C}} > 0.008$ 以后, 随碳量的继续增加, 组织中将会出现网状渗碳体, 致使强度很快下降; 当 $w_{\text{C}} \geq 0.0211$ 后, 组织中出现共晶莱氏体, 强度将很低。而塑性是随碳量增加而单调下降的, 在出现莱氏体后, 塑性将几乎降为零。

所以, 综上所述, T_{12} 的硬度最高, 45 钢的硬度最低; T_{12} 的塑性最差, 45 钢塑性最好; T_8 钢

均居中,而 T_8 钢的强度最高。

例 4.2.24 试述二组元固溶体相的吉布斯(Gibbs)自由能-成分曲线的特点?

解 可以证明二组元固溶体相的吉布斯自由能由三项组成。

$$G_S = G_0 + \Delta H_m - T \cdot S_m =$$

$$x_A G_A + x_B G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + \Omega x_A x_B$$

显然,固溶体相的吉布斯自由能与温度和成分有关,在一定温度下,可以作出 G -成分曲线。对三种类型不同的固溶体,其吉布斯自由能-成分曲线也不同。

(1) 无序固溶体。 $\Delta H_m = 0$,故其吉布斯自由能与成分关系为

$$G_S = x_A G_A + x_B G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

式中,第二项为负值。当温度升高, G_A , G_B 将降低,式中第二项将增大。吉布斯自由能与成分的关系如图 4-21 所示。图中显示曲线具有下凹形状,随温度升高,曲线下降。

(2) 有序固溶体。 $\Omega < 0$, $\Delta H_m < 0$,其吉布斯自由能与成分关系为

$$G_S = x_A G_A + x_B G_B +$$

$$RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + \Omega x_A x_B$$

式中,第二三项均为负值,在低温(见图 4-22(a))

和高温(见图 4-22(b))两种温度下的吉布斯自由能-成分曲线如图 4-22 所示。曲线具有下凹形状,随温度升高,曲线下降,形状不变。

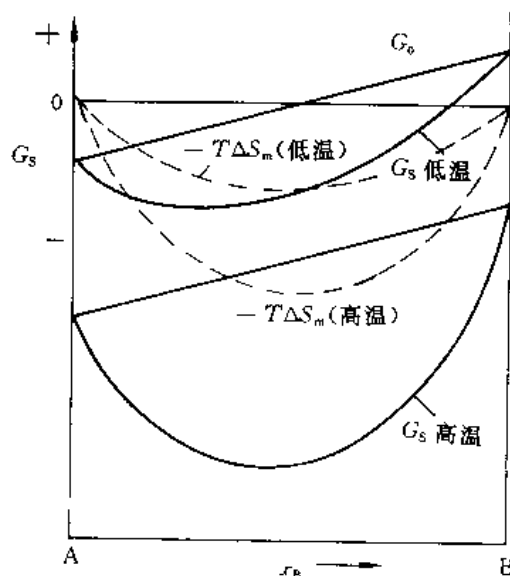


图 4-21 无序固溶体的吉布斯自由能-成分曲线

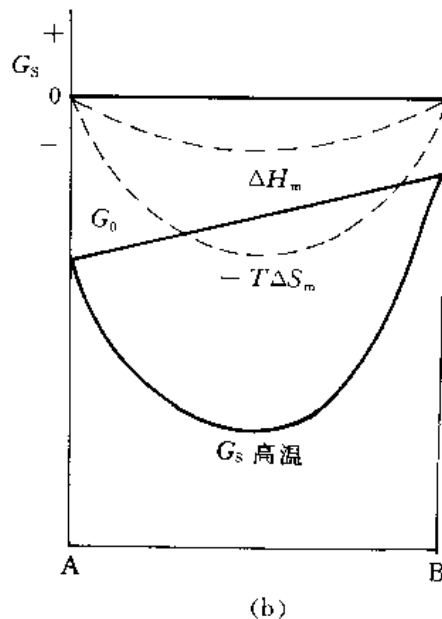
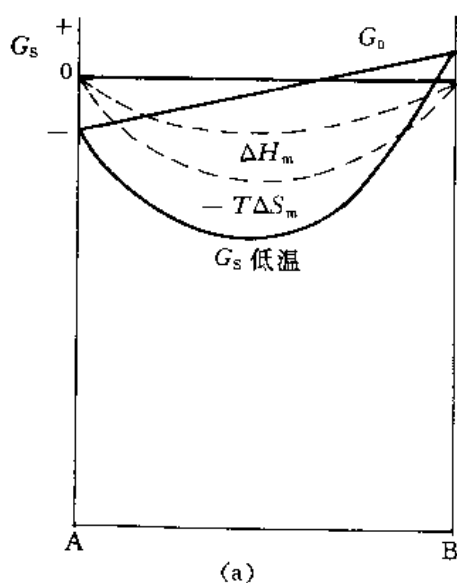


图 4-22 (a) 有序固溶体在低温; (b) 高温下的吉布斯自由能-成分曲线

(3) 偏聚固溶体。 $\Omega > 0, \Delta H_m > 0$, 其自由能变化与(2)相同, 只是式中第二项为负值, 第三项为正值。偏聚固溶体吉布斯自由能与成分关系曲线如图4-23所示。曲线形状取决于温度, 温度变化, 曲线由下凹(见图4-23(b))向上凸(见图4-23(a))变化。

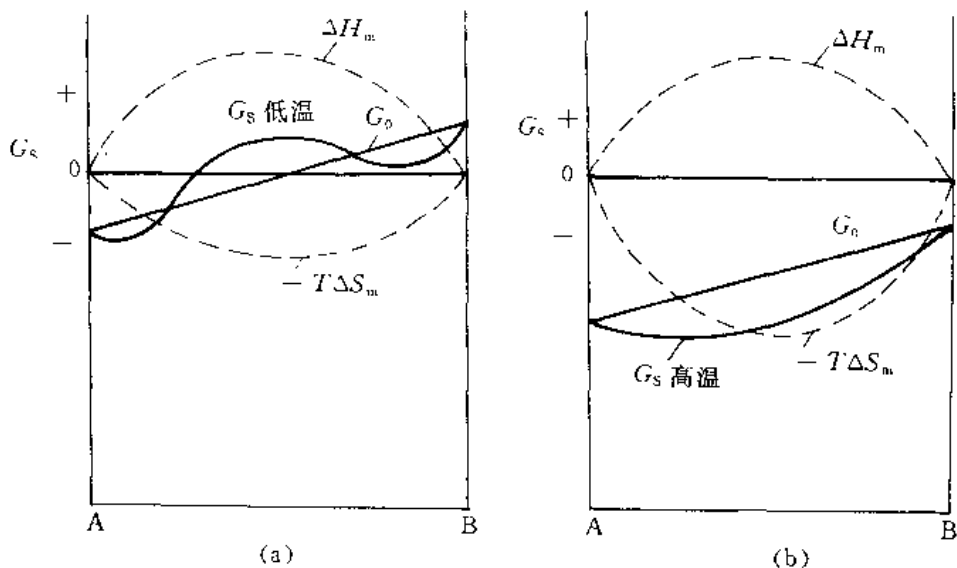


图4-23 不均匀固溶体的吉布斯自由能-成分曲线

综上所述, 在绝大多数情况下, 固溶体相的 $G-x_B$ 曲线形状取决于温度, 且随着温度升高, 曲线降低。但偏聚固溶体在一定温度下, 具有两个最低点的上凸形状, 当温度升高, 也变为下凹的抛物线形。

例 4.2.25 在 T 温度时有二相平衡系, 其自由能-成分曲线如图4-24所示。试表示 x 成分的合金在该温度时的自由能、二平衡相的成分及相对量。

解 根据公切线法则, 作相的自由能曲线的公切线 ab , 其切点分别为点 a 和 b , 其对应的成分为 x_a 和 x_b 。 x 成分的合金在 T 温度时的自由能为 G_x 。两平衡相为 $\alpha \rightleftharpoons \beta$, 其对应的成分分别为 x_a 和 x_b ; 两相的相对量为

$$m_\alpha = \frac{x_\beta - x}{x_\beta - x_a} \times 100\%$$

$$m_\beta = 1 - \alpha\%$$

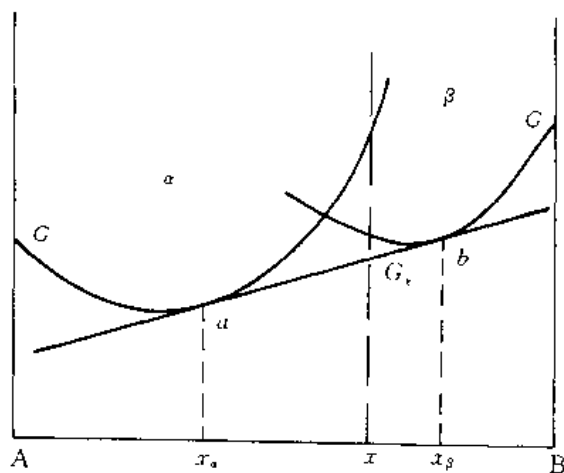


图4-24 某温度下平衡两相的自由能-成分曲线

4.3 习 题

4.3.1 在 A-Mg 合金中, $x_{Mg} = 0.05$, 计算该合金中 Mg 的质量分数 (w_{Mg})?

4.3.2 参见图4-25 Cu-Zn 相图, 图中有多少三相平衡, 写出它们的反应式。分析含

$w_{Zn} = 0.40$ 的 Cu-Zn 合金平衡结晶过程中主要转变反应式及室温下相组成物与组织组成物。

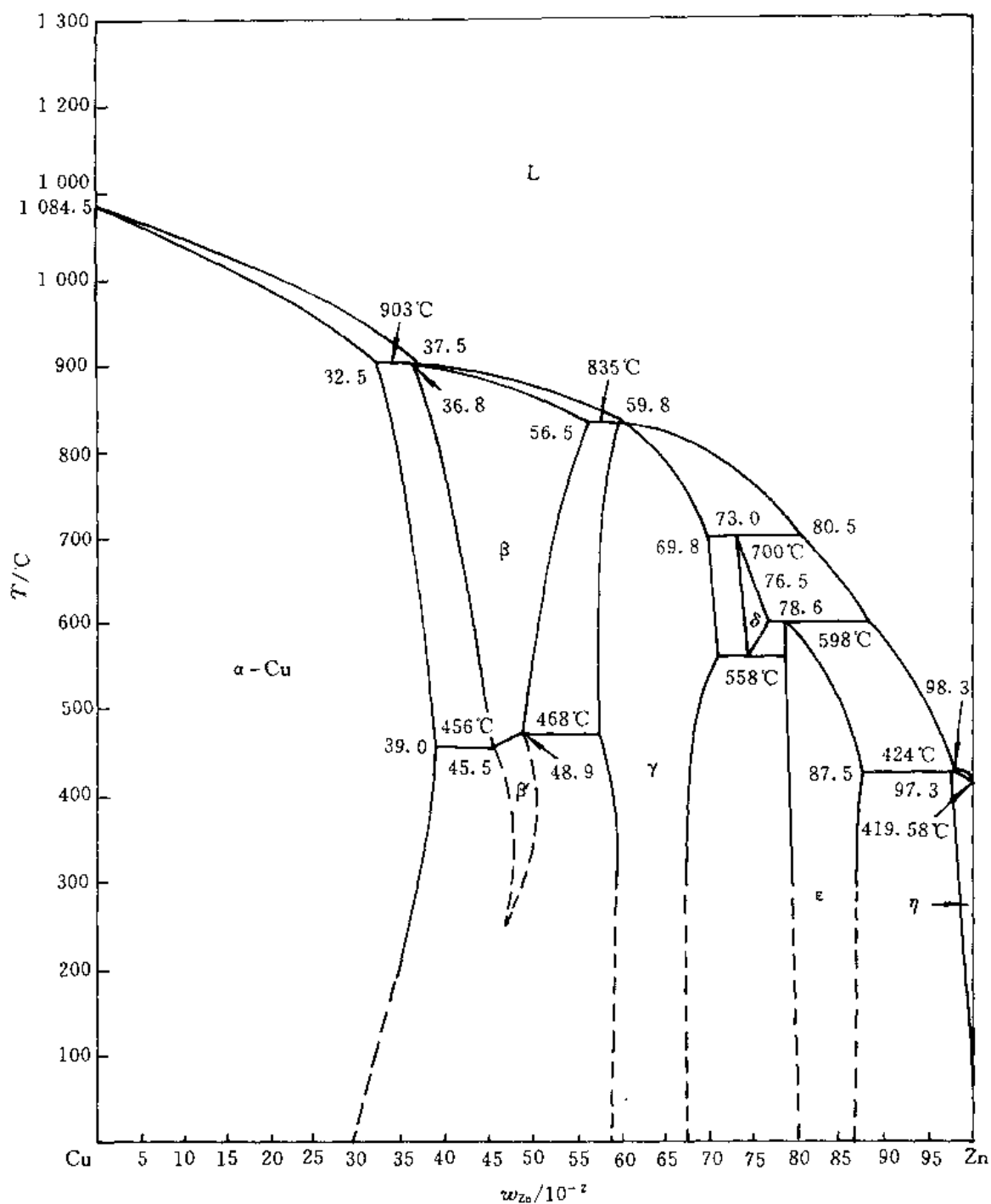


图 4-25 Cu-Zn 合金相图

4.3.3 计算含碳 $w_c = 0.04$ 的铁碳合金按亚稳态冷却到室温后,组织中的珠光体、二次渗碳体和莱氏体的相对含量;并计算组织组成物珠光体中渗碳体和铁素体、莱氏体中二次渗碳体、共晶渗碳体与共析渗碳体的相对含量。

4.3.4 根据显微组织分析,一灰口铁内石墨的体积占 12%,铁素体的体积占 88%,试求

w_C 为多少?(已知石墨的密度 $\rho_C = 2.2 \text{ g/cm}^3$, 铁素体的密度 $\rho_\alpha = 7.8 \text{ g/cm}^3$)

4.3.5 汽车挡泥板应选用高碳钢还是低碳钢来制造?

4.3.6 800°C 时,

(1) $\text{Fe}-0.002\text{C}$ 的钢内存在哪些相?

(2) 写出这些相的成分?

(3) 各相所占的分率是多少?

4.3.7 根据 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 相图,

(1) 比较 $w_C = 0.004$ 的合金在铸态和平衡状态下结晶过程和室温组织有何不同?

(2) 比较 $w_C = 0.019$ 的合金在慢冷和铸态下结晶过程和室温组织的不同?

(3) 说明不同成分区域铁碳合金的工艺性?

4.3.8 利用相律判断图 4-26 所示相图中错误之处。

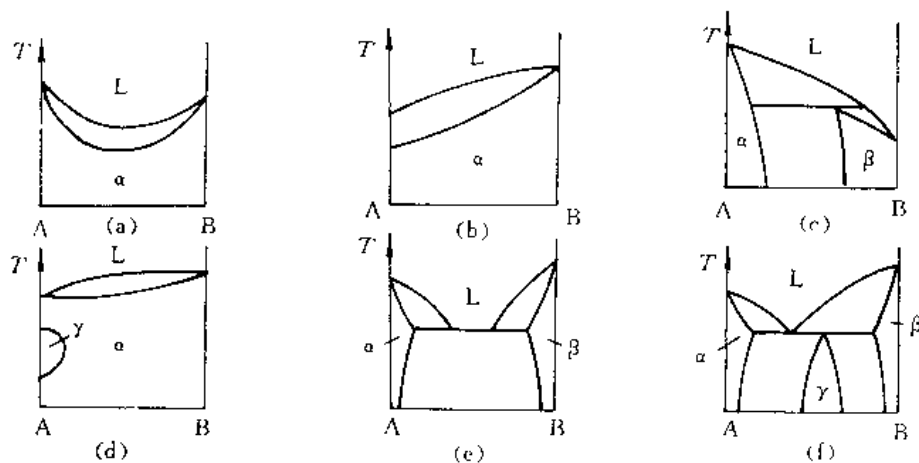


图 4-26 错误二元相图举例

4.3.9 指出下列概念中错误之处,并更正。

(1) 固溶体晶粒内存在枝晶偏析,主轴与枝间成分不同,所以整个晶粒不是一个相。

(2) 尽管固溶体合金的结晶速度很快,但是在凝固的某一个瞬间, A, B 组元在液相与固相内的化学位都是相等的。

(3) 固溶体合金无论平衡或非平衡结晶过程中,液/固界面上液相成分沿着液相平均成分线变化;固相成分沿着固相平均成分线变化。

(4) 在共晶线上利用杠杆定律可以计算出共晶体的相对量。而共晶线属于三相区,所以杠杆定律不仅适用于两相区,也适用于三相区。

(5) 固溶体合金棒顺序结晶过程中,液/固界面推进速度越快,则棒中宏观偏析越严重。

(6) 将固溶体合金棒反复多次“熔化—凝固”,并采用定向快速凝固的方法,可以有效地提纯金属。

(7) 从产生成分过冷的条件 $\frac{G}{R} < \frac{mc_0}{D} \frac{1-K_0}{K_0}$ 可知,合金中溶质浓度越高,成分过冷区域小,越易形成胞状组织。

(8) 厚薄不均匀的 Ni-Cu 合金铸件,结晶后薄处易形成树枝状组织,而厚处易形成胞状

组织。

(9) 不平衡结晶条件下,靠近共晶线端点内侧的合金比外侧的合金易于形成离异共晶组织。

(10) 具有包晶转变的合金,室温时的相组成物为 $\alpha + \beta$, 其中 β 相均是包晶转变产物。

(11) 用循环水冷却金属模,有利于获得柱状晶区,以提高铸件的致密性。

(12) 铁素体与奥氏体的根本区别在于固溶度不同,前者小而后者大。

(13) 727°C 是铁素体与奥氏体的同素异构转变温度。

(14) 在 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 系合金中,只有过共析钢的平衡结晶组织中才有二次渗碳体存在。

(15) 凡是碳钢的平衡结晶过程都具有共析转变,而没有共晶转变;相反,对于铸铁则只有共晶转变而没有共析转变。

(16) 无论何种成分的碳钢,随着碳含量的增加,组织中铁素体相对量减少,而珠光体相对量增加。

(17) 含碳 $w_{\text{C}} = 0.043$ 的共晶白口铁的显微组织中,白色基体为 Fe_3C , 其中包括 Fe_3C_1 , Fe_3C_2 , Fe_3C_3 , $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{共析}}$, $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{共晶}}$ 等。

(18) 观察共析钢的显微组织,发现图中显示渗碳体片层密集程度不同。凡是片层密集处则碳含量偏多,而稀疏处则碳含量偏少。

(19) 厚薄不均匀的铸件,往往厚处易白口化。因此,对于这种铸件必须多加碳、少加硅。

(20) 用 $\text{Ni}-\text{Cu}$ 合金焊条焊接某合金板料时,发现焊条慢速移动时,焊缝易出现胞状组织,而快速移动时则易于出现树枝状组织。

一个能思考的人,才真正是一个力量无边的人。

—— 巴尔扎克 ——

三元相图

· 内容提要
· 基本要求

5.1 重点与难点

5.1.1 内容提要

本章介绍三元相图的基本知识。由于比二元系多一个组元,三元相图是由一系列相空间(相区)组成的三维立体图形,其成分用浓度三角形表示。一些二元相图的规则,如相区相邻规则、杠杆定律,在二元相图也适用。为了便于分析,常采用相图的某些投影图和截面图。三元相图是三元系相平衡关系的图解。因此根据三元相图可确定该三元系任一成分的合金随温度变化发生的相平衡转变及相平衡点温度,同时也可确定任一给定温度下,该合金处于平衡状态下的相组成和组织组成物,并可利用直线法则(杠杆定律)或重心法则在其等温截面图上计算各平衡相的相对量。本章采用三元匀晶相图和三元共晶相图为例介绍了三元相图的基本结构特点以及进行上述分析的具体步骤和方法。

通过三元匀晶相图的分析,介绍了三元系两相平衡转变特点、蝴蝶形变化规律及如何在两相区利用杠杆定律计算平衡相相对量。

通过三元共晶相图的分析,介绍了三元系中的三相共晶平衡转变和共晶平衡转变特点及三相区和四相区的特征。着重介绍了利用投影图,等温截面和垂直截面分析给定合金相平衡和相转变的步骤与方法;以及杠杆定律和重心法则在平衡相相对量计算中的应用。

本章专门分出一节对三元相图中相平衡特点进行了总结,为进一步分析复杂三元相图打下基础。

最后结合3个实用相图分析,力图使初学者初步掌握分析复杂三元相图的能力。

5.1.2 基本要求

掌握以下知识和能力:

- (1) 三元系的相平衡和相平衡转变的特征;以及不同相区的基本结构特征。
- (2) 灵活运用三元相图的投影图、垂直截面图和等温截面图分析三元合金随温度变化发生的相平衡转变及形成的组织组成物。
- (3) 在等温截面图上熟练运用直线法则(杠杆定律)和重心法则计算合金各平衡相的相对量。
- (4) 熟练掌握以下基本概念和术语:

浓度三角形、相区相邻规则、直线法则、重心法则、共轭线、共轭曲面、共轭三角形、蝴蝶形变化规律、单变量线、液相面、固相面、溶解度曲面、四相平衡转变温度、投影图、垂直截面图和等温截面图。

5.2 例题精选

例 5.2.1 图 5-1 是 Pb-Sb-Zn 液相面投影图。

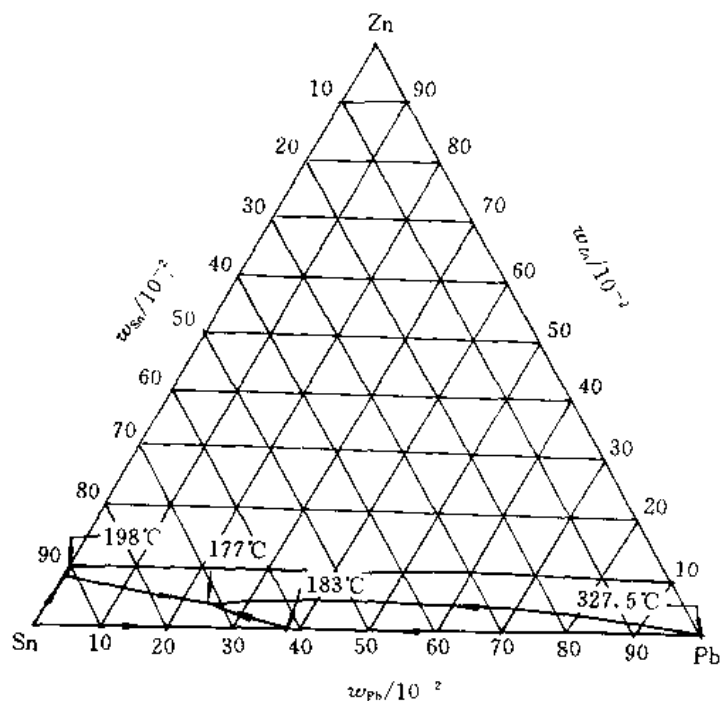


图 5-1 Pb-Sn-Zn 液相面投影图

(1) 在图上标出合金 X 的成分点为 w_{Pb}^X 为 0.75, w_{Sn}^X 为 0.15, w_{Zn}^X 为 0.10, Y 的成分点为 w_{Pb}^Y 为 0.50, w_{Sn}^Y 为 0.30, w_{Zn}^Y 为 0.20, Z 的成分点为 w_{Pb}^Z 为 0.10, w_{Sn}^Z 为 0.10, w_{Zn}^Z 为 0.80 的成分点;

(2) 合金 Q 由 2kg X, 4kg Y, 6kg Z 混熔制成, 指出 Q 的成分点;

(3) 若有 3kg X, 需要多少何种成分的合金 R 才可混熔成 6kg Y?

解 (1) 合金 X, Y, Z 的成分点如图 5-2 所示。

(2) 令 W_Q, W_X, W_Y, W_Z 分别为合金 Q, X, Y, Z 的重量, $(Q_{Pb}, Q_{Sn}, Q_{Zn}), (X_{Pb}, X_{Sn}, X_{Zn}), (Y_{Pb}, Y_{Sn}, Y_{Zn}), (Z_{Pb}, Z_{Sn}, Z_{Zn})$ 分别为合金 Q, X, Y, Z 的成分

根据题意

$$W_Q = W_X + W_Y + W_Z$$

根据质量守恒定律有

$$Q_{Pb}W_Q = X_{Pb}W_X + Y_{Pb}W_Y + Z_{Pb}W_Z$$

$$Q_{Sn}W_Q = X_{Sn}W_X + Y_{Sn}W_Y + Z_{Sn}W_Z$$

$$Q_{Zn}W_Q = X_{Zn}W_X + Y_{Zn}W_Y + Z_{Zn}W_Z$$

将本题数据代入上述方程组即可求出 Q 成分

$$Q_{Pb} = 34.2\%, \quad Q_{Sn} = 17.5\%, \quad Q_{Zn} = 48.3\%$$

Q 的成分点如图 5-2 所示。

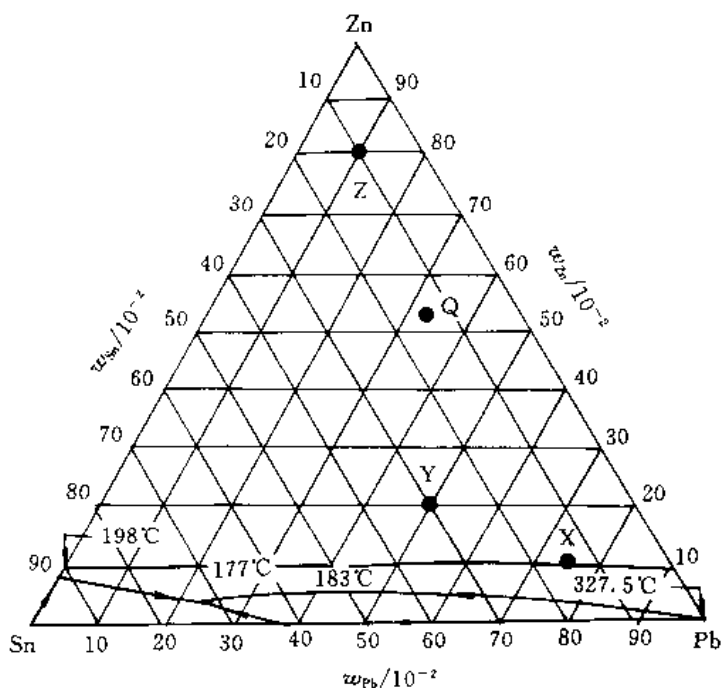


图 5-2 例 5.2.1 题图解

(3) 令所需合金 R 的重量为 W_R , 其成分为 (R_{Pb}, R_{Sn}, R_{Zn}) 。

根据题意

$$W_R = W_Y - W_Z = 6 - 3 = 3 \text{ kg}$$

根据质量守恒定律

$$R_{Pb} = \frac{Y_{Pb}W_Y - X_{Pb}W_X}{W_R} = \frac{50\% \times 6 + 75\% \times 3}{3} = 25\%$$

$$R_{Sn} = \frac{Y_{Sn}W_Y - X_{Sn}W_X}{W_R} = \frac{30\% \times 6 - 15\% \times 3}{3} = 45\%$$

$$R_{Zn} = 1 - R_{Pb} - R_{Sn} = 30\%$$

合金 Q 和 R 的成分点也可用直线法则求得。

例 5.2.2 若合金 R 由 α, β, γ 三相组成, 它们的组元 A, B, C 含量依次为 (w_A^R, w_B^R, w_C^R) , $(w_A^\alpha, w_B^\alpha, w_C^\alpha)$, $(w_A^\beta, w_B^\beta, w_C^\beta)$, $(w_A^\gamma, w_B^\gamma, w_C^\gamma)$, 试用代数方法求 α, β, γ 相的相对量 $m_\alpha, m_\beta, m_\gamma$ 。

解 根据质量守恒定律

$$w_A^R = w_A^\alpha m_\alpha + w_A^\beta m_\beta + w_A^\gamma m_\gamma$$

$$w_B^R = w_B^\alpha m_\alpha + w_B^\beta m_\beta + w_B^\gamma m_\gamma$$

$$w_C^R = w_C^\alpha m_\alpha + w_C^\beta m_\beta + w_C^\gamma m_\gamma$$

令

$$\Delta = \begin{vmatrix} w_A^\alpha & w_B^\alpha & w_C^\alpha \\ w_A^\beta & w_B^\beta & w_C^\beta \\ w_A^\gamma & w_B^\gamma & w_C^\gamma \end{vmatrix}, \quad \Delta_\alpha = \begin{vmatrix} w_A^R & w_B^R & w_C^R \\ w_A^\beta & w_B^\beta & w_C^\beta \\ w_A^\gamma & w_B^\gamma & w_C^\gamma \end{vmatrix}$$

$$\Delta_{\beta} = \begin{vmatrix} w_A^{\alpha} & w_A^{\beta} & w_A^{\gamma} \\ w_B^{\alpha} & w_B^{\beta} & w_B^{\gamma} \\ w_C^{\alpha} & w_C^{\beta} & w_C^{\gamma} \end{vmatrix}, \quad \Delta_{\gamma} = \begin{vmatrix} w_A^{\alpha} & w_A^{\beta} & w_A^{\gamma} \\ w_B^{\alpha} & w_B^{\beta} & w_B^{\gamma} \\ w_C^{\alpha} & w_C^{\beta} & w_C^{\gamma} \end{vmatrix}$$

根据克拉默法则

$$m_{\alpha} = \frac{\Delta_{\alpha}}{\Delta}, \quad m_{\beta} = \frac{\Delta_{\beta}}{\Delta}, \quad m_{\gamma} = \frac{\Delta_{\gamma}}{\Delta}$$

以上为重心法则的代数表示法。

例 5.2.3 杠杆定律与重心法则有什么关系?在三元相图的分析中怎样用杠杆定律和重心法则。

解 所谓杠杆定律与重心法则的基础都是质量守恒定律。在发生相转变的过程中,对于由反应相和生成相构成的封闭体系,质量守恒定律成立。杠杆定律和重心法则分别是在三元系发生两相平衡转变或三相(包括四相)平衡转变时,质量守恒定律的具体体现。两者具有等价关系。

由于质量守恒定律本身并要求反应相一定处于平衡关系,而相图是合金体系相平衡关系的图解。三元相图的等温截面图反映了特定温度下的相平衡关系,在确定了相平衡转变时各平均相成分点后即可在等温截面图上利用杠杆定律或重心法则计算参加反应的各相相对量。三元相图的垂直截面图只是某一特定垂直于浓度三角形的截面与三元相图的交线图。图中曲线并不反映相平衡转变时各平衡相的成分点的相互关系,因此不能用杠杆定律和重心法则进行定量分析。

例 5.2.4 三元合金的匀晶转变和共晶转变与二元合金的匀晶转变和共晶转变有何区别?

解 由于多了一个组元,三元合金比二元合金多一个自由度。在压力恒定的情况下,对于匀晶转变二元合金的自由度数等于1。因此只有温度一个自由变量,二元匀晶转变过程中(L + α 两相区内),任一给定温度下,液相与 α 相成分由液相线和固相线惟一确定。三元匀晶转变有2个自由度,因此在平衡转变过程L相与 α 相成分不能单纯用几何方法确定。只有L、 α 相中任何一相的平衡成分确定的情况下,才有可能确定另一相的平衡成分。平衡状态下L相与 α 相的平衡成分点分别构成液相面与固相面,给定的合金发生匀晶转变过程中,所有共轭线在浓度三角形上的投影形成“蝴蝶形”花样。

对于二元合金的共晶转变, $L \rightarrow (\alpha + \beta)_E$ 自由度数为零,共晶平衡转变只能在确定的共晶转变 T_E 下进行,且转变过程中反应相L和生成相 α, β 相平衡成分是确定的。对于三元合金,其两相共晶转变($L \rightarrow (\alpha + \beta)_E, L \rightarrow (\beta + \gamma)_E, L \rightarrow (\gamma + \alpha)_E$)有一个自由度,因此,三元合金的两相共晶可在一定温度范围内进行。转变过程中参加反应的3个平衡相成分是确定的,三元系中的三相共晶转变 $L \rightarrow (\alpha + \beta + \gamma)_E$ 的自由度数为0,所以平衡转变只能在确定的三相共晶转变温度下进行,且所有反应相成分也是确定的。

例 5.2.5 分析图 5-3 中 I, II, III, IV, V 区合金的结晶过程及室温下的组织组成物。

解 I 区:当液相冷却至液相线温度 T_L 以下,开始结晶出固溶体 α 相: $L \rightarrow \alpha$ 。当冷却至固相线温度 T_S ,结晶完毕。室温组织为单相 α 固溶体。

II 区:在 $T_S < T < T_L$ 的温度范围内, $L \rightarrow \alpha$,直至结晶完毕,当温度降至单析溶解度曲面 $a_1'' a_0 a a_1'$ 以下,发生单析反应, α 相中将析出二次 β 相(β 为以B为基体的固溶体),室温组织为 α

+ β_1 。

Ⅲ 区：当 $T_S < T < T_L$ 发生结晶 $L \rightarrow \alpha$ ；当 $T < T_S$ 结晶完毕。当 T 降至双析溶解及曲面温度 a_0abb_0 以下，发生双析反应 α 相中同时析出 β_1 和 γ_1 。（ γ 为以 C 为基体的固溶体），室温组织为 $\alpha + \beta_1 + \gamma_1$ 。

Ⅳ 区：当 $T < T_L$ ，析出初晶 α ； $L \rightarrow \alpha_{初}$ ，继续冷却至初晶 α 结晶终了面 $a''aEE_1$ 以下，剩余 L 相发生两相共晶转变： $L \rightarrow (\alpha + \beta)_E$ 。当温度降至固相面温度 T_S 结晶完毕。继续冷却 α, β 相中分别析出 $\beta_1 + \gamma_1$ 和 $\alpha_1 + \beta_1$ 。室温组织为 $\alpha_{初} + (\alpha + \beta)_E + \alpha_1 + \beta_1 + \gamma_1$ 。

Ⅴ 区：至发生两相共晶转变时，结晶过程与 Ⅵ 区的合金相同，冷却至三相共晶转变点 T_E 时，剩余液相发生三相共晶转变 $L \rightarrow (\alpha + \beta + \gamma)_E$ ，直至结晶完毕，继续冷却发生双析反应，室温组织为 $\alpha_{初} + (\alpha + \beta)_E + (\alpha + \beta + \gamma)_F + \alpha_1 + \beta_1 + \gamma_1$ 。

例 5.2.6 利用图 5-4 分析 2Cr13 ($w_C = 0.002$, $w_{Cr} = 0.13$) 不锈钢的凝固过程及组织组成物。说明它们的组织特点。

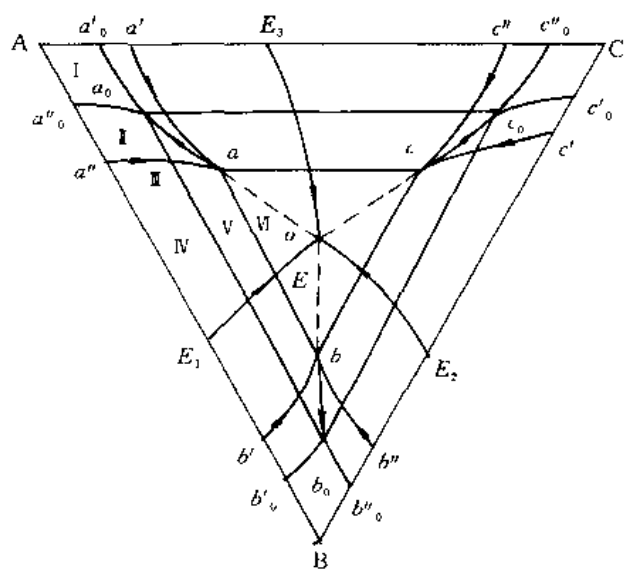


图 5-3 三元共晶相图投影图

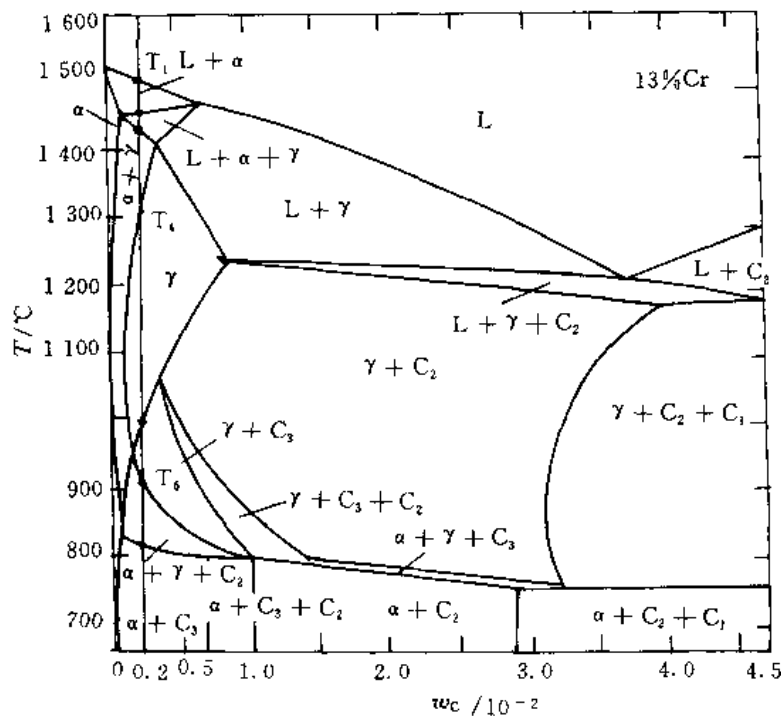


图 5-4 Fe-C-Cr 相图垂直截面图

解 记 $w_C = 0.002$ 处的垂线与相图中各线的交点由上到下依次为 $T_1 \cdots T_7$

$T_2 < T < T_1$ 析出初晶 $L \rightarrow \alpha_{初}$

$T_3 < T < T_2$	包晶转变	$L + \alpha \rightarrow \gamma$
$T_4 < T < T_3$	固态相变	$\alpha \rightarrow \gamma$
$T_5 < T < T_4$	保持单相奥氏体	
$T_6 < T < T_5$	析出先共析铁素体	$\gamma \rightarrow \alpha$
$T_7 < T < T_6$	共析转变成珠光体	$\gamma \rightarrow (\alpha + C_3)_E$
$T < T_7$	析出三次 C_3	$\alpha \rightarrow C_{3A}$

C_{3A} 是在共析产物珠光体中析出且量少, 可以忽略。室温组织组成物: $\alpha + (\alpha + \beta)_E + C_{3A}$ 。
组织特征: 共析铁素体 + 珠光体, 以先共析铁素体为主。

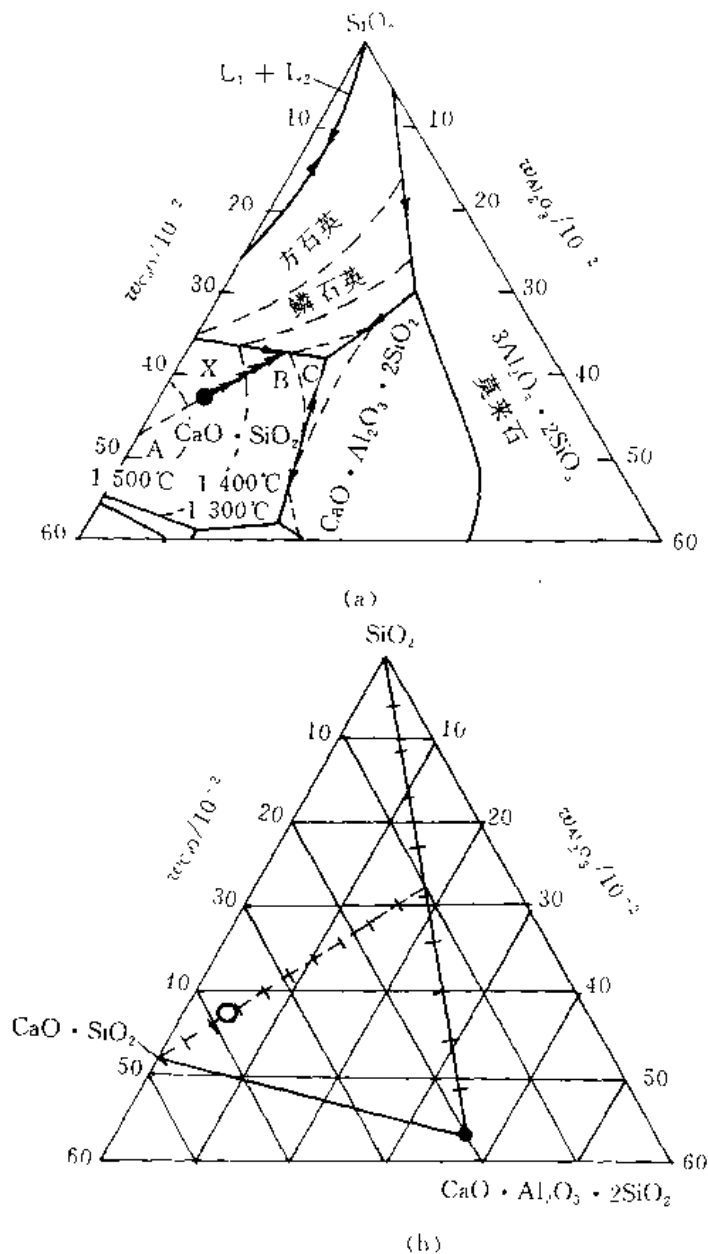


图 5-5 (a) SiO_2 - CaO - Al_2O_3 相图投影图; (b) 图解

例 5.2.7 根据图 5-5 确定一种成分为 57% SiO_2 -38% CaO -5% Al_2O_3 的陶瓷的凝固顺

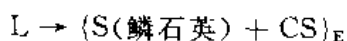
序和最终各相的量。(S—— SiO_2 , C—— CaO , A—— Al_2O_3)

解 (1) 该陶瓷成分在图 5-5(a) 的点 X 处。其凝固顺序:

1) 在约 1450°C 结晶开始 $L \rightarrow \text{CS}_{\text{初}}$ (CS —— $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)

2) 随温度下降, $\text{CS}_{\text{初}}$ 量增加, 液相成分沿 A-B 线移动, 直至到达单变量线上点 B 处。

3) 液相成分到达点 B 处, 开始发生两相共晶转变:



同时液相成分随温度下降沿单变量线向点 C 处移动。

4) 到了点 C, 剩余液相发生三相共晶转变:



直至液相消失(CS_2A —— $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)。继续冷却到室温不再有组织变化。

(2) 室温组织: $\text{CS}_{\text{初}} + (\text{S} + \text{CS})_{\text{E}} + (\text{S} + \text{CS} + \text{CA}_2\text{S})_{\text{E}}$

(3) 用相关元素的原子量可计算出 SiO_2 , CaO , Al_2O_3 的摩尔质量依次为 60.09, 58.08, 101.96。据此可得陶瓷 X 及其组成物成分如下:

	S	CS	CA ₂ S	X
w_{S}	1	0.508	0.432	0.57
w_{C}	0	0.492	0.202	0.38
w_{A}	0	0	0.366	0.50

根据例 5.2.2 的方法, 有

$$\Delta = 0.1801, \quad \Delta_{\text{S}} = 0.02647, \quad \Delta_{\text{CS}} = 0.1292, \quad \Delta_{\text{CA}_2\text{S}} = 0.02458$$

$$w_{\text{S}} = \frac{\Delta_{\text{S}}}{\Delta} = 0.147$$

$$w_{\text{CS}} = \frac{\Delta_{\text{CS}}}{\Delta} = 0.717$$

$$w_{\text{CA}_2\text{S}} = \frac{\Delta_{\text{CA}_2\text{S}}}{\Delta} = 0.136$$

此题也可借助图 5-5(b) 用杠杆定律求解。

$$w_{\text{CS}} = 7.2 \text{ 格} / 10 \text{ 格} = 0.72$$

$$w_{\text{CS}} = 28\% \times 5.2 \text{ 格} / 10 \text{ 格} = 0.146$$

$$w_{\text{CA}_2\text{S}} = 28\% \times 4.8 \text{ 格} / 10 \text{ 格} = 0.134$$

5.3 习 题

5.3.1 读出图 5-6 中浓度三角形中, C, D, E, F, G, H 各合金点的成分。它们在浓度三角形的位置上有什么特点?

5.3.2 在图 5-7 的浓度三角形中:

(1) 写出点 P, R, S 的成分

(2) 设有 2 kgP, 4 kgR, 2 kgS 求它们混熔后的液体成分点 X

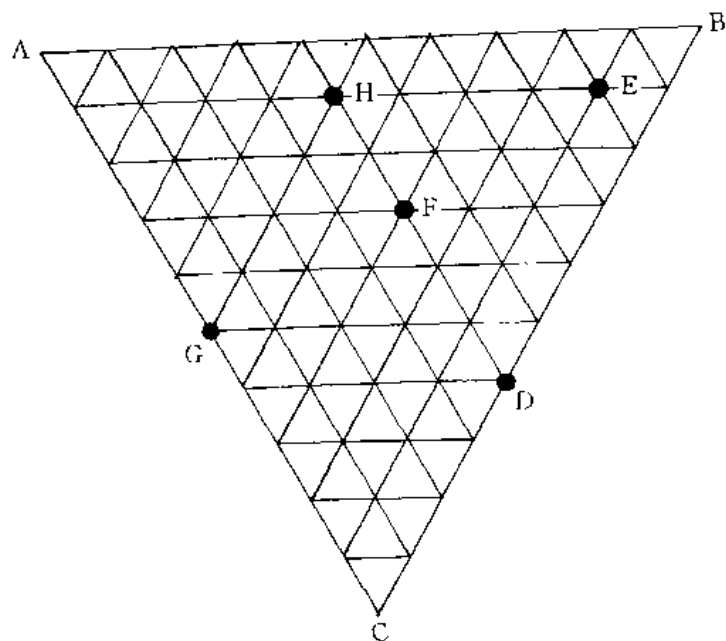


图 5-6

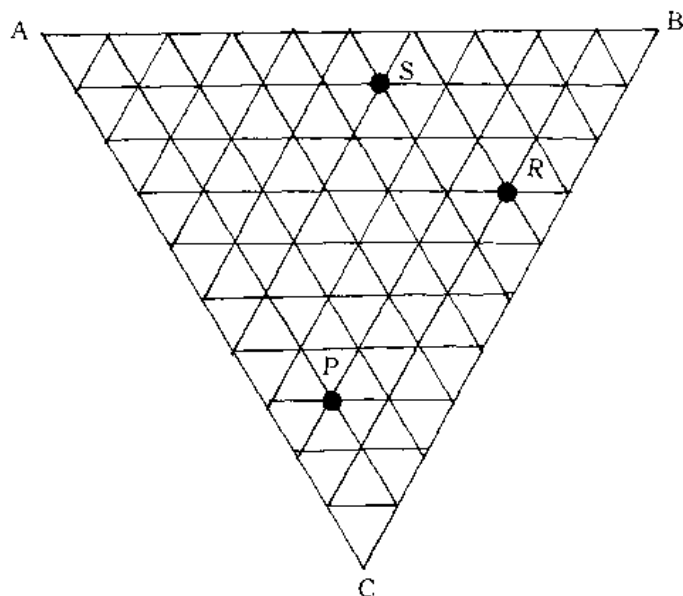


图 5-7

(3) 定出含 $w_C = 0.80$, A, B 组元浓度之比与 S 相同的合金成分点 Y

(4) 若有 2 kg P, 问需要多少何种成分的合金 Z 才可混熔成 6 kg 成分为 R 的合金。

5.3.3 成分为 $w_{Cr} = 0.18, w_C = 0.01$ 的不锈钢, 其成分点在 Fe-C-Cr 相图 1 150 C 截面上的点 P 处(如图 5-8 所示), 该合金在此温度下各平衡相相对量为多少?

5.3.4 三元相图的垂直截面与二元相图有何不同? 为什么二元相图中可应用杠杆定律而三元相图的垂直截面中却不能?

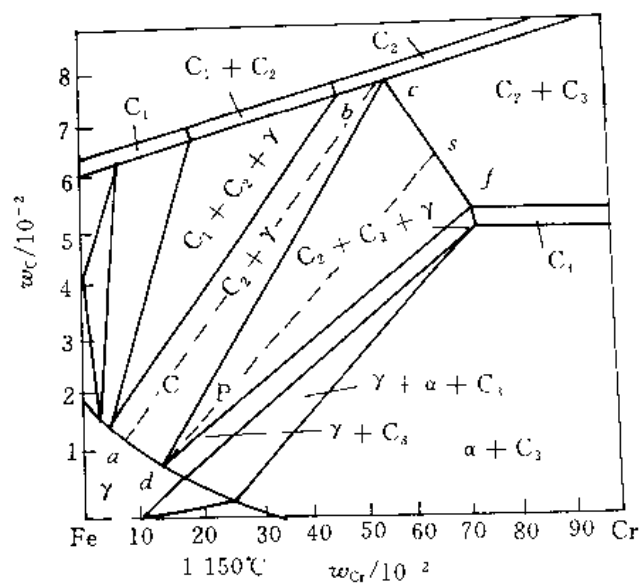


图 5-8

5.3.5 已知图 5-9 为 A-B-C 三元匀晶相图的等温线投影图, 其中实线和虚线分别表示終了点的大致温度并指出液固两相成分变化轨迹。

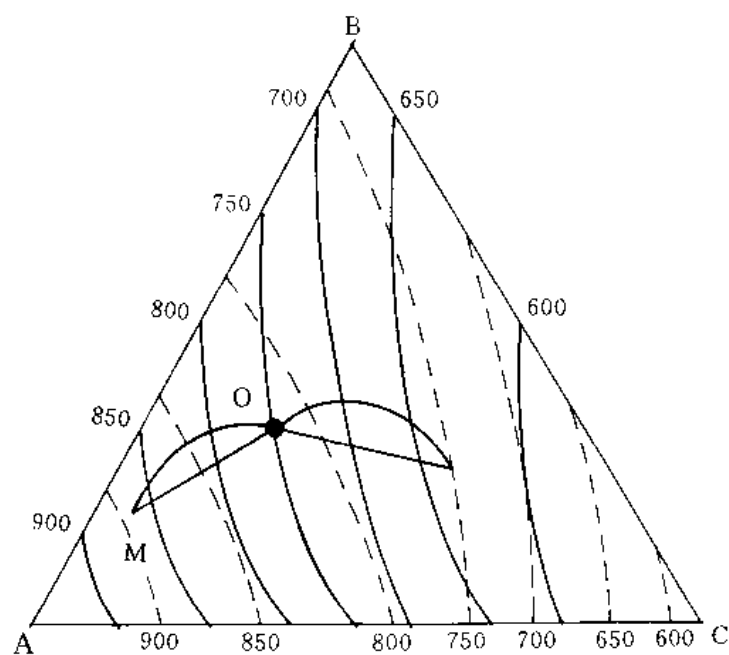


图 5-9

5.3.6 已知 A-B-C 三元系富 A 固液相面与固相面投影面, 如图 5-10 所示。

- (1) 写出点 E_T 相变的三条单变量线所处三相区存在的反应;
- (2) 写出合金 I 的合金 II 的平衡凝固后的组织组成;
- (3) 图中什么成分的合金平衡凝固后由等变量的 α_{mE} 与三相共晶体 $(\alpha + A_mB_n + A_pC_q)_E$ 组成?

(4) 什么成分的合金平衡凝固后是由等变量的二相共晶体 $(\alpha + A_mB_n)_E$ 、 $(\alpha + A_pC_q)_E$ 和三相共晶体 $(\alpha + A_mB_n + A_pC_q)_E$ 组成?

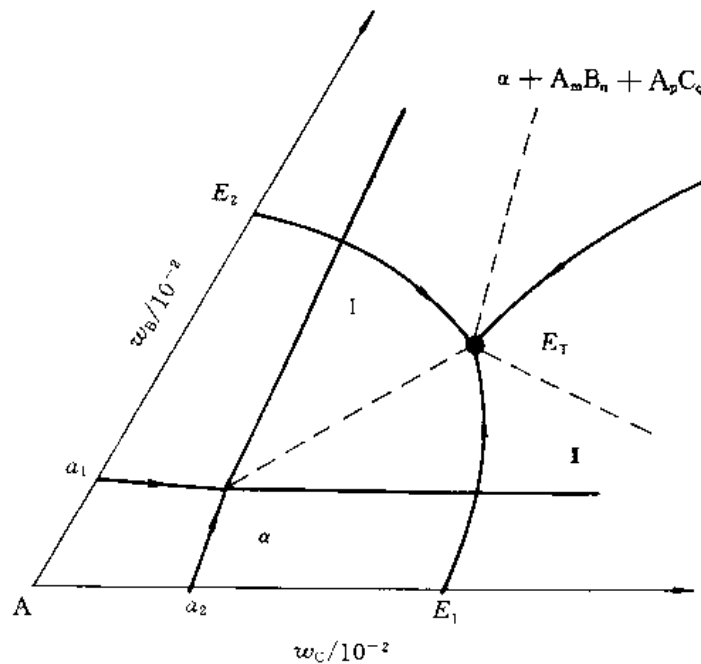


图 5-10

5.3.7 利用图 5-4 分析 4Cr13 不锈钢 ($w_C = 0.0004$, $w_{Cr} = 0.13$) 和 Cr13 型模具钢 ($w_C = 0.02$, $w_{Cr} = 0.13$) 的凝固过程及组织组成物,并说明其组织特点。

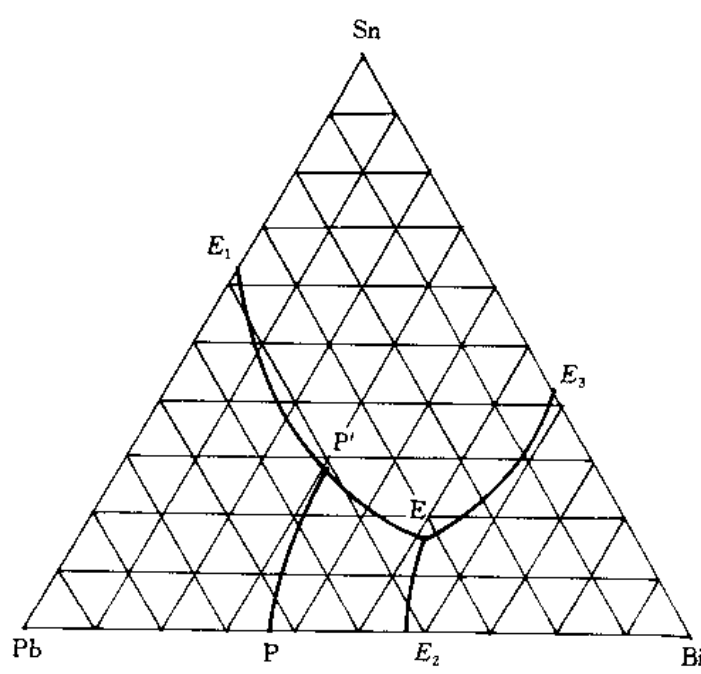


图 5-11

5.3.8 图 5-11 为 Pb-Bi-Si 相图的投影图。

- (1) 写点 P, E 的反应式和反应类型;
- (2) 写出合金 Q ($w_{\text{B}} = 0.70$, $w_{\text{Sn}} = 0.20$) 的凝固过程及室温组织;
- (3) 计算合金室温下组织的相对量。

5.3.9 图 5-12 是 Fe-C-N 系在 565°C 下的等温截面图。

- (1) 请填充相区;
- (2) 写出 45 钢氮化时的渗层组织。

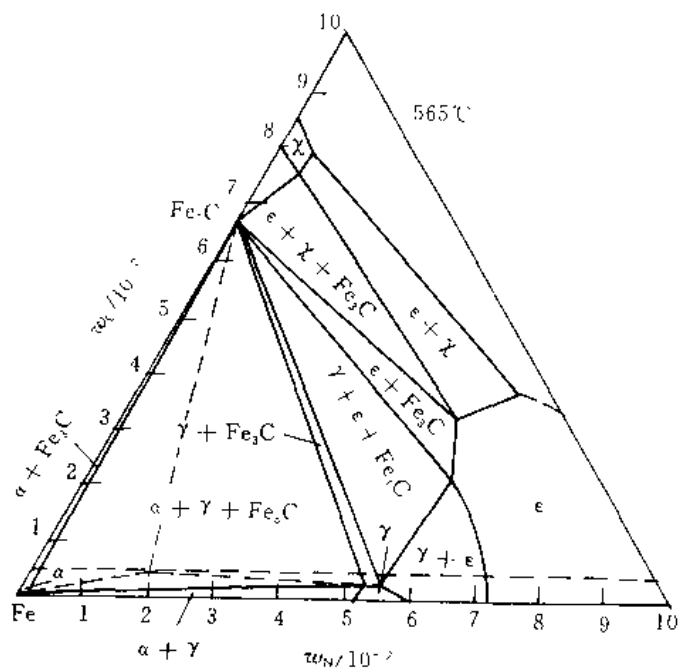


图 5-12 Fe-C-N 系相图在 565°C 下的等温截面图

只要肯下功夫,天下没有办不到的事情!对搞科学的人来说,勤奋就是成功之母。

—— 茅以升 ——

固体中的扩散

· 内容提要 ·
· 基本要求 ·

6.1 重点与难点

6.1.1 内容提要

材料体系的平衡相图与非平衡状态下的动力学规律是材料学家分析材料时手中最主要的两个工具。扩散是影响材料非平衡过程最重要的动力学因素之一。对固体中扩散的认识主要基于两方面的知识。

- (1) 扩散的宏观规律;
- (2) 扩散的微观机理。

由浓度差引起的扩散可以用菲克定律描述。菲克定律的基础是扩散速率与浓度梯度成正比且扩散与浓度梯度反向这一基本规律(菲克第一定律);在引入质量守恒定律后,菲克第一定律被推广应用于非稳态过程(菲克第二定律)。扩散物质的扩散系数 D 是描述其扩散能力的重要参数。在发生互扩散的扩散偶中,由于柯肯道尔效应,菲克定律中应采用互扩散系数。

热力学理论分析证明,扩散的真下驱动力是扩散物质的热力学势梯度,即扩散的真正驱动力是扩散物质热力学势的梯度,即扩散的方向和速率取决于扩散物质体系中热力学势梯度而不是浓度梯度。热力学势梯度可以由浓度、温度、化学位、应力应变、电位等物理量在空间上的差异造成。浓度梯度引起的扩散只是一个最为常见的特例。

扩散是扩散物质质点(原子、离子、分子等)由于热运动引起的迁移造成的。扩散物质质点每一次迁移的方向是随机的。扩散流是无数扩散物质质点迁移的统计结果,因此扩散具有热激活性质。间隙扩散与空位扩散是晶体中最主要的两种扩散机制,前者的扩散系数及扩散激活能都要明显低于后者。本章以晶体中的原子扩散为主线,根据原子热运动迁移模型,给出了扩散系数的计算公式,从而把扩散的宏观变化规律与扩散的微观机理联系起来。

以上两方面的知识是在后面几节分析复杂扩散问题及各种因素影响的基础。

6.1.2 基本要求

(1) 正确理解菲克定律及其物理实质,并能够较好地运用菲克定律解决一些较简单的扩散问题。

(2) 熟悉掌握扩散的原子模型,能够根据这一模型分析扩散问题及各种因素对扩散的影响。

(3) 了解并掌握以下概念与术语:

扩散、自扩散、互扩散、间隙扩散、空位扩散、上坡扩散、反应扩散、稳态扩散、非稳态扩散、扩散系数、互扩散系数、扩散激活能、扩散通量、原子的热运动、原子迁移率、本征扩散、非本征扩散、晶界扩散、表面扩散、柯肯道尔效应。

6.2 例题精选

例 6.2.1 设有一条内径为 30 mm 的厚壁管道,被厚度为 0.1 mm 的铁膜隔开。通过向管子的一端向管内输入氮气,以保持膜片一侧氮气浓度为 1200 mol/m^3 ,而另一侧的氮气浓度为 100 mol/m^3 。如在 700°C 下测得通过管道的氮气流量为 $2.8 \times 10^{-4} \text{ mol/s}$,求此时氮气在铁中的扩散系数。

解 此时通过管子中铁膜的氮气通量为

$$J = \frac{2.8 \times 10^{-4}}{\frac{\pi}{4} \times (0.03)^2} = 4.4 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

膜片两侧的氮浓度梯度为

$$-\frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{1200 - 100}{0.0001} = 1.1 \times 10^7 \text{ mol/m}$$

根据菲克第一定律

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

$$D = -\frac{J}{\Delta c / \Delta x} = 4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

例 6.2.2 假定合金铸件的枝晶偏析可近似用正弦函数曲线描述(见图 6-1)。

$$c = \bar{c} + c_m^0 \sin \frac{\pi x}{l} \quad (1)$$

试利用变量分离法证明,此时菲克第二定律的解为

$$c = \bar{c} + c_m^0 \sin \frac{\pi x}{l} \exp \left[-\frac{\pi^2 D t}{l^2} \right] \quad (2)$$

并说明:

(1) 均匀化退火过程中溶质浓度起伏幅度 c_m 的衰减规律。

(2) 如定义 $c_m/c_m^0 = 0.01$ 为均匀化判据,试分析均匀化所需时间及主要影响因素。

(3) 如果溶质浓度分布不服从正弦函数曲线规律,会有什么影响?

解 根据变量分离法应有

$$c(x, t) = c(x)T(t) \quad (3)$$

代入菲克定律并整理后可得

$$-\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{D}{X} \frac{dX}{dx} \quad (4)$$

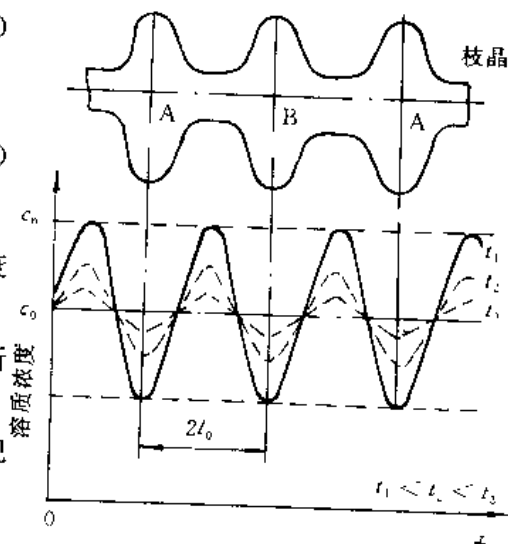


图 6-1

式(4)左端为 t 的函数,左端为 x 的函数,则必存在常数 λ 使得下式成立。

$$-\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = -D\lambda^2 \quad (5)$$

$$\frac{1}{X} \frac{dX}{dx} = \lambda \quad (6)$$

上述常微分方程的解为

$$T = \exp(-\lambda^2 Dt) \quad (7)$$

$$X = (A \sin \lambda x + B \cos \lambda x) \quad (8)$$

即

$$c = (A \sin \lambda x + B \cos \lambda x) \exp(-\lambda^2 Dt) \quad (9)$$

对于 $\lambda = 0$, 方程式(5)、(6)的特解为

$$c = c_0 + c_1 x \quad (10)$$

因此,菲克第二定律的一个解为

$$c = c_0 + c_1 x + (A \sin \lambda x + B \cos \lambda x) \exp(-\lambda^2 Dt) \quad (11)$$

根据初始条件有 $c_0 = \bar{c}$, $c_1 = 0$, $A = c_m^0$, $B = 0$, $\lambda = \pi/l$,

$$c = \bar{c} + c_m^0 \sin \frac{\pi x}{l} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (12)$$

式中 $\tau = \frac{l^2}{\pi^2 D}$ 弛豫时间。

得证。

(1) 定义退火 t 时间后溶质浓度起伏幅度为 c_m , 则

$$c_m = c_m^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (13)$$

因子 $\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ 表示 c_m 的衰减程度。当 $t = \tau$, $c_m/c_m^0 = 1/e = 0.368$ 。

(2) 根据均匀化判据

$$\frac{c_m}{c_m^0} = 0.01 \quad (14)$$

由式(13)可得均匀化时间 t_h

$$t_h = 4.61 \tau = 0.467 \frac{l^2}{D} \quad (15)$$

可见 t_h 取决枝晶间距 $2l$ 和扩散系数 D , 因此, 采用变质处理, 减小枝晶间距, 或利用塑性变形破碎枝晶都可有效地减小 l , 而缩短均匀化时间。由于 $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$, 提高退火温度可大大提高扩散系数, 同样大大有利于缩短均匀化时间。

(3) 如果溶质浓度分布不是正弦曲线规律, 则将溶质浓度分布曲线展成傅里叶级数后再用本题同样方法解得

$$c = \bar{c} + c_m^0 \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \sin \lambda_n x + B_n \cos \lambda_n x) \exp(-\lambda_n^2 Dt) \quad (16)$$

根据傅里叶级数的知识, $\lambda_{n+1} > \lambda_n$, $|A_{n+1}| < |A_n|$, $|B_{n+1}| < |B_n|$ 。显然, 式(16)中高阶项 ($n > 1$) 的波动周期和幅度均小于 $n = 1$ 对应的第1项, 随均匀化过程进行, 其作用很快衰减消失。因此均匀化时间主要取决于溶质浓度最大峰-谷之间的距离 l 。

例 6.2.3 将一根高碳钢长棒与纯铁长棒对焊起来组成扩散偶,试分析其浓度分布曲线随时间的变化规律。

解 本题是一个展布平面源扩散问题。如图 6-2 所示。

问题的初始条件为 $t=0$ 时, $x < 0$, $c = c_0$; $x > 0$, $c = 0$ 。将左边共析钢棒分成厚度为 $d\xi$ 的体积元,则单位面积含碳量为 $c_0 d\xi$ 。如只考虑该体积元的作用,即相当于瞬间平面源扩散问题。经扩散 t 时间后距该体积元为 ξ 的点 $P(x)$ 处浓度为

$$c_\xi = \frac{c_0 d\xi}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4Dt}\right) \quad (1)$$

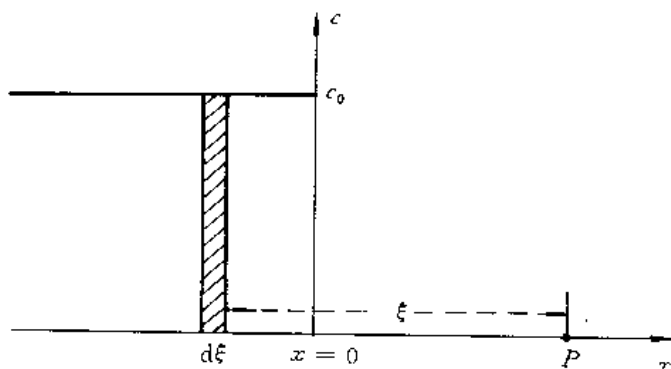


图 6-2 展布平面源扩散问题

运用叠加原理,点 P 在 t 时刻的总浓度应是所有体积元贡献之和,即

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4Dt}\right) d\xi = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \int_{x/2\sqrt{Dt}}^{\infty} \exp(-\eta^2) d\eta \quad (2)$$

式中, $\eta = \xi/2\sqrt{Dt}$; $\text{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-\eta^2} d\eta$, $\text{erf}(\beta)$ 为误差函数,其值由表 6-1 给出。记

$$\text{erf}(\beta) = \int_\beta^\infty e^{-\eta^2} d\eta = \int_0^\infty e^{-\eta^2} d\eta - \int_0^\beta e^{-\eta^2} d\eta = \frac{\sqrt{\pi}}{2} [1 - \text{erf}(\beta)]$$

表 6-1 β 与 $\text{erf}(\beta)$ 的对应值 (β 由 0 至 2.7)

β	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.1	0.000 0	0.011 3	0.022 6	0.033 8	0.045 1	0.056 4	0.067 6	0.078 9	0.090 1	0.101 3
0.2	0.112 5	0.123 6	0.134 8	0.145 9	0.156 9	0.168 0	0.179 0	0.190 0	0.200 9	0.211 8
0.3	0.222 7	0.233 5	0.244 3	0.255 0	0.265 7	0.276 3	0.286 9	0.297 4	0.307 9	0.318 3
0.4	0.328 6	0.338 9	0.349 1	0.359 3	0.369 4	0.379 4	0.389 3	0.399 2	0.409 0	0.418 7
0.5	0.428 4	0.438 0	0.447 5	0.456 9	0.466 2	0.475 5	0.484 7	0.492 7	0.502 7	0.511 7
0.6	0.520 5	0.529 2	0.539 7	0.546 5	0.554 9	0.563 3	0.571 6	0.579 8	0.587 9	0.595 9
0.7	0.603 9	0.611 7	0.619 4	0.627 0	0.634 6	0.642 0	0.649 4	0.656 6	0.663 8	0.670 8
0.8	0.677 8	0.684 7	0.691 4	0.698 1	0.704 7	0.711 2	0.717 5	0.723 8	0.730 0	0.736 1
0.9	0.742 1	0.748 0	0.753 8	0.759 5	0.765 1	0.770 7	0.776 1	0.781 4	0.786 7	0.791 8
1.0	0.796 9	0.801 9	0.806 8	0.811 6	0.816 3	0.820 9	0.825 4	0.829 9	0.832 2	0.838 5
1.1	0.842 7	0.846 8	0.850 8	0.854 8	0.858 6	0.862 4	0.866 1	0.869 8	0.873 3	0.876 8
1.2	0.880 2	0.883 5	0.886 8	0.890 0	0.893 1	0.896 1	0.899 1	0.902 0	0.904 3	0.907 6
1.3	0.910 3	0.913 0	0.915 5	0.918 1	0.920 5	0.922 9	0.925 2	0.927 5	0.939 7	0.931 9
1.4	0.934 0	0.936 1	0.938 1	0.940 0	0.941 9	0.943 8	0.945 6	0.947 3	0.949 0	0.950 7
1.5	0.952 3	0.953 9	0.955 4	0.956 9	0.958 3	0.959 7	0.961 1	0.962 4	0.968 7	0.964 9
1.6	0.966 1	0.967 3	0.968 7	0.969 5	0.970 6	0.971 6	0.972 6	0.973 6	0.974 5	0.975 5
β	1.55	1.6	1.65	1.7	1.75	1.8	1.9	2.0	2.2	2.7
$\text{erf}(\beta)$	0.971 6	0.976 3	0.980 4	0.983 8	0.986 7	0.989 1	0.992 8	0.995 3	0.998 1	0.999

浓度分布规律可表示为

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x^2}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (3)$$

如图 6-3 所示。当 $x < 0$, 浓度随 $|x|$ 增加而增大; 当 $x > 0$, 浓度随 x 增加而减小; 在 $x = 0$ 处, 当 $t > 0$, $c = c_0/2$ 。

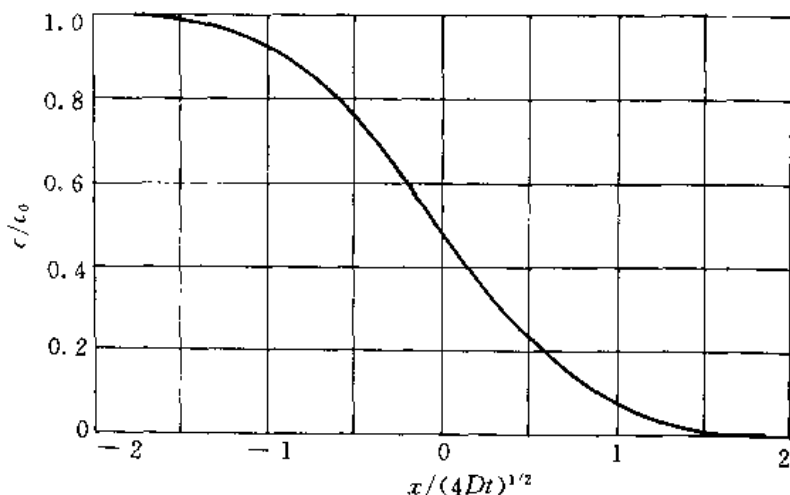


图 6-3 展布平面源扩散的浓度分布曲线

例 6.2.4 对 0.1%C 钢进行渗碳, 渗碳时钢件表面碳浓度保持为 1.2%C, 要求在其表面以下 2 mm 处有 0.45%C, 若 $D = 2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$,

(1) 试求渗碳所需时间;

(2) 若想将渗碳厚度增加 1 倍, 需多少渗碳时间?

解 (1) 根据题意已知 $c_s = 1.2\% \text{C}$, $c_0 = 0.1\% \text{C}$, $c_x = 0.45\% \text{C}$, $x = 0.25 \text{ mm}$, 根据恒定平面源问题菲克第二定律的解, 有:

$$\frac{c_x - c_s}{c_s - c_0} = 0.68 = \operatorname{erf}\left(\frac{x^2}{2\sqrt{Dt}}\right) = \operatorname{erf}\left(\frac{224}{\sqrt{t}}\right) \quad (1)$$

根据表 6-1 可得

$$\frac{224}{\sqrt{t}} = 0.24$$

$$t = 99\,536 \text{ s} = 27.6 \text{ h}$$

(2) 因 c_x , c_s , c_0 不变, 根据式(1)有

$$\frac{x'}{\sqrt{D't'}} = \frac{x}{\sqrt{Dt}} = \text{const}$$

因温度不变, $D' = D$ 。由 $x' = 2x$, 可得 $t' = 4t$ 。渗碳时间要延长到原来的 4 倍。

例 6.2.5 柯肯达尔扩散实验中测得 200 h 后 A-B 互扩散偶的标志面移动了 $1.44 \times 10^{-5} \text{ m}$, 互扩散系数 $\bar{D} = 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, 浓度分布曲线在标志面处的斜率 $\frac{\partial X_A}{\partial l} = 0.02 \text{ m}^{-1}$, A 组元百分比浓度 $x_A = 40\%$, 求 A, B 组元的偏扩散系数 D_A 和 D_B 。

解 设标准面的移动速度 v_m 为

$$v_m = \frac{\Delta l}{t} = 2 \times 10^{-11} \text{ m/s}$$

又

$$X_B = 1 - X_A = 0.6$$

根据

$$v_m = (D_A - D_B) \frac{\partial x}{\partial z} \quad (1)$$

$$\bar{D} = D_A x_B + D_B x_A \quad (2)$$

建立方程组

$$\begin{cases} 2 \times 10^{-11} = 2(D_A - D_B) \\ 10^{-13} = 0.6D_A + 0.4D_B \end{cases} \quad (3)$$

$$\quad (4)$$

解之得

$$D_A = 1.04 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_B = 9.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

例 6.2.6 已知 Zn^{2+} 和 Cr^{3+} 在尖晶石 ZnCr_2O_4 中的自扩散系数与温度的关系分别为

$$D_{\text{Zn}/\text{ZnCr}_2\text{O}_4} = 6 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{356732}{RT}\right) \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{Cr}/\text{ZnCr}_2\text{O}_4} = 8.5 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{338904}{RT}\right) \text{ m}^2/\text{s}$$

试求 1403K 时 Zn^{2+} 和 Cr^{2+} 在 ZnCr_2O_4 中的扩散系数。如将薄铂细条涂在两种氧化物 ZnO 和 Cr_2O_3 的分界线上,然后将这些压制成型的样品进行扩散退火。(标记细条十分狭窄,不影响离子在不同氧化物之间的扩散)。根据所得数据判断铂条将向哪一方向移动?

解 $D_{\text{Zn}/\text{ZnCr}_2\text{O}_4} = 6 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{356732}{1.987 \times 1403}\right) = 1.12 \times 10^{-58} \text{ m}^2/\text{s}$

$$D_{\text{Cr}/\text{ZnCr}_2\text{O}_4} = 8.5 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{338904}{1.987 \times 1403}\right) = 1.37 \times 10^{-55} \text{ m}^2/\text{s}$$

因为 $D_{\text{Zn}/\text{ZnCr}_2\text{O}_4} < D_{\text{Cr}/\text{ZnCr}_2\text{O}_4}$, 所以铂条向 ZnCr_2O_4 方向移动。

例 6.2.7 根据无规则行走模型证明:对于一维扩散, $D = a^2\Gamma/2$ 。

解 根据无规则行走问题的假设:

- (1) 原子每次迁移方向是随机的。
- (2) 各方向每次迁移距离均等于 a 。

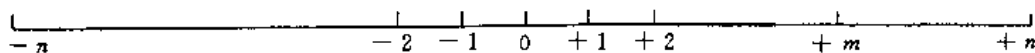


图 6-4 一维扩散的质点行走模型

一维扩散的质点随机行走模型如图 6-4 所示,设某原子由一点出发在 t 时间内迁移了 n 次,质点正、反向行走的概率均为 $1/2$,无论用何种走法,质点从点 0 出发到达点 m 必须正向走 $n+m$ 步,反向走 $n-m$ 步(因 n 值很大,可取 n, m 同时为奇数或偶数)。所得经 n 步到达点 m 的走法数目 N 为

$$N = \frac{n!}{\left[\frac{1}{2}(n+m)\right]! \left[\frac{1}{2}(n-m)\right]!} \quad (1)$$

设质点经 n 步走到点 m 的几率为 $\omega(n, m)$,根据假设(1)有

$$\omega(n, m) = \frac{n!}{\left[\frac{1}{2}(n+m)\right]! \left[\frac{1}{2}(n-m)\right]!} \left(\frac{1}{2}\right)^n \quad (2)$$

因 n 值很大,取 Stirling 近似,加以变换有

$$\omega(n, m) = \left(\frac{2}{\pi n}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m^2}{2n}\right) \quad (3)$$

令点 m 到点 0 距离为 x , 则 $x = ma$ 。考虑区间 $\Delta x > a$, 质点经 n 步行走后落在 $[x, x + \Delta x]$ 区间内的几率为

$$\omega(x, n)\Delta x = \omega(n, m) \frac{\Delta x}{2a} \quad (4)$$

因为 m 只能是奇数或偶数, 由式(3)、(4)得

$$\omega(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi a^2 \Gamma t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a^2 \Gamma t}\right) \quad (5)$$

经时间 t 后在 $[x, x + \Delta x]$ 区间内发现质点的几率为

$$\omega(x, t)\Delta x = \frac{1}{2\sqrt{\pi a^2 \Gamma t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a^2 \Gamma t}\right) \Delta x \quad (6)$$

若所有质点均从点 0 出发, 即相当于瞬间平面扩散问题, 其菲克第二定律的解为

$$c(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (M=1) \quad (7)$$

比较式(6)、(7)得

$$D = a^2 \Gamma / 2 \quad (8)$$

显然对于三维空间的随机行走有

$$D = a^2 \Gamma / 6 \quad (9)$$

得证。

例 6.2.8 以空位机制进行扩散时, 原子每次跳动一次相当于空位反向跳动一次, 并未形成新的空位, 而扩散激活能中却包含着空位形成能。此说法正确否? 请给出正确解释。

解 此说法不正确。固体中的宏观扩散流不是单个原子定向跳动的结果, 扩散激活能也不是单个原子迁移时每一次跳动需越过的能垒, 固体中原子的跳动具有随机性质, 扩散流是固体中扩散物质质点(如原子、离子)随机跳动的统计结果的宏观体现, 当晶体中的扩散以空位机制进行时, 晶体中任何一个原子在两个平衡位置之间发生跳动必须同时满足两个条件:

(1) 该原子具有的能量必须高于某一临界值 ΔG_i , 即原子跳动激活能, 以克服阻碍跳动的阻力;

(2) 该原子相邻平衡位置上存在空位。

根据统计热力学理论, 在给定温度 T 下, 晶体中任一原子的能量高于 ΔG_i 的概率 P_i , 即晶体中能量高于 ΔG_i 的原子所占原子百分数为

$$P_i = \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{kT}\right)$$

而晶体中的平衡空位浓度 c_v , 即任一原子平衡位置出现空位的概率 P_v 为

$$P_v = \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{kT}\right)$$

显然, 某一瞬间晶体中原子发生一次跳动的概率为

$$P = P_i P_v = \exp\left(-\frac{\Delta G_i + \Delta G_v}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

P 也等于该瞬间发生跳动原子所占的原子百分数。其中 $Q = \Delta G_i + \Delta G_v$ 就是空位扩散机制的

扩散激活能。

例 6.2.9 指出以下概念中的错误。

- (1) 如果固体中不存在扩散流,则说明原子没有扩散。
- (2) 因固体原子每次跳动方向是随机的,所以在任何情况下扩散能量为零。
- (3) 晶界上原子排列混乱,不存在空位,所以以空位机制扩散的原子在晶界处无法扩散。
- (4) 间隙固溶体中溶质浓度越高,则溶质所占据的间隙越多,供扩散的空余间隙越少,即 z 值越小,导致扩散系数下降。
- (5) 体心立方比面心立方晶体的配位数要小,故由 $D = \frac{1}{6} f z P a^2$ 关系式可见, $\alpha\text{-Fe}$ 中原子扩散系数要小于 $\gamma\text{-Fe}$ 中的扩散系数。

解 (1) 固体中即使不存在宏观扩散流,但由于原子热振动的迁移跳跃,扩散仍然存在。纯物质中的自扩散即是一个典型例证。

(2) 原子每次跳动方向是随机的。只有当系统处于热平衡状态,原子在任一跳动方向上的跳动几率才是相等的。此时虽存在原子的迁移(即扩散),但没有宏观扩散流。如果系统处于非平衡状态,系统中必然存在热力学势的梯度(具体可表示为浓度梯度、化学位梯度、应变能梯度等)。原子在热力学势减少的方向上的跳动几率将大于在热力学势增大方向上的跳动几率。于是就出现了宏观扩散流。

(3) 晶界上原子排列混乱,与非晶体相类似,其原子堆积密集程度远不及晶粒内部,因而对原子的约束能力较弱,晶界原子的能量及振动频率 ν 明显高于晶内原子。所以晶界处原子具有更高的迁移能力。晶界扩散系数也要明显高于晶内扩散系数。

(4) 事实上这种情况不可能出现。间隙固溶体的溶质原子固溶度十分有限。即使是达到过饱和状态,溶质原子数目要比晶体中的间隙总数要小几个数量级,因此,在间隙原子周围的间隙位置可看成都是空的。即对于给定晶体结构, z 为一个常数。

(5) 虽然体心立方晶体的配位数小,但其属于非密堆结构。与密堆结构的面心立方晶体相比较, f 值相差不大(0.72 和 0.78),但原子间距大,原子因约束力小而振动频率 ν 高,其作用远大于配位数的影响。而且原子迁移所要克服的阻力也小,具体表现为扩散激活能低,扩散常数较大,实际情况是在同一温度下, $\alpha\text{-Fe}$ 有更高的自扩散系数,而且溶质原子在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的扩散系数要比 $\gamma\text{-Fe}$ 高。

例 6.2.10 三元系发生扩散时,扩散层内能否出现两相共存区域,三相共存区?为什么?

解 三元系扩散层内不可能存在三相共存区,但可以存在两相共存区。原因如下。三元系中若出现三相平衡共存,其三相中成分一定且不同相中同一组分的化学位相等,化学位梯度为零,扩散不可能发生。三元系在两相共存时,由于自由度数为 2,在温度一定时,其组成相的成分可以发生变化,使两相中相同组元的原子化学位平衡受到破坏,引起扩散。

例 6.2.11 试利用 Fe-O 相图(见图 6-5)分析纯铁在 1 000℃ 氧化时氧化层内的组织与氧浓度分布规律,画出示意图。

解 根据 Fe-O 相图,1 000℃ 下当表面氧含量达到 31% 时,则由表面向内依次出现 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO 氧化层,最内侧是 $\gamma\text{-Fe}$,如图 6-6 所示。随扩散进行,氧化层逐渐增厚并向内部推进。

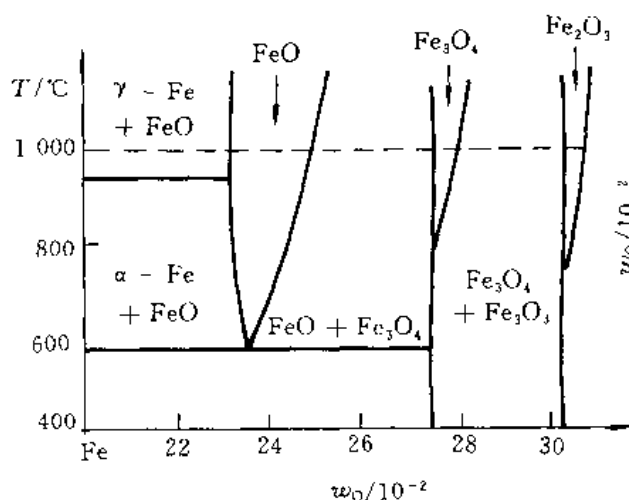


图 6-5 Fe-O 相图

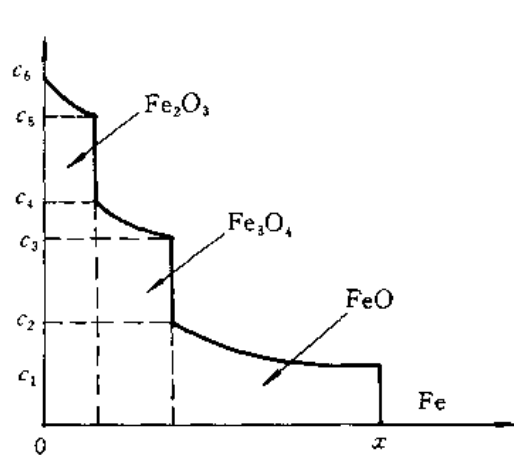


图 6-6 氧化层成分变化

6.3 习 题

6.3.1 要想在 800°C 下使通过 $\alpha\text{-Fe}$ 箔的氢气通量为 $2 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, 铁箔两侧氢浓度分别为 $3 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{m}^3$ 和 $8 \times 10^{-8} \text{ mol}/\text{m}^3$, 若 $D = 2.2 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, 试确定:

- (1) 所需浓度梯度;
- (2) 所需铁箔厚度。

6.3.2 试设计一种方法用于测量气体原子在固体中的扩散系数。

6.3.3 含 0.85% C 的钢模在空气炉中加热至 900°C , 并保温 1 h, 其间发生脱碳, 在脱碳过程中模具表面的碳浓度为零, 技术条件要求模具表面最低含碳质量分数为 0.008, 试计算模具的切削余量。

提示: 扩散问题的一般解为

$$c(x, t) = A + \text{Berf}\left(\frac{x^2}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

6.3.4 在硅晶体表面沉积一层硼膜, 再在 1200°C 下保温使硼向硅晶体中扩散, 已知其浓度分布曲线为

$$c(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

若 $M = 5 \times 10^{10} \text{ mol}/\text{m}^2$, $D = 4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; 求距表面 $8 \mu\text{m}$ 处硼浓度达到 $1.7 \times 10^{10} \text{ mol}/\text{m}^3$ 所需要的时间。

6.3.5 若将钢在 870°C 下渗碳, 欲获得与 927°C 渗碳 10 h 相同的渗层厚度需多少时间 (忽略 927°C 和 879°C 下碳的溶解度差异)? 若两个温度下都渗 10 h, 渗碳层厚度相差多少?

6.3.6 Cu-Al 组成的互扩散偶发生扩散时, 标志面会向哪个方向移动?

6.3.7 设 A, B 元素原子可形成简单立方点阵固溶体, 点阵常数 $a = 0.3 \text{ nm}$, 若 A, B 原子的跳动频率分别为 10^{-10} s^{-1} 和 10^{-9} s^{-1} , 浓度梯度为 $10^{32} \text{ 原子}/\text{m}^4$, 计算 A, B 原子通过标志

界面的通量和标志面移动速度。

6.3.8 间隙扩散计算公式为 $D = \alpha^2 P \Gamma$, α 为相邻平行晶面的距离, P 为给定方向的跳动几率, Γ 为原子跳动频率。

(1) 计算间隙原子在面心立方晶体和体心立方晶体的八面体间隙之间的跳动的晶面间距与跳动几率;

(2) 给出扩散系数计算公式(用晶格常数表示);

(3) 固溶的碳原子在 925°C 下 $\Gamma = 1.7 \times 10^{28} \text{ s}^{-1}$, 20°C 下 $\Gamma = 2.1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, 讨论温度对扩散系数的影响。

6.3.9 根据无规则行走模型证明: 扩散距离正比于 \sqrt{Dt} 。

6.3.10 为什么钢铁零件渗碳温度一般要选择 $\gamma\text{-Fe}$ 相区中进行? 若不在 γ 相区进行会有什么结果?

6.3.11 钢铁渗氮温度一般选择在接近但略低于 Fe-N 系共析温度 (590°C), 为什么?

6.3.12 对掺有少量 Cd^{2+} 的 NaCl 晶体, 在高温下与肖特基缺陷有关的 Na^+ 空位数大大高于与 Cd^{2+} 有关的空位数, 所以本征扩散占优势; 低温下由于存在 Cd^{2+} 离子而造成的空位可使 Na^+ 离子的扩散加速。试分析一下若减少 Cd^{2+} 浓度, 会使图 6-7 转折点温度将向何方移动?

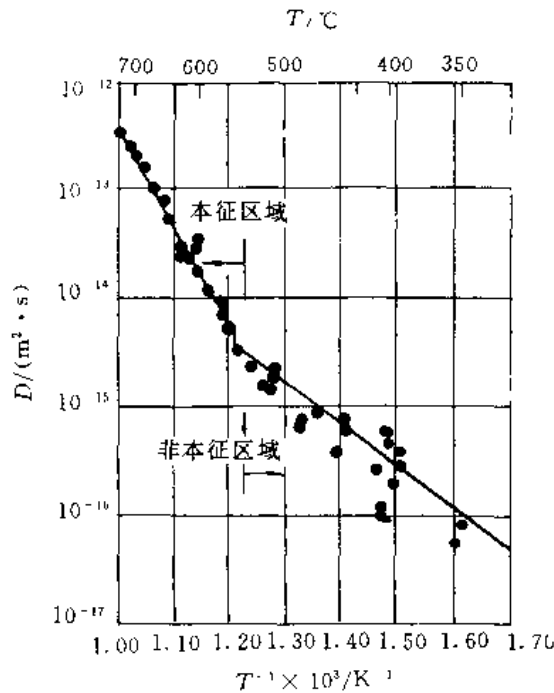


图 6-7

一个人的价值, 应当看他贡献什么, 而不应当看他取得了什么。

——爱因斯坦——

塑性变形

· 内容提要
· 基本要求

7.1 重点与难点

7.1.1 内容提要

晶体在外力作用下发生变形。当外力较小时变形是弹性的,即卸载后变形也随之消失。这种可恢复的变形就称为弹性变形。但是,当外加应力超过一定值(即屈服极限)时,卸载后变形就不能完全消失,而会留下一定的残余变形或永久变形。这种不可恢复的变形就称为塑性变形。

晶体的弹性和材料的微观组织(或结构)关系不大,而晶体的塑性(和强度)则对微观组织(结构)十分敏感。

本章的重点是讨论单晶体的塑性变形方式和规律,并在此基础上讨论多晶体和合金的塑性变形特点及位错机制,以便认识材料强韧化的本质和方法,合理使用,研制开发新材料。

从微观上看,单晶体塑性变形的的基本方法有两种:滑移和孪生。滑移和孪生都是剪应变,即在剪应力作用下晶体的一部分相对于另一部分沿着特定的晶面和晶向发生平移。在滑移时,该特定晶面和晶向分别称为滑移面和滑移方向,一个滑移面和位于该面上的一个滑移方向便组成一个滑移系统。类似地,在孪生时,该特定晶面和晶向分别称为孪生面和孪生方向,一个孪生面和位于该面上的一个孪生方向组成一个孪生系统。

多晶体及合金的塑性变形,其基本方式也是滑移和孪生。不过,也各有其特点,如多晶体变形时,就会受晶粒取向及晶界的影响;而合金变形时还会受到第二相的影响。

陶瓷晶体的塑性变形与金属不同。除了与结合键(共价键、离子键)的本性有关外,还与陶瓷晶体中的滑移系少、位错的柏氏矢量大有关。所以,仅有那些以离子键为主的单晶体陶瓷可以进行较多的塑性变形。

许多高聚物在一定的条件下都能屈服,有些高聚物在屈服之后产生很大的塑性变形,但这与金属材料的屈服现象有着本质上的差别。高聚物的变形受温度的影响很大:在 T_g 以下,材料是刚硬的,只有弹性变形;在 T_g 附近,呈粘弹性或皮革状;在 T_g 以上呈橡胶态;接近 T_m 时呈粘性流动。

7.1.2 基本要求

(1) 熟悉滑移、孪生变形的主要特点;滑移系统及 schmid 定律($\tau = \sigma m = \tau_k$);

- (2) 能用位错理论解释晶体的滑移过程,滑移带和滑移线的形成,滑移系的特点;
- (3) 理解加工硬化、细晶强化、弥散强化、固溶强化等产生的原因和它的实际意义;
- (4) 了解聚合物及陶瓷塑性变形的特点;
- (5) 熟悉材料塑性变形后内部组织及性能的变化,这些变化的实际意义;
- (6) 了解屈服现象与应变时效,它对生产有什么危害及如何消除?
- (7) 熟悉下列概念及术语:
 滑移、滑移线、滑移带、滑移系、滑移面、滑移方向、临界分切应力、多滑移;
 孪生、孪晶、孪晶面、孪生方向;
 取向因子、屈服现象、吕德斯带、应变时效、柯氏气团;
 固溶强化、有序强化、细晶强化、弥散强化、第二相强化;
 纤维组织、胞状亚结构、位错网络、加工硬化、择优取向、变形织构、内应力。

7.2 例题精选

7.2.1 一低碳钢拉伸试样进行试验,如图 7-1(a) 所示。拉伸时,其应力-应变曲线如曲线 1 所示,当变形到点 E 时卸载,应力-应变曲线沿曲线 2 下降。试问:

- (1) $\Delta\epsilon_1, \Delta\epsilon_2, \Delta\epsilon_3$ 各表示什么意义? $\Delta\epsilon_2 > \Delta\epsilon_3$ 说明了什么?
- (2) 若卸载后又立即加载,应力-应变曲线应如何变化?

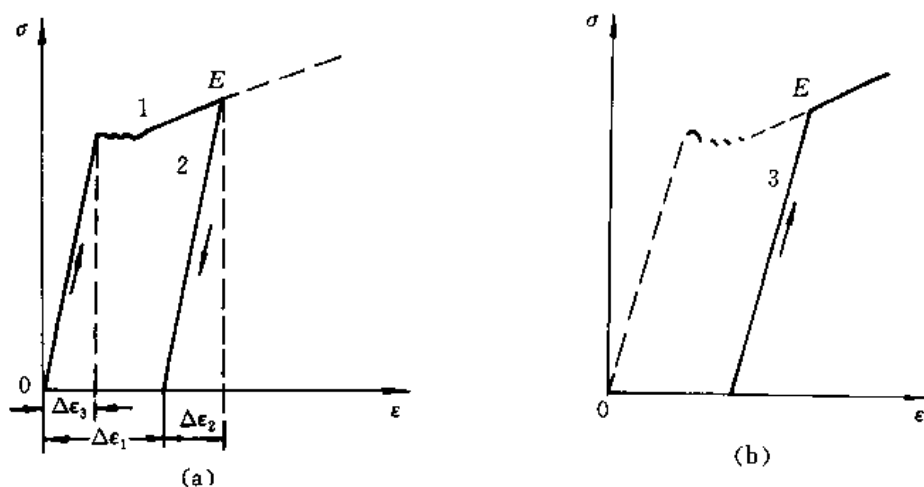


图 7-1 低碳钢拉伸时应力-应变曲线

解 (1) $\Delta\epsilon_1$ 表示应力去除后不能恢复的变形,即塑性变形; $\Delta\epsilon_2$ 表示应力去除后能够消除的变形,即弹性变形; $\Delta\epsilon_3$ 表示屈服前的最大弹性变形量。 $\Delta\epsilon_2 > \Delta\epsilon_3$ 说明材料屈服以后,产生了加工硬化现象,强度提高,使得弹性变形量增大。

(2) 若卸载以后又立即加载,其应力-应变曲线如图 7-1(b) 中的曲线 3 所示。在第一次拉伸时,已经产生了冷塑性变形,引起了加工硬化效应,在第二次拉伸时,应力-应变曲线应沿原卸载路线上升。

7.2.2 拉伸试验时,试样缩颈区有一个小圆柱的体积。假定塑性变形时体积不变,取缩颈区的直径作为小圆柱体的直径 d ,则可证明试样缩颈处的真实应变为

$$\varepsilon = 2 \ln \frac{d_0}{d}$$

证明 假设塑性变形时小圆柱的体积不变,变形前的直径为 d_0 ,变形后的直径为 d ,则

$$l_0 = \frac{\Delta V}{\frac{1}{4}\pi d_0^2}, \quad l = \frac{\Delta V}{\frac{1}{4}\pi d^2}$$

所以
$$\varepsilon = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln \frac{l}{l_0} = \ln \frac{d_0^2}{d^2} = 2 \ln \frac{d_0}{d}$$

7.2.3 对于预先经过退火的金属多晶体,其真应力-应变曲线中均匀塑性变形阶段, σ_T 与 ε_T 的关系为

$$\sigma_T = K \varepsilon_T^n$$

式中, K 为强度系数, n 为应变硬化指数。若有 A, B 两种金属,其 K 值大致相等,而 $n_A = 0.5$, $n_B = 0.2$, 则

(1) 哪种金属的硬化能力较高,为什么?

(2) 同样的塑性应变时, A 和 B 哪个位错密度高?

(3) 试导出应变硬化指数 n 和应变硬化率 $\theta = \frac{d\sigma_T}{d\varepsilon_T}$ 之间的数学关系式。

解 (1) 因为

$$\sigma_T = K \varepsilon_T^n \quad (1)$$

所以

$$d\sigma_T = nK\varepsilon_T^{n-1}d\varepsilon_T$$

$$\frac{d\sigma_T}{d\varepsilon_T} = nK\varepsilon_T^{n-1} \quad (2)$$

由上式可知, $\varepsilon_T < 1$ 时,若 $0 < n < 1$,则 n 较大者, $\frac{d\sigma_T}{d\varepsilon_T}$ 亦大,所以 A 金属的应变硬化能力高。

(2) 由式(1)可知,当 $\varepsilon_T < 1$, $0 < n < 1$ 时,在相同的 ε_T 下,若 K 值大致相等,则 n 越大, σ_T 越小,而 $\sigma_T \propto \sqrt{\rho}$ 。所以, n 越大, ρ 越低。由于 $n_A > n_B$,故在同样的塑性应变时, B 金属的位错密度高。

(3) 应变硬化率 θ 的定义式为

$$\theta = \frac{d\sigma_T}{d\varepsilon_T}$$

由式(2)得

$$\theta = nK\varepsilon_T^{n-1}$$

把式(1)代入上式,得

$$\theta = n \frac{\sigma_T}{\varepsilon_T} \varepsilon_T^{n-1} = n \frac{\sigma_T}{\varepsilon_T}$$

7.2.4 将一根长 20 m,直径为 14.0 mm 的铝棒通过孔径为 12.7 mm 的模具拉拔,求:

(1) 这根铝棒拉拔后的尺寸;

(2) 这根铝棒要承受的冷加工率。

解 (1) 铝棒在拉拔过程中发生塑性变形,但总的体积不变。设拉拔后的长度为 L ,则

$$\pi \times \left(\frac{14.0}{2}\right)^2 \times 20 \times 10^3 = \pi \times \left(\frac{12.7}{2}\right)^2 \times L \times 10^3$$

$$L = 24.3 \text{ m}$$

(2) 冷加工率(CW)可表示为由塑性变形引起的横截面积减小的百分数,即

$$CW = \frac{\left[\pi \left(\frac{14.0}{2} \right)^2 - \pi \times \left(\frac{12.7}{2} \right)^2 \right]}{\pi \times \left(\frac{14.0}{2} \right)^2} = 18\%$$

7.2.5 体心立方晶体的 $\{112\} \langle 111 \rangle$ 和 $\{123\} \langle 111 \rangle$ 滑移系有多少个?图7-2表示其中的一个滑移系。

解 在bcc中, $\{112\}$ 晶面族包括12组晶面,每个 $\{112\}$ 晶面上包含一个 $\langle 111 \rangle$ 晶向,见图7-2(a)。 $\{123\}$ 晶面族包括24个晶面组,每个 $\{123\}$ 晶面上包含一个 $\langle 111 \rangle$ 晶向,见图7-2(b)。

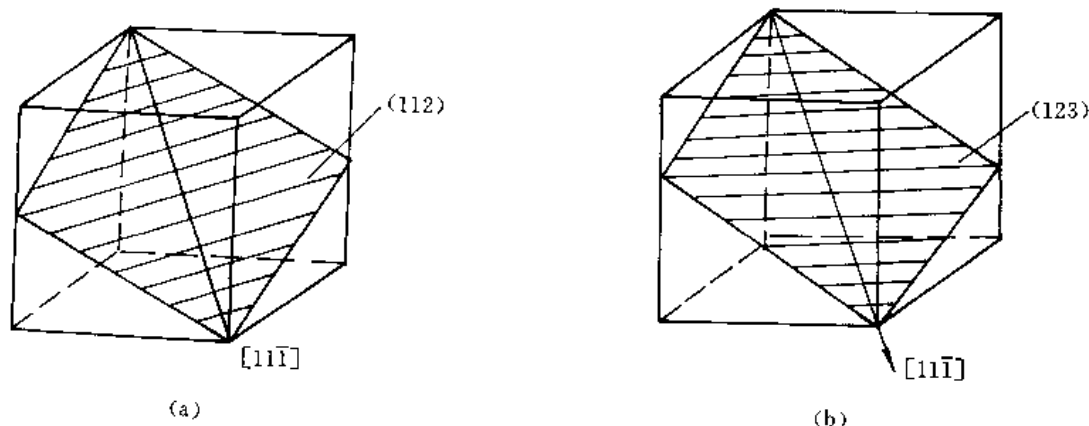


图 7-2 体心立方点阵中的滑移系

7.2.6 若单晶体铜的表面恰好为 $\{100\}$ 晶面,假设晶体可以在各个滑移系上进行滑移。试讨论表面上可能见到的滑移线形貌(滑移线的方位和它们之间的夹角)?若单晶体表面为 $\{111\}$ 晶面呢?

解 铜晶体为面心立方点阵,其滑移系为 $\{111\} \langle 110 \rangle$ 。若铜单晶体的表面为 $\{100\}$ 晶面,当塑性变形时,晶体表面出现的滑移线应是 $\{111\}$ 与 $\{100\}$ 的交线 $\langle 110 \rangle$ 。即在晶体表面上见到的滑移线是相互平行的,或者互相成 90° 夹角。

当铜单晶体的外表面为 $\{111\}$ 晶面族时,表面出现的滑移线为 $\langle 110 \rangle$,它们要么相互平行,要么相互交角为 60° 。

7.2.7 铝单晶体在室温时的临界分切应力为 $7.9 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。若室温下对铝单晶体试样作拉伸试验时,拉力轴为 $[123]$ 方向,求引起试样屈服所需要加的应力。

解 铝晶体为面心立方点阵,其滑移系为 $\{111\} \langle 110 \rangle$ 。对铝的单晶体作拉伸试验时

$$\sigma_s = \frac{\tau_c}{\cos\phi \cos\lambda}$$

已知 $\tau_c = 7.9 \times 10^5 \text{ N/m}^2$,当外力轴方向为 $[123]$ 时,首先开动的滑移系为 $(\bar{1}11)[101]$,故 ϕ 为 $[123]$ 与 $(\bar{1}11)$ 晶面的法线 $[\bar{1}11]$ 之间的夹角; λ 为 $[123]$ 与 $[101]$ 之间的夹角。

$$\cos\phi = \frac{\bar{1} + 2 + 3}{\sqrt{14} \times \sqrt{3}} = \frac{4}{\sqrt{42}}$$

$$\cos\lambda = \frac{1 + 0 + 3}{\sqrt{14} \times \sqrt{2}} = \frac{2}{\sqrt{7}}$$

所以

$$\sigma_s = \frac{7.9 \times 10^5}{\frac{4}{\sqrt{42}} \times \frac{2}{\sqrt{7}}} = 1.69 \times 10^6 \text{ N/m}^2$$

7.2.8 锌单晶体在拉伸前的滑移方向与拉伸轴的夹角为 45° , 拉伸后滑移方向与拉伸轴的夹角为 30° , 试求拉伸后的延伸率?

解 如图 7-3(a), (b) 所示, AC 和 $A'C'$ 分别为拉伸前、后晶体中两相邻滑移面之间的距离。因为拉伸前、后滑移面间距不变, 即

$$AC = A'C'$$

故延伸率

$$\delta = \frac{A'B' - AB}{AB} = \frac{\frac{A'C'}{\sin 30^\circ} - \frac{AC}{\sin 45^\circ}}{\frac{AC}{\sin 45^\circ}} = \frac{2 - \sqrt{2}}{\sqrt{2}} = 41.4\%$$

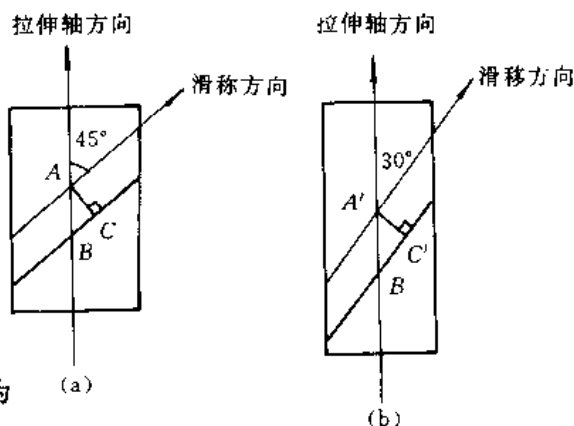


图 7-3 锌单晶体拉伸示意图

(a) 拉伸前; (b) 拉伸后

7.2.9 某面心立方晶体的可动滑移系为 $(11\bar{1})[\bar{1}10]$ 。

- (1) 指出引起滑移的单位位错的柏氏矢量;
- (2) 如果滑移是由纯刃型位错引起的, 试指出位错线的方向;
- (3) 如果滑移是由纯螺型位错引起的, 试指出位错线的方向;
- (4) 指出在上述(2)、(3)两种情况下滑移时位错线的滑移方向;
- (5) 假定在该滑移系上作用一大小为 0.7 MPa 的切应力, 试计算单位刃型位错和单位螺位错线受力的大小和方向(取点阵常数 $a = 0.2 \text{ nm}$)

解 (1) 引起滑移的单位位错的柏氏矢量 $b = \frac{a}{2}[\bar{1}10]$, 即沿滑移方向上相邻两个原子间的连线所表示的矢量。

(2) 位错线位于滑移面 $(11\bar{1})$ 上, 设位错线的方向为 $[uvw]$, 则有 $u + v - w = 0$; 位错线与 b 垂直, 即与 $[\bar{1}10]$ 垂直, 则有 $-u + v = 0$ 。由以上两式得 $u : v : w = 1 : 1 : 2$, 所以位错线的方向为 $[112]$ 。

(3) 位错线位于滑移面上, 且平行于 b , 所以位错线的方向为 $[1\bar{1}0]$ 。

(4) 在(2)时, 位错线运动方向平行于 b ; 在(3)时, 位错线的运动方向垂直于 b 。

(5) 在外加切应力 τ 的作用下, 位错线单位长度上所受的力的大小为 $F = \tau b$, 方向与位错线垂直。

面

$$b = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{2}}{2}a$$

所以

$$F = \tau b = 0.7 \times \frac{\sqrt{2}}{2}a = 0.7 \times \frac{\sqrt{2} \times 0.2 \times 10^{-9}}{2} = 9.899 \times 10^{-11} \text{ MN/m}$$

$F_{\text{刃}}$ 的方向垂直于位错线; $F_{\text{螺}}$ 的方向也垂直于位错线。

7.2.10 拉伸铜单晶体时, 若拉力轴的方向为 $[001]$, $\sigma = 10^6 \text{ Pa}$ 。求 (111) 面上柏氏矢量 b

$= \frac{a}{2}[\bar{1}01]$ 的螺型位错线上所受的力 ($a_{Cu} = 0.36 \text{ nm}$)?

解 设外加拉应力在 (111) 滑移面上沿 $[\bar{1}01]$ 晶向的分切应力为 τ , 则

$$\tau = \sigma \cos \phi \cos \lambda$$

式中, ϕ 为 $[001]$ 与 (111) 晶面的法线 $[111]$ 间的夹角, λ 为 $[001]$ 与 $[\bar{1}01]$ 晶向间的夹角。

所以
$$\tau = 10^6 \times \frac{1}{\sqrt{1} \times \sqrt{3}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} = 4.0825 \times 10^5 \text{ Pa}$$

若螺型位错线上受的力为 F_d , 则

$$F_d = \tau b = 4.0825 \times 10^5 \times \frac{\sqrt{2}}{2} \times 0.36 \times 10^{-9} = 1.039 \times 10^{-4} \text{ N/m}$$

7.2.11 给出位错运动的点阵阻力与晶体结构的关系式。说明为什么晶体滑移通常发生在原子最密排的晶面和晶向。

解
$$\tau_p \approx \frac{2G}{1-r} \exp[-2\pi a/(1-r)b] \approx \frac{2G}{1-r} \exp(-2\pi w/b)$$

式中 w —— 位错宽度 ($w = a/(1-r)$);

a —— 滑移面的晶面间距;

b —— 滑移方向上的原子间距;

r —— 泊松比。

由上式可见, a 值越大, τ_p 越小, 故滑移面应该是晶面间距最大, 即原子最密排的晶面。 b 值越小, 则 τ_p 越小, 故滑移方向应该是原子最密排的晶向。

7.2.12 对于面心立方晶体来说, 一般要有 5 个独立的滑移系才能进行滑移。这种结论是否正确? 请说明原因及此结论适用的条件。

解 这个结论是正确的。因为一般表示一个形变需要 9 个应变分量, 即

$$\epsilon_{ij} = \begin{vmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{xz} & \epsilon_{zy} \end{vmatrix}$$

但 $\epsilon_{xy} = \epsilon_{yx}$, $\epsilon_{yz} = \epsilon_{zy}$, $\epsilon_{zx} = \epsilon_{xz}$; 这样只有 6 个分量了。

由于要求变形是均匀的、连续的, 因此形变前后体积不变, 即 $\Delta V = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} = 0$ 。有了这个约束, 就只有 5 个独立应变分量了。而每个独立的应变分量是由一个独立的滑移系产生的, 因此, 需要 5 个独立的滑移系产生 5 个独立的应变分量。

应用这个结论时, 要注意晶体的体积大小。体积不能太小, 一定要大于滑移带间距, 这样, 才可认为塑性变形是均匀的; 但体积也不能太大, 一定要在线性塑性变形范围才行, 如不能超过一个晶粒的范围等。

7.2.13 什么是单滑移、多滑移、交滑移? 三者滑移线的形貌各有何特征?

解 单滑移是指只有一个滑移系进行滑移。滑移线呈一系列彼此平行的直线。这是因为单滑移仅有一组滑移系进行滑移, 该滑移系中所有的滑移面都互相平行, 且滑移方向都相同所致。

多滑移是指有两组或两组以上的不同滑移系同时或交替地进行滑移。它们的滑移线或者平行, 或者相交成一定角度。这是因为一定的晶体结构中具有一定的滑移系, 而这些滑移系的滑移面之间及滑移方向之间都有一定的角度。

交滑移是指两个或两个以上的不同滑移面,同时或交替地向相同的滑移方向滑移。它们的滑移线通常为波纹状。这是螺型位错在不同的滑移面上反复进行“扩展”的结果。

7.2.14 沿密排六方单晶体的 $[0001]$ 方向分别加拉伸力和压缩力。说明在这两种情况下,形变的可能性及形变所采取的主要方式。

解 密排六方金属的滑移面为 (0001) , $[0001]$ 方向的力在滑移面上的分切应力为零,故单晶体不能滑移。拉伸时,单晶体可能产生的形变是弹性形变或随后的脆断;压缩时,在弹性形变后,可能有孪生。

7.2.15 已知纯铜的 $\{111\}[\bar{1}10]$ 滑移系的临界切应力 τ_c 为1 MPa,问:

(1) 要使 $(\bar{1}11)$ 面上产生 $[101]$ 方向的滑移,则在 $[001]$ 方向上应施加多大的应力?

(2) 要使 $(\bar{1}11)$ 面上产生 $[\bar{1}10]$ 方向的滑移呢?

解 (1) 对立方晶系,两晶面 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 间的夹角为

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

故滑移面 $(\bar{1}11)$ 的法线方向 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 和拉力轴 $[001]$ 的夹角为

$$\cos\phi = \frac{1 \times 0 + 1 \times 0 + 1 \times 1}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} \sqrt{0^2 + 0^2 + 1^2}} = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0.577$$

滑移方向 $[101]$ 和拉力轴 $[001]$ 的夹角为

$$\cos\lambda = \frac{1 \times 0 + 0 \times 0 + 1 \times 1}{\sqrt{1^2 + 0^2 + 1^2} \sqrt{0^2 + 0^2 + 1^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.707$$

施加应力

$$\sigma = \frac{\tau_c}{\cos\phi \cos\lambda} = \frac{1}{0.577 \times 0.707} = 2.45 \text{ MPa}$$

(2) 由于滑移方向 $[\bar{1}10]$ 和 $[001]$ 方向点积为零,故知两晶向垂直, $\cos\lambda = 0, \sigma = \infty$ 。即施加应力方向为 $[001]$ 时,在 $[\bar{1}10]$ 方向不会产生滑移。

7.2.16 证明面心立方金属晶体在孪生变形时产生的切变量为0.707。

证明 面心立方晶体孪生变形示意图如图7-4所示。设面心立方晶体的点阵常数为 a 。

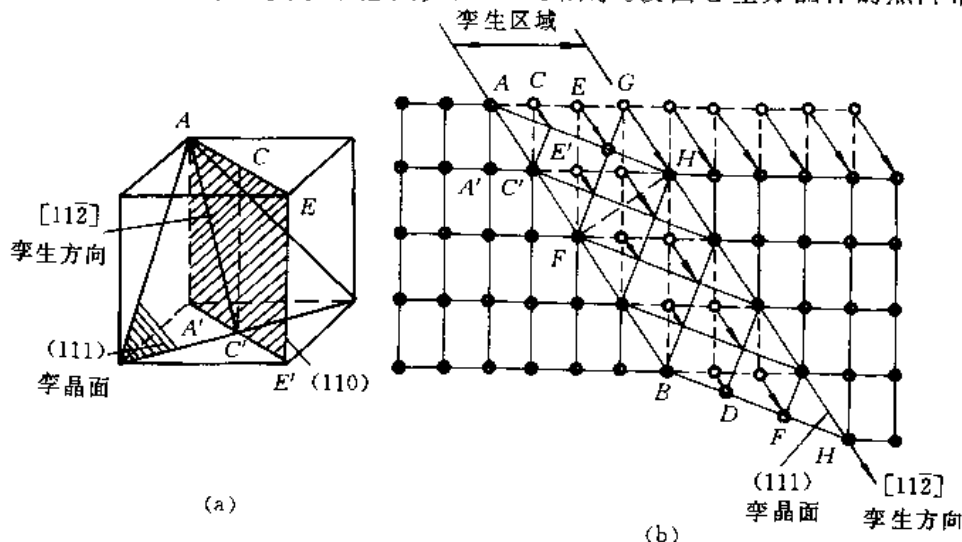


图 7-4 面心立方晶体孪生变形示意图

(a) 孪晶面和孪生方向; (b) 孪生变形时原子的移动

由图可知, G 原子切变后到达 H 位置($GH \parallel AC'$),

所以
$$GH = \sqrt{a^2 + \left(\frac{\sqrt{2}}{2}a\right)^2} = \frac{\sqrt{6}}{2}a$$

$$FH = A'E = \sqrt{a^2 + (\sqrt{2}a)^2} = \sqrt{3}a$$

在 $\triangle FGH$ 中, $GH \perp FH$, $\angle GFH = \gamma$, 为切变角, 切应变

$$\gamma = \frac{GH}{FH} = \frac{\sqrt{2}}{2} = 0.707$$

7.2.17 试比较晶体滑移和孪生变形的异同点?

解 晶体滑移和孪生变形的异同点如表 7-1 所示。

表 7-1 晶体滑移和孪生的比较

变形方式 类别 异 同 点		滑 移	孪 生
相同方面		① 宏观上看, 两者都是在剪(切)应力作用下发生的均匀剪切变形。 ② 微观上看, 二者都是晶体塑性变形的基方式, 是晶体的一部分相对于另一部分沿一定的晶面和晶向平移。 ③ 两者都不改变晶体结构类型	
不同方面	晶体中的位向	晶体中已滑移部分与未滑移部分的位相相同	已孪生部分(孪晶)和未孪生部分(基体)的位向不同, 且两部分之间具有特定的位向关系(镜面对称)
	位移的量	原子的位移是沿滑移方向上原子间距的整数倍; 且在一个滑移面上总位移较大	原子的位移小于孪生方向的原子间距, 一般为孪生方向原子间距的 $1/n$
	对塑性变形的贡献	对晶体的塑性变形贡献很大, 即总变形量大	对晶体塑性变形的贡献很有限, 即总变形量小
	变形应力	有确定的(近似的)临界分切应力	所需分切应力一般高于滑移的临界分切应力
	变形条件	一般情况下, 先发生滑移变形	滑移变形难以进行时; 或晶体对称度很低、变形温度较低、加载速率较高时
	变形机制	滑移是全位错运动的结果	孪生是分位错运动的结果

7.2.18 用金相分析如何区分“滑移带”、“机械孪晶”、“退火孪晶”?

解 滑移带一般不穿越晶界。如果没有多滑移时, 以平行直线和波纹线出现, 如图 7-5(a), 它可以通过抛光而去除。

机械孪晶也在晶粒内, 因为它在滑移难以进行时发生, 而当孪生使晶体转动后, 又可使晶体滑移。所以一般孪晶区域不大, 如图 7-5(b) 所示。孪晶与基体位向不同, 不能通过抛光去除。

退火孪晶以大条块形态分布于晶内,孪晶界面平直,一般在金相磨面上分布比较均匀,如图 7-5(c) 所示,且不能通过抛光去除。

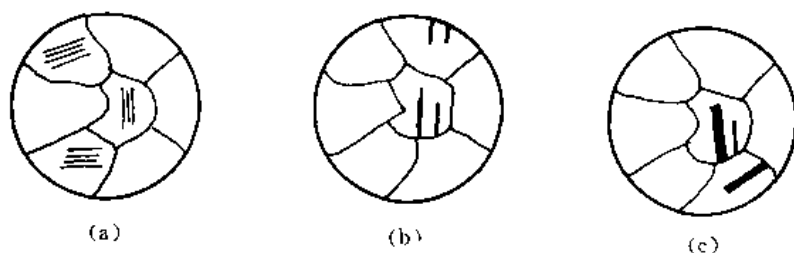


图 7-5 滑移带及孪晶的显微特征

7.2.19 退火纯铁在晶粒大小为 $N_A = 16$ 个 /mm² 时,其屈服强度 $\sigma_s = 100$ MPa; 当 $N_A = 4\,096$ 个 /mm² 时, $\sigma_s = 250$ MPa。试计算 $N_A = 250$ 个 /mm² 时的 σ_s ?

解 设晶粒的平均直径为 d ,每平方毫米内的晶粒个数为 N_A ,则可以证明

$$d = \sqrt{\frac{8}{3\pi N_A}}$$

所以

$$d_1 = \sqrt{\frac{8}{3\pi \times 16}} = 0.053 \text{ mm}$$

$$d_2 = \sqrt{\frac{8}{3\pi \times 4\,096}} = 2.072 \times 10^{-4} \text{ mm}$$

$$d_3 = \sqrt{\frac{8}{3\pi \times 250}} = 3.395 \times 10^{-3} \text{ mm}$$

代入 Hall-Petch 公式,即

$$\begin{cases} 100 = \sigma_0 + K(0.053)^{-1/2} \\ 250 = \sigma_0 + K(2.072 \times 10^{-4})^{-1/2} \end{cases}$$

解得

$$\sigma_0 = 90 \text{ MPa}$$

$$K = 2.303 \text{ (} d \text{ 按 mm 单位计算)}$$

所以 当 $N_A = 250$ 个 /mm², $d = 3.395 \times 10^{-3}$ mm 时,

$$\sigma_s = 90 + 2.303 \times (3.395 \times 10^{-3})^{-1/2} = 129.5 \text{ MPa}$$

7.2.20 假设 40 钢中的渗碳体全部呈半径为 $10 \mu\text{m}$ 的球形粒子均匀地分布在 $\alpha\text{-Fe}$ 基体上,试计算这种钢的切变强度。已知铁的切变模量 $G_{\text{Fe}} = 7.9 \times 10^{10}$ Pa, $\alpha\text{-Fe}$ 的点阵常数 $a = 0.28 \text{ nm}$ 。(计算时可忽略 Fe 与 Fe_3C 比重的差异)

解 第二相硬粒子引起的弥散强化效果决定于第二相的分散度,即 $\tau = \frac{Gb}{\lambda}$ 。

对于 40 钢,其含碳质量分数 $w_C = 0.004$,若忽略基体相 $\alpha\text{-Fe}$ 中的碳含质量分数,则 Fe_3C 相所占的体积分数为 $\varphi_{\text{Fe}_3\text{C}}$

$$\varphi_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{0.004}{0.0667} = 0.06$$

设单位体积内 Fe_3C 的颗粒数为 N_V ,则

$$\varphi_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{4}{3}\pi r^3 N_V$$

$$N_v = \frac{\varphi_{Fe_3C}}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{0.06}{\frac{4}{3}\pi \times (10 \times 10^{-6})^3} \approx 1.43 \times 10^{13} \text{ l/m}^3$$

$$\lambda = \sqrt[3]{\frac{1}{N_v}} = (1.43 \times 10^{13})^{-1/3} = 0.24 \times 10^{-5} (\text{m}) = 2.4 \mu\text{m}$$

因为 $\alpha\text{-Fe}$ 为体心立方点阵, $a = 0.28 \text{ nm}$

$$b = \frac{\sqrt{3}}{2}a = \frac{\sqrt{3}}{2} \times 0.28 = 0.25 \text{ nm}$$

所以

$$\tau = \frac{Gb}{\lambda} = \frac{7.9 \times 10^{10} \times 2.5 \times 10^{-10}}{2.4 \times 10^{-5}} = 8.23 \times 10^5 \text{ Pa}$$

7.2.21 钨丝中气泡密度(单位面积内的气泡个数)由 100 个/cm^2 增至 400 个/cm^2 时, 拉伸强度可以提高 1 倍左右, 这是因为气泡可以阻碍位错运动。试分析气泡阻碍位错运动的机制和确定切应力的增值 $\Delta\tau$ 。

解 气泡阻碍位错运动的机制是由于位错通过气泡时, 切割气泡, 增加了气泡-金属间界面的面积, 因此需要增加外切应力做功, 即提高了金属钨的强度。

设位错的柏氏矢量为 b , 气泡半径为 r , 则位错切割气泡后增加的气泡-金属间界面面积为 $A = 2rb$ 。

设气泡-金属的比界面能为 σ , 则界面能增值为 $2rb\sigma$ 。

若位错切割一个气泡的切应力增值为 $\Delta\tau'$, 则应力所做功为 $\Delta\tau'b$ 。

所以

$$2rb\sigma = \Delta\tau'b$$

$$\Delta\tau' = 2r\sigma$$

当气泡密度为 n 时, 则切应力总增值

$$\Delta\tau = n\Delta\tau' = 2nr\sigma$$

可见, 切应力增值与气泡密度成正比。

7.2.22 陶瓷晶体塑性变形有何特点?

解 作为一类材料, 陶瓷是比较脆的。晶态陶瓷缺乏塑性是由于其离子键和共价键造成的。在共价键合的陶瓷中, 原子之间的键合是特定的并具有方向性, 如图 7-6(a) 所示。当位错以水平方向运动时, 必须破坏这种特殊的原子键合, 而共价键的结合力是很强的, 位错运动有很高的点阵阻力(即派-纳力)。因此, 以共价键键合的陶瓷, 不论是单晶体还是多晶体, 都是脆的。

基本上是离子键键合的陶瓷, 它的变形就不一样。具有离子键的单晶体, 如氧化铁和氯化钠, 在室温受压应力作用时可以进行相当多的塑性变形, 但是具有离子键的多晶陶瓷则是脆的, 并在晶界形成裂纹。这是因为可以进行变形的离子晶体,

如图 7-6(b) 所示, 当位错运动一个原子间距时, 同号离子的巨大斥力, 使位错难以运动; 但位错如果沿 45° 方向而不是水平方向运动, 则在滑移过程中相邻晶粒面始终由库仑力保持相吸,

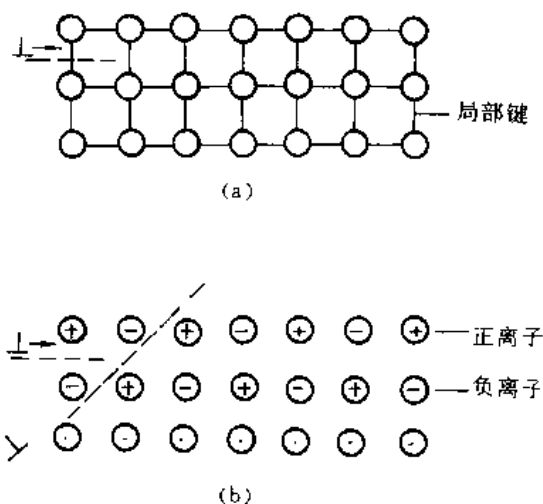


图 7-6 结合键对位错运动的影响

(a) 共价键; (b) 离子键

因而具有相当好的塑性。但是多晶陶瓷变形时,相邻晶必须协调地改变形状,由于滑移系统较少而难以实现,结果在晶界产生开裂,最终导致脆性断裂。

7.2.23 为什么陶瓷实际的抗拉强度低于理论的屈服强度,而陶瓷的压缩强度总是高于抗拉强度?

解 这是由于陶瓷粉末烧结时存在难以避免的显微空隙。在冷却或热循环时由热应力产生了显微裂纹,由于腐蚀所造成的表面裂纹,使得陶瓷晶体与金属不同,具有先天性微裂纹。在裂纹尖端,会产生严重的应力集中,按照弹性力学估算,裂纹尖端的最大应力已达到理论断裂强度或理论屈服强度(因为陶瓷晶体中可动位错很少,而位错运动又很困难,故一旦达到屈服强度就断裂了)。反过来,也可以计算当裂纹尖端的最大应力等于理论屈服强度时,晶体断裂的名义应力,它和实际得出的抗拉强度极为接近。

陶瓷的压缩强度一般为抗拉强度的 15 倍左右。这是因为在拉伸时当裂纹一达到临界尺寸就失稳扩展而断裂;而压缩时裂纹或者闭合或者呈稳态地缓慢扩展,并转向平行于压缩轴。即在拉伸时,陶瓷的抗拉强度是由晶体中的最大裂纹尺寸决定的,而压缩强度是由裂纹的平均尺寸决定的。

7.2.24 已知烧结氧化铝的孔隙度为 5% 时,其弹性模量为 370 GPa,若另一烧结氧化铝的弹性模量为 270 GPa,试求其孔隙度。

解 陶瓷材料的弹性模量 E 与其孔隙体积分数 φ 之间的关系可表示为

$$E = E_0(1 - 1.9\varphi + 0.9\varphi^2)$$

式中, E_0 为无孔隙材料的弹性模量。

已知 $\varphi = 0.05$ 时, $E = 370$ GPa

故 $E_0 = \frac{E}{1 - 1.9\varphi + 0.9\varphi^2} = \frac{370}{1 - 1.9 \times 0.05 + 0.9 \times (0.05)^2} = 407.8$ GPa

当 $E = 270$ GPa 时,

$$270 = 407.8(1 - 1.9\varphi + 0.9\varphi^2)$$

即

$$0.9\varphi^2 - 1.9\varphi + 0.338 = 0$$

所以

$$\varphi = 0.196 = 19.6\%$$

7.2.25 为什么高聚物在冷拉过程中细颈截面保持基本不变?将已冷拉高聚物加热到它的玻璃化转变温度以上时,冷拉中产生的形变是否能回复?

解 玻璃态高聚物在 $T_b \sim T_g$ 之间或部分结晶高聚物在 $T_g \sim T_m$ 之间的典型拉伸应力-应变曲线表明,过了屈服点之后,材料开始在局部地区(如应力集中处)出现颈缩,再继续变形时,其变形不是集中在原颈缩处,使得该处愈拉愈细,而是颈缩区扩大,不断沿着试样长度方向延伸,直到整个试样的截面尺寸都均匀减小。在这一段变形过程中应力几乎不变,如图 7-7 所示。

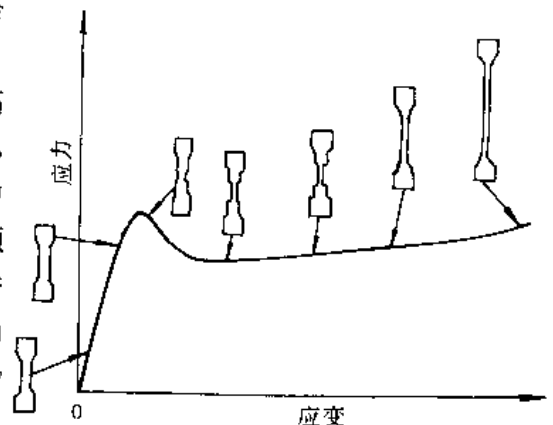


图 7-7 高聚物应力-应变曲线示意图

在开始出现颈缩后,继续变形时颈缩沿整个试样扩大,这说明原颈缩处出现了加工硬化。X 射线证明,高聚物中的大分子无论是呈无定形态还

是呈结晶态,随着变形程度的增加,都逐渐发生了沿外力方向的定向排列。由于键的方向性(主要是共价键)在产生定向排列之后,产生了应变硬化。

把已冷拉高聚物的试样加热到 T_g 以上,形变基本上全能回复。这说明非晶态高聚物冷拉中产生的形变属高弹性形变范畴。部分结晶高聚物冷拉后残留的形变中大部分必须升温至 T_m 附近时才能回复。这是因为部分结晶高聚物的冷拉中伴随着晶片的排列与取向,而取向的晶片在 T_m 以下是热力学稳定的。

7.3 习 题

7.3.1 锌单晶体试样的截面积 $A = 78.5 \text{ mm}^2$,经拉伸试验测得有关数据如表 7-2 所示。试回答下列问题:

(1) 根据表 7-2 中每一种拉伸条件的数据求出临界分切应力 τ_k ,分析有无规律。

(2) 求各屈服载荷下的取向因子,作出取向因子和屈服应力的关系曲线,说明取向因子对屈服应力的影响。

表 7-2 锌单晶体拉伸试验测得的数据

屈服载荷 / N	620	252	184	148	174	273	525
$\phi / (^\circ)$	83	72.5	62	48.5	30.5	17.6	5
$\lambda / (^\circ)$	25.5	26	38	16	63	74.8	82.5

7.3.2 证明体心立方金属产生孪生变形时,孪晶面沿孪生方向的切应变为 0.707。

7.3.3 简要分析加工硬化、细晶强化、固溶强化及弥散强化在本质上有何异同。

7.3.4 低碳钢的屈服点 σ_s 与晶粒直径 d 的关系如表 7-3 中的数据所示, d 与 σ_s 是否符合霍尔-配奇公式?试用最小二乘法求出霍尔-配奇公式中的常数。

表 7-3 低碳钢屈服极限与晶粒直径

$d / \mu\text{m}$	400	50	10	5	2
$\sigma_s / (\text{kN/m}^2)$	86	121	180	242	345

7.3.5 确定下列情况下的工程应变 ϵ_e 和真应变 ϵ_T ,说明何者更能反映真实的变形特性。

(1) 由 L 伸长到 $1.1L$;

(2) 由 h 压缩至 $0.9h$;

(3) 由 L 伸长到 $2L$;

(4) 由 h 压缩至 $\frac{1}{2}h$ 。

7.3.6 位错线和滑移线相同吗?为什么?

7.3.7 试用位错理论解释低碳钢的屈服?举例说明吕德斯带对工业生产的影响及防止办法。

7.3.8 纤维组织及织构是怎样形成的?它们有何不同?对金属的性能有什么影响?

7.3.9 一个经过冷加工的零件,其屈服强度为 130 MPa ,零件表面的残余拉应力为 50 MPa ,试求可对零件施加的最大拉伸应力(不允许出现永久变形)?如果零件表面存在 50 MPa 的残余压应力,情况又如何?

7.3.10 银纹与裂纹有什么区别？

要谦虚。你们在任何时候也不要以为自己什么都知道。不管别人怎样器重你们，你们总要有勇气对自己说：我没有学识。

—— 巴甫洛夫 ——

回复与再结晶

· 内容提要
· 基本要求

8.1 重点与难点

8.1.1 内容提要

冷塑性变形的金属在加热时,按加热温度及其组织、性能变化的不同,可分为回复、再结晶和晶粒长大等阶段。本章的重点是讨论回复、再结晶现象的机理、动力学过程以及对组织性能的影响。它是材料科学中的基本内容,在材料工程中起重要作用。

回复过程发生在冷塑性变形金属加热的早期阶段。由于加热温度较低,主要表现为亚结构(如点缺陷、位错等)的变化及发生多边化过程。因而,对组织形态影响不大;对力学性能的影响也不大(强度、硬度略有降低,塑性略有提高)。主要是对变形引起的宏观应力全部消除,微观应力也可以大部分消除。

冷塑性变形的金属加热时,其组织和性能发生显著变化的是再结晶阶段。在原变形组织的基体上重新形核和长大,从而得到无形变的新晶粒组织,这个过程称为再结晶。再结晶后金属的性能可恢复到变形前的状态。再结晶过程的驱动力是形变储存能的降低(它主要与形变量有关),再结晶动力学过程则与温度、材料成分和变形组织等因素有关。

在再结晶和热加工过程中都会发生晶粒长大现象(正常晶粒长大与反常晶粒长大),这在控制和改善材料晶粒大小时应予以重视。如利用回复、再结晶的基本规律可获得粗大晶粒或单晶体;可在无相变的金属中获得细小晶粒使材料强韧化;也可以在某些磁性合金中利用再结晶后的有向结构以改善磁性等。

8.1.2 基本要求

(1) 掌握冷塑性变形金属发生回复的条件及产生的变化;回复速率与温度的关系 $dx/dt = A \exp(-Q/RT)$;

(2) 理解 $T_{\text{再}}$ 在生产上的意义、测量方法及影响因素;

(3) 理解再结晶时形核的能量条件 ($\Delta G_s \leq 0, E_s \geq \frac{2\sigma}{L}$), 晶核长大的方向(向着高畸变能的方向);描述再结晶分数随时间变化的 $J-M$ 方程 $x_v = 1 - \exp(-\frac{\pi}{3} N G^3 t^4)$ 及埃弗拉米(Avrami)方程 $x_v = 1 - \exp(-\beta t^k)$;用双对数曲线 $\lg \ln \left(\frac{1}{1-x_v} \right) = \lg \beta + k \lg t$ 表示再结晶

动力学的方法。

(4) 理解晶粒正常长大的原因、驱动力,晶粒长大方程 $D^{1/n} - \bar{D}_0^{1/n} = ct$;晶粒异常长大的特点;

(5) 认识动态回复过程中位错运动的特点;能够从显微组织上区分动、静态回复和动、静态再结晶。

(6) 指出热加工对材料的组织、性能的影响。

(7) 了解超塑性现象及实现超塑性的途径。

(8) 熟悉下列概念及术语:

回复、多边化、低温回复、中温回复、高温回复、静态回复、动态回复;

再结晶、二次再结晶、再结晶温度、再结晶退火、静态再结晶、动态再结晶;

临界变形度、再结晶全图、退火孪晶、再结晶织构;

晶粒长大、晶界迁移;

冷加工、热加工、带状组织、锻造流线;

超塑性、应变速率、超细晶粒。

8.2 例题精选

8.2.1 由几个刃型位错组成亚晶界,亚晶界取向差为 0.057° 。设在多边化前位错间无交互作用,试问形成亚晶后,畸变能是原来的多少倍?由此说明,回复对再结晶有何影响?

解 单位长度位错线的能量

$$W_n = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\gamma)} \ln \frac{R}{r_0}$$

式中, r_0 为位错中心区的半径, R 为位错应力场最大作用范围的半径。若取 $R \approx b = 10^{-8} \text{ cm}$, $R \approx 10^{-4} \text{ cm}$ 。

多边化前,

$$W_n = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\gamma)} \ln 10^4$$

多边化后,

$$R = D = \frac{b}{\theta} = \frac{10^{-8}}{10^{-3}} = 10^{-5}$$

$$W_n^* = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\gamma)} \ln 10^3$$

那么

$$\frac{W_n^*}{W_n} = \frac{\ln 10^3}{\ln 10^4} = 0.75$$

由此说明,多边化后,位错能量降低,减少了储存能,使以后的再结晶驱动力减小。

8.2.2 铝(冷加工量 $CW = 75\%$) 的再结晶时间与温度的关系如图 8-1 所示,这种时间-温度曲线遵循阿瑞尼士(Arrhenius) 关系式。

(1) 试建立合适的经验方程式;

(2) 利用旋压方法,把上述这种铝皮制成蛋糕盘,试问在 180°C 的烤箱中铝盘会再结晶吗?

解 (1) 阿瑞尼士关系式为

$$\ln t = C + B/T$$

式中 C, B 为常数。

利用图 8-1 中的资料,可求得 C 和 B 。

$$T = 250^{\circ}\text{C}, t = 200 \text{ h}; \quad \ln 200 = C + B/523$$

$$T = 327^{\circ}\text{C}, t = 0.14 \text{ h}; \quad \ln 0.14 = C + B/600$$

所以 $C = -52, B = 30\,000 \text{ K}$

故 $\ln t = -52 + 30\,000 \text{ K}/T$

$$(2) 180^{\circ}\text{C} = 453 \text{ K}$$

由(1)中所得的方程,则有

$$\ln t = -52 + 30\,000 \text{ K}/T$$

$$\ln t = -52 + \frac{30\,000}{453}$$

$$t = 1.5 \times 10^6 \text{ h}$$

故不会再结晶。

8.2.3 已知锌单晶体的回复激活能为 $20\,000 \text{ J/mol}$, 在 -50°C 温度去除 2% 的加工硬化需要 13 d; 若要求在 5 min 内去除同样的加工硬化需要将温度提高多少?

解 冷塑性变形金属发生回复时,若回复量 R (题中为加工硬化的去除部分) 一定,回复所需时间 t 与回复温度 T 间的关系可表示为

$$\ln t = a + \frac{Q}{R} \frac{1}{T}$$

式中 a —— 常数;

Q —— 回复激活能。

据此,有

$$\frac{t_1}{t_2} = \exp \left[-\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

由题意知

$$T_2 = -50^{\circ}\text{C} = 223 \text{ K}$$

$$t_2 = 13 \text{ d} = 18\,500 \text{ min}, \quad Q = 20\,000 \text{ J/mol}$$

当要求 $t_1 = 5 \text{ min}$ 时,则有

$$\frac{5}{18\,500} = \exp \left[-\frac{20\,000}{2} \left(\frac{1}{223} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{223} - \frac{\ln 3\,700}{10\,000}$$

所以,回复温度

$$T_1 = 273 \text{ K} = 0^{\circ}\text{C}$$

8.2.4 已知含 $w_{\text{Zn}} = 0.30$ 的黄铜在 400°C 的恒温下完成再结晶需要 1 h,而在 390°C 完成再结晶需要 2 h,试计算在 420°C 恒温下完成再结晶需要多少时间?

解 再结晶进行的速率为

$$V_{\text{再}} = Ae^{-Q/RT} \quad (Q \text{ 为再结晶激活能})$$

设 t 为完成再结晶所需要的时间,则

$$V_{\text{再}} t = 1$$

$$Ae^{-Q/RT_1} t_1 = Ae^{-Q/RT_2} t_2 = Ae^{-Q/RT_3} t_3$$

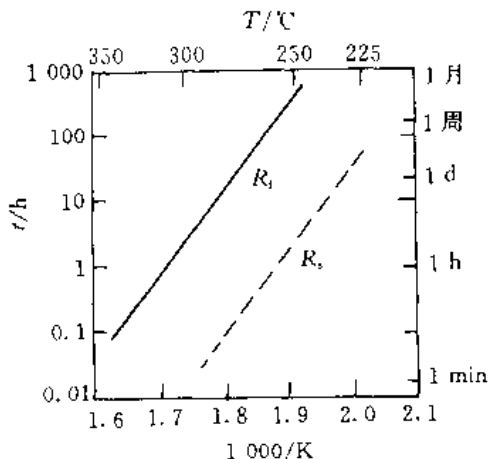


图 8-1 铅 ($CW = 75\%$) 再结晶温度与时间的关系

R_s = 再结晶开始

R_e = 再结晶完成

$$\begin{aligned}
-\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) &= \ln \frac{t_2}{t_1} \\
-\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_3}\right) &= \ln \frac{t_3}{t_1} \\
\frac{\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}}{\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_3}} &= \frac{\ln \frac{t_2}{t_1}}{\ln \frac{t_3}{t_1}}
\end{aligned}$$

以 $T_1 = 673 \text{ K}$, $t_1 = 1 \text{ h}$; $T_2 = 663 \text{ K}$, $t_2 = 2 \text{ h}$; $T_3 = 693 \text{ K}$ 代入上式,解得

$$t_3 \approx 0.26 \text{ h}$$

即 420°C 恒温下完成再结晶约需 0.26 h 。

8.2.5 OFHC 铜(无氧高导电率铜)冷拉变形后强度可以提高 2 倍以上。若许用应力的安全系数取 2,试计算 OFHC 铜零件在 130°C 下工作的使用寿命。(已知 $A = 10^{12} \text{ 1/min}$, $\frac{Q}{R} = 1.5 \times 10^4 \text{ K}$, $t_{0.5}$ 为完成 50% 再结晶所需要的时间)

解 由于 OFHC 铜是在 130°C 温度下工作,其强度设计安全系数取 2 时,对于冷加工强化的材料只允许发生 50% 的再结晶,即

$$\begin{aligned}
\frac{1}{t_{0.5}} &= A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \\
\lg(At_{0.5}) &= \frac{Q}{RT} \lg e
\end{aligned}$$

已知 $A = 10^{12} \text{ 1/min}$, $\frac{Q}{R} = 1.5 \times 10^4 \text{ K}$, $T = 130^\circ\text{C} = 403 \text{ K}$ 。

所以

$$\begin{aligned}
\lg(10^{12}t_{0.5}) &= \frac{1.5 \times 10^4}{403} \times 0.434 2 \\
t_{0.5} &= 14\,497 \text{ min} = 242 \text{ h}
\end{aligned}$$

即 OFHC 铜在该工作条件下的使用寿命为 242 h 。

8.2.6 纯铝在 553°C 和 627°C 等温退火至完成再结晶分别需要 40 h 和 1 h ,试求此材料的再结晶激活能。

解 由 8.2.4 题可知

$$\begin{aligned}
\ln \frac{t_1}{t_2} &= \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) \\
Q &= R \ln \frac{t_1}{t_2} \left/ \left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)\right.
\end{aligned}$$

所以

以已知值代入,得

$$Q = \frac{8.31 \ln \frac{40}{1}}{\frac{1}{553+273} - \frac{1}{627+273}} = 3.08 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

8.2.7 纯铁经冷轧后拟用作一定温度下之构件,若在使用过程中发生了 50% 的再结晶,就可认为强度明显下降而不能继续使用。

(1) 现已测得该材料的再结晶动力学曲线如图 8-2 所示,如欲使该构件的工作寿命为 $100\,000 \text{ s}$,则其最高使用温度为多少?

(2) 如欲延长构件在该温度下的工作寿命,以纯铁为基可以采取哪些措施?

解 (1) 由 $V_{\text{再}} t = 1$ 可知,在 T_1, T_2, T_3 3 个温度经 t_1, t_2, t_3 3 个时间等温完成的再结晶分数相同时,有

$$\frac{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3}} = \frac{\ln \frac{t_2}{t_1}}{\ln \frac{t_3}{t_1}}$$

由图 8-1 所示的动力学曲线可知, $T_1 = 1000 \text{ K}$,

$T_2 = 800 \text{ K}$, $t_1 = 0.1 \text{ s}$, $t_2 = 10^4 \text{ s}$, $t_3 = 10^5 \text{ s}$ 。代入上式解得

$$T_3 = 769 \text{ K}$$

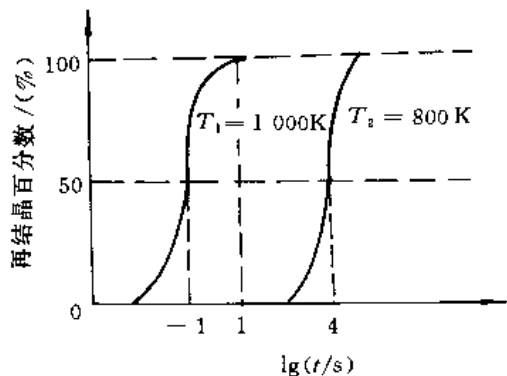


图 8-2 纯铁的再结晶动力学曲线

(2) 可以以纯铁为基,采用合金化(固溶)的办法,使溶质原子增多,或形成一定量的第二相,呈细小颗粒且弥散分布,对再结晶都会起阻碍作用,以延长构件的工作寿命。

8.2.8 设计一种实验方法,确定在一定温度(T)下再结晶形核率 \dot{N} 和长大线速度 G (若 N 和 G 都随时间而变)。

解 可用金相法求再结晶形核率 \dot{N} 和长大线速度 G 。具体操作:

(1) 测定 N 。把一批经大变形量变形后的试样加热到一定温度(T)后保温,每隔一定时间 t ,取出一个试样淬火,把做成的金相样品在显微镜下观察,数得再结晶核心的个数 N ,得到一组数据(数个)后作 $N-t$ 图,在 $N-t$ 曲线上每点的斜率便为此材料在温度 T 下保温不同时间时的再结晶形核率 N 。

(2) 测定 G 。将(1)中淬火后的一组试样进行金相观察,量每个试样(代表不同保温时间)中最大晶核的线尺寸 D ,作 $D-t$ 图,在 $D-t$ 曲线上每点的斜率便为 T 温度下保温不同时间时的长大线速度 G 。

8.2.9 有人将工业纯铝在室温下进行大变形量轧制使其成为薄片试样,所测得的室温强度表明试样呈冷加工状态;然后将试样加热到 100°C ,保温 12 d,再冷却后测得的室温强度明显降低。试验者查得工业纯铝的 $T_{\text{再}} = 150^\circ\text{C}$,所以他排除了发生再结晶的可能性。请解释上述现象,并说明如何证明你的设想。

解 将大变形量轧制后的工业纯铝加热到 100°C 、保温 12 d 后其室温强度明显下降的可能原因是由于工业纯铝已发生了再结晶过程。试验者查得的 $T_{\text{再}} = 150^\circ\text{C}$,是指在 1 h 内完成再结晶的温度。而金属在大量冷变形后,即使在较低于 $T_{\text{再}}$ 的退火温度,只要保温足够的时间,同样可以发生再结晶。所以,工业纯铝变形后在 100°C 加热、保温 12 d 完全有可能已完成再结晶过程。

有两种方法可以证明上述设想。

(1) 观察薄片试样的金相组织,可确认是否已完成再结晶。

(2) 利用退火温度(T_1, T_2)与完成同样体积百分数的再结晶所需的时间(t_1, t_2)之间的关系:

$$\frac{t_1}{t_2} = \exp \left[-\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right]$$

只要查得工业纯铝的再结晶激活能 Q , 将 $t_1 = 1 \text{ h}$, $t_2 = 12 \times 24 \text{ h}$, $T_1 = 423 \text{ K}$ 代入上式, 便可求得 T_2 。将 T_2 与 100°C 比较, 即知道是否发生了再结晶。

8.2.10 已知铁的熔点为 1538°C , 铜的熔点为 1083°C , 试估算铁和铜的最低再结晶温度, 并选定其再结晶退火温度。

解 铁的最低再结晶温度

$$T_{\text{再}} = 0.4 \times (1538 + 273) - 273 = 450^\circ\text{C}$$

铜的最低再结晶温度

$$T_{\text{再}} = 0.4 \times (1083 + 273) - 273 = 270^\circ\text{C}$$

再结晶退火温度的选定原则为 $T_{\text{再}} + 100 \sim 200^\circ\text{C}$, 故铁的再结晶退火温度 $T = 550 \sim 650^\circ\text{C}$; 铜的再结晶退火温度 $T = 370 \sim 470^\circ\text{C}$ 。

8.2.11 金属铸件能否通过再结晶退火来细化晶粒?

解 再结晶退火必须用于经冷塑性变形加工的材料, 其目的是改善冷变形后材料的组织和性能。再结晶退火的温度较低, 一般都在临界点以下。若对铸件采用再结晶退火, 其组织不会发生相变, 也没有形成新晶核的驱动力(如冷变形储存能等), 所以不会形成新晶粒, 也就不能细化晶粒。

8.2.12 将一楔型铜片置于间距恒定的两轧辊间轧制, 如图 8-3 所示。

- (1) 画出此铜片经完全再结晶后晶粒大小沿片长方向变化的示意图;
- (2) 如果在较低温度退火, 何处先发生再结晶? 为什么?

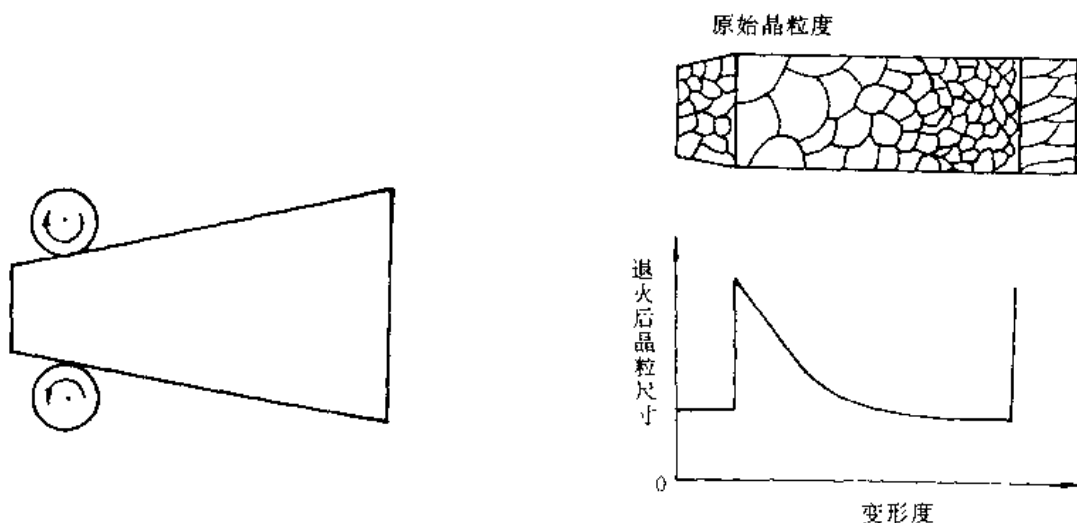


图 8-3 铜片轧制过程示意图

图 8-4 轧制铜片再结晶晶粒大小示意图

解 (1) 铜片经完全再结晶后晶粒大小沿片长方向变化示意图如图 8-4 所示。由于铜片宽度不同, 退火后晶粒大小也不同。最窄的一端基本无变形, 退火后仍保持原始晶粒尺寸; 在较宽处, 处于临界变形范围, 再结晶后晶粒粗大; 随宽度增大, 变形度增大, 退火后晶粒变细, 最后达到稳定值。在最宽处, 变形量很大, 在局部地区形成形变组织, 退火后形成异常大晶粒。

(2) 变形越大, 冷变形储存能越高, 越易再结晶。因此, 在较低温度退火, 在较宽处先发生再结晶。

8.2.13 图 8-5 示出 α -黄铜在再结晶终了的晶粒尺寸和再结晶前的冷加工量之间的关系。图中曲线表明, 三种不同的退火温度对晶粒大小影响不大。这一现象与通常所说的“退火温

度越高,退火后晶粒越大”是否有矛盾?该如何解释?

解 再结晶终了的晶粒尺寸是指再结晶刚完成但未发生长大时的晶粒尺寸。若以再结晶晶粒中心点之间的平均距离 d 表征再结晶的晶粒大小,则 d 与再结晶形核率 \dot{N} 及长大线速度之间有如下近似关系。

$$d = k \left[\frac{G}{\dot{N}} \right]^{1/4}$$

且

$$\dot{N} = N_0 e^{-Q_n/RT}$$

$$G = G_0 e^{-Q_g/RT}$$

由于 Q_n 与 Q_g 几乎相等,故退火温度对 G/\dot{N} 比值的影响微弱,即晶粒大小是退火温度的弱函数。故

图 8-5 的曲线中再结晶终了的晶粒尺寸与退火温度关系不大。

而再结晶完成以后,若继续保温,会发生晶粒长大的过程。对这一过程而言,退火温度越高,(保温时间相同时)退火后晶粒越大。这是因为晶粒长大过程是通过大角度晶界的移动来进行的。温度越高,晶界移动的激活能就越低,晶界平均迁移率就越高,晶粒长大速率就越快,在相同保温时间下,退火后的晶粒越粗大,这与前段的分析并不矛盾。

8.2.14 假定以再结晶完成 95% ($x = 0.95$) 作为再结晶完成的标准,则根据约翰逊-梅尔(Johnson-Mehl) 方程导出再结晶后晶粒直径 d 与 \dot{N}, G 的关系为

$$d = k \left(\frac{G}{\dot{N}} \right)^{1/4}$$

式中 k 为常数。

证明 根据 J-M 方程(再结晶分数 X_v 随时间 t 的变化)

$$X_v = 1 - \exp \left\{ - \frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 t^4 \right\}$$

由题意可知

$$0.95 = 1 - \exp \left\{ - \frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 t^4 \right\}$$

$$\ln 0.05 = - \frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 t^4$$

所以

$$t_0 = \left(\frac{9}{\pi \dot{N} G^3} \right)^{1/4}$$

设再结晶完成后单位体积内的晶粒数为 N_v ,

$$N_v = \int_0^{t_0} (1 - x) \dot{N} dt$$

式中 x 为再结晶体积分数,取值由 0 ~ 1.0,若简化运算可取平均值 $x = 0.5$,则

$$N_v = \left(1 - \frac{1}{2} \right) \dot{N} \int_0^{t_0} dt = \frac{1}{2} \dot{N} t_0 = \left(\frac{9}{16\pi} \right)^{1/4} \left(\frac{\dot{N}}{G} \right)^{3/4}$$

对于再结晶后一个晶粒所占体积为 $\frac{1}{N_v}$,而晶粒的平均直径 $d \propto \left(\frac{1}{N_v} \right)^{1/3}$,若以 k' 代表晶粒体积的形状系数,则

$$n_v k' d^3 = 1$$

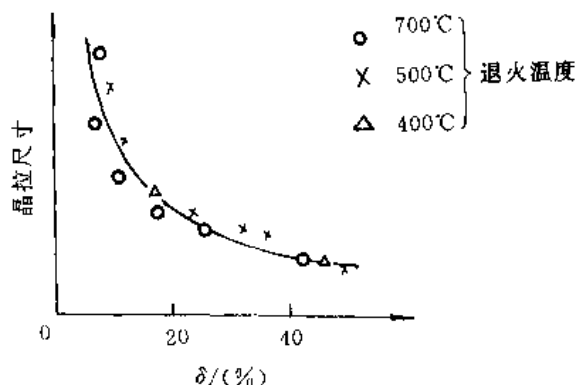


图 8-5 冷加工量对 α -黄铜再结晶晶粒大小的影响

所以
$$d = k' \left[\left(\frac{9}{16\pi} \right)^{1/4} \left(\frac{\dot{N}}{G} \right)^{3/4} \right]^{-1/3} = k \left(\frac{G}{\dot{N}} \right)^{1/4}$$

8.2.15 假定再结晶温度被定义为在 1 h 内完成 95% 再结晶的温度,按阿累纽斯 (Arrhenius) 方程, $\dot{N} = N_0 \exp \left(-\frac{Q_n}{RT} \right)$, $G = G_0 \exp \left(-\frac{Q_g}{RT} \right)$ 可以知道,再结晶温度将是 G 和 \dot{N} 的函数。

(1) 确定再结晶温度与 G_0, N_0, Q_g, Q_n 的函数关系;

(2) 说明 N_0, G_0, Q_g, Q_n 的意义及其影响因素。

解 根据 J-M 方程,若定义在 1 h 内完成 95% 再结晶的温度为 $T_{\text{再}}$,则有

$$0.95 = 1 - \exp \left(-\frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 t_0^4 \right)$$

所以

$$t_0 = \left(\frac{2.86}{\dot{N} G^3} \right)^{1/4}$$

或 $\dot{N} G^3 = k = \text{常数}$

代入 Arrhenius 方程可得

$$N_0 G_0^3 \exp \left(-\frac{Q_n + 3Q_g}{RT_{\text{再}}} \right) = k$$

变换可得

$$T_{\text{再}} = \frac{Q_n + 3Q_g}{R \ln \frac{N_0 G_0^3}{k}} = k' (Q_n + 3Q_g)$$

此式即为 $T_{\text{再}}$ 与 N_0, G_0, Q_n, Q_g 的函数式。

(2) N_0 和 G_0 为 Arrhenius 方程中的常数; Q_n 为再结晶形核激活能; Q_g 为再结晶晶粒生长激活能。 Q_n 和 Q_g 主要受变形量、金属成分、金属的纯度和原始晶粒大小的影响。当变形量大于 5% 以后, Q_n 与 Q_g 大约相等。对于高纯度金属, Q_g 的数值大致与晶界自扩散激活能相当。

8.2.16 Fe-Si 钢 (w_{Si} 为 0.03) 中,测量得到 MnS 粒子的直径为 $0.4 \mu\text{m}$,每 mm^2 内的粒子数为 2×10^5 个。计算 MnS 对这种钢正常热处理时奥氏体晶粒长大的影响(即计算奥氏体晶粒尺寸)。

解 设单位体积内 MnS 粒子个数为 $N_V (1/\text{mm}^3)$,已知单位面积内 MnS 粒子个数 $N_A = 2 \times 10^5 1/\text{mm}^2$,粒子直径 $d = 0.4 \mu\text{m}$ 。根据定量金相学原理可知

$$N_A = d N_V$$

$$\text{MnS 的体积分数} \quad \varphi = \frac{1}{6} \pi d^3 N_V = \frac{1}{6} \pi d^2 N_A =$$

$$\frac{1}{6} \pi \times (0.4 \times 10^{-3})^2 \times 2 \times 10^5 = 0.0167$$

故这种钢加热时,由于 MnS 粒子的作用,奥氏体晶粒长大的极限尺寸

$$\bar{D}_{\text{lim}} = \frac{4r}{3\varphi} = \frac{4 \times 0.2}{3 \times 0.0167} = 16 \mu\text{m}$$

8.2.17 灯泡中的钨丝在非常高的温度下工作,故会发生显著的晶粒长大。当形成横跨灯丝的大晶粒时,灯丝在某些情况下就变得很脆,并会在因加热与冷却时的热膨胀所造成的应力下发生破断。试找出一种能延长钨丝寿命的方法。

解 可以在钨丝中形成弥散、颗粒状的第二相(如 ThO_2) 以限制晶粒长大。因为若 ThO_2

的体积分数为 φ , 半径为 r 时, 晶粒的极限尺寸 $R = \frac{4r}{3\varphi(1 + \cos\alpha)}$ (α 为接触角); 若选择合适的 φ 和 r , 使 R 尽可能小, 即晶粒不再长大。由于晶粒细化将使灯丝脆性大大下降而不易破断, 从而有效地延长其寿命。

8.2.18 用以下三种方法 ① 由厚钢板切出圆饼; ② 由粗钢棒切下圆饼; ③ 由钢棒热锻成饼再加工成齿轮, 哪种方法较为理想? 为什么?

解 第三种方法较为理想。

上述三种方法都经过了热加工过程。金属材料经热加工后, 由于夹杂物、偏析、晶界等沿流变方向分布, 导致经浸蚀的宏观磨面上出现流线或热纤维组织。经热轧后, 钢板的流线平行于板面; 经挤压而成的粗钢棒中流线平行于棒轴线; 经热锻成饼后, 其流线呈放射状。它们加工成齿轮后的流线分布示意图如 8-6 所示。钢材中流线的存在, 会使其机械性能呈现出各向异性, 顺流线方向较垂直于流线方向具有较高的机械性能。因此, 要尽可能使流线与零件工作时所承受的最大拉应力方向一致, 而与外加切应力或冲击力的方向垂直。由齿轮的受力情况和流线分布分析, 在第三种情况下, 金属的流线分布最有利于抵抗工作中所遭受的外力, 所以比较理想。

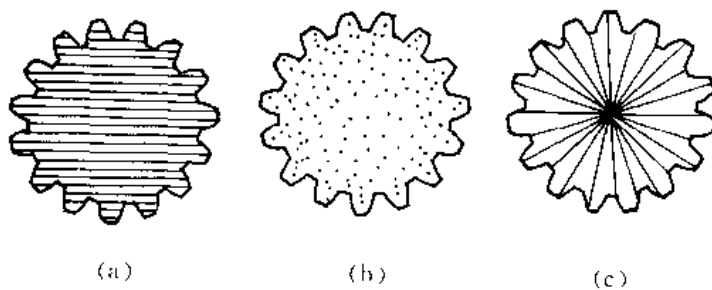


图 8-6 钢材经不同热加工后的流线分布

8.2.19 用一冷拉钢丝绳吊装一大型工件入炉, 并随工件一起加热到 $1\,000^{\circ}\text{C}$, 加热完毕, 当吊出工件时钢丝绳发生断裂。试分析其原因。

解 冷拉钢丝绳的加工过程是冷加工过程。由于加工硬化, 使钢丝的强度、硬度升高, 故承载能力提高; 当其被加热时, 若温度超过了它的再结晶温度, 会使钢丝绳产生再结晶, 造成强度和硬度降低, 一旦外载超过其承载能力, 就会发生断裂。

8.2.20 为何金属材料经热加工后机械性能较铸造状态为佳?

解 金属材料在热加工过程中经历了动态变形和动态回复及再结晶过程, 柱晶区和粗等轴晶区消失了, 代之以较细小的等轴晶粒; 原铸锭中许多分散缩孔、微裂纹等由于机械焊合作用而消失, 显微偏析也由于压缩和扩散得到一定程度的减弱, 故使材料的致密性和力学性能 (特别是塑性、韧性) 提高。

8.2.21 试比较去应力退火过程与动态回复过程位错运动有何不同? 从显微组织上如何区分动、静态回复和动、静态再结晶?

解 去应力退火过程中, 位错通过攀移和滑移重新排列, 从高能态转变为低能态; 动态回复过程中, 则是通过螺位错的交滑移和刃位错的攀移, 使异号位错相互抵消, 保持位错增殖率与位错消失率之间的动态平衡。

从显微组织上观察, 静态回复时可见到清晰的亚晶界, 静态再结晶时形成等轴晶粒; 而动态回复时形成胞状亚结构, 动态再结晶时等轴晶中又形成位错缠结胞, 比静态再结晶晶粒

要细。

8.3 习 题

8.3.1 固态下无相变的金属及合金,如不重熔,能否改变其晶粒大小?用什么方法可以改变?

8.3.2 说明金属在冷变形、回复、再结晶及晶粒长大各阶段晶体缺陷的行为与表现,并说明各阶段促使这些晶体缺陷运动的驱动力是什么?

8.3.3 某低碳钢零件要求各向同性,但在热加工后形成比较明显的带状组织。请提出几种具体方法来减轻或消除在热加工中形成带状组织的因素。

8.3.4 今有纯Ti,Al,Pb 3种铸锭,试判断它们在室温(20℃)轧制的难易顺序,是否可以连续轧制下去?如果不能,应采取什么措施才能使之轧制成薄板。(已知Ti的熔点1672℃,在883℃以下为密排六方结构,在883℃以上为面心立方;Al的熔点为660℃,面心立方;Pb的熔点为328℃,面心立方。)

8.3.5 为细化某纯铝件晶粒,将其冷变形5%后于650℃退火1h,组织反而粗化;增大冷变形量至80%,再于650℃退火1h,仍然得到粗大晶粒。试分析其原因,指出上述工艺不合理处,并制定一种合理的晶粒细化工艺。

8.3.6 冷拉铜导线在用作架空导线时(要求一定的强度)和电灯花导线(要求韧性好)时,应分别采用什么样的最终热处理工艺才合适?

8.3.7 判断下列看法是否正确。

- (1) 采用适当的再结晶退火,可以细化金属铸件的晶粒。
- (2) 动态再结晶仅发生在热变形状态,因此,室温下变形的金属不会发生动态再结晶。
- (3) 多边化使分散分布的位错集中在一起形成位错墙,因位错应力场的叠加,使点阵畸变增大。
- (4) 凡是经过冷变形后再结晶退火的金属,晶粒都可得到细化。
- (5) 某铝合金的再结晶温度为320℃,说明此合金在320℃以下只能发生回复,而在320℃以上一定发生再结晶。
- (6) 20[#]钢的熔点比纯铁的低,故其再结晶温度也比纯铁的低。
- (7) 回复、再结晶及晶粒长大三个过程均是形核及核长大过程,其驱动力均为储存能。
- (8) 金属的变形量越大,越容易出现晶界弓出形核机制的再结晶方式。
- (9) 晶粒正常长大是大晶粒吞食小晶粒,反常长大是小晶粒吞食大晶粒。
- (10) 合金中的第二相粒子一般可阻碍再结晶,但促进晶粒长大。
- (11) 再结晶组织是再结晶过程中被保留下来的变形组织。
- (12) 当变形量较大、变形较均匀时,再结晶后晶粒易发生正常长大,反之易发生反常长大。
- (13) 再结晶是形核-长大过程,所以也是一个相变过程。

复合效应与界面

· 内容提要
· 基本要求

9.1 重点与难点

9.1.1 内容提要

本章首先应对复合材料有一初步的认识,即复合材料的概念、分类及特点,增强体的性能特点。复合效应是应重点掌握的内容,复合材料就是利用复合效应的有利部分得到的新型材料。对于工程上应用的复合材料,利用复合效应突出体现在增强原理上,具体表现在弥散增强、粒子增强和纤维增强上。由于短纤维和晶须增强存在临界纤维长度和临界长径比的概念,又细分为单独一节,而连续纤维增强的效果最为明显。所谓增强,对结构材料主要是考虑力学性能,对其它类型的复合材料主要体现在对某一性能的改善。结构复合材料用途较广,因此应熟练掌握混合定则、临界纤维长度和临界体积分数的概念及应用。进一步发展新类型复合材料要用到复合思想。

复合材料的界面问题既与前述各章中的界面问题有共同之处,又有其独特性和重要性,应该加以区分,其界面结合类型正好体现出这一点。应掌握界面的物理不稳定性、化学不稳定性、临界反应厚度(并可引伸到纤维临界涂层厚度)、残余应力的影响及改善界面的途径。

9.1.2 基本要求

- (1) 正确理解相补效应和相抵效应、乘积效应和尺寸效应;
- (2) 正确理解界面的作用;
- (3) 正确理解弥散增强、粒子增强和纤维增强原理;
- (4) 正确理解混合定制及其应用;
- (5) 正确理解连续纤维和短纤维(晶须)的临界体积分数,并进行比较;
- (6) 正确理解和运用临界长度、临界长径比的概念;
- (7) 掌握界面结合类型;
- (8) 界面稳定性及改善途径;
- (9) 临界厚度计算及运用。
- (10) 熟悉和掌握以下基本概念和术语

混合定则、相补效应(协同效应)、相抵效应(不协同效应)、乘积效应(传递效应)、界面效应、尺寸效应、弥散增强、粒子增强、临界体积分数、临界长度 L_c (临界长径比)、复合材料界面、

物理不稳定性、化学不稳定性、临界厚度、混杂复合材料。

9.2 例题精选

9.2.1 某接触器件是用银-钨复合材料制成的,其生产过程是首先制成多孔的钨粉末冶金坯料,然后将纯银渗入到孔洞中去。在渗银之前,钨压坯的密度为 14.5 g/cm^3 。试计算孔洞的体积分数及渗银之后坯料中银的质量分数。已知纯钨及纯银的密度分别为 19.3 g/cm^3 及 10.49 g/cm^3 。假定钨坯很薄并全为开空孔。

解 由

$$\rho_c = \varphi_w \rho_w + \varphi_{\text{孔}} \rho_{\text{孔}}$$

孔洞密度 $\rho_{\text{孔}}$ 显然为零。

于是

$$\varphi_{\text{孔}} = 1 - \varphi_w = 1 - \frac{\rho_c}{\rho_w} = 1 - \frac{14.5}{19.3} = 0.25$$

银渗入后的质量分数为

$$w_{\text{Ag}} = \frac{0.25 \times 10.49}{0.25 \times 10.49 + 0.75 \times 19.3} = 15.4\%$$

9.2.2 已知某硬质合金含 WC, TiC, TaC 及 Co, 其质量分数依次为 0.25, 0.15, 0.05, 0.05。其密度依次为 15.77 g/cm^3 , 4.94 g/cm^3 , 14.5 g/cm^3 , 8.9 g/cm^3 。试计算该复合材料的密度。

解 由

$$\rho_c = \rho_{\text{WC}} \varphi_{\text{WC}} + \rho_{\text{TiC}} \varphi_{\text{TiC}} + \rho_{\text{TaC}} \varphi_{\text{TaC}} + \rho_{\text{Co}} \varphi_{\text{Co}}$$

即可算出。

把质量分数转化为体积分数,即

$$\varphi_{\text{WC}} = \frac{\frac{25}{15.77}}{\frac{25}{15.77} + \frac{15}{4.94} + \frac{5}{14.5} + \frac{5}{8.9}} = \frac{4.76}{8.70} = 0.547$$

$$\varphi_{\text{TiC}} = \frac{\frac{15}{4.94}}{8.70} = 0.349$$

$$\varphi_{\text{TaC}} = \frac{\frac{5}{14.5}}{8.70} = 0.040$$

$$\varphi_{\text{Co}} = \frac{\frac{5}{8.90}}{8.70} = 0.064$$

$$\rho_c = \sum \rho_i \varphi_i = 11.5 \text{ g/cm}^3$$

9.2.3 涂有碳化硅涂层的碳纤维增强铝合金是一种耐高温的轻质航空、航天复合材料,纤维和基体的主要性能参数如表 9-1 所示。当纤维体积分数为 0.40 时,试计算复合材料的密度、纵向和横向模量及纵向强度、膨胀系数。

解 运用混合定则可作出以下运算。

$$\text{密度 } \rho_c = \rho_B \varphi_B + \rho_A \varphi_A = 2.36 \times 0.40 + 2.70 \times 0.60 = 2.56 \text{ g/cm}^3$$

纵向弹性模量

$$E_{CL} = E_B v_B + E_{Al} v_{Al} = 379 \times 0.4 + 69 \times 0.6 = 193 \text{ GPa}$$

$$\text{横向弹性模量} \quad \frac{1}{E_{CT}} = \frac{\varphi_B}{E_B} + \frac{\varphi_{Al}}{E_{Al}} = \frac{0.4}{379} + \frac{0.6}{69} = 0.00975$$

$$E_{CT} = 102.6 \text{ GPa}$$

$$\text{纵向抗拉强度} \sigma_{cu} = \sigma_{fu} \varphi_f + \sigma_m^* \varphi_m \approx \sigma_{fu} \varphi_f + \sigma_{mu} \varphi_m = 2759 \times 0.4 + 345 \times 0.6 = 1301 \text{ MPa}$$

$$\text{纵向膨胀系数} \alpha_c = \alpha_f \varphi_f + \alpha_m \varphi_m = 8.3 \times 0.4 + 23.4 \times 0.6 = 17.36 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$$

表 9-1 碳纤维及铝合金的某些性能参数

材料	密度 g/cm ³	弹性模量 GPa	抗拉强度 MPa	膨胀系数 10 ⁻⁶ /°C
碳纤维	2.36	379	2759	8.30
铝合金	2.70	69	345	23.4

9.2.4 短纤维复合材料各参数如下:

$\varphi_f = 0.4$ MPa, $d_f = 25 \mu\text{m}$, $\sigma_{fu} = 2500$ MPa, $\sigma_{mu} = 275$ MPa。纤维和基体界面剪切强度为 200 MPa, 设纤维两端纤维应力呈线性变化, 试近似估算纤维长度为 1 mm 的随机定向排列短纤维复合材料的强度。

解 由于纤维断裂应变和基体应力应变曲线未给出, 难于求出 σ^* , 用 σ_{mu} 近似代替 σ_m^* , 即可用 200 MPa 近似代替 τ_y 。

$$L_c = \frac{d_f \sigma_{fu}}{2\tau_y} \approx \frac{25 \times 10^{-6} \times 2500}{2 \times 200} = 156.25 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$\sigma_{cu} = \left(1 - \frac{L_c}{2L}\right) \sigma_{fu} \varphi_f + \sigma_m^* (1 - \varphi_f) \approx$$

$$\left(1 - \frac{156.25 \times 10^{-6}}{2 \times 1.0 \times 10^{-3}}\right) \times 2500 \times 0.4 + 275 \times 0.6 = 1087 \text{ MPa}$$

9.2.5 随机定向排列短纤维复合材料中, $\frac{L_c}{L}$ 的值与复合材料断口上的拔出纤维数和断裂纤维数有何联系, 请予以说明。

解 如果纤维强度分散性不大时, 就单独一根理想的伸直短纤维来说, 断裂发生在任意部位的概率都是相等的。在复合材料中与这根纤维具有同一长度的一段复合材料, 断口发生在任意部位的概率也是相等的。断口发生在距纤维末端距离小于 $L_c/2$ 的概率应为 L_c/L (L 为纤维长度)。当断口距纤维末端距离小于 $L_c/2$ 时, 纤维不会断裂, 只能从基体中拔出。对任意纤维来讲, 这种概率都是相同的。因此, L_c/L 表示短纤维复合材料断口上纤维拔出的概率, $1 - L_c/L$ 表示断口上纤维断裂的概率, 亦即断裂根数为断口上总根数乘以 $(1 - L_c/L)$ 。

9.2.6 某厂仓库存放有 Al_2O_3 短纤维和 $\beta\text{-SiC}$ 晶须, 厂里决定生产铝基复合材料, 作为一个工程师如何解决这个问题。已知 $\beta\text{-SiC}$ 晶直径为 $0.5 \mu\text{m}$, 长度 $70 \mu\text{m}$, 密度 3.85 g/cm^3 , 抗拉强度为 70 000 MPa, 弹性模量 $> 6000 \text{ GPa}$; Al_2O_3 短纤维长 4 mm, 直径 $10 \mu\text{m}$, 密度 3.05 g/cm^3 , 抗拉强度 2 275, 弹性模量 224 GPa。基体为 2024-O 铝合金, 屈服强度 76 MPa, 抗拉强度 186 MPa。

提示: 从铝对纤维润湿性, 满足 $L > L_c$, 强度、模量、临界体积分数、界面稳定性综合考虑。

解 液态铝对 $\beta\text{-SiC}$ 的润湿性高于 Al_2O_3 , 从润湿性角度应选前者。计算临界长度

$$L_c = \frac{d_i \sigma_{fu}}{2\tau_y}$$

对 β -SiC, 则有

$$L_c = \frac{0.5 \times 10^{-6} \times 70\,000}{2 \times 38} = 460.5 \times 10^{-6} \text{ m} = 460.5 \mu\text{m} > L$$

对 Al_2O_3 则有

$$L_c = \frac{10 \times 10^{-6} \times 2\,275}{2 \times 38} = 299.3 \times 10^{-6} \text{ m} = 299.3 \mu\text{m} < L$$

σ_m^* 未知, 可近似用屈服强度代替, 设纤维应力呈线性关系。则有

$$\varphi_{\text{fer}} = \frac{\sigma_{\text{ru}} - \sigma_m^*}{\sigma_l - \sigma_m^*}$$

对 β -SiC: 由于 L_c 大于 L , 则有

$$\bar{\sigma}_l = \frac{\tau_y L}{d_i} = \frac{\sigma_y L}{2d_i} = \frac{76 \times 70 \times 10^{-6}}{2 \times 0.5 \times 10^{-6}} = 5\,320 \text{ MPa}$$

于是

$$\varphi_{\text{ferSiC}} = \frac{186 - 76}{5\,320 - 76} = 0.021$$

对 Al_2O_3 : 由于 L 大于 L_c , 则有

$$\sigma_l = \left(1 - \frac{L_c}{2L}\right) \sigma_{fu} = (1 - 299.3 \times 10^{-6} / 2 \times 4\,000 \times 10^{-6}) \times 2\,275 = 2\,190 \text{ MPa}$$

$$\varphi_{\text{ferAl}_2\text{O}_3} = \frac{186 - 76}{2\,190 - 76} = 0.052$$

以 φ_l 为 0.1 计, 两者均大于临界体积分数, 并设置成为定向短纤维复合材料, 预计其强度为

$$\sigma_{\text{Lu}} = \bar{\sigma}_l \varphi_l + \sigma_m^* \varphi_m$$

σ_m^* 未知, 可近似用屈服强度代替, 于是

$$\sigma_{\text{LuSiC}} = 5\,320 \times 0.1 + 186 \times 0.9 = 700 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{\text{LuAl}_2\text{O}_3} = 2\,190 \times 0.1 + 186 \times 0.9 = 386 \text{ MPa}$$

综上计算结果, 从润湿性、临界体积分数、预计复合材料强度来讲, 选 β -SiC 晶须为好。加入量应大于 0.021 体积分数。此外还应考虑纤维价格, 制造工艺等。请读者进一步计算复合材料的模量。

9.3 习 题

9.3.1 增强体、基体和界面在复合材料中各起什么作用?

9.3.2 比较弥散增强、粒子(颗粒)增强和纤维增强的作用和机理。

9.3.3 简述复合材料中的尺寸效应。

9.3.4 比较连续纤维和短纤维增强复合材料的临界体积分数, 说明临界体积分数的意义。

9.3.5 说明 $L < L_c$ 的短纤维复合材料, 为什么无论施加多大载荷, 复合材料中的纤维都不会断裂。

9.3.6 证明单向复合材料受到垂直于纤维的应力时, 其横向弹性模量的计算公式为

$$\frac{1}{E_T} = \frac{\varphi_f}{E_f} + \frac{\varphi_m}{E_m}$$

9.3.7 对复合有何要求,是否任意两种材料复合后都能制成复合材料?

9.3.8 导出 φ_{\max} 的关系表达式(包括连续纤维和随机定向排列短纤维复合材料)

9.3.9 若单向连续纤维排列不均匀,但都是方向性很好的平行排列,是否会对弹性模量有影响,请予说明。

9.3.10 短纤维复合材料强度达到连续复合材料强度的 95% 时,计算 $\frac{L_c}{L}$ 。

9.3.11 单向连续复合材料受纵向应力纤维断裂时,纤维会断裂成什么样的长度,分析为什么会出现这种断裂。

9.3.12 改进界面结合应从哪些方面考虑?

9.3.13 Kevlar 纤维 / 环氧树脂复合材料中,纤维体积分数为 0.3,环氧树脂密度为 1.25 g/cm^3 ,弹性模量为 31 GPa ,Kevlar 纤维的密度为 1.44 g/cm^3 ,弹性模量为 124 GPa ,计算该复合材料的密度和平行于纤维方向和垂直于纤维方向的模量。

9.3.14 证明短纤维复合材料的纤维平均应力为 $\bar{\sigma}_f = \left(1 - \frac{L_c}{2L}\right) \sigma_{fu}$, 式中 L_c 为纤维的临界长度, L 为纤维长度, $L > L_c$, σ_{fu} 为纤维断裂强度。设纤维呈伸长状态。

9.3.15 镍与 w_{Th} 为 0.01 的 Th 形成合金,并制成粉末,然后挤压成为所需形状,再烧结成最终产品时, Th 完全氧化。试计算这种 TD-Ni 材料会产生多少体积分数的 ThO_2 。已知 ThO_2 的密度为 9.86 g/cm^3 , Ni 为 8.98 g/cm^3 , Th 为 11.72 g/cm^3 。

9.3.16 用显微镜观察硼 / 铝单向复合材料垂直于纤维的截面,如图 9-1 所示。发现纤维直径为 0.05 mm ,纤维间距为 0.15 mm ,纤维呈正方形排列。试确定硼纤维的体积分数及纵向(纤维方向)的弹性模量。已知铝合金的弹性模量为 69 GPa ,强度为 345 MPa 。硼纤维弹性模量为 400 GPa ,强度为 3700 MPa 。

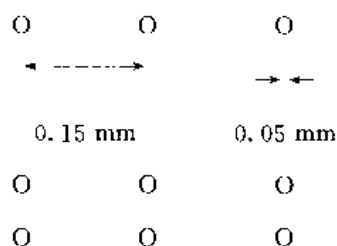


图 9-1 硼 / 铝单向复合材料截面示意图

9.3.17 若制造以环氧树脂为基体,体积分数为 0.30 的连续铝纤维电缆,试预测电缆的电导率。已知铝的电导率为 $3.8 \times 10^7 \text{ S/m}$,环氧树脂的电导率为 10^{-11} S/m 。

学问两个字连起来成一个名词是很有意义的。我们不但要好学,而且要好问。

——毛泽东——

固态相变

· 内容提要
· 基本要求

10.1 重点与难点

10.1.1 内容提要

固态相变理论,是热处理及材料知识的基础。固态相变的种类很多,按相变时原子迁移的情况可分为两类:一类是扩散型相变,如同素异构转变、固溶体的脱溶转变、共析转变,调幅分解和有序化等;另一类是无扩散型相变,如低温进行的纯金属同素异构转变、马氏体转变等。

本章的重点是介绍固态相变的基本特点,如应变能、惯习面、相界面、位向关系等;遵循相变的一般规律,讨论了扩散型固态相变的形核(均匀形核与非均匀形核)和核长大,长大的机制(与晶核的界面结构有关)与生长速率(界面控制的长大与扩散控制的长大)。作为扩散型相变的例子,主要介绍了脱溶转变及其类型;调幅分解及其特点。作为无扩散相变的例子,介绍了马氏体相变及多晶型转变的有关概念。其目的仍在于掌握固态相变的一般规律。

固态相变涉及的范围很广,种类很多,其转变机制、晶体学关系及组织形态等内容将在后续课程中讨论,不是本课程所要求的。

10.1.2 基本要求

- (1) 掌握什么叫固态相变?与液-固相变相比,固态相变有何特点?
- (2) 分析固态相变的阻力。
- (3) 试用经典形核理论讨论固态相变时的形核功。
- (4) 认识扩散型转变与非扩散型转变的主要特征。
- (5) 掌握脱溶相在聚集长大过程中,溶质原子迁移的规律及脱溶相的长大方式。
- (6) 注意调幅分解的特征及与脱溶沉淀的区别。
- (7) 认识马氏体转变及相变时的表面浮凸效应。
- (8) 熟悉下列概念和术语:
应变能、惯习面;
连续沉淀、不连续沉淀、局部沉淀;均匀沉淀;
时效、过时效;
脱溶(沉淀)、调幅分解、马氏体转变;
表面浮突效应、不变平面应变;

条状马氏体、片状马氏体、变温马氏体、等温马氏体；
位移相变、重构相变。

10.2 例题精选

10.2.1 扩散型相变包括哪些种类？

解 扩散型相变可分为如图 10-1 所示的 5 种。

(1) 脱溶沉淀：如图 10-1(a)(i)所示， $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ ，式中 α' 是亚稳定的过饱和固溶体， β 是稳定的或亚稳定的脱溶物， α 是一个接近平衡浓度的饱和固溶体。(ii)及(iii)的情况与(i)类似。

(2) 共析转变：如图 10-1(b)所示， $r \rightarrow \alpha + \beta$ 。单相 r 分解为两相($\alpha + \beta$)的混合物。

(3) 有序化：如图 10-1(c)所示， $\alpha(\text{无序}) \rightarrow \alpha'(\text{有序})$ 。

(4) 块型转变：如图 10-1(d)所示， $\beta \rightarrow \alpha$ 。母相转变为一种或多种成分相同而晶体结构不同的新相。

(5) 同素异构转变：如图 10-1(e)所示， $\alpha \rightleftharpoons r$ ，是指单元素的相变。

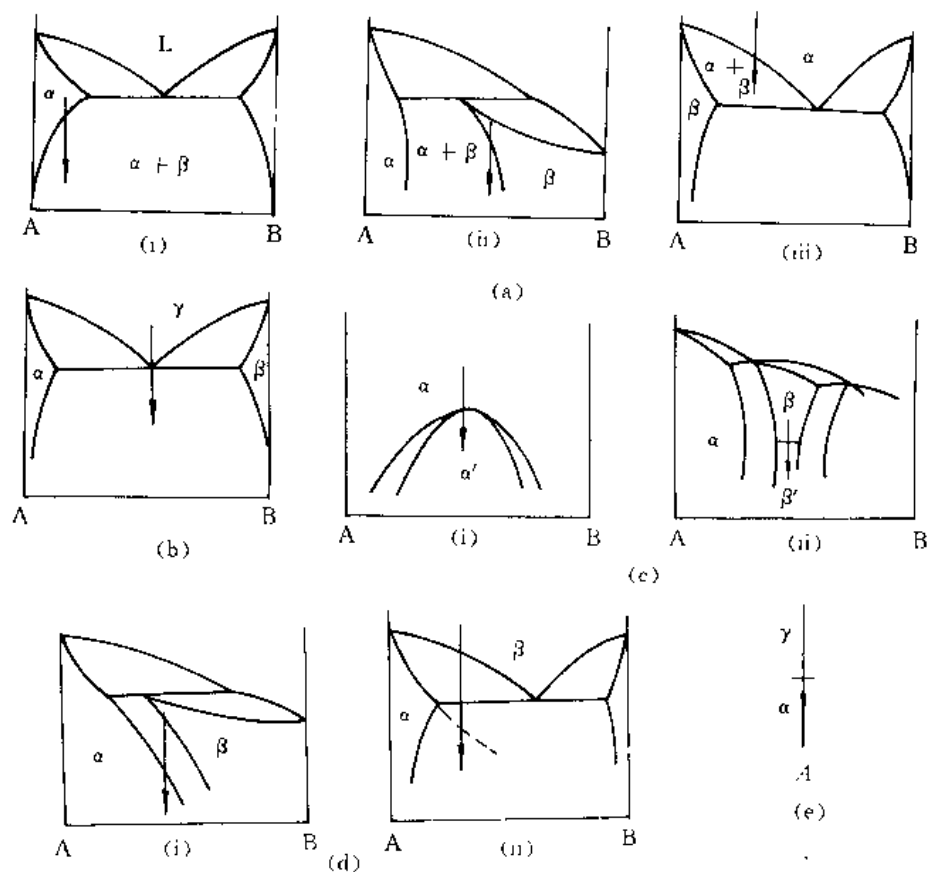


图 10-1 扩散型固态相变所涉及的各类相图

10.2.2 试用经典形核理论计算在固态相变中，由几个原子构成立方体晶核时，新相的形状系数 γ 。

解 按经典形核理论，固态相变时，系数的自由能变化为

$$\Delta G = n\Delta G_v + S\gamma + nE_s$$

式中 ΔG_v —— 新旧两相每个原子的自由能差；

S —— 晶核表面面积；

γ —— 平均表面能；

E_s —— 晶核中每个原子的应变能；

n —— 晶核中的原子数。

假设新相的密度为 ρ ，相对原子量为 M ，则每克原子新相物质所占容积为 M/ρ ；每个新相原子所占的容积为 $M/(\rho N_0)$ ； n 个原子的晶核体积为 $nM/(\rho N_0)$ 。

若构成立方体晶核，其边长为 $(nM/(\rho N_0))^{1/3}$ ，晶核表面积为 $6(nM/(\rho N_0))^{2/3}$ 。

所以 $\Delta G = n\Delta G_v + 6(M/(\rho N_0))^{2/3}n^{2/3} + nE_s$

即形状系数 $\eta = (M/(\rho N_0))^{2/3}$

10.2.3 简述固态相变与液-固相变在形核、长大规律方面有何特点？分析这些特点对所形成的组织会产生什么影响？

解 用表 10-1 给出答案。

表 10-1 两类相变的特点及对组织的影响

相变类型 特点与影响 对比内容		固 态 相 变	液 - 固 相 变
形 核	形核阻力	因比体积差引起的畸变能及新相出现而增加的表面能	形成新相面增加的表面能
	核的形状	片状、针状	球状
	核的位置	大部分在缺陷处或晶界上非均匀形核。可能出现亚稳相形成共格、半共格界面，出现取向关系；尚有无核转变	在各种晶体表面非均匀形核
长 大		新相生长受扩散或界面控制，以团状或球状方式长大；可能获得大的过冷度，导致无扩散相变	新相生长受温度和扩散速率的控制，以枝晶方式长大
组织特点		组织细小，并可有多种形态：如魏氏组织、马氏体组织、沿晶界析出等	产生枝晶偏析及疏松、气孔、夹杂等冶金缺陷

10.2.4 在规则溶液 α 中析出 β 的总驱动力 ΔG 可近似表达为

$$\Delta G = RT \left[x_0 \ln \frac{x_0}{x_c} + (1 - x_0) \ln \frac{(1 - x_0)}{(1 - x_c)} \right] - 2\Omega(x_0 - x_c)^2$$

式中 x_0 —— α 相中溶质的摩尔分数；

x_c —— 析出后 α 相中溶质的摩尔分数。

(1) 设 $T = 600 \text{ K}$, $x_0 = 0.1$, $x_c = 0.02$, $\Omega = 0$ ，使用这一表达式估计 $\alpha \rightarrow \alpha' + \beta$ 时的总驱动力；

(2) 假如合金经过热处理后具有间距为 50 nm 的 β 相析出，计算每立方的 α/β 总界面的面

积(设析出物为立方体);

(3) 假如 $\sigma_{\alpha/\beta} = 200 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$, 则每立方米合金总界面能为多少? 每摩尔合金总界面能为多少 ($V_m = 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$)?

(4) 若界面能同(3), 则合金还剩多少相变驱动力?

解 (1) 已知 $T = 600 \text{ K}$, $x_1 = 0.1$, $x_2 = 0.02$, $R = 8.31 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 。

$$\begin{aligned}\Delta G &= RT \left[x_0 \ln \frac{x_0}{x_2} + (1 - x_0) \ln \frac{(1 - x_0)}{(1 - x_2)} \right] = \\ &8.31 \times 600 \times \left[0.1 \ln \frac{0.1}{0.02} + (1 - 0.1) \ln \frac{(1 - 0.1)}{(1 - 0.02)} \right] = \\ &420.8 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

$$(2) \text{ 析出相 } \beta \text{ 的数目 } n_\beta = \frac{1}{(50 \times 10^{-9})^3} = 8 \times 10^{21}$$

$$\text{每个 } \beta \text{ 的表面积 } S_\beta = 6 \times (50 \times 10^{-9})^2 = 1.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2$$

$$1 \text{ m}^3 \text{ 中的总界面面积 } S_\Sigma = 8 \times 10^{21} \times 1.5 \times 10^{-14} = 1.2 \times 10^8 \text{ m}^2$$

$$(3) 1.2 \times 10^8 \times 200 \times 10^{-3} = 240 \times 10^{-5} \text{ J/m}^3$$

$$\text{每摩尔合金的界面能 } \gamma = 1.2 \times 10^8 \times 200 \times 10^{-3} \times 10^{-5} = 240 \text{ J/mol}$$

$$(4) 420.8 - 240 = 180.8 \text{ J/mol}$$

即相变时克服界面能后, 尚剩 180.8 J/mol 相变驱动力。

10.2.5 下式表示含 n 个原子的晶胚形成时所引起系统自由能的变化。

$$\Delta G = -bn(\Delta G_V - E_s) + an^{2/3}\gamma_{\alpha/\beta}$$

式中 ΔG_V —— 形成单位体积晶胚时的自由能变化;

$\gamma_{\alpha/\beta}$ —— 界面能;

E_s —— 应变能;

a, b —— 系数, 其数值由晶胚的形状决定。

试求晶胚为球形时, a 和 b 的值。若 $\Delta G_V, \gamma_{\alpha/\beta}, E_s$ 均为常数, 试导出球状晶核的形核功 ΔG^* 。

解 设球形晶核体积为 V , 含有 n 个原子, 每个原子的体积为 V , 则有

$$nV = \bar{V}$$

即

$$b = V$$

又

$$an^{2/3} = 4\pi r^2$$

$$a = \frac{4\pi r^2}{n^{2/3}}$$

因为

$$nV = \frac{4}{3}\pi r^3$$

所以

$$n = \frac{4\pi r^3}{3V}$$

代入上式得

$$a = \frac{4\pi r^2}{\left(\frac{4\pi r^3}{3V}\right)^{2/3}} = (3b\pi V^2)^{1/3}$$

令 $\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$, 则

$$-V(\Delta G_V - E_s) + \frac{2}{3}(3b\pi V^2)^{1/3}\gamma_{\alpha/\beta}n^{-1/3} = 0$$

$$n^* = \left(\frac{32\pi}{3V} \right) \left(\frac{\gamma_{\alpha/\beta}}{\Delta G_v - E_s} \right)^3$$

代入原式,即可得

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{\alpha/\beta}^3}{3(\Delta G_v - E_s)^2}$$

10.2.6 固态相变时,假设新相晶胚为球形,且单个原子的体积自由能变化 $\Delta G_v = 200 \Delta T/T_c (\text{J/cm}^3)$, 临界转变温度 $T_c = 1\,000 \text{ K}$, 应变能 $E_s = 4 \text{ J/cm}^3$, 共格界面能 $\gamma_{\text{共格}} = 40 \text{ erg/cm}^2$, 非共格界面能 $\gamma_{\text{非共格}} = 400 \text{ erg/cm}^2$, 计算:

(1) $\Delta T = 50^\circ\text{C}$ 时临界形核功 $\Delta G_{\text{共格}}^*/\Delta G_{\text{非共格}}^*$ 之比;

(2) 若 $\Delta G_{\text{共格}}^* = \Delta G_{\text{非共格}}^*$ 时的 ΔT 。

解 (1) 固态相变时,若新相晶核为球形,则其形核功为

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{\alpha/\beta}^3}{3(\Delta G_v - E_s)^2}$$

由于相界面新相与母相原子排列的差异引起的弹性应变能,以共格界面最大,半共格界面次之,非共格界面为零(但其表面能最大)。故

$$\Delta G_{\text{共格}}^* = \frac{16\pi\gamma_{\text{共格}}^3}{3(\Delta G_v - E_s)^2}$$

$$\Delta G_{\text{非共格}}^* = \frac{16\pi\gamma_{\text{非共格}}^3}{3\Delta G_v^2}$$

所以
$$\frac{\Delta G_{\text{共格}}^*}{\Delta G_{\text{非共格}}^*} = \frac{\Delta G_v^2 \gamma_{\text{共格}}^3}{(\Delta G_v - E_s)^2 \gamma_{\text{非共格}}^3} = \frac{\left(\frac{200 \times 50}{1\,000} \right)^2 \times (40 \times 10^{-7})^3}{\left(200 \times \frac{50}{1\,000} - 4 \right)^2 \times (400 \times 10^{-7})^3} = 2.77 \times 10^{-3}$$

(2)
$$\Delta G_{\text{共格}}^* = \Delta G_{\text{非共格}}^*$$

$$\frac{(40 \times 10^{-7})^3}{\left(200 \times \frac{\Delta T}{1\,000} - 4 \right)^2} = \frac{(400 \times 10^{-7})^3}{\left(200 \times \frac{\Delta T}{1\,000} \right)^2}$$

解得

$$\Delta T \approx 21^\circ\text{C}$$

可见,当相变过冷度较大时,新相与母相之间一般形成共格界面;当相变过冷度较小时,则易形成非共格界面。

10.2.7 溶质原子偏聚在位错线附近时,将使材料在拉伸时出现屈服现象。溶质原子在位错线周围偏聚的浓度分布可用 $c = c_0 \exp(-E/kT)$ 表示。式中, E 为溶质原子和位错线的交互作用能, c_0 为基体中溶质平均浓度。试计算下列条件下发生溶质偏聚的临界温度。

(1) 铁中的碳, $c_0 = w_C = 0.000\,1$, $E = -0.5 \text{ eV}$;

(2) 铜中的锌; $c_0 = w_{\text{Zn}} = 0.000\,1$, $E = -0.12 \text{ eV}$ 。

解 $c = c_0 \exp(-E/kT)$

当溶质发生完全偏聚时, $c = w_s = 1$, $T = T_{\text{临}}$, 则 $1 = c_0 \exp(-E/kT)$

$$T_{\text{临}} = \frac{-E}{k \ln(1/c_0)}$$

$$(1) c_0 = w_c = 0.0001, E = -0.5 \text{ eV} = -1.602 \times 10^{-19} \times 0.5 \text{ J}$$

$$\text{代入得} \quad T_{\text{析}} = \frac{1.602 \times 10^{-19} \times 0.5}{1.381 \times 10^{-23} \ln\left\{\frac{1}{0.0001}\right\}} = 629 \text{ K}$$

$$(2) c_0 = w_{\text{Zn}} = 0.0001, E = -0.12 \text{ eV} = -1.602 \times 10^{-19} \times 0.12 \text{ J}$$

$$\text{代入得} \quad T_{\text{析}} = \frac{1.602 \times 10^{-19} \times 0.12}{1.381 \times 10^{-23} \ln\left\{\frac{1}{0.0001}\right\}} = 151 \text{ K}$$

10.2.8 Al-Cu 合金的亚平衡相图如图 10-2 所示,试指出经过固溶处理的合金在 T_1, T_2 温度时效时的脱溶贯序;并解释为什么稳定相一般不会首先形成?

解 脱溶贯序为

T_1 温度, $\alpha \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$;

T_2 温度, $\alpha \rightarrow \theta'' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$ 。

判断一个新相能否形成,除了具有负的体积自由能外,还必须考虑新相形成时的界面能和应变能。由临界形核功 $\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{\alpha/\theta}^3}{3(\Delta G_v - E_s)^2}$ 可知,只有当界面能 $\gamma_{\alpha/\theta}$ 和应变能 E_s 尽可能减小,才能有效地减小临界形核功,有利于新相形核。在析出初期阶段,析出相很细小,此时应变能较小,而表面能很大。为了减小表面能,新相往往形成与母相晶格接近,并与母相保持共格的亚稳过渡相,以使体系能量降低,有利于相变。在析出后期,由于析出相粒子长大,应变能上升为相变的主要阻力,则新相形成与母相非共格的稳定相,以降低体系总能量。随时效温度不同,由于界面能和应变能的不同作用,将出现不同的亚稳过渡相。

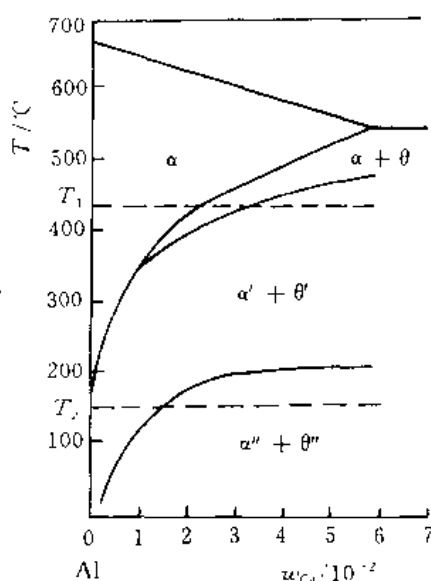


图 10-2 Al-Cu 合金的固溶线

10.2.9 $x_{\text{Cu}} = 0.046$ 的 Al-Cu 合金(见图 4-20),在 550°C 固溶处理后, α 相中含 $x_{\text{Cu}} = 0.02$,然后重新加热到 100°C,保温一段时间后,析出的 θ 相遍布整个合金体积。设 θ 粒子的平均间距为 5 nm, 计算:

(1) 每立方厘米合金中大约含有多少粒子?

(2) 假设析出 θ 后 α 相中的 $x_{\text{Cu}} = 0$,则每个 θ 粒子中含有多少铜原子?(θ 相为 fcc 结构,原子半径为 0.143 nm)

解 (1) 假设每一个粒子的体积为 $(5 \text{ nm})^3$,则粒子数 $= \frac{1}{(5 \times 10^{-7})^3} \approx 8 \times 10^{18} \text{ 个/cm}^3$ 。

(2) 因为 θ 相为 fcc 结构,每个单位晶胞中有 4 个原子,晶格常数 $a = 4r/\sqrt{2} = 4 \times 0.143/\sqrt{2} = 0.404 \text{ nm}$ 。

因为 α 中含 $x_{\text{Cu}} = 0.02$,则每立方厘米体积中铜原子数 $= (0.02 \times 4)/(4.04 \times 10^{-8})^3 = 1.2 \times 10^{21} \text{ 个/cm}^3$;每粒子中铜原子数 $= 1.2 \times 10^{21}/(8 \times 10^{18}) \approx 15 \text{ 个/粒子}$ 。

10.2.10 在固态相变过程中,假设新相形核率 \dot{N} 和长大速率 G 为常数,则经过 t 时间后所形成的新相的体积分数可用 Johnson-Mehl 方程得到,即

$$\varphi = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3}\dot{N}G^3t^4\right)$$

已知形核率 $\dot{N} = 1\,000/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$, $G = 3 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$, 试计算

- (1) 发生相变速率最快的时间;
- (2) 相变过程中的最大相变速度;
- (3) 获得 50% 转变量所需要的时间。

解 (1)
$$\varphi = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3}\dot{N}G^3t^4\right)$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \left(\frac{4}{3}\pi\dot{N}G^3t^3\right)\exp\left(-\frac{\pi}{3}\dot{N}G^3t^4\right)$$

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2} = -\left(\frac{4}{3}\pi\dot{N}G^3t^3\right)^2\exp\left(-\frac{\pi}{3}\dot{N}G^3t^4\right) + \left(\frac{12}{3}\pi\dot{N}G^3t^2\right)\exp\left(-\frac{\pi}{3}\dot{N}G^3t^4\right)$$

令 $\frac{d^2\varphi}{dt^2} = 0$, 即

$$-\left(\frac{4}{3}\pi\dot{N}G^3t^3\right)^2 + \left(\frac{12}{3}\pi\dot{N}G^3t^2\right) = 0$$

$$t_{\max} = \left(\frac{9}{4\pi\dot{N}G^3}\right)^{\frac{1}{4}} = \left[\frac{9}{4 \times 3.14 \times 1\,000 \times (3 \times 10^{-5})^3}\right]^{\frac{1}{4}} = 403 \text{ s}$$

$$\begin{aligned} (2) \quad \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_{\max} &= \left(\frac{4}{3}\pi\dot{N}G^3t^3\right)\exp\left(-\frac{\pi}{3}\dot{N}G^3t^4\right) = \\ &= \left[\frac{4}{3} \times 3.14 \times 1\,000 \times (3 \times 10^{-5})^3 \times 403\right] \times \\ &\quad \exp\left[-\frac{3.14}{3} \times 1\,000 \times (3 \times 10^{-5})^3 \times 403^4\right] = \\ &= 3.50 \times 10^{-3} \text{ cm/s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (3) \quad \varphi &= 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3}\dot{N}G^3t^4\right) \\ 50\% &= 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3}\dot{N}G^3t^4\right) \\ 0.6931 &= \frac{\pi}{3} \times 1\,000 \times (3 \times 10^{-5})^3 t^4 \\ t^4 &= 2.45 \times 10^{10} \\ t &= 395 \text{ s} \end{aligned}$$

10.2.11 脱溶分解与调幅(spinodal)分解在形成析出相时最主要的区别是什么?

解 两者在形成析出相时最主要的区别在于形核驱动力和新相的成分变化。脱溶转变时,形成新相要有较大的浓度起伏,新相与母相的成分比较有突变,因而产生界面能,这也就需要较大的形核驱动力以克服界面能,亦即需要较大的过冷度。而对 spinodal 分解,没有形核过程,没有成分的突变,任意小的浓度起伏都能形成新相而长大。

10.2.12 若金属 B 溶入面心立方金属 A 中,试问合金有序化的成分更可能是 A_3B 还是 A_2B ? 试用 20 个 A 原子和 B 原子作出原子在面心立方金属(111)面上的排列图形。

解 应为 A_3B 结构。对于有序结构,原子在点阵中按一定的规则排列。每个面心立方晶胞中有 4 个原子,当 A 原子占据晶胞的面心处, B 原子占据晶胞的角位置,则每晶胞有 3 个 A 原子,1 个 B 原子,原子比为 A_3B 。反之则为 AB_3 。当 B 原子除了占据角位置外,还占据两个面心时,则形成 AB 型有序结构。因而,不可能形成 AB_2 有序结构。

A_3B 有序结构原子在(111)面上的排列图形如图 10-3 所示。

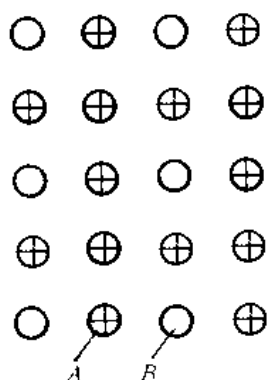


图 10-3 A_3B 有序结构原子排列示意图

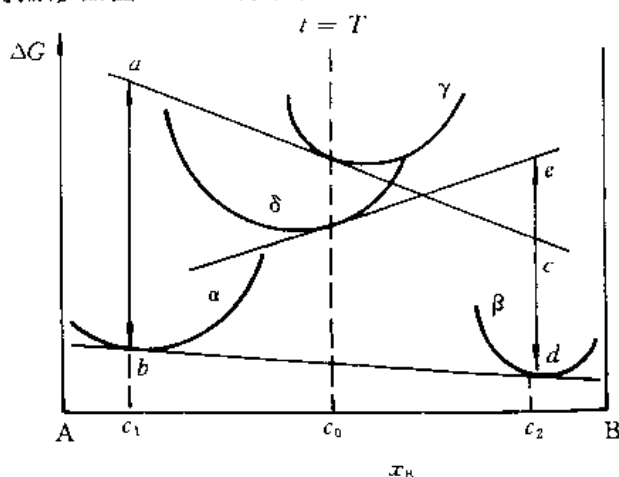


图 10-4 相的自由能(ΔG)-成分(x_B)曲线

10.2.13 已知 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 相的自由能曲线如图 10-4 所示,从热力学角度判断浓度 $x_B = c_0$ 的 γ 相及 δ 相中应析出的相?指出的所示的温度下的平衡相(稳定相)及其浓度。

解 相的自由能 ΔG 与成分 x_B 曲线如图 10-4 所示。过 γ 相的合金成分线与其自由能曲线的交点作切线,分别与析出相 α 和 β 的成分线交于 a 和 c 。图中 $a-b$ 段表示 γ 相中析出 α 相的形核驱动力; $c-d$ 段表示 γ 相中析出 β 相的形核驱动力。由于 $a-b > c-d$,故 γ 相更可能析出 α 相。假如 γ 相首先析出亚稳过渡相 δ ,作 δ 相的自由能曲线的切线,可以见得,此时形成 β 相的驱动力 $\Delta G^{\delta \rightarrow \beta}$ 很大, β 相将作为稳定相而形成。

当两相平衡时,其自由能曲线在平衡成分处的切线斜率应相等,即具有公切线,而稳定相应是一定温度下自由能最低的相。如图中所示,最后稳定相应是 α 和 β ,作公切线得平衡相的浓度分别为 c_1 和 c_2 。

10.2.14 含碳质量分数 $w_C = 0.003$ 及 $w_C = 0.012$ 的 $\phi 5$ mm 碳钢试样,都经过 860°C 加热淬火,试说明淬火后所得到的组织形态、精细结构及成分?若将两种钢在 860°C 加热淬火后,将试样进行回火,则回火过程中组织结构会如何变化?

解 860°C 加热,两种钢均在单相区(见 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 相图),淬火后均为 M 体。 $w_C = 0.012$ 的碳钢中有一定量的残余奥氏体。

$w_C = 0.003$ 的碳钢,其马氏体成分为 $w_C = 0.003$,形态为板条状,精细结构为位错。

$w_C = 0.012$ 的碳钢,其马氏体成分为 $w_C = 0.012$,形态为针状,精细结构为孪晶。

$w_C = 0.003$ 的碳钢,在 200°C 以下回火时,组织形态变化较小,硬度变化也不大。但碳原子向位错线附近偏聚倾向增大。当回火温度高于 250°C 时,渗碳体在板条间或沿位错线析出,使强度、塑性降低;当回火温度达 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 时,析出片状或条状渗碳体,硬度、强度显著降低,塑性开始增高,当 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 回火时,发生碳化物的聚集、长大和球化及 α 相的回复、再结晶。此时,硬度、强度逐渐降低,塑性逐渐增高。

$w_C = 0.012$ 的碳钢,低于 100°C 回火时,碳原子形成富碳区; $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 回火时,析出大量细小碳化物,因此,硬度稍有提高; $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 回火时,残留奥氏体转变为回火马氏体(或贝氏体)使硬度升高,但同时,马氏体的硬度降低,因此,总体上硬度变化不大;高于 300°C 回火时,碳化物继续析出,随后便是碳化物长大及球化,而 α 相发生回复、再结晶,使硬度降低,韧性

增高。

10.2.15 试分析脱溶析出球形第二相时,粒子粗化的驱动力。

解 设在 α 母相中析出半径为 r 的球形 β 粒子,其体积为 V , β/α 的相界面积为 S ,则其自由能为

$$G = V(G_V + E_s) + S\gamma$$

式中 G_V, E_s —— 分别是单位体积新相的化学自由能、弹性应变能;

γ —— 比界面能。则其中某一组元,如溶质组元的化学位可表示为

$$\mu = \left[\frac{\partial G}{\partial V} \right]_{\Omega}$$

式中 Ω —— 摩尔体积,即每摩尔溶质原子对应的新相的体积。

由以上两式可得

$$\mu = \Omega(G_V + E_s) + \Omega \left[\frac{\partial S}{\partial V} \right] \gamma$$

式中 $\frac{\partial S}{\partial V}$ 为每增加单位体积引起的表面积的增加,对于球形粒子

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{d(4\pi r^2)}{d\left[\frac{4}{3}\pi r^3\right]} = \frac{2}{r}$$

所以 $\mu = \Omega(G_V + E_s) + \frac{2\Omega\gamma}{r}$ 。

显然,溶质原子在球形粒子中的化学位,与粒子半径 r 有关, r 越小, μ 越高,这样的粒子越不稳定。

设在母相中析出半径为 r_1 和 r_2 ($r_1 > r_2$) 的两个球形 β 粒子,彼此相邻,则二者化学位的差为

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = 2\Omega\gamma \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

这就是溶质原子从小颗粒向大颗粒扩散、进而造成颗粒粗化的驱动力。

10.3 习 题

10.3.1 什么叫固态相变?与液-固相变比较,固态相变存在哪些基本特点?

10.3.2 分析固态相变的阻力。

10.3.3 分析位错促进形核的主要原因。

10.3.4 固态相变在形核方面与液-固相变比较有何特点?

10.3.5 连续脱溶和不连续脱溶有何区别?试述不连续脱溶的主要特征?

10.3.6 试述Al-Cu合金的脱溶系列及可能出现的脱溶相的基本特征。为什么脱溶过程会出现过渡相?时效的实质是什么?

10.3.7 指出调幅分解的特征,它与形核、长大脱溶方式有何不同?

10.3.8 试说明脱溶相聚集长大过程中,为什么总是以小球溶解、大球增大方式长大。

10.3.9 若固态相变中新相以球状颗粒从母相中析出,设单位体积自由能的变化为

10^8 J/m^3 , 比表面能为 $1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, 应变能忽略不计, 试求表面能为体积自由能的 1% 时的新相颗粒直径。

10.3.10 试述无扩散型相变有何特点?

我们不应该虚度一生, 应该能够说: “我已经做了我能做的事”。

—— 居里夫人 ——

各章习题参考答案

1 工程材料中的原子排列

1.3.1 有关晶面及晶向如图 1-21 所示。

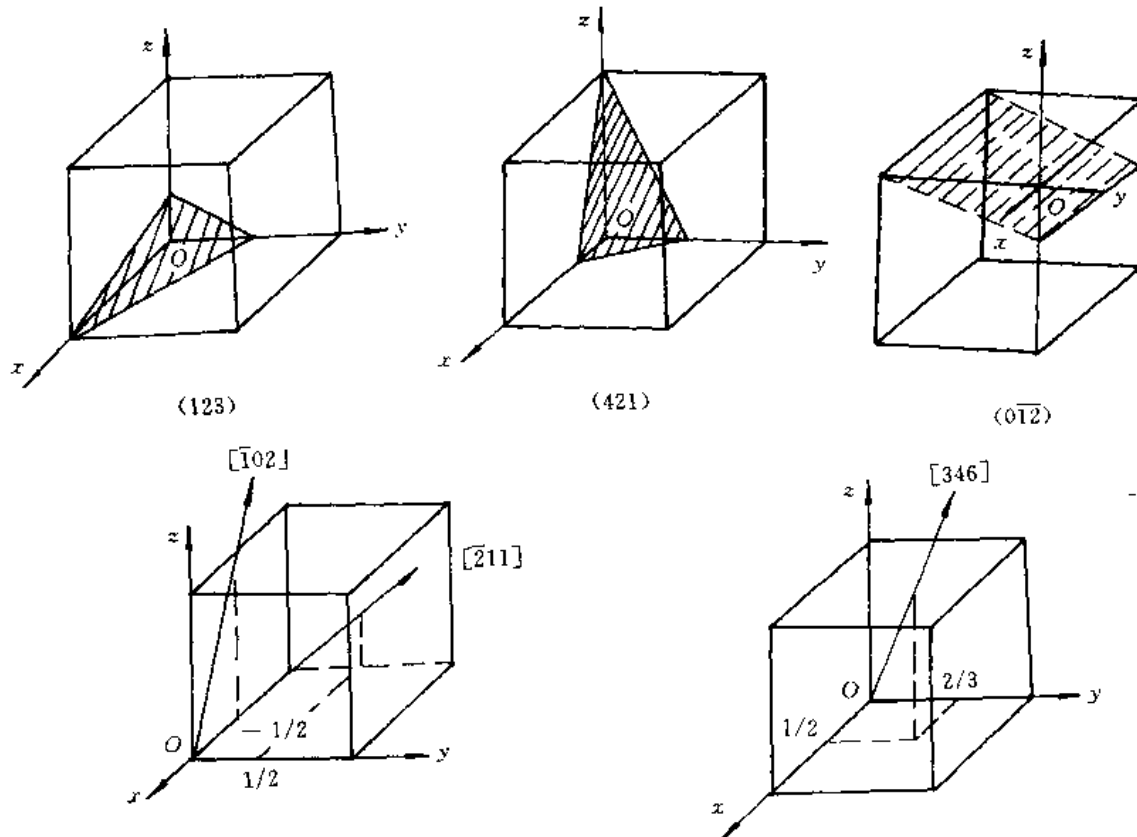


图 1-21 有关晶面及晶向

1.3.2 见图 1-22 所示。

1.3.3 $\{100\} = (100) + (010) + (001)$, 共 3 个等价面。

$\{110\} = (110) + (\bar{1}10) + (101) + (\bar{1}01) + (011) + (0\bar{1}1)$, 共 6 个等价面。

$\{111\} = (111) + (\bar{1}\bar{1}1) + (1\bar{1}\bar{1}) + (\bar{1}1\bar{1})$, 共 4 个等价面。

$\{112\} = (112) + (\bar{1}\bar{1}2) + (1\bar{1}\bar{2}) + (\bar{1}1\bar{2}) + (121) + (\bar{1}21) + (1\bar{2}1) + (\bar{1}2\bar{1}) + (211) + (\bar{2}11)$

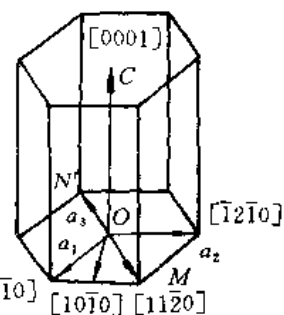


图 1-22 六方晶体中常见晶向

$(\bar{2}11) + (2\bar{1}1) + (21\bar{1})$, 共 12 个等价面。

1.3.4 单位晶胞的体积 $V_u = 0.14 \text{ nm}^3$ (或 $1.4 \times 10^{-28} \text{ m}^3$)。

1.3.5 (1) 单一银原子的质量为 $1.79 \times 10^{-22} \text{ g}$ 。(2) 1 mm^3 的银中有 5.86×10^{19} 个原子；

(3) 17 mm^3 ; (4) 12.6 mm^3 ; (5) 26%。

1.3.6 (1) 0.088 nm ; (2) 0.100 nm 。

1.3.7 $\rho = 7.1 \text{ Mg/m}^3$ 。

1.3.8 Cu 原子的线密度 $2.77 \times 10^6 \text{ 原子/mm}$ 。

Fe 原子的线密度 $3.50 \times 10^6 \text{ 原子/mm}$ 。

1.3.9 $1.61 \times 10^{-3} \text{ 原子/mm}^2$; $1.14 \times 10^{13} \text{ 原子/mm}^2$; $1.86 \times 10^{13} \text{ 原子/mm}^2$ 。

1.3.10 $(11\bar{2}2)$ 。

1.3.11 (1) 0.73; (2) 0.80。

1.3.12 (1) $5.29 \times 10^{26} \text{ 个/m}^3$; (2) 0.33。

1.3.13 $0.4 \times 10^{-18} \text{ J/原子}$ 。

1.3.14 1.06×10^{14} 倍。

1.3.15 (1) 图略。其柏氏矢量是指在完整晶体中回路终点指向起点的一个有向线段；(2) 其柏氏矢量也随之反向；(3) $b_1 = a[110]$, $b_2 = a[\bar{1}00]$; (4) $b = 0$ 。

1.3.16 (1) 这种看法不正确。当位错环运动移出晶体后，滑移面上、下两部分晶体相对移动的距离是由其柏氏矢量决定的。位错环的柏氏矢量为 b ，故其相对滑移了一个 b 的距离。

(2) $A'B'$ 为右螺型位错， $C'D'$ 为左螺型位错； $B'C'$ 为正刃型位错， $D'A'$ 为负刃型位错。位错运动移出晶体后滑移方向及滑移量如图 1-23 所示。

1.3.17 (1) 应沿滑移面上、下两部分晶体施加一切应力 τ ， τ 的方向应与 \overline{de} 位错线平行。

(2) 在上述切应力作用下，位错线 \overline{de} 将向左(或右)移动，即沿着与位错线 \overline{de} 垂直的方向(且在滑移面上)移动。当位错线沿滑移面旋转 360° 后，在晶体表面沿柏氏矢量方向产生宽度为一个 b 的台阶。

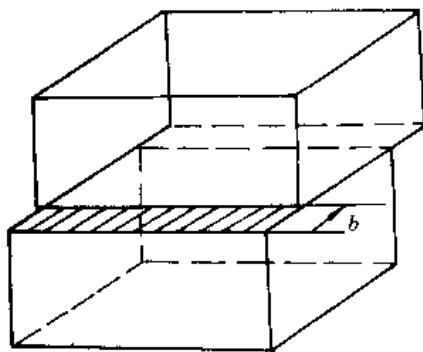


图 1-23 位错环移出晶体后引起的滑移

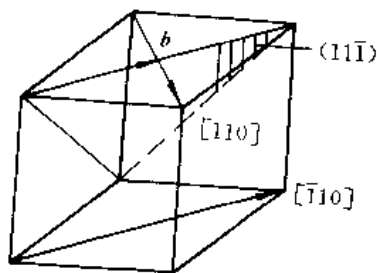


图 1-24 b 及位错线方向

1.3.18 (1) $b = \frac{a}{2} [\bar{1}10]$ ，其大小为 $|b| = \frac{\sqrt{2}}{2}a$ ，其方向见图 1-24 所示。

(2) 位错线方向及指数如图 1-24 所示。

1.3.19 (1) 能。几何条件： $\sum b_{\text{滑}} = \sum b_{\text{非}} = \frac{a}{3} [11\bar{1}]$ ；能量条件： $\sum b_{\text{滑}}^2 = \frac{2}{3}a^2 > \sum b_{\text{非}}^2$

$$= \frac{1}{3}a^2。$$

(2) 不能。能量条件: $\sum b_{\text{H}}^2 = \sum b_{\text{K}}^2 = a^2$, 两边能量相等。

(3) 不能。几何条件: $\sum b_{\text{H}} = \frac{a}{b}[557]$, $\sum b_{\text{K}} = \frac{a}{b}[11\bar{1}]$, 不能满足。

(4) 不能。能量条件: $\sum b_{\text{H}}^2 = a^2 < \sum b_{\text{K}}^2 = \frac{3}{2}a^2$, 即反应后能量升高。

1.3.20 (1) 能够进行。因为既满足几何条件: $\sum b_{\text{H}} = \sum b_{\text{K}} = \frac{a}{3}[\bar{1}11]$, 又满足能量条件: $\sum b_{\text{H}}^2 = \frac{2}{3}a^2 > \sum b_{\text{K}}^2 = \frac{1}{3}a^2$ 。

(2) $b_{\text{K}} = \frac{a}{3}[\bar{1}11]$; 该位错为弗兰克不全位错。

1.3.21 (1) 假设晶体中位错线互相缠结、互相钉扎, 则可能存在的位错源数目 $n = \frac{\rho}{L} = 10^{10} \sim 10^{11}$ 个/cm²。

(2) $\tau_{\text{Ni}} = 1.95 \times 10^7$ Pa。

1.3.22 当 $\theta = 1^\circ$, $D = 14$ nm; $\theta = 10^\circ$, $D = 1.4$ nm, 即位错之间仅有 5~6 个原子间距, 此时位错密度太大, 说明当 θ 值较大时, 该模型已不适用。

1.3.23 畸变能是原来的 0.75 倍(说明形成亚晶界后, 位错能量降低)。

1.3.24 设小角度晶界的结构由刃型位错排列而成, 位错间距为 D 。晶界的能量 γ 由位错的能量 E 构成, 设 l 为位错线的长度, 由图 1-25 可知,

$$\gamma = \frac{El}{lD} = \frac{E}{D}$$

由位错的能量计算可知,

$$E = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\gamma)} \ln \frac{R}{r_0} + E_{\text{核心}}$$

取 $R = D$ (超过 D 的地方, 应力场相互抵消), $r_0 = b$ 和 $\theta = \frac{b}{D}$ 代入上式可得

$$\gamma = \frac{\theta}{b} \left[\frac{Gb^2}{4\pi(1-\gamma)} \ln \frac{D}{b} + E_{\text{核心}} \right] = \frac{G\theta b}{4\pi(1-\gamma)} \ln \frac{1}{\theta} + \frac{\theta E_{\text{核心}}}{b} = \gamma_0 \theta (A - \ln \theta)$$

式中 $\gamma_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\gamma)}$, $A = \frac{4\pi(1-\gamma)E_{\text{核心}}}{Gb^2}$ 。

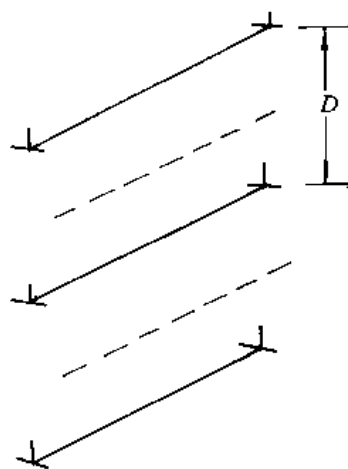


图 1-25 界面结构示意图

1.3.25 (1) 晶体点阵也称晶体结构, 是指原子的具体排列; 而空间点阵则是忽略了实际质点的体积, 而把它们抽象为纯几何点。

(2) 密排六方结构。

(3) 原子半径发生收缩。这是因为原子要尽量保持自己所占的体积不变或少变[原子所占体积 $V_A = \text{原子的体积} (\frac{4}{3}\pi r^3) + \text{间隙体积}]$, 当晶体结构的配位数减小时, 即发生间隙体积的增加, 若要维持上述方程的平衡, 则原子半径必然发生收缩。

(4) 不能。因为位错环是通过环内晶体发生滑移、环外晶体不滑移才能形成。

(5) 外力在滑移面的滑移方向上的分切应力。

- (6) 始终是柏氏矢量方向。
- (7) 位错的交割。
- (8) 共格界面。
- (9) 否。扭转晶界就由交叉的同号螺型位错构成。

2 固体中的相

2.3.1 其比较如表 2-1 所示。

表 2-1 间隙固溶体与间隙化合物的比较

类 别	间隙固溶体	间隙化合物
相 同 点	一般都是由过渡族金属与原子半径较小的 C, N, H, O, B 等非金属元素所组成	
不 同 点	晶体结构	属于固溶体相, 保持溶剂的晶格类型
	表达式	属于金属化合物相, 形成不同于其组元的新点阵
	机械性能	用 $\alpha, \gamma, \beta, \dots$ 等表示
		用化学分子式 MX, M_2X, \dots 等表示
	强度、硬度较低, 塑性、韧性好	高硬度、高熔点, 塑性、韧性差

2.3.2 有序固溶体, 其中各组元原子分别占据各自的布拉菲点阵——称为分点阵, 整个固溶体就是由各组元的分点阵组成的复杂点阵, 也叫超点阵或超结构。

这种排列和原子之间的结合能(键)有关。结合能愈大, 原子愈不容易结合。如果异类原子间结合能小于同类原子间结合能, 即 $E_{AB} < (E_{AA} + E_{BB})/2$, 则溶质原子呈部分有序或完全有序排列。

有序化的推动力是混合能参量($\epsilon^m = \epsilon_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})$) $\epsilon^m < 0$, 而有序化的阻力则是组态熵; 升温使后者对于自由能的贡献($-TS$)增加, 达到某个临界温度以后, 则紊乱无序的固溶体更为稳定, 有序固溶体消失, 而变成无序固溶体。

2.3.3 计算结果如表 2-2 所示。

表 2-2 某些合金相的电子浓度及归类

合 金 相	电 子 浓 度	晶 体 结 构	归 类
Cu_3Al	1.5(3/2)	体心立方	电子化合物
NiAl	1.5(3/2)	体心立方	电子化合物
$\text{Fe}_3\text{Zn}_{21}$	1.61(21/13)	γ -黄铜结构	电子化合物
Cu_3Sn	1.75(7/4)	密排六方结构	电子化合物
MgZn_2	2	六方结构	Laves 相

[说明: 当过渡族金属与 B 次族元素之间形成电子化合物, 计算电子浓度时, 过渡族元素取零价。]

2.3.4 对于置换固溶体, 溶质与溶剂的晶体结构类型相同、原子半径接近, 这是它们能够形成无限固溶体的必要条件。但是, 15% 规则(当 $|\delta| > 15\%$ 时, 固溶度(摩尔分数)就很小)表明, 当尺寸因素对形成无限固溶体处在有利的范围时, 它的重要性就是第二位的, 即固溶度大小取决于其它因素。在此, 原子价的因素就很重要。因为 Ag 的化合价为 1, 而 Al 的化合价为 3, 即高价元素作为溶质在低价元素中的固溶度大于低价元素在高价元素中的固溶度。所

以,银和铝在固态下不能无限互溶。

2.3.5 密度 $\rho = 5.97 \text{ g/cm}^3$ 。

2.3.6 两离子的中心距离为 0.234 nm 。

2.3.7 碳原子占据 10.2% 的八面体间隙位置;氮原子占据 12.5% 的八面体间隙位置。

2.3.8 这是因为形成固溶体时,溶质原子的溶入会使溶剂结构产生点阵畸变,从而使体系能量升高。溶质与溶剂原子尺寸相差越大,点阵畸变的程度也越大,则畸变能越高,结构的稳定性越低,溶解度越小。一般来说,间隙固溶体中溶质原子引起的点阵畸变较大,故不能无限互溶,只能有限溶解。

2.3.9 (1) 0.278 nm ; (2) 0.393 nm ; (3) 0.482 nm ; (4) 0.622 nm ; (5) 0.393 nm 。

2.3.10 氧原子的摩尔分数为 0.69 。

2.3.11 $L = 15.0 \text{ mm}$ 。

2.3.12 硅酸盐结构的基本特点:

(1) 硅酸盐的基本结构单元是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体,硅原子位于氧原子四面体的间隙中。硅-氧之间的结合键不仅是纯离子键,还有相当的共价键成分。

(2) 每一个氧最多只能被两个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体所共有。

(3) $[\text{SiO}_4]$ 四面体可以是互相孤立地在结构中存在,也可以通过共顶点互相连接。

(4) Si-O-Si 的结合键形成一折线。

硅酸盐分成下列几类:

(1) 含有有限硅氧团的硅酸盐;

(2) 链状硅酸盐;

(3) 层状硅酸盐;

(4) 骨架状硅酸盐。

2.3.13 因为大多数陶瓷主要由晶相和玻璃相组成,这两种相的热膨胀系数相差较大,由高温很快冷却时,每种相的收缩不同,所造成的内应力足以使陶瓷器件开裂或破碎。

2.3.14 陶瓷材料中主要的结合键是离子键及共价键。由于离子键及共价键很强,故陶瓷的抗压强度很高,硬度极高。因为原子以离子键和共价键结合时,外层电子处于稳定的结构状态,不能自由运动,故陶瓷材料的熔点很高,抗氧化性好,耐高温,化学稳定性高。

2.3.15 (1) $6\,000 \text{ u/分子}$; (2) $n = 96$ 。

2.3.16 由相同或不同的单体分子形成高聚物,没有析出低分子产物的化学反应,称为加聚反应。

由相同或不同的单体分子形成高聚物,同时析出低分子副产物(如水、醇、氨、卤化物等)的化学反应,称为缩聚反应。

2.3.17 单体是指用来合成高聚物的低分子化合物。不是任意一种低分子有机化合物都可以做为单体,只有那些至少能形成两个或两个以上新键的有机小分子化合物(单体经聚合反应形成大分子链)。

大分子链中的重复结构单元叫链节。

2.3.18 可放出 -15 kJ 能量。

2.3.19 $x_{\text{苯乙基}} = 0.34, x_{\text{正丁基}} = 0.66$ 。

2.3.20 它们中的 R 分别是指氯、苯环、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_3$ 。

3 凝固与结晶

3.3.1 实际结晶温度与理论结晶温度之间的温度差,称为过冷度($\Delta T = T_m - T_n$)。它是相变热力学条件所要求的,只有 $\Delta T > 0$ 时,才能造成固相的自由能低于液相自由能的条件,液、固相间的自由能差便是结晶的驱动力。

过冷液体中,能够形成等于临界晶核半径的晶胚时的过冷度,称为临界过冷度(ΔT^*)。显然,当实际过冷度 $\Delta T < \Delta T^*$ 时,过冷液体中最大的晶胚尺寸也小于临界晶核半径,故难于成核;只有当 $\Delta T > \Delta T^*$ 时,才能均匀形核。所以,临界过冷度是形核时所要求的。

晶核长大时,要求液/固界面前沿液体中有一定的过冷,才能满足 $(dN/dt)_F > (dN/dt)_M$,这种过冷称为动态过冷度($\Delta T_k = T_m - T_l$),它是晶体长大的必要条件。

3.3.2 纯金属生长形态是指晶体长大时界面的形貌。界面形貌取决于界面前沿液体中的温度分布。

(1) 平面状界面。当液体具有正温度梯度时,晶体以平界面方式推移长大。此时,界面上任何偶然的、小的凸起伸入液体时,都会使其过冷度减小,长大速率降低或停止长大,而被周围部分赶上,因而能保持平界面的推移。长大中晶体沿平行温度梯度的方向生长,或沿散热的反方向生长,而其他方向的生长则受到抑制。

(2) 树枝状界面。当液体具有负温度梯度时,在界面上若形成偶然的凸起伸入前沿液体时,由于前方液体有更大的过冷度,有利于晶体长大和凝固潜热的散失,从而形成枝晶的一次轴。一个枝晶的形成,其潜热使邻近液体温度升高,过冷度降低,因此,类似的枝晶只在相邻一定间距的界面上形成,相互平行分布。在一次枝晶处的温度比枝晶间温度要高,如图3-6(a)中所示的 bb 断面上 $T_A > T_B$,这种负温度梯度使一次轴上又长出二次轴分枝,如图3-6(b)所示。同样,还会产生多次分枝。枝晶生长的最后阶段,由于凝固潜热放出,使枝晶周围的液体温度升高至熔点以上,液体中出现正温度梯度,此时晶体长大依靠平界面方式推进,直至枝晶间隙全部被填满为止。

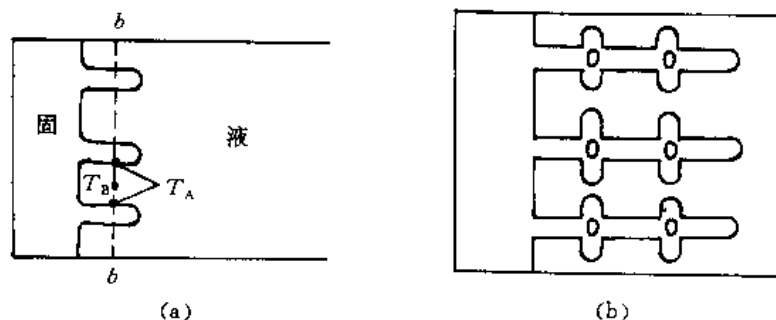


图 3-6 晶体的树枝状长大

3.3.3 根据自由能与晶胚半径的变化关系,可以知道半径 $r < r_k$ 的晶胚不能成核; $r > r_k$ 的晶胚才有可能成核;而 $r = r_k$ 的晶胚既可能消失,也可能稳定长大。因此,半径为 r_k 的晶胚称为临界晶核。其物理意义是,过冷液体中涌现出来的短程有序原子团,当其尺寸 $r \geq r_k$ 时,这样的原子团便可成为晶核而长大。

临界晶核半径 r_k ,其大小与过冷度有关。

$$r_k = \frac{2\sigma T_m}{L_m} \frac{1}{\Delta T}$$

3.3.4 晶体长大机制是指晶体微观长大方式,它与液/固界面结构有关。

具有粗糙界面的物质,因界面上约有50%的原子位置空着,这些空位都可接受原子,故液体原子可以单个进入空位,与晶体相连接,界面沿其法线方向垂直推移,呈连续式长大。

具有光滑界面的晶体长大,不是单个原子的附着,而是以均匀形核的方式,在晶体学小平面上形成一个原子层厚的二维晶核与原界面间形成台阶,单个原子可以在台阶上填充,使二维晶核侧向长大,当该层填满后,则在新的界面上形成新的二维晶核,继续填满,如此反复进行。

若晶体的光滑界面存在有螺型位错的露头,则该界面成为螺旋面,并形成永不消失的台阶,原子附着到台阶上使晶体长大。

3.3.5 形成单晶体的基本条件是使液体金属结晶时只产生一个核心(或只有一个核心能够长大)并长大成单晶体。

3.3.6 (1)……,在冷却曲线上出现的实际结晶温度与熔点之差;……,液/固界面前沿液体中的温度与熔点之差。

(2)……,使体系自由能减小,……

(3)在过冷液体中,液态金属中出现的……

(4)在一定过冷度($> \Delta T^*$)下,……

(5)……,就是体系自由能的减少能够补偿2/3表面自由能……

(6)……,……,即便是有足够的能量起伏提供,还是不能成核。

(7)测定某纯金属均匀形核时的有效过冷度,……

(8)……,那么总的形核率 $N = N_2$ 。

(9)……,则结晶后就可以形成数万颗晶粒。

(10)……,非均匀形核的形核功最小。

(11)……,则只要在工艺上采取对厚处加快冷却(如加冷铁)就可以满足。

(12)……,因为前者是以外加质点为基底,形核功小,……

(13)……,主要寻找那些熔点高,且……

(14)……,若液/固界面呈粗糙型,则其液相原子……

(15)只有在负温度梯度条件下,常用纯金属……

(16)……结晶终了时的组织形态不同,前者呈树枝晶(枝间是水),后者呈一个个(块状)晶粒。

(17)……生长过程,但可以通过实验方法,如把正在结晶的金属剩余液体倒掉、或者整体淬火等进行观察,所以关于树枝状生长形态不是一种推理。

(18)……,其生长形态不会发生改变。

(19)……,其界面是粗糙型的。

(20)……,……,称为粗糙界面结构,……称为平滑界面结构。

(21)……,……,还与液/固界面的结构有关($\alpha = \xi \frac{\Delta S_m}{k}$),即与该金属的熔化熵有关。

(22)……,……,但金属的过冷能力小,故不会超过某一极大值……

(23) ……，…… 动态过冷度比形核所需要的临界过冷度小。

4 二元相图

4.3.1 $w_{Mg} = 0.0453$ 。

4.3.2 图中的三相平衡如下：

- (1) 包晶反应 $\alpha + L \rightarrow \beta$;
- (2) 包晶反应 $\beta + L \rightarrow \gamma$;
- (3) 包晶反应 $\gamma + L \rightarrow \delta$;
- (4) 包晶反应 $\delta + L \rightarrow \epsilon$;
- (5) 包晶反应 $\epsilon + L \rightarrow \eta$;
- (6) 共析反应 $\delta \rightarrow r + \epsilon$ 。

$w_{Zn} = 0.40$ 的 Cu-Zn 合金：

- (1) 匀晶转变 $L \rightarrow \beta$;
- (2) 脱溶转变 $\beta \rightarrow \alpha_1$;
- (3) 无序 \rightleftharpoons 有序转变 $\beta \rightarrow \beta'$ 。

室温下相组成物 α, β' ；组织组成物 $\beta' + \alpha_1$ 。

4.3.3 组织中，P 相对含量为 10.6%， Fe_3C_I 相对含量为 3.10%， L_d' 相对含量为 86.3%。
珠光体中，F 相对含量为 9.38%， $Fe_3C_{共析}$ 相对含量为 1.22%。

莱氏体中， Fe_3C_I 相对含量为 10.15%， $Fe_3C_{共晶}$ 相对含量为 41.21%， $Fe_3C_{共析}$ 相对含量为 3.9%。

4.3.4 $w_C = 0.037$ 。

4.3.5 高碳钢。因为高碳钢强度高，能承受较大的冲击力而不致变形。相反地，低碳钢就较软而易受力变形。

4.3.6 (1) α 相， γ 相。

(2) α : 0.0001 C - 0.9999 Fe; γ : 0.0046 C - 0.9954 Fe。

(3) $\alpha = 0.58, \gamma = 0.42$ 。

4.3.7 (1) 与平衡态比较，高温时包晶反应不完全，将有 δ 相保留下来；共析转变时，片层厚度减小，组织细化；室温下的组织中，P 略有增多，F 相对量略有减少。

(2) 不同点：铸态下结晶时 ① 有共晶(或离异共晶)组织出现；② Fe_3C_I 减少，甚至不能析出；③ P 组织变细。

(3) 由相图与性能的关系可知，以固溶体为基的合金，塑性较好，强度、硬度较低，适于冷变形成型。故 $w_C < 0.0025$ 的铁碳合金，适于冷变形； $0.002 < w_C < 0.017$ 的铁碳合金适于热变形。

铸造合金要求合金液态时的流动性好，流动性与相图中结晶温度范围有关，窄的结晶温度范围，有好的流动性。故从 Fe- Fe_3C 相图上看，共晶点成分和点 B 以左成分的合金流动性较好，即铸铁的含碳质量分数一般都在共晶点附近，而铸钢的含碳质量分数 $w_C < 0.0055$ 。

4.3.8 在图 4-26(a) 匀晶相图中某一温度下，只能是确定成分的液相与确定成分的固相平衡。不可能在某一温度下，有两种不同成分的液相(或固相)平衡。

图 4-26(b) 纯组元 A 在 1 个温度范围内结晶，这是违反相律的。

图 4-26(c) 包晶水平线以下, α 固溶线走势错误。即违反了“相线相交时的曲率原则”。

图 4-26(d) γ 与 α 相区间应有两相区。即相图中违反了“邻区原则”。

图 4-26(e) 二元系中三相平衡时, 3 个相都必须有确定的成分。图中液相 L 的成分是 1 个范围, 这是错误的。

图 4-26(f) 二元系中不可能有四相平衡, 即违反了“相律”。

4.3.9 (1) …… , …… , 所以整个晶粒是一个相。

(2) …… , …… , 在相界上, A, B 组元在液相与固相内的化学位都是相等的。

(3) …… , 液 / 固界面上液相成分沿着液相线变化; 固相成分沿着固相线变化。

(4) …… , …… , 但是杠杆定律仅适用于两相区, 所以共晶体的相对量实际上是在两相区中计算出来的。

(5) …… , …… , 则棒中宏观偏析越小。

(6) …… 反复多次进行区域熔炼, 并采用定向缓慢凝固的方法, ……

(7) …… , …… , 成分过冷倾向越大, 越易形成树枝状组织。

(8) …… , 结晶后薄处易形成胞状组织, 而厚处易形成树枝状组织。。

(9) …… , 靠近共晶线端点外侧的合金比内侧的合金 ……

(10) …… , …… , 其中 β 相应包括包晶反应的产物、匀晶转变形成的及次生的 β 相。

(11) …… , 不利于获得柱状晶区, ……

(12) …… 根本区别在于晶体结构不同, 前者为 bcc 而后者为 fcc。

(13) GS 线所处的温度是铁素体与奥氏体的 ……

(14) …… , 只有当含碳质量分数 $0.0077 < w_C < 0.043$ 的铁碳合金平衡结晶 ……

(15) …… , …… ; 相反, 对于铸铁则既有共晶转变, 也有共析转变。

(16) 对于亚共析成分的碳钢, ……

(17) …… , …… , 其中包括 Fe_3C_1 及 $Fe_3C_{共晶}$ 。

(18) …… , …… 。但是片层密集处的平均含碳质量分数与疏稀处的平均含碳质量分数相同。

(19) …… , 往往薄处易白口化。……, …… 必须多加碳, 多加硅。

(20) …… , …… , 焊缝易出现树枝状组织, …… 易于出现胞状。

5 三元相图

5.3.1 (1) 各点成分:

	C	D	E	F	G	H
w_A			10	30	50	50
w_B		40	80	40	50	40
w_C	100	60	10	30		10

(2) 点 E, F, G 的 $w_A : w_B = 1 : 1$

点 E, H 中, $w_C = 0.10$

点 H, F 中, $w_B = 0.40$

点 G, H 中, $w_A = 0.50$

5.3.2

(1)	P	R	S	X	Y	Z
w_A	20	10	45	27.7	10	5
w_B	10	60	45	46.9	10	85
w_C	70	30	10	25.4	80	15

X, Y, Z 成分点, 如图 5-13 所示。

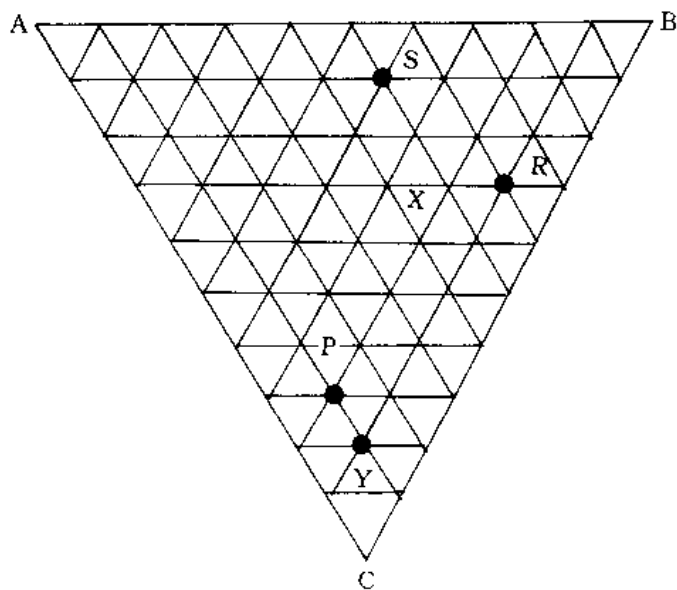


图 5-13 在浓度三角形中表示合金的成分

5.3.3 $w_T = 0.939, w_{C_2} = 0.0252, w_{C_3} = 0.0309$

5.3.4 两者最本质的区别是, 二元相图是二元系相平衡的图解, 它直接反应二元系的相平衡关系而三元相图的垂直截面只是特定截面与三元相图的交截图, 它一般不反映三元系的相平衡关系, 因此前者中可用杠杆定律计算二元系相平衡反应的各相相对量, 后者则不能。但如果垂直截面正好通过纯组元-稳定化合物或稳定化合物-稳定化合物成分点的连线(如 SiO_2 - Al_2O_3 相图是 $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}$ 相图的一个垂直截面), 在这种垂直截面图上, 稳定化合物相当于一个组元存在, 垂直截面图反映三元系中的相平衡关系。在图上可以用杠杆定律计算相平衡转变时的各相相对量。

5.3.5 OMO 为液相成分变化轨迹; ONO 为固相成分变化轨迹;

5.3.6 (1) $E_1 E_T; L \rightarrow (\alpha + A_p C_q)_E$; $E_2 E_T; L \rightarrow (\alpha + A_m B_n)_E$; $E_3 E_T; L \rightarrow (A_m B_n + A_p C_q)_E$ 。

(2) 若二次析出相不计,

合金 I: $\alpha_{\text{初晶}} + (\alpha + A_m B_n)_E + (\alpha + A_m B_n + A_p C_q)_E$

合金 II: $\alpha_{\text{初晶}} + (A_m B_n + A_p C_q)_E + (\alpha + A_m B_n + A_p C_q)_E$

(3) 根据杠杆定律, 平衡凝固后生成等量 $\alpha_{\text{初晶}}$ 和 $(\alpha + A_m B_n + A_p C_q)_E$ 的合金在三相共晶点 E_T 处应有等量 $\alpha_{\text{初晶}}$ 与剩余 L 相, 因此, 此合金成分在图 5-1 中 α 与 E_T 连线的中点处; 同理, 平

平衡凝固后具有等量 $(\alpha + A_m B_n)_E$ 和 $(\alpha + A_p C_q)_E$ 的合金成分点应在 E_2 与 E_T 连线的中点处。

5.3.7 (1) 4Cr13 与例 5.2.6 中的 2Cr13 有相同的凝固顺序和室温组织组成物,只是珠光体含量高得多。

(2) Cr12 模具钢:

1 400 ~ 1 240℃, $L \rightarrow \gamma_{\text{初晶}}$ 。

1 240 ~ 1 220℃, 剩余液相发生共晶反应直至液相消失, $L \rightarrow (\gamma + C_2)_E = Ld$ (莱氏体)。

790 ~ 780℃, 发生共析反应, $\gamma \rightarrow (\alpha + C_2)_E = P$ (珠光体); $Ld \rightarrow Ld' = (P + C_2)_E$ 。室温组织组成物 $Ld' + P$ 。

5.3.8 (1) P' : 包共晶反应 $L + Pb \rightarrow Sn + Pb_2Bi$; E : 共晶反应 $L \rightarrow Pb + Sn + Pb_2Bi$ 。

(2) 如图 5-14 所示。

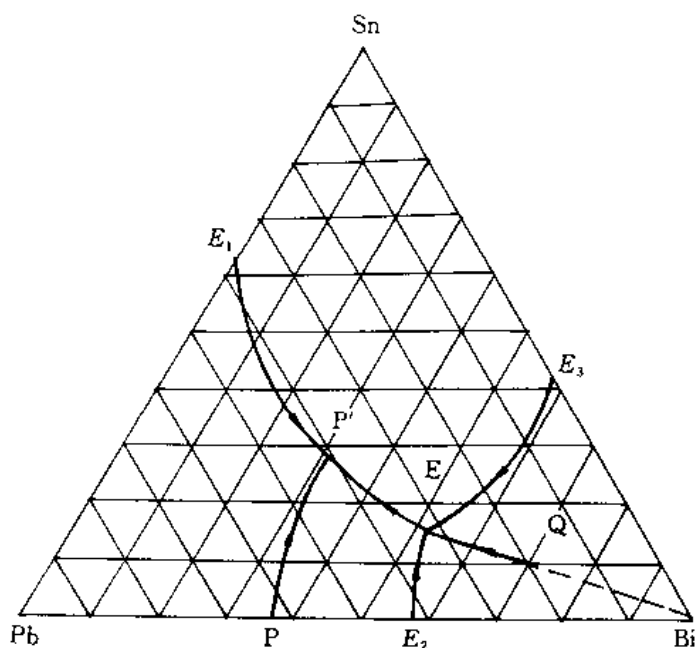


图 5-14 Q 合金的凝固过程

1) 至液相面温度以下析出初晶 Bi: $L \rightarrow Bi_{\text{初晶}}$ 。

2) 随温度降低, $Bi_{\text{初晶}}$ 不断增多, L 相成分沿 $Bi-Q$ 的延长线向 E_3E 方向移动。

3) L 相成分到达 E_2E 线上后开始发生两相共晶反应: $L \rightarrow (Pb_2Bi + Bi)_E$; 同时液相成分沿单变量线 E_3E 向点 E 移动。

4) 当液相成分到达点 E , 剩余全部液相发生三相共晶反应: $L \rightarrow (Bi + Sn + Pb_2Bi)_E$; 继续冷却不再发生变化。

室温组织组成物: $Bi_{\text{初晶}} + (Bi + Sn)_E + (Bi + Sn + Pb_2Bi)_E$ 。

(3) $w_{Bi_{\text{初晶}}} = 0.288$, $w_{(Bi+Sn)_E} = 0.407$, $w_{(Bi+Sn+Pb_2Bi)_E} = 0.305$ 。

5.3.9 (1) 图解如图 5-15 所示。

(2) 由表向里依次:

$\epsilon \rightarrow \epsilon + \gamma \rightarrow \epsilon + \gamma + Fe_3C \rightarrow \gamma + Fe_3C \rightarrow \alpha + Fe + \gamma + Fe_3C \rightarrow \alpha + Fe + Fe_3C$

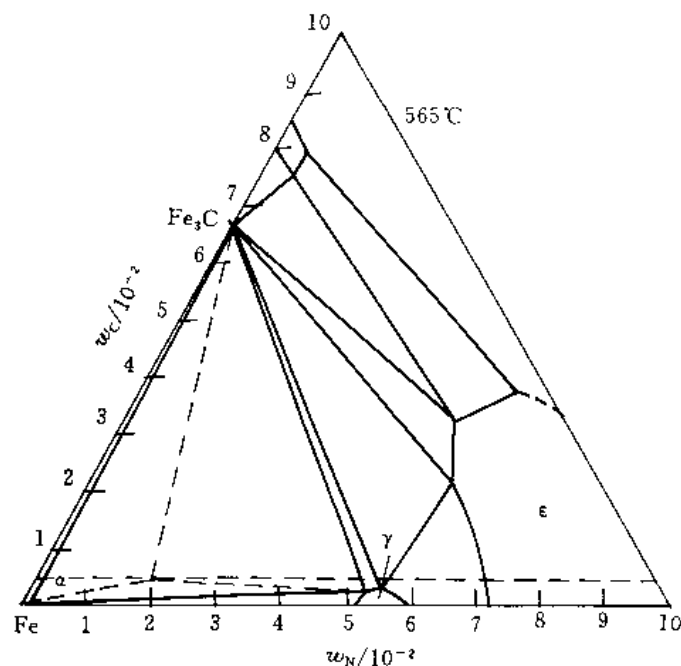


图 5-15 565°C 时各相区中的相

6 固体中的扩散

6.3.1 (1) $\Delta c/\Delta x = 9.1 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^4$; (2) $\delta = 3.3 \times 10^{-4} \text{ m}$ 。

6.3.2 例 6.2.1 即为一例。

6.3.3 根据边界条件 $t = 0, x = 0, c = c_0, t > 0, x = 0, c = 0$ 。

脱碳问题的解为

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

切削余量为 1.13 mm。

6.3.4 $2.8 \times 10^{-4} \text{ s}$ 。

6.3.5 (1) 需 19.8 h; (2) $\delta_{927^\circ\text{C}}/\delta_{870^\circ\text{C}} = 1.41$ 。

6.3.6 Al 的熔点低于 Cu, 说明其键能较 Cu 低, Cu 原子在 Al 中的扩散系数要高于 Al 原子在 Cu 中的扩散系数, 因此 Al-Cu 扩散偶在发生扩散时标志面会向 Cu 的一侧移动。

6.3.7 对于简单立方晶格 $D = \frac{1}{6}a^2P\Gamma$,

根据菲克第一定律

$$J_A = 10^4 \text{ 原子}/(\text{m}^2\text{s}), \quad J_B = 10^3 \text{ 原子}/(\text{m}^2\text{s})$$

对于简单立方晶格, 每个晶胞原子数为 1, 故单位体积含原子数 $N_V = a^{-3}$, 标志面移动速度

$$v_m = (J_A - J_B)/N_V = 2.43 \times 10^{-25} \text{ m/s}$$

6.3.8 (1) fcc: $\alpha = \frac{a}{\sqrt{2}}, P = \frac{1}{6}$; bcc: $\alpha = \frac{a}{2}, P = \frac{1}{6}$

(2) $D_{\text{fcc}} = \frac{\alpha^2 \Gamma}{24}, D_{\text{bcc}} = \frac{\alpha^2 \Gamma}{12}$

$$(3) D_{925^{\circ}\text{C}}/D_{20^{\circ}\text{C}} = 8.1 \times 10^{17}$$

6.3.9 根据无规则行走问题的假设:(1) 原子每次迁移方向是随机的。(2) 各方向每次迁移距离均等于 a 。设某原子由一点出发在 t 时间内迁移了 n 次,每次迁移的位移矢量为 $\mathbf{r}_i, i = 1, 2, 3, \dots, n$ 。则 t 时刻原子离开原位的位移 \mathbf{R}_n 为

$$\mathbf{R}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \quad (1)$$

为求 \mathbf{R}_n 的模,将式(1)做点乘得

$$\begin{aligned} R_n^2 = \mathbf{R}_n \cdot \mathbf{R}_n &= \left(\sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^n \mathbf{r}_j \right) = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^j \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+j} = \\ &= \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^j r_i r_{i+j} \cos \theta_{i,i+j} \end{aligned} \quad (2)$$

$\theta_{i,i+j}$ 是 \mathbf{r}_i 与 \mathbf{r}_{i+j} 的夹角。

宏观扩散是大量原子迁移的统计结果。根据假设(2) $r_i = r, i = 1, 2, \dots, n$;根据假设(1) $\cos \theta_{i,i+j}$ 出现正负值概率相等,所以 $\sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^j \cos \theta_{i,i+j} = 0$ 。根据式(2),对于大量原子必然有

$$\overline{R_n^2} = \overline{nr^2} + 2r^2 \overline{\sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^j \cos \theta_{i,i+j}} = nr^2 \quad (3)$$

式(3)中横线表示平均值,由于 $n = \Gamma t, \Gamma$ 相当于单位时间迁移次数,并且 $r = a$,所以

$$\overline{R_n^2} = \Gamma a^2 t \quad (4)$$

$\overline{R_n^2}$ 相当于原子扩散的平均距离。与式(2)比较得 $\overline{R_n} = a \sqrt{Dt}$ 。得证。

6.3.10 因 α -Fe中的最大碳溶解度(质量分数)只有0.0218%,对于含碳质量分数大于0.0218%的钢铁,在渗碳时零件中的碳浓度梯度为零,渗碳无法进行,即使是纯铁,在 α 相区渗碳时铁中浓度梯度很小,在表面也不能获得高含碳层;由于温度低,扩散系数也很小,渗碳过程极慢,没有实际意义。 γ -Fe中的碳溶解度高,渗碳时在表层可获得较高的碳浓度梯度使渗碳顺利进行。

6.3.11 原因是 α -Fe中的扩散系数较 γ -Fe中的扩散系数高

6.3.12 转折点向低温方向移动。

7 塑性变形

7.3.1 (1) 临界分切应力 τ_k 及取向因子数据如表7-4所示。

表 7-4 由试验数据计算的 τ_k 及 m

$\tau_k/(\text{MN/m}^2)$	0.851 4	0.850 5	0.851	0.851	0.846 3	0.852 5	0.852 8
$m = \cos \lambda \cos \phi$	0.11	0.27	0.37	0.46	0.39	0.25	0.13
$\sigma_s/(\text{MN/m}^2)$	7.74	3.15	2.30	1.85	2.17	3.41	6.56

以上数据表明,实际结果符合临界分切应力定律 $\tau_k = \sigma m$ 。

(2) 屈服应力 σ_s 与取向因子 m 之间的关系如图7-8所示。

可见,当滑移面法线、滑移方向与外力轴三者共处一个平面时,则 $\phi = 45^\circ, m = 0.5$,此时 σ_s 最小;当 $\phi = 0^\circ, \sigma_s \rightarrow \infty$ 时,晶体无法滑移。

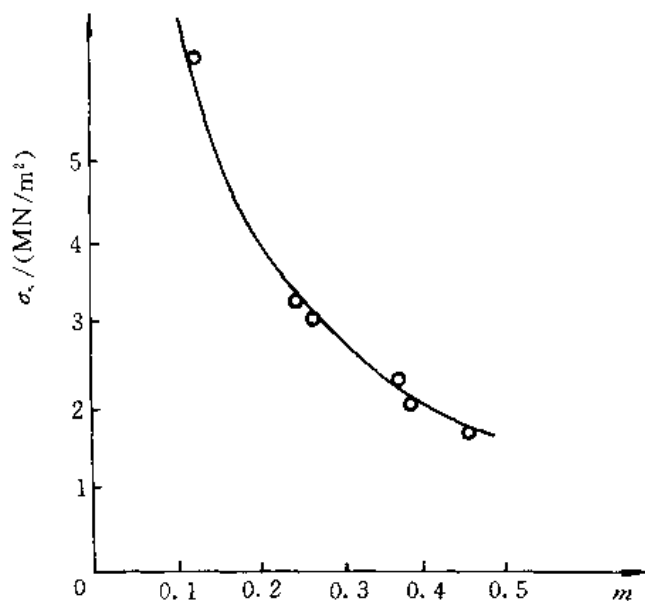


图 7-8 锌单晶体的屈服应力
与取向因子的关系

7.3.2 证明 体心立方晶体(110)面的原子排列以及切变成孪晶的原子排列如图7-9所示。

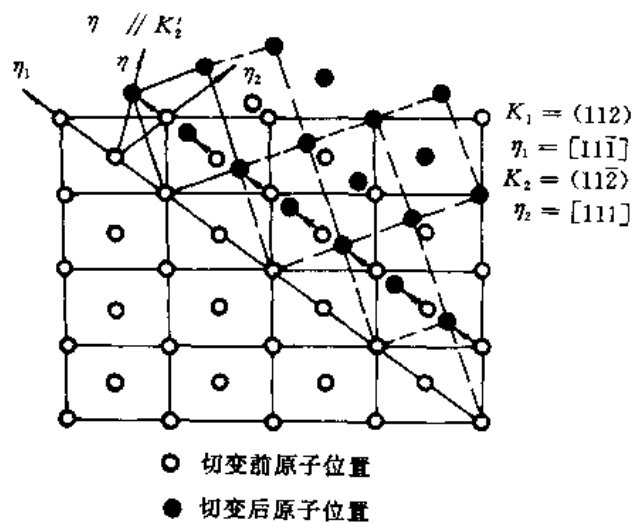


图 7-9 体心立方孪生时原子移动的示意图
纸面是(110),虚线是切变后形成的
孪晶的原子排列

孪生时的切变量为 $2 \cot \theta$, θ 角是 η_1 和 η_2 的夹角, 可根据两晶向间夹角公式计算。

$$\cos \theta = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{(u_1^2 + v_1^2 + w_1^2)^{1/2} (u_2^2 + v_2^2 + w_2^2)^{1/2}} = \frac{1 \times 1 + 1 \times 1 - 1 \times 1}{[1^2 + 1^2 + (-1)^2]^{1/2} \times (1^2 + 1^2 + 1^2)^{1/2}} = \frac{1}{3}$$

所以

$$\theta = 70.53^\circ$$

于是,切应变

$$\gamma = 2 \cot 70.53^\circ = 0.707$$

7.3.3 加工硬化是由于位错塞积、缠结及其相互作用,阻止了位错的进一步运动,流变应力 $\sigma_s = \alpha G b \sqrt{\rho}$ 。

细晶强化是由于晶界上的原子排列不规则,且杂质和缺陷多,能量较高,阻碍位错的通过, $\sigma_s = \sigma_0 + K d^{-1/2}$;且晶粒细小时,变形均匀,应力集中小,裂纹不易萌生和传播。

固溶强化是由于位错与溶质原子交互作用,即柯氏气团阻碍位错运动。

弥散强化是由于位错绕过、切过第二相粒子,需要增加额外的能量(如表面能或错排能);同时,粒子周围的弹性应力场与位错产生交互作用,阻碍位错运动。

7.3.4 霍尔-配奇公式为

$$\sigma_s = \sigma_0 + K d^{-1/2}$$

按一元回归分析可直接计算:

$\sigma_s(y)$	$d^{-1/2}(x)$	σ_s^2	$(d^{-1/2})^2$	$\sigma_s d^{-1/2}$
86	0.05	7 396	0.002 5	4.3
121	0.14	14 641	0.02	16.94
180	0.316	32 400	0.1	56.88
242	0.447	58 564	0.2	108.74
345	0.707	119 025	0.5	243.915
$\sum \sigma_s = 974$	$\sum d^{-1/2} = 1.66$	$\sum \sigma_s^2 = 232 026$	$\sum (d^{-1/2})^2 = 0.822 5$	$\sum \sigma_s d^{-1/2} = 430 209$

$$K = \frac{\sum_{i=1}^N y_i x_i - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2} = \frac{430.209 - \frac{1}{5} \times 1.66 \times 974}{0.822 5 - \frac{1}{5} \times 1.66^2} = 393.69$$

$$\sigma_0 = \bar{y} - b\bar{x} = \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N y_i - b \sum_{i=1}^N x_i \right) = \frac{1}{5} \times (974 - 393.69 \times 1.66) = 64.09$$

所以

$$\sigma_s = 64.09 + 393.69 d^{-1/2}$$

$$\begin{aligned} \text{[相关系数: } \gamma &= \frac{\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{N}}{\sqrt{\left[\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{N} \right] \left[\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{N} \right]}} = \\ &= \frac{430.209 - \frac{1.66 \times 974}{5}}{\sqrt{\left[0.822 5 - \frac{(1.66)^2}{5} \right] \left[232 026 - \frac{(974)^2}{5} \right]}} = 0.997 \end{aligned}$$

7.3.5 (1) $\epsilon_e = 10\%$, $\epsilon_T = 9.5\%$; (2) $\epsilon_e = -10\%$, $\epsilon_T = -10.5\%$; (3) $\epsilon_e = 100\%$, $\epsilon_1 = 69.3\%$; (4) $\epsilon_e = -50\%$, $\epsilon_T = -69.3\%$ 。

7.3.6 滑移线实际上是大量位错滑过晶体后在晶体表面产生的小台阶;而位错线是晶

体中已滑移区域和未滑移区域的分界。

7.3.7 低碳钢的屈服现象可用位错理论说明。由于低碳钢是以铁素体为基的合金,铁素体中的碳(氮)原子与位错交互作用,总是趋于聚集在位错线受拉应力的部位以降低体系的畸变能,形成柯氏气团对位错起“钉扎”作用,致使 σ_s 升高。而位错一旦挣脱气团的钉扎,便可在较小的应力下继续运动,这时拉伸曲线上又会出现下屈服点。已经屈服的试样,卸载后立即重新加载拉伸时,由于位错已脱出气团的钉扎,故不出现屈服点。但若卸载后,放置较长时间或稍经加热后,再进行拉伸时,由于溶质原子已通过热扩散又重新聚集到位错线周围形成气团,故屈服现象又重新出现。

吕德斯带会使低碳薄钢板在冲压成型时使工件表面粗糙不平。其解决办法,可根据应变时效原理,将钢板在冲压之前先进行一道微量冷轧(如1%~2%的压下量)工序,使屈服点消除,随后进行冲压成型;也可向钢中加入少量Ti,Al及C,N等形成化合物,以消除屈服点。

7.3.8 材料经冷加工后,除使紊乱取向的多晶材料变成有择优取向的材料外,还使材料中的不溶杂质、第二相和各种缺陷发生变形。由于晶粒、杂质、第二相、缺陷等都沿着金属的主变形方向被拉长成纤维状,故称为纤维组织。一般来说,纤维组织使金属纵向(纤维方向)强度高于横向强度。这是因为在横断面上杂质、第二相、缺陷等脆性、低强度“组元”的截面面积小,而在纵断面上截面面积大。当零件承受较大载荷或承受冲击和交变载荷时,这种各向异性就可能引起很大的危险。

金属在冷加工以后,各晶粒的位向就有一定的关系。如某些晶面或晶向彼此平行,且都平行于零件的某一外部参考方向,这样一种位向分布就称为择优取向或简称为织构。

形成织构的原因并不限于冷加工,而这里主要是指形变织构。无论从位向还是从性能看,有织构的多晶材料都介于单晶体和完全紊乱取向的多晶体之间。由于织构引起金属各向异性,在很多情况下给金属加工带来不便,如冷轧镁板会产生(0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 织构,若进一步加工很容易开裂;深冲金属杯的制耳;金属的热循环生长等。但有些情况下也有其有利的一面。

7.3.9 $\sigma_{\max} < 80 \text{ MPa}$; $\sigma < 180 \text{ MPa}$ 。

7.3.10 银纹不同于裂纹。裂纹的两个张开面之间完全是空的,而银纹面之间由高度取向的纤维束和空穴组成,仍具有一定的强度。银纹的形成是由于材料在张应力作用下局部屈服和冷拉造成。

8 回复与再结晶

8.3.1 能。可经过冷变形而后进行再结晶退火的方法。

8.3.2 答案如表8-1所示。

表 8-1 冷变形金属加热时晶体缺陷的行为

缺陷物理变化	晶体缺陷的行为	缺陷运动驱动力
冷变形	冷加工变形时主要的形变方式是滑移,由于滑移,晶体中空位和位错密度增加,位错分布不均匀。	切应力作用
回复	空位扩散、集聚或消失;位错密度降低;位错相互作用,重新分布(多边化)。	弹性畸变能

续 表

物理变化 \ 缺陷表现	晶体缺陷的行为	缺陷运动驱动力
再结晶	毗邻低位错密度区晶界向高位错密度的晶粒扩张。位错密度减少,能量降低,成为低畸变或无畸变区。	形变储存能
晶粒长大	弯曲界面向其曲率中心方向移动。微量杂质原子偏聚在晶界区域,对晶界移动起拖曳作用。这与杂质吸附在位错中组成柯氏气团阻碍位错运动相似,影响了晶界的活动性。	晶粒长大前后总的界面能差;而界面移动的驱动力是界面曲率。

8.3.3 一是不在两相区变形;二是减少夹杂元素含量;三是采用高温扩散退火,消除元素偏析。对已出现带状组织的材料,在单相区加热,正火处理,则可予以消除或改善。

8.3.4 室温下铅轧制最易,其次是铝,钛最难。

只有铅可以连续轧制(因为它在 20℃ 轧制已属热变形);对于 Al 及 Ti,应采用中间退火(即再结晶退火)。

8.3.5 前种工艺,由于铝件变形处于临界变形度下,故退火时可形成个别再结晶核心,最终晶粒极为粗大;而后种工艺,是由于进行再结晶退火时的温度选择不合理(温度过高),若按 $T_{\#} \approx 0.4T_{\#}$ 估算,则 $T_{\#} = 100^{\circ}\text{C}$,故再结晶温度不超过 200℃ 为宜。由于采用 630℃ 退火 1 h,故晶粒仍然粗大。

综上分析,在 80% 变形量条件下,采用 150℃ 退火 1 h,则可使其晶粒细化。

8.3.6 前者采用去应力退火(低温退火);后者采用再结晶退火(高温退火)。

8.3.7 (1) 不对。对于冷变形(较大变形量)后的金属,才能通过适当的再结晶退火细化晶粒。

(2) 不对。有些金属的再结晶温度低于室温,因此在室温下的变形也是热变形,也会发生动态再结晶。

(3) 不对。多边化过程中,空位浓度下降、位错重新组合,致使异号位错互相抵消,位错密度下降,使点阵畸变减轻。

(4) 不对。如果在临界变形度下变形的金属,再结晶退火后,晶粒反而粗化。

(5) 不对。再结晶不是相变。因此,它可以在一个较宽的温度范围内变化。

(6) 不对。微量溶质原子的存在(20 钢中 $w_{\text{C}} = 0.002$),会阻碍金属的再结晶,从而提高其再结晶温度。

(7) 不对。只有再结晶过程才是形核及核长大过程,其驱动力是储存能。

(8) 不对。金属的冷变形度较小时,相邻晶粒中才易于出现变形不均匀的情况,即位错密度不同,越容易出现晶界弓出形核机制。

(9) 不对。晶粒正常长大,是在界面曲率作用下发生的均匀长大;反常长大才是大晶粒吞食小晶粒的不均匀长大。

(10) 不对。合金中的第二相粒子一般可阻碍再结晶,也会阻止晶粒长大。

(11) 不对。再结晶织构是冷变形金属在再结晶(一次,二次)过程中形成的织构。它是在形变织构的基础上形成的,有两种情况,一是保持原有形变织构,二是原有形变织构消失,而代之

以新的再结晶组织。

(12) 不对。正常晶粒长大是在再结晶完成后继续加热或保温过程中,晶粒发生均匀长大的过程;而反常晶粒长大是在一定条件下(即稳定基体、有利晶粒和高温加热),继晶粒正常长大后发生的晶粒不均匀长大过程。

(13) 不对。再结晶虽然是形核-长大过程,但晶体点阵类型并未改变,故不是相变过程。

9 复合效应与界面

9.3.1 基体主要用于固定和粘附增强体,并将所受的载荷通过界面传递到增强体上,当然自身也承受少量载荷。基体是能起到类似隔膜的作用,将增强体分隔开,当有的增强体发生损伤和断裂时,裂纹不致从一个增强体传播到另一个增强体。在复合材料的加工和使用中,基体还能保护增强体免受环境的化学作用和物理损伤等。从增强体在结构复合材料中主要承担载荷角度看,通常要求增强体具有高强度和高模量,增强体的体积分数,与基体的结合性能对复合材料的性能起着很大的影响。增强体,基体和界面共同作用,可以改变复合材料的韧性、抗疲劳性能、抗蠕变性能、抗冲击性能及其它性能。界面能起到协调基体和增强体变形的作用,通过界面可将基体的应力传递到增强体上,基体和增强体通过界面发生结合,但结合力的大小要适当,既不能过大,也不能太小,结合力过大会使复合材料韧性下降,结合力过小,起不到传递应力的作用,容易在界面处开裂。

9.3.2 弥散增强:主要针对金属基体,加入硬质颗粒如 Al_2O_3 , TiC , SiC 等,其粒径为 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 左右。这些弥散于金属或合金中的颗粒,可以有效的阻止位错的运动,起到显著的强化作用,但基体仍是承受载荷的主体。

粒子增强:在基体中加入直径为 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 的硬质颗粒,粒子可承担部分载荷,但基体承担主要载荷。微粒以机械约束的方式限制基体变形。粒径适当搭配并均匀分布,从而起到有效的强化。

纤维增强:①连续纤维增强可用混合定则来解释,载荷和模量主要由纤维起作用。由于纤维强度和模量远高于基体,并大于纤维临界体积分数,故起到增强作用,界面结合要适中。②短纤维和晶须增强复合材料中纤维长度应大于临界长度,或长径比应大于临界值。纤维是强度和模量的主要贡献者,由于纤维强度和模量远高于基体,界面结合要适中。

9.3.3 (1)从复合材料结构单元和尺度主讲,把增强颗粒尺度为 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 的叫颗粒增强复合材料,把 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 尺度增强叫弥散强化复合材料,而把亚微米至纳米级叫精细复合材料,其强化原理各不相同。

(2)纤维破坏概率 $F(\sigma) = 1 - \exp(-a l \sigma^\beta)$ 和纤维平均强度 $\bar{\sigma} = (a l)^{-\frac{1}{\beta}} \Gamma(1 + \frac{1}{\beta})$ 都与纤维的长度 l 有关。纤维增强的复合材料的性能不仅与纤维的长度有关,与纤维的长径比 $\frac{l}{d}$ 也有关,还与复合材料板的厚度有关。这些都是复合材料尺寸效应的体现。

(3)复合材料试样越大,含缺陷概率越高,强度越低。

9.3.4 比较连续纤维和短纤维增强复合材料的临界体积分数,说明临界体积分数的意义

连续纤维:

$$\varphi_{cr} = \frac{\sigma_{mu} - \sigma_m^*}{\sigma_{fu} - \sigma_m}$$

式中 σ_{mu}, σ_{fu} —— 基体、纤维的抗拉强度；

σ_m^* —— 纤维达到断裂应变时基体所承受的应力。

短纤维：
$$\varphi_{cr} = \frac{\sigma_{mu} - \sigma_m^*}{\sigma_f - \sigma_m^*}$$

式中 $\bar{\sigma}_f$ —— 纤维平均应力。

由于 $\bar{\sigma}_f$ 小于 σ_{fu} ，故短纤维临界体积分数大于连续纤维临界体积分数。

临界体积分数的意义：纤维体积分数大于临界体积分数时，复合材料强度高于基体强度。

纤维体积分数小于临界体积分数时，复合材料强度小于基体强度，起不到增强作用。

9.3.5 简述。按照短纤维复合材料中的剪滞理论，纤维中的最大应力为 $(\sigma_f)_{max} = \frac{\sigma_s L}{r_f}$ ，亦即纤维中的最大应力和纤维长度 l 成线性关系。 L_c 对应与纤维中最大应力 $(\sigma_f)_{max}$ 等于纤维断裂应力 σ_{fu} 。所以当 $L < L_c$ 时，纤维中最大应力低于纤维断裂应力。无论施加多么大的载荷，纤维也不会断裂。

9.3.6 证明：取单元体如图 9-2 所示。横向加载时，则在加载方向上的伸长量 Δl_T 应是基体伸长量 Δl_m 和纤维伸长量 Δl_f 之和。即

$$\Delta l_T = \Delta l_f + \Delta l_m$$

$$\epsilon_T l_T = \epsilon_f l_f + \epsilon_m l_m$$

$$\epsilon_T = \epsilon_f \frac{l_f}{l_T} + \epsilon_m \frac{l_m}{l_T}$$

从图 9-2 中可知： $\frac{l_f}{l_T} = \varphi$ ， $\frac{l_m}{l_T} = \varphi_m$ 。

于是有

$$\epsilon_T = \epsilon_f \varphi + \epsilon_m \varphi_m = \epsilon_f \varphi + \epsilon_m (1 - \varphi),$$

$$\sigma_T = E_T \epsilon_T, \sigma_T = E_f \epsilon_f, \sigma_T = E_m \epsilon_m$$

整理得
$$\frac{1}{E_f} = \frac{\varphi}{E_f} + \frac{1 - \varphi}{E_m}$$

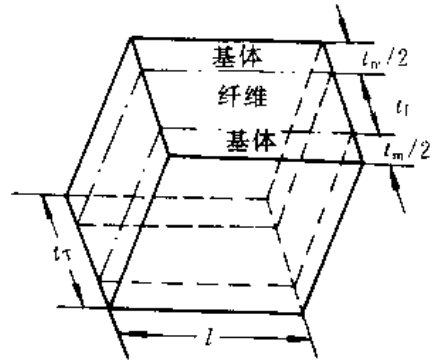


图 9-2 单向复合材料
受力示意图

9.3.7 (1) 要形成复合材料，两种材料必须在界面上建立一定的结合力，界面结合力大致可分为物理结合力和化学结合力。

(2) 遵循协同效应思想，即两种或多种因子组合作用效果大于两种或多种因子单独作用效果之和，并力求获得正混杂效应。

(3) 溶解和浸润结合时，基体能润湿增强体，相互之间发生扩散和溶解形成结合；反应结合时，基体与增强体应能反应生成有利的界面生成物，其厚度须控制在临界厚度以下。

(4) 如果形成结构复合材料，所选择的增强体力学性能（强度、模量）一定要大大高于基体。如形成功能复合材料，应该利用有利的复合效应，例如协同效应。

9.3.8 对连续纤维增强，由

$$\sigma_{Lu} = \sigma_{fu} \varphi + \sigma_m^* (1 - \varphi) = \sigma_{mu} (1 - \varphi)$$

可得

$$\varphi_{min} = \varphi = \frac{\sigma_{mu} - \sigma_m^*}{\sigma_{fu} + \sigma_{mu} - \sigma_m^*}$$

对随机定向排列短纤维，由

$$\sigma_{Lu} = \sigma_{fu} \left[1 - \frac{L_c}{2L} \right] \varphi + \sigma_m^* (1 - \varphi) = \sigma_{mu} (1 - \varphi)$$

得

$$\varphi_{\max} = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_m^*}{\sigma_{fu} \left[1 - \frac{L_c}{2L} \right] + \sigma_{\max} - \sigma_m^*} \quad \text{注意: } L > L_c$$

9.3.9 没有影响。复合材料的模量 $E_1 = \varphi_i E_i + \varphi_m E_m$ 和纤维体积百分数成线性变化。纤维排列密的地方,弹性模量高,纤维排列稀的地方,弹性模量低。但是线性关系具有可加性,整体的平均模量还等于具有相同体积分数均匀排列的复合材料的弹性模量,亦即没有影响。

9.3.10 短纤维强度

$$\sigma_{Lu} = \sigma_{fu} \left[1 - \frac{L_c}{2L} \right] \varphi_f + \sigma_m^* (1 - \varphi_f)$$

连续纤维强度

$$\sigma_{Lu} = \sigma_{fu} \varphi_f + \sigma_m^* (1 - \varphi_f)$$

式中 $\sigma_m^* (1 - \varphi_f)$ 在强度中贡献较小,省略后比较两式可得

$$1 - \frac{L_c}{2L} = 0.95, \quad \frac{L_c}{L} = 0.1$$

9.3.11 将会断裂成一段一段的短纤维,其长度为 L_c 或 $2L_c$ 。根据剪滞理论分析,短纤维长度为 L_c 时,纤维中正应力最大值可达到纤维断裂应力。

9.3.12 降低界面残余应力,基体改性,纤维表面改性,选择合理的复合工艺和条件等。

9.3.13 密度为 $\rho = 1.31 \text{ g/cm}^3$, 纤维方向模量为 58.9 GPa , 垂直纤维方向模量为 40 GPa 。

$$\rho_L = 1.25 \times 0.7 + 1.44 \times 0.3 = 1.3078 \text{ g/cm}^3$$

$$E_T = 0.3 \times 124 + 0.7 \times 31 = 58.9 \text{ GPa}$$

$$\frac{1}{E_T} = \frac{0.3}{124} + \frac{0.7}{31} = 0.025$$

$$E_T = 40 \text{ GPa}$$

9.3.14 如图 9-3 所示。

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{L} \left[\sigma_{fu} (L - L_c) + \frac{L_c}{2} \sigma_{fu} \right] = \frac{1}{L} \left[L - \frac{L_c}{2} \right] \sigma_{fu} = \sigma_{fu} \left(1 - \frac{L_c}{2L} \right)$$

9.3.15 ThO_2 体积分数为 $0.0084 (0.84\%)$ 。

9.3.16 硼纤维的体积分数为 10.41% , 纵向(纤维方向)的弹性模量为 103.46 GPa 。

9.3.17 $1.14 \times 10^5 \text{ S/m}$ 。

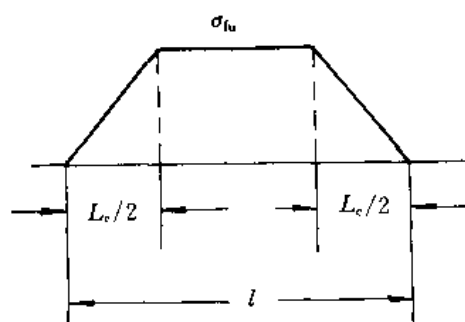


图 9-3 纤维平均应力 $\bar{\sigma}_f$ 计算示意图

10 固态相变

10.3.1 固态物质在温度、压力、电场、磁场改变时,从一种组织结构转变为另一种组织结构,就称为固态相变。

与液-固相变相比,固态相变时的母相是晶体,其原子呈一定规则排列,而且原子的键合比液态时牢固,同时母相中还存在着空位、位错和晶界等一系列晶体缺陷,新相-母相之间存在界面。因此,在这样的母相中,产生新的固相,会出现许多特点。

(1) 由于新相与母相之间比容不同,或者由于共格面上的原子错配度较大,往往产生应变

能,这是固态相变的重要阻力。

(2) 固态相变时新相的晶核常优先在晶体缺陷处形成。

(3) 新相与母相之间往往存在着一定的结晶学取向关系。

(4) 晶核长大有两种方式,一是改组式,二是位移式,前者需要原子的扩散,后者则不要。

(5) 固态相变时,往往首先产生形核功最小的亚稳相,再演变为平衡的稳定相。

10.3.2 固态相变时形核的阻力,来自新相晶核与基体间形成界面所增加的界面能 E_γ ,以及体积应变能(即弹性能) E_ϵ 。其中,界面能 E_γ 包括两部分:一部分是在母相中形成新相界面时,由同类键、异类键的强度和数量变化引起的化学能,称为界面能中的化学项;另一部分是由界面原子不匹配(失配),原子间距发生应变引起的界面应变能,称为界面能中的几何项。应变能 E_ϵ 产生的原因是,在母相中产生新相时,由于两者的比容不同,会引起体积应变,这种体积应变通常是通过新相与母相的弹性应变来调节,结果产生体积应变能。

从总体上说,随着新相晶核尺寸的增加及新相的生长, $(E_\gamma + E_\epsilon)$ 会增加。当然, E_γ, E_ϵ 也会通过新相的析出位置、颗粒形状、界面状态等,相互调整,以使 $(E_\gamma + E_\epsilon)$ 为最小。

母相为液态时,不存在体积应变能问题;而且固相界面能比液-固的界面能要大得多。相比之下,固态相变的阻力大。

10.3.3 如同在液相中一样,固相中的形核几乎总是非均匀的,这是由于固相中的非平衡缺陷(诸如非平衡空位、位错、晶界、层错、夹杂物等)提高了材料的自由能。如果晶核的产生结果使缺陷消失,就会释放出一定的自由能,因此减少了激活能势垒。

新相在位错处形核有三种情况:一是新相在位错线上形核,新相形成处,位错消失,释放的弹性应变能量使形核功降低而促进形核;二是位错不消失,而且依附在新相界面上,成为半共格界面中的位错部分,补偿了失配,因而降低了能量,使生成晶核时所消耗的能量减少而促进形核;三是当新相与母相成分不同时,由于溶质原子在位错线上偏聚(形成柯氏气团)有利于新相沉淀析出,也对形核起促进作用。

10.3.4 与液态结晶相比,固态相变在形核方面有如下特点。

(1) 固态相变主要依靠非均匀形核。这是由固态介质在结构组织方面先天的不均匀性所决定的。固态介质具有各种点、线、面等缺陷,这些缺陷分布不均匀,具有的能量高低不同,这就给非均匀形核创造了条件。

(2) 新相与母相之间存在一定的位向关系:常以低指数且原子密度较大而又匹配较佳的晶面互相平行,构成确定位向关系的界面借以减小新相与母相之间的界面能。

(3) 相界面易成共格或半共格界面。这是因为以形成共格界面而进行相变其阻力最小,半共格界面次之,非共格界面阻力最大。

10.3.5 如果脱溶是在母相中各处同时发生,且随新相的形成母相成分发生连续变化,但其晶粒外形及位向均不改变,称之为连续脱溶。

与连续脱溶相反,当脱溶一旦发生,其周围一定范围内的固溶体立即由过饱和状态变成饱和状态,并与母相原始成分形成明显界面。在晶界形核后,以层片相间分布并向晶内生长。通过界面不但发生成分突变,且取向也发生了改变,这就是不连续脱溶。其主要差别在于扩散途径的长度。前者扩散场延伸到一个相当长的距离,而后者扩散距离只是片层间距的数量级(一般小于 $1\ \mu\text{m}$)

不连续脱溶有以下特征:

(1) 在析出物与基体界面上,成分是不连续的;析出物与基体间的界面都为大角度的非共格界面,说明晶体位向也是不连续的。

(2) 胞状析出物通常在基体(α')晶界上形核,而且总是向 α' 相的相邻晶粒之一中长大。

(3) 胞状析出物长大时,溶质原子的分配是通过其在析出相与母相之间的界面扩散来实现的,扩散距离通常小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

10.3.6 Al-Cu合金的脱溶系列有:

GP区 $\rightarrow\theta''$ 过渡相 $\rightarrow\theta'$ 过渡相 $\rightarrow\theta$ 相(平衡相)

脱溶相的基本特征:

GP区为圆盘状,其厚度为 $0.3\sim 0.6\text{ nm}$,直径约为 8 nm ,在母相的 $\{100\}$ 面上形成。点阵与基体 α 相同(fcc),并与 α 相完全共格。

θ'' 过渡相呈圆片状,其厚度为 2 nm ,直径为 $30\sim 40\text{ nm}$,在母相的 $\{100\}$ 面上形成。具有正方点阵,点阵常数为 $a=b=0.404\text{ nm}$, $c\approx 0.78\text{ nm}$,与基体完全共格,但在 z 轴方向因点阵常数不同而产生约4%的错配,故在 θ'' 附近形成一个弹性共格应变场。

θ' 过渡相也在基体的 $\{100\}$ 面上形成,具有正方结构,点阵常数 $a=b=0.404\text{ nm}$, $c=0.58\text{ nm}$,其名义成分为 CuAl_2 。由于在 z 轴方向错配量太大,所以只能与基体保持局部共格。

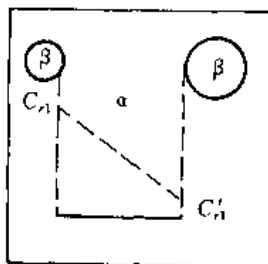
θ 相具有正方结构,点阵常数 $a=b=0.607\text{ nm}$, $c=0.487\text{ nm}$ 。这种平衡沉淀相与基体完全失去共格。

时效的实质,就是从过饱和固溶体分离出一个新相的过程,通常这个过程是由温度变化引起的。时效以后的组织中含有基体和沉淀物,基体与母相的晶体结构相同,但成分及点阵常数不同;而沉淀物则可以具有与母相不同的晶体结构和成分。由于沉淀物的性质、大小、形状及在显微组织中的分布不同,合金的性能可以有很大的变化。

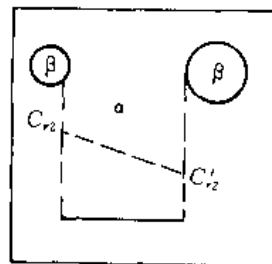
10.3.7 调幅分解是指过饱和固溶体在一定温度下分解成结构相同、成分和点阵常数不同的两个相。调幅分解的主要特征是不需要形核过程。调幅分解与形核、长大脱溶方式的比较如表10-2所示。

表 10-2 调幅分解与形核、长大脱溶方式的比较

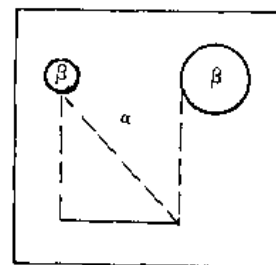
脱溶类型	自由能成分曲线特点	条 件	形核特点	界面特点	扩散方式	转变速率	颗粒大小
调幅分解	凸	自发涨落	非形核	宽泛	上坡	高	数量多 颗粒小
形核长大	凹	过冷度及 临界形核功	形核	明晰	下坡	低	数量少 颗粒大



(a)



(b)



(c)

图 10-5 球形粒子长大示意图

10.3.8 若固态合金中,含有大小不同的沉淀相粒子,在高温退火时,将会出现小粒子溶解,大粒子长大的现象。其物理实质:假定始态只有图10-5(a)所示的两种尺寸的第二相粒子。由粒子大小对固溶度的影响可知,小粒子的固溶度较大,因而在 α 相内,从小粒子到大粒子之间,有一个从高到低的溶质浓度梯度,小粒子周围的溶质有向大粒子周围扩散的趋势。这种扩散发生后,破坏了亚稳平衡,使小粒子周围的溶质浓度(c_{r_2}')小于亚稳平衡时的溶质浓度(c_{r_2}),如图10-5(b)所示,因而小粒子溶解而变得更小,如图10-5(c)所示;而大粒子周围的溶质浓度(c_{r_1}')又大于亚稳平衡时的溶质浓度(c_{r_1}),因而发生沉淀,使大粒子长大,如图10-5(c)所示。因此,不均匀尺寸的固相粒子粗化,是通过小粒子继续溶解以及大粒子继续长大而进行的。

10.3.9 直径 $2r = 6 \times 10^{-6} \text{ m}$

10.3.10 无扩散型相变具有如下特点:

- (1) 存在由于均匀切变引起的形状改变,使晶体发生外形变化。
- (2) 由于相变过程无扩散,新相与母相的化学成分相同。
- (3) 母相与新相之间有一定的晶体学位向关系。
- (4) 相界面移动速度极快,可接近声速。

应当细心地观察,为的是理解;

应当努力地理解,为的是行动。

—— 罗曼·罗兰 ——

1. 研究生入学考试模拟试题(一)

一、判断下列概念是否正确,并分析原因。(每题2分,共20分)

1. 一根位错线具有惟一的柏氏矢量,但当位错线的形状发生改变时,柏氏矢量也会改变。
2. $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 相图中的 δ 相就是 $\delta-\text{Fe}$, α 相就是 $\alpha-\text{Fe}$ 。
3. 在铁碳合金中,只有过共析钢的平衡组织中才有 Fe_3C_1 存在。
4. fcc 中的八面体间隙比 bcc 中的大,故 fcc 中的原子排列比较松散。
5. 立方系中,若位错线方向为 $[001]$, $\mathbf{b} = a[101]$, 则此位错必为左螺 $\mathbf{b}_1 = a[001]$ 及负刃 $\mathbf{b}_2 = a[100]$ 合成的混合位错。
6. 间隙相与间隙固溶体的性能相近。
7. 小角度晶界均是由刃位错排列而成。
8. 固溶体合金在铸造条件下,容易产生宏观偏析,所以可用扩散退火的方法加以消除。
9. 根据相律计算,在匀晶相图中的两相区内,其自由度为 2,即温度与成分这两个变量都可以独立改变。
10. 晶粒正常长大是小晶粒吞食大晶粒,反常长大是大晶粒吞食小晶粒。

二、作图、计算题(每题5分,共25分)

1. 试画出面心立方晶体中的 (123) 晶面和 $[346]$ 晶向。
2. 已知半径为 r_0 的 N 个原子构成晶体,试计算具有体心立方晶格时的体积。
3. 在 $\text{Al}-\text{Mg}$ 合金中, $x_{\text{Mg}} = 0.05$ 。计算 Mg 的质量分数(w_{Mg})? 已知 Mg 的相对原子质量为 24.31, Al 的相对原子质量为 26.98。
4. 1000°C 时,碳在 fcc 铁中的固溶度为 $w_c = 0.017$ 。求每 100 个单位晶胞中有多少个碳原子? 已知铁的相对原子质量为 55.86, 碳的相对原子质量为 12.01。
5. 一根 T_8 钢棒置于强脱碳气氛中由一端脱碳,若棒足够长,脱碳温度为 820°C , 脱碳端面碳浓度保持为零,并设脱碳时间为 t 小时。

- ① 画出在 820°C 脱碳 t 小时棒中的金相组织示意图;
- ② 画出在 820°C 脱碳 t 小时后缓冷至室温时棒中金相组织示意图(沿棒长纵截面)。

三、简单回答问题(每题5分,共25分)

1. 下列材料中哪些具有各向异性? 哪些没有各向异性?
(1) 单晶体铜; (2) 多晶体纯铁; (3) 塑料;

(4) 玻璃; (5) 经冷轧的多晶体硅钢片(变形量 70%)。

2. 在均匀形核时,形核率为

$$N = C \exp\left[-\frac{A}{kT}\right] \exp\left[-\frac{Q}{kT}\right]$$

试讨论 A, Q 的意义、单位、计算方法。

3. 含碳质量分数为 $w_c = 0.019$ 的铁碳合金,在实际铸造条件下的结晶过程及组织与平衡条件下有何不同?

4. 金相显微镜中光栏有什么作用?

5. 为什么绑扎物件一般用铁丝,而起重机吊物却用高碳钢丝?

四、综合题(每题 10 分,共 30 分)

1. 综述金属结晶过程的热力学条件、动力学条件、能量及结构条件。

2. 有一青铜($\text{Cu} - 0.10\text{Sn}$),参见图 4-19Cu-Sn 相图,请问:

(1) 300°C 时有哪几种相存在?它们的化学成分如何?各个相所占的分率为多少?

(2) 在哪个温度下有 1/3 液体?

3. 假定某面心立方晶体可以开动的滑移系为 $(11\bar{1})[011]$,试回答:

(1) 写出引起滑移的单位位错的相氏矢量,并说明之。

(2) 如果滑移是由纯刃型位错引起的,试指出位错线的方向。

(3) 指出上述情况下,滑移时位错线运动的方向。

(4) 假定在该滑移系上作用一大小为 $7 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 的切应力,试计算单位刃型位错线受力的大小和方向(设晶格常数为 $a = 0.2 \text{ nm}$)。

2. 研究生入学考试考试模拟题(二)

一、(15 分) 指出下列概念中错误之处,并改正。

1. 单晶体中的一根螺型位错运动至表面时,晶体就在位错运动方向滑移一定距离。

2. 室温下,金属晶粒越细小,则其强度愈高、塑性愈低。

3. 固溶体合金结晶过程中,当冷速造成的温度梯度很小时,其成分变化造成的“成分过冷”度也很小。

4. 过冷度愈大,晶体生长速率愈快,则晶粒就愈粗大。

5. 交滑移是多个滑移面同时沿多个滑移方向发生滑移的结果。

6. 固溶体合金非平衡结晶时,只要液/固界面前沿液相内溶质原子分布均匀一致,就可以减小合金中的偏析。

7. 对扩散常数 D_0 的影响因素主要是温度及扩散激活能。

8. Mg 的晶体点阵参数为 $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$,阵点坐标为 $(0,0,0)$, $(2/3,1/3,1/2)$,则其空间点阵类型必属于密排六方。

9. 晶界原子排列混乱,能量高,原子易活动,因此晶界强度较晶内低。

10. 实际生产中,采用增加过冷度细化铸件晶粒比采用振动的方法细化晶粒效果更佳。

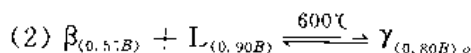
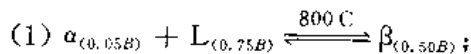
二、(15 分) 填空。

1. 写出一个具体的合金相: 间隙固溶体 _____, 有序固溶体 _____, 电子化合物 _____

- _____。
2. 立方系中,若位错线方向为 $[110]$, $\mathbf{b} = \frac{a}{2} [1\bar{1}0]$,则此位错为_____位错。
 3. 固态金属中,原子扩散的驱动力是_____。
 4. 再结晶的驱动力是_____。
 5. 珠光体较铁素体强度高,是因为_____。
 6. 面心立方晶体中的滑移系是_____。
 7. 钢加热时,碳化物溶入奥氏体的过程是_____扩散;而冷却时,碳化物析出的过程是_____扩散。

三、(42分) 作图计算题。

1. 已知某金属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,其坐标分别为 $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ 和 $(\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4})$ 。试画出其晶胞。
2. 作图表示出六方晶系中的 $[\bar{1}2\bar{1}3]$, $(11\bar{2}0)$ 。
3. 绘出含碳质量分数为 $w_c = 0.002$, $w_c = 0.008$, $w_c = 0.012$ 钢的室温平衡组织图,在图下注明组织、腐蚀剂及放大倍数。
4. 铜具有面心立方结构,且其原子半径为 0.1278 nm ,计算其密度?
5. 已知 $\text{Al}-0.04\text{Cu}$ 合金(参见图4-20)中的析出反应受扩散所控制。铜在铝中的扩散激活能 $Q = 136 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。如果为了达到最高硬度,在 150°C 进行时效需要 10 h ,问在 100°C 时效需要多长时间?
6. 在 $\text{A}-\text{B}$ 二元系中,组元 A 的熔点为 1000°C ,组元 B 的熔点为 500°C ,存在有两个包晶反应:



依据以上数据,绘出概略的相图。

四、(28分) 综合分析题(可选两题回答,每题14分)。

1. 为细化某纯铝件晶粒,将其冷变形5%后于 630°C 退火 1 h ,组织反而粗化;增大冷变形量至80%,再于 630°C 退火 1 h ,仍然得到粗大晶粒。试分析其原因,并指出上述两种工艺不合理之处?请制定一种合理的细化工艺(已知铝的熔点为 660°C)。
2. 参看图4-19 $\text{Cu}-\text{Sn}$ 二元相图。分析 $w_{\text{Sn}} = 0.20$ 的合金平衡结晶过程(画出冷却曲线,写出主要转变的反应式及相变过程),并说明室温下该合金的相组成物及组织组成物。
3. 在晶体的滑移面上有一位错环 $abcd$,其柏氏矢量为 \mathbf{b} ,试确定:
 - (1) 各段位错线是什么位错?
 - (2) 若在其柏氏矢量 \mathbf{b} 的方向加一切应力 τ ,则各段位错线所受的力有多大?其方向如何?
 - (3) 位错环在 τ 的作用下怎样运动?运动的结果如何?
 - (4) 在 τ 的作用下,要使此位错环稳定不动,其环的最小半径应为多大?

3. 研究生入学考试模拟试题(三)

一、简单回答下列各题(每题5分,共30分)。

1. 在某一立方晶系中,若位错线方向为 $[11\bar{2}]$, $\mathbf{b} = a[\bar{1}10]$,试判断此位错是什么类型的位错?若为刃型位错,试求出半原子面的指数以及插入方向。

2. 分析下列位错反应能否进行。

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

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

3. 哪些转变是属于固态相变中的扩散型相变?

4. 一立方晶体中,欲在 $[100]$ 方向上产生130 N的分力,试问在 $[\bar{1}10]$ 方向上须施加多少力?

5. 什么叫超塑性?产生的原因是什么?

6. 在显微镜下如何区别滑移带与变形孪晶?

二、(10分)

$[01\bar{1}]$ 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)平面并指出单位滑移矢量 $[01\bar{1}]$ 和 $[11\bar{2}]$;

(2) 比较具有此二滑移矢量的位错线的能量。

三、(10分)

在586℃,Cu-Sn青铜中,Sn的最大固溶度为 $w_{\text{Sn}} = 0.15.8$,试求锡的摩尔分数(x_{Sn})?(已知铜的相对原子质量为63.5,锡的相对原子质量为118.69)

四、(10分)

在钢棒表面上,铁的每20个单位晶胞中有一个碳原子;在表面下1 mm处,每30个单位晶胞中才有一个碳原子。在1 000℃时,其扩散系数为 $3 \times 10^{11} \text{ m}^2/\text{s}$,晶体结构为fcc(晶格常数 $a = 0.365 \text{ nm}$)。问每分钟有多少个碳原子扩散经过一个单位晶胞。

五、(10分)

有一批Al-Cu合金(Al-0.07Cu)铸件(参见图4-20Al-Cu相图),室温组织中有离异共晶。有人提出用高温扩散退火的方法加以消除,你认为此工艺是否可行?为什么?

六、(10分)

某A-B二元系,A组元的熔点为1 000℃,B组元的熔点为700℃。 $w_{\text{B}} = 0.25$ 的合金在500℃凝固完毕。在平衡状态下,此合金的组织组成物中 $\alpha_{\text{初}}$ 占 $73\frac{1}{3}\%$,共晶体 $(\alpha + \beta)_{\text{共}}$ 占 $26\frac{2}{3}\%$; $w_{\text{B}} = 0.50$ 的合金也在500℃凝固完毕,此时, $\alpha_{\text{初}}$ 占40%,共晶体 $(\alpha + \beta)_{\text{共}}$ 占60%,且合金中 α 相的相对量为50%。假定 α 相及 β 相的固溶度不随温度而改变,试画出此A-B二元相图。

七、(10分)

在缓慢顺序结晶条件下,固溶体合金从左向右,进行定向凝固,液/固界面保持平直,假设

固相中无扩散。证明凝固后,固溶体中溶质浓度沿棒长分布为

$$c_s = k_0 c_0 (1 - z/L)^{k_0 - 1}$$

式中 c_0 —— 合金中溶质的质量分数(w_B)

k_0 —— 平衡分配系数;

L —— 合金棒总长度;

z —— 已凝固部分的长度;

c_s —— 凝固到 z 处时固相中溶质的质量分数(w_B)。

八、(10分)

冷轧纯铜薄板,如果要求保持较高强度,应作什么热处理?当需要继续冷轧变薄时,又应进行何种热处理?并从显微组织变化上予以说明。

4. 常用国际单位

物理量名称	单位名称	单位符号
长 度	米	m
质 量	公斤(千克)	kg
时 间	秒	s
热力学温度	开[尔文]	K
物质的量	摩[尔]	mol
力	牛[顿]	N
功、热、能	焦[耳]	J(N·m)
压 力	帕[斯卡]	Pa(N/m ²)
表面张力	牛[顿] 每米	N/m
浓 度	千摩每立方米	kmol/m ³

5. 书中用到的一些常数

量的名称	符号	SI 单位		备 注
		名 称	符号	
重力加速度	g	米每二次方秒	m/s ²	标准自由落体加速度 $g_n = 9.806\ 65\ \text{m/s}^2$ (准确值)
阿伏加德罗常数	L, N_A	每摩[尔]	mol ⁻¹	$L = (6.022\ 136\ 7 \pm 0.000\ 003\ 6) \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$
摩尔体积	V_m	立方米每摩[尔]	m ³ /mol	在 273.15 K 和 101.325 kPa 时,理想气体的摩尔体积为 $V_{m,0} = (0.022\ 414\ 10 \pm 0.000\ 000\ 19)\ \text{m}^3/\text{mol}$
摩尔气体常数	R	焦[耳] 每摩[尔] 开[尔文]	J/(mol·K)	$R = (8.314\ 510 \pm 0.000\ 070)\ \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
玻耳兹曼常数	k	焦[耳] 每开[尔文]	J/K	$k = (1.380\ 658 \pm 0.000\ 012) \times 10^{-23}\ \text{J/K}$

续 表

量的名称	符号	SI 单位		备 注
		名 称	符 号	
原子质量常数	m_a	千克	kg	$m_a = (1.660\ 540\ 2 \pm 0.000\ 001\ 0) \times 10^{-27} \text{ kg} = 1 \text{ u (原子质量单位)}$
普朗克常量	h	焦[耳] 秒	$\text{J} \cdot \text{s}$	$h = (6.626\ 075\ 5 \pm 0.000\ 004\ 0) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
真空介电常数 (真空电容率)	ϵ_0	法[拉] 每米	F/m	$\epsilon_0(\text{准确值}) = 8.854\ 188 \times 10^{-12} \text{ F/m}$
真空磁导率	μ_0	亨[利] 每米	H/m	$\mu_0 = 4 \pi \times 10^{-7} \text{ H/m (准确值)} = 1.256\ 637 \times 10^{-6} \text{ H/m}$
元电荷	e	库[仑]	C	一个电子的电荷 $e = (1.602\ 177\ 33 \pm 0.000\ 000\ 49) \times 10^{-19} \text{ C}$
法拉第常数	F	库[仑] 每摩[尔]	C/mol	$F = (9.648\ 530\ 9 \pm 0.000\ 002\ 9) \times 10^4 \text{ C/mol}$
电磁波在 真空中的速度	c, c_0	米每秒	m/s	$c = 299\ 792\ 458 \text{ m/s}$ 如果用 c 代表介质中的相速度, 则用 c_0 代表真空中的相速度

6. 一些元素的资料表(选自不同来源)

元素	符号	原子序	相对 原子量 Ar	轨域	熔点 °C	密度 (固体) Mg/m ³ (= g/cm ³)	晶体 结构 (20 °C)	原子 近似 半径 nm [†]	价数 (最通 常的)	离子 近似 半径 nm [†]
氢	H	1	1.007 8	1s 1	- 295.4	—	—	0.046	1 +	Very small
氦	He	2	4.003	2	- 272.2	—	—	0.176	Inert	
				2s 2p						
锂	Li	3	6.94	He + 1	180.7	0.534	bcc	0.151 9	1 +	0.068
铍	Be	4	9.01	He + 2	1 290	1.85	hcp	0.114	2 +	0.035
硼	B	5	10.81	He + 2 1	2 300	2.3	—	0.046	3 +	~ 0.025
碳	C	6	12.011	He + 2 2	> 3 500	2.25	hex	0.077	—	—
氮	N	7	14.007	He + 2 3	- 210	—	—	0.071	3 -	—
氧	O	8	15.999	He + 2 4	- 218.4	—	—	0.060	2 -	0.140
氟	F	9	19.00	He + 2 5	- 220	—	—	0.06	1 -	0.133
氖	Ne	10	20.18	He + 2 6	- 248.7	—	fcc	0.160	Inert	—

续 表

元素	符号	原子序	相对原子量 Ar	轨域	熔点 °C	密度 (固体) Mg/m ³ (= g/cm ³)	晶体 结构 (20°C)	原子 近似 半径 nm [†]	价数 (最通 常的)	离子 近似 半径 nm [‡]
				<u>3s</u> <u>3p</u>						
钠	Na	11	22.99	Ne + 1	97.8	0.97	bcc	0.185 7	1 +	0.097
镁	Mg	12	24.81	Ne + 2	650	1.74	hcp	0.161	2 +	0.066
铝	Al	13	26.98	Ne + 2 1	660.4	2.699	fcc	0.143 15	3 +	0.051
硅	Si	14	28.09	Ne + 2 2	1 410	2.33		0.117 6	4 +	0.042
磷	P	15	30.97	Ne + 2 3	44	1.8		0.11	5 +	~ 0.035
硫	S	16	32.06	Ne + 2 4	112.8	2.07	—	0.106	2 —	0.184
氯	Cl	17	35.45	Ne + 2 5	— 101	—	—	0.101	1 —	0.181
氩	Ar	18	39.95	Ne + 2 6	— 189.2	—	fcc	0.192	Inert	—
				<u>3d</u> <u>4s</u> <u>4p</u>						
钾	K	19	39.1	Ar + 1	63	0.86	bcc	0.231	1 +	0.133
钙	Ca	20	40.08	Ar + 2	839	1.55	fcc	0.197 6	2 +	0.099
钛	Ti	22	47.90	Ar + 2 2	1 668	4.51	hcp	0.146	4 +	0.068
铬	Cr	24	52.00	Ar + 5 1	1 875	7.19	bcc	0.124 9	3 +	0.063
锰	Mn	25	54.94	Ar + 5 2	1 244	7.47	—	0.112	2 +	0.080
铁	Fe	26	55.85	Ar + 6 2	1 538	7.87	bcc	0.124 1	2 +	0.074
							fcc	0.126 9	3 +	0.064
钴	Co	27	58.93	Ar + 7 2	1 495	8.83	hcp	0.125	2 +	0.072
镍	Ni	28	58.71	Ar + 8 2	1 453	8.90	fcc	0.124 6	2 +	0.069
铜	Cu	29	63.54	Ar + 10 1	1 084	8.93	fcc	0.127 8	1 +	0.096
锌	Zn	30	65.38	Ar + 10 2	420	7.13	hcp	0.139	2 +	0.074
锗	Ge	32	72.59	Ar + 10 2 2	937	5.32	*	0.122 4	4 +	—
砷	As	33	74.92	Ar + 10 2 3	816	5.78	—	0.125	3 +	—
氪	Kr	36	83.80	Ar + 10 2 6	— 157	—	fcc	0.201	Inert	—
				<u>4d</u> <u>5s</u> <u>5p</u>						
银	Ag	47	107.87	Kr + 10 1	961.9	10.5	fcc	0.144 4	1 +	0.126
锡	Sn	50	118.69	Kr + 10 2 2	232	7.17	bct	0.150 9	4 +	0.071
锑	Sb	51	121.75	Kr + 10 2 3	630.7	6.7	—	0.145 2	5 +	—
碘	I	53	126.9	Kr + 10 2 5	114	4.93	ortho	0.135	1 —	0.220
氙	Xe	54	131.3	Kr + 10 2 6	112	2.7	fcc	0.221	Inert	—
				<u>4f</u> <u>5d</u> <u>6s</u>						
铯	Cs	55	132.9	Xe + 1	28.6	1.9	bcc	0.265	1 +	0.167
钨	W	74	183.9	Xe + 14 4 2	3 410	19.25	bcc	0.136 7	4 +	0.070
金	Au	79	197.0	Xe + 14 10 1	1 064.4	19.3	fcc	0.144 1	1 +	0.137
汞	Hg	80	200.6	Xe + 14 10 2	— 38.86	—	—	0.155	2 +	0.110
铅	Pb	82	207.2	Hg + 6p ²	327.4	11.38	fcc	0.175 0	2 +	0.120
铀	U	92	238.0	Rn + 5f ³ 6d 7s ²	1 133	19.05	—	0.138	4 +	0.097

* 钻石立方体

† 元素固体中,最接近之两原子间距离的一半。对于非立方体结构指的是平均原子间距,例如,在 hcp,原子稍微偏向椭圆球体。

‡ 对于 CN = 6 的半径;此外,0.97R_{CN=8} ≈ R_{CN=6} ≈ 1.1 R_{CN=4}, Ahrens 的模型。

7. 有关工程材料的性质(20℃)

材 料	密度 $\frac{\text{Mg}}{\text{m}^3}$ ($\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)	传热系数 λ $\text{W}/(\text{mm}^2 \cdot \text{K})$	线胀系数 α_t K	电阻率 ρ $\Omega \cdot \text{m}$	平均弹性模量 \bar{E} MPa
<u>金属</u>					
铝(99.9+)	2.7	0.22	22.5×10^{-6}	29×10^{-9}	70 000
铝合金	2.7(+)	0.16	22×10^{-6}	$\sim 45 \times 10^{-9}$	70 000
黄铜(70 Cu - 30Zn)	8.5	0.12	20×10^{-6}	62×10^{-9}	110 000
青铜(95Cu - 5Sn)	8.8	0.08	18×10^{-6}	$\sim 100 \times 10^{-9}$	110 000
铸铁(灰)	7.15		10×10^{-6}	—	140 000(±)
铸铁(白)	7.7		9×10^{-6}	660×10^{-9}	205 000
铜(99.9-)	8.9	0.40	17×10^{-6}	17×10^{-9}	110 000
铁(99.9-)	7.88	0.072	11.7×10^{-6}	98×10^{-9}	205 000
铅(99+)	11.34	0.033	29×10^{-6}	206×10^{-9}	14 000
镁(99+)	1.74	0.16	25×10^{-6}	45×10^{-9}	45 000
蒙乃尔合金(70Ni - 30Cu)	8.8	0.025	15×10^{-6}	482×10^{-9}	180 000
银(史特灵银)	10.5	0.41	18×10^{-6}	18×10^{-9}	75 000
钢(1020)	7.86	0.050	11.7×10^{-6}	169×10^{-9}	205 000
钢(1040)	7.85	0.048	11.3×10^{-6}	171×10^{-9}	205 000
钢(1080)	7.84	0.046	10.8×10^{-6}	180×10^{-9}	205 000
钢(18Cr - 8Ni 不锈钢)	7.93	0.015	9×10^{-6}	700×10^{-9}	205 000
<u>陶瓷</u>					
氧化铝	3.8	0.029	9×10^{-6}	$> 10^{12}$	350 000
<u>砖</u>					
建筑	2.3(±)	0.000 6	9×10^{-6}	—	—
耐火粘土	2.1	0.000 8	4.5×10^{-6}	1.4×10^{-6}	—
石墨	1.5		5×10^{-6}	—	—
铺路	2.5	—	4×10^{-6}	—	—
砂土	1.75	0.000 8	—	1.2×10^{-6}	—
混凝土	2.4(±)	0.001 0	13×10^{-6}	—	14 000
<u>玻璃</u>					
平板	2.5	0.000 75	9×10^{-6}	10^{12}	70 000
硼硅酸盐	2.4	0.001 0	2.7×10^{-6}	$> 10^{15}$	70 000

续 表

材 料	密度 $\frac{\text{Mg}}{\text{m}^3}$ ($=\text{g}/\text{cm}^3$)	传热系数 λ $\frac{\text{W}}{(\text{mm}^2 \cdot \text{K})}$	线胀系数 α K	电阻率 ρ $\Omega \cdot \text{m}$	平均弹性模量 E MPa
砂土	2.2	0.001 2	0.5×10^{-6}	10^{18}	70 000
Vycor	2.2	0.001 2	0.6×10^{-6}		
木材	0.05	0.000 25	—	—	
石墨(整体)	1.9	—	5×10^{-6}	10^{-5}	7 000
氧化镁	3.6		9×10^{-6}	$10^3 (1\ 100^\circ\text{C})$	205 000
石英(二氧化矽)	2.65	0.012	—	10^{12}	310 000
碳化矽	3.17	0.012	4.5×10^{-6}	$0.025 (1\ 100^\circ\text{C})$	—
碳化钛	4.5	0.030	7×10^{-6}	50×10^{-1}	350 000
<u>聚合体</u>					
蜜胺甲醛	1.5	0.000 30	27×10^{-6}	10^{11}	9 000
酚甲醛	1.3	0.000 16	72×10^{-6}	10^{10}	3 500
尿素甲醛	1.5	0.000 30	27×10^{-6}	10^{10}	10 300
橡胶(人造的)	1.5	0.000 12	—	—	4~75
橡胶(硫化物)	1.2	0.000 12	81×10^{-6}	10^{12}	3 500
聚乙烯(低密度)	0.92	0.000 34	180×10^{-6}	$10^{13} \sim 10^{16}$	100~350
聚乙烯(高密度)	0.96	0.000 52	120×10^{-6}	$10^{12} \sim 10^{16}$	350~1 250
聚苯乙烯	1.05	0.000 08	63×10^{-6}	10^{16}	2 800
聚偏二氯乙烯	1.7	0.000 12	190×10^{-6}	10^{11}	350
聚四氟乙烯	2.2	0.000 20	100×10^{-6}	10^{14}	350~700
聚甲基丙烯酸甲酯	1.2	0.000 20	90×10^{-6}	10^{14}	3 500
尼龙	1.15	0.000 25	100×10^{-6}	10^{12}	2 800

* 本表中之数据分别从不同的来源所得。

参考文献

- 1 潘金生,仝健民,田民波.材料科学基础.北京:清华大学出版社,1998
- 2 Van Vlack L. H. 基础材料科学与工程.蔡希杰,徐祖光译.台湾:晓园出版社,1992
- 3 肖纪美.合金相与相变.北京:冶金工业出版社,1987
- 4 Verhoeven J D. 物理冶金学基础.卢光照,赵子伟译.上海:上海科学技术出版社,1980
- 5 谢希文,过梅丽编著.材料科学与工程导论.北京:北京航空航天大学出版社,1991
- 6 石德珂,沈莲编.材料科学基础.西安:西安交通大学出版社,1995
- 7 曹明盛主编.物理冶金学基础.北京:冶金工业出版社,1985
- 8 宋维锡.金属学原理.北京:冶金工业出版社,1980
- 9 胡赓祥,钱苗根.金属学.上海:科学技术出版社,1980
- 10 刘智恩主编.材料科学基础.西安:西北工业大学出版社,2000
- 11 陈秀芹,刘和.金属学原理习题集.上海:上海科学技术出版社,1989
- 12 康大韬等著.物理冶金学原理习题集.北京:机械工业出版社,1981
- 13 秦国友,胡振纪编著.金属学习题与思考题集.重庆:重庆大学出版社,1984
- 14 周玉著.陶瓷材料学.哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1995
- 15 杨紫侠,戴中兴.金属学研究生入学试题选编.武汉:华中理工大学出版社,1988
- 16 胡德林主编.金属学及热处理.西安:西北工业大学出版社,1994.6
- 17 张建等编.工程材料学习辅导.北京:中央广播电视大学出版社,1986
- 18 周如松主编.金属物理.北京:高等教育出版社,1992
- 19 李标荣编著.电子陶瓷工艺原理.武汉:华中理工大学出版社,1988
- 20 谢希文,路若英.金属学原理.北京:航天工业出版社,1989
- 21 刘国勋主编.金属学原理.北京:冶金工业出版社,1980

