

2.1 定性描述晶体结构的参量有哪些？定量描述晶体结构的参量又有哪些？

答：晶体结构的定性描述主要有晶胞参数、晶系划分和空间点阵类型。定量描述则主要指晶面指数和晶向指数。

专注武理工材料考研

QQ:704513912

2.2 依据结合力的本质不同，晶体中的键合作用分为哪几类？其特点是什么？

答：主要分为金属晶体、离子晶体、共价晶体和分子晶体四类。金属键是失去最外层电子（价电子）的原子实和自由电子组成的电子云之间的静电库仑力而产生的结合。金属键的实质是没有方向性和饱和性的共价键。金属晶体最显著的物理性质是具有良好的导电性和导热性。金属的结合能比离子晶体和原子晶体要低一些，但过渡金属的结合能则比较大。离子键是正、负离子依靠静电库仑力而产生的键合。离子键的特点是没有方向性和饱和性。质点之间主要依靠静电库仑力而结合。离子晶体因其依靠强键力静电库仑力结合，故其结构非常稳定。反映在宏观性质上，晶体的熔点高，硬度大，导电性能差，膨胀系数小。共价键是原子之间通过共用电子对或通过电子云重叠而产生的键合。共价键的特点是具有方向性和饱和性。原子晶体具有熔点高，硬度大，导电性能差等特性。各种晶体之间性能差别也很大。分子晶体则是通过“分子力”或范德华力而产生的键合。由于分子间力相对比化学键要小很多，通常分子晶体是透明的绝缘体，熔点极低。

2.3 等径球最紧密堆积的空隙有哪两种？一个球的周围有多少个四面体空隙、多少个八面体空隙？

答：等径球密堆积时形成的空隙有四面体空隙和八面体空隙。一个球周围有 8 个四面体空隙和 6 个八面体空隙。

2.4 n 个等径球作最紧密堆积时可形成多少个四面体空隙、多少个八面体空隙？不等径球是如何进行堆积的？

答：形成 $2n$ 个四面体空隙和 n 个八面体空隙。不等径球通常是直径大的球先做最密堆积（如面心立方堆积或六方最密堆积），直径小的球则填充在八面体或四面体空隙内。

2.5 硅酸盐晶体结构有何特点？怎样表征其化学式？

答：硅酸盐晶体结构特征有：（1）构成硅酸盐晶体的基本结构单元 $[\text{SiO}_4]$ 四面体。Si-O-Si键是一条夹角不等的折线，一般在 145° 左右。（2） $[\text{SiO}_4]$ 四面体的每个顶点，即 O^{2-} 离子最多只能为两个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体所共用。（3）两个相邻的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间只能共顶而不能共棱或共面连接。（4） $[\text{SiO}_4]$ 四面体中心的 Si^{4+} 离子可部分地被 Al^{3+} 所取代。在表征硅酸盐晶体的化学式时，通常有两种方法：一种是所谓的氧化物方法，另一种是无机络盐表示法和结构式写法。氧化物方法：即把构成硅酸盐晶体的所有氧化物按一定的比例和顺序全部写出来，先是 1 价的碱金属氧化物，其次是 2 价、3 价的金属氧化物，最后是 SiO_2 。例如，钾长石的化学式写为 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ；无机络盐表示法：把构成硅酸盐晶体的所有离子按照一定比例和顺序全部写出来，先是 1 价、2 价的金属离子，其次是 Al^{3+} 和 Si^{4+} ，最后是 O^{2-} 或 OH^- 。如钾长石为 KAlSi_3O_8 。结构式表示法：先写联结硅氧骨干的阳离子，按低价到高价顺序，然后写硅氧骨干，并用 $[\]$ 括起来，最后写水，水可以是 OH^- 形式的，也可以是 H_2O 分子

形式的。钾长石： $K[AlSi_3O_8]$ 高岭石： $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_2$

2.6 硅酸盐晶体的分类依据是什么？可分为那几类，每类的结构特点是什么？

答：依据硅酸盐晶体化学式中不同的 Si/O 比对其结构进行分类，因为不同 Si/O 比对应了基本结构单元之间的不同结合方式。硅酸盐晶体中 $[SiO_4]$ 四面体的结合方式有岛状、组群状、链状、层状和架状等五种方式，硅酸盐晶体也分为相应的五种类型，其对应的 Si/O 由 1/4 变化到 1/2。岛状结构的特点： $[SiO_4]$ 四面体以孤岛状存在，各顶点之间并不互相连接，每个 O^{2-} 一侧与 1 个 Si^{4+} 连接，另一侧与其它金属离子相配位使电价平衡。结构中 Si/O 比为 1:4。组群状结构的特点：组群状结构是 2 个、3 个、4 个或 6 个 $[SiO_4]$ 四面体通过共用氧相连接形成单独的硅氧络阴离子团，硅氧络阴离子团之间再通过其它金属离子连接起来。有限四面体群中连接两个 Si^{4+} 离子的氧称为桥氧，由于这种氧的电价已经饱和，一般不再与其它正离子再配位，故桥氧亦称为非活性氧。相对地只有一侧与 Si^{4+} 离子相连接的氧称为非桥氧或活性氧。链状结构的特点：硅氧四面体通过共用的氧离子相连接，形成向一维方向无限延伸的链。依照硅氧四面体共用顶点数目的不同，分为单链和双链两类。层状结构的特点：层状结构是每个硅氧四面体通过 3 个桥氧连接，构成向二维方向伸展的六节环状的硅氧层（无限四面体群）。在六节环状的层中，可取出一个矩形单元 $[Si_4O_{10}]^{4-}$ ，于是硅氧层的化学式可写为 $[Si_4O_{10}]$ 。按照硅氧层中活性氧的空间取向不同，硅氧层分为单网层和复网层。单网层结构中，硅氧层的所有活性氧均指向同一个方向。而复网层结构中，两层硅氧层中的活性氧交替地指向相反方向。架状结构的特点：架状结构中硅氧四面体的每个顶点均为桥氧，硅氧四面体之间以共顶方式连接，形成三维“骨架”结构。结构的重复单元为 $[SiO_2]$ ，作为骨架的硅氧结构单元的化学式为 $[SiO_2]_2$ 。其中 Si/O 为 1: 2。

2.7 解释下列概念

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

答：晶系：把晶胞按照对称性的不同，或说按照晶胞参数之间的关系的不同进行的分

晶胞：晶胞是从晶体结构中取出来的反映晶体周期性和对称性的最小重复单元

晶胞参数：在用平行六面体表示一个晶体结构的最小重复单元时，平行六面体的三个边长及三个夹角

空间点阵：把晶体中质点的中心用直线联起来构成的空间格架，简称晶格。点阵是一组无限的点，在空间按一定规则周期性排列，连接其中任意两点可得一矢量，将各点按此矢量在空间平移可使点阵复原。点阵中的点代表了晶体中相同的位置任一点周围的环境都与其他点相同

米勒指数：用于表示空间点阵中某一组相互平行的晶面的一套互质的数值，常写作(hkl)。数字 hkl 是晶面在三个坐标轴（晶轴）上截距的倒数的互质整数比。

离子晶体的晶格能：1 摩尔离子晶体中的正负离子，由相互远离的气态结合成离子晶体时所释放出的能量。

原子半径与离子半径：原子处于孤立态时原子半径定义：从原子核中心到核外电子的几率密度趋向于零处的距离，亦称为范德华半径。原子处于结合时，根据 x-射线衍射可以测出相邻原子面间的距离。如果是金属晶体，则定义金属原子半径为：相邻两原子面间距离的一半。如果是离子晶体，则定义正、负离子半径之和等于相

邻两原子面间的距离。每个离子周围存在的球形力场的半径即是离子半径。

配位数：一个原子（或离子）周围同种原子（或异号离子）的数目称为原子（或离子）的配位数。

离子极化：离子晶体中，带电荷的离子所产生的电场，必然要对另一个离子的电子云产生吸引或排斥作用，使之发生变形，这种现象称为极化。

同质多晶与类质同晶：化学组成相同的物质，在不同的热力学条件下形成结构不同的晶体的现象，称为同质多晶现象。化学组成相似或相近的物质，在相同的热力学条件下，形成的晶体具有相同的结构，这种现象称为类质同晶现象。

正尖晶石与反尖晶石：正尖晶石结构指 AB_2O_4 型晶体（如 $MgAl_2O_4$ ）中的氧离子 O^{2-} 作面心立方最紧密堆积，B 离子（如 Mg^{2+} ）填充在四面体空隙，A 离子（如 Al^{3+} ）离子占据八面体空隙。反之，如果半数的 B 离子占据四面体空隙，A 离子和另外半数的 B 离子占据八面体空隙，则称为反尖晶石。

反萤石结构：正常的萤石结构是指 AX_2 型离子晶体中，A 离子作面心立方堆积，X 离子则填充于四面体空隙内。反萤石结构则指 A_2X 型离子晶体中，离子占位与正常萤石结构的相反，即 X 离子作面心立方堆积而 A 离子则填充于四面体空隙内。

铁电效应：在一些电介质晶体中，晶胞的结构使正负电荷重心不重合而出现电偶极矩，产生不等于零的电极化强度，使晶体具有自发极化，晶体的这种性质叫铁电性（ferroelectricity）。铁电体在循环电场作用下具有电极化强度的滞后即有电滞回线的效应即铁电效应。

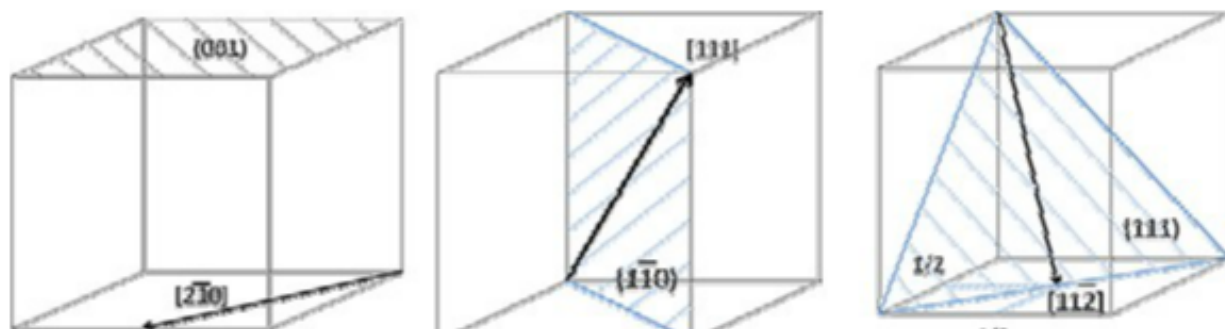
压电效应：正压电效应：某些晶体在机械力作用下发生变形，使晶体内正负电荷中心相对位移而极化，致使晶体两端表面出现符号相反的束缚电荷，其电荷密度与应力成比例。这种由“压力”产生“电”的现象称为正压电效应(direct piezoelectric effect)。逆压电效应：如果具有压电效应的晶体置于外电场中，电场使晶体内部正负电荷中心位移，导致晶体产生形变。这种由“电”产生“机械形变”的现象称为逆压电效应(converse piezoelectric effect)。正压电效应和逆压电效应统称为压电效应。

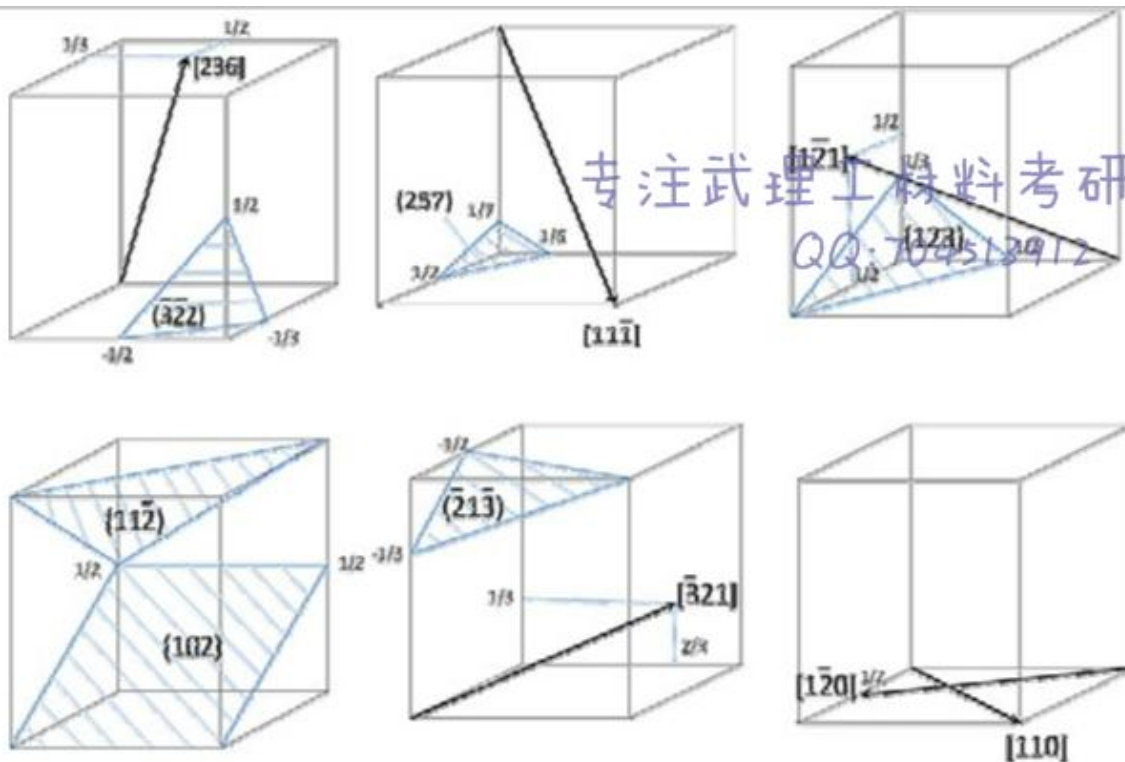
2.8 (1) 一晶面在 x、y、z 轴上的截距分别为 2a、3b、6c，求出该晶面的米勒指数；**(2)** 一晶面在 x、y、z 轴上的截距分别为 a/3、b/2、c，求出该晶面的米勒指数。

答：(1) $h:k:l=1/2:1/3:1/6=3:2:1$ ，所以该晶面的米勒指数为 (321)；
(2) (321)

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

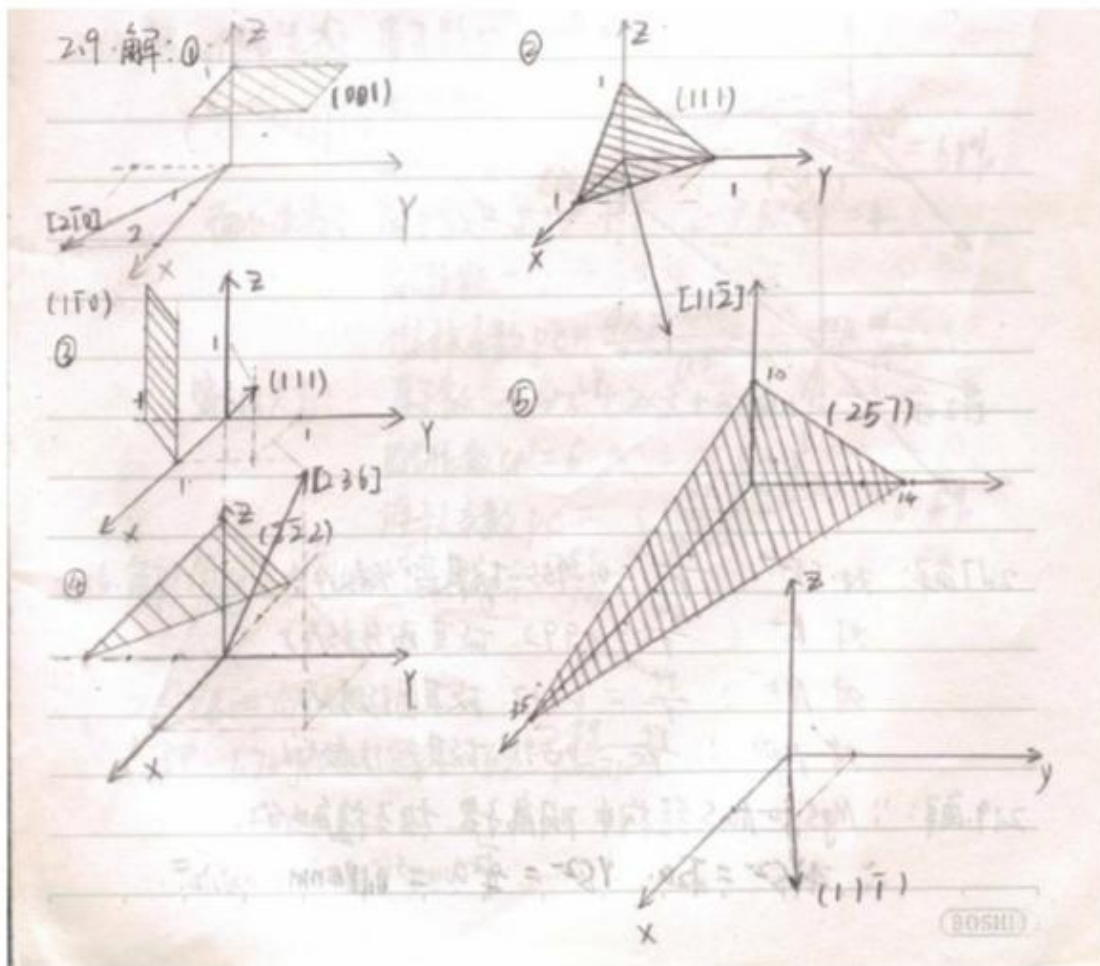
答：各晶面和晶向如下图所示





习题点评:

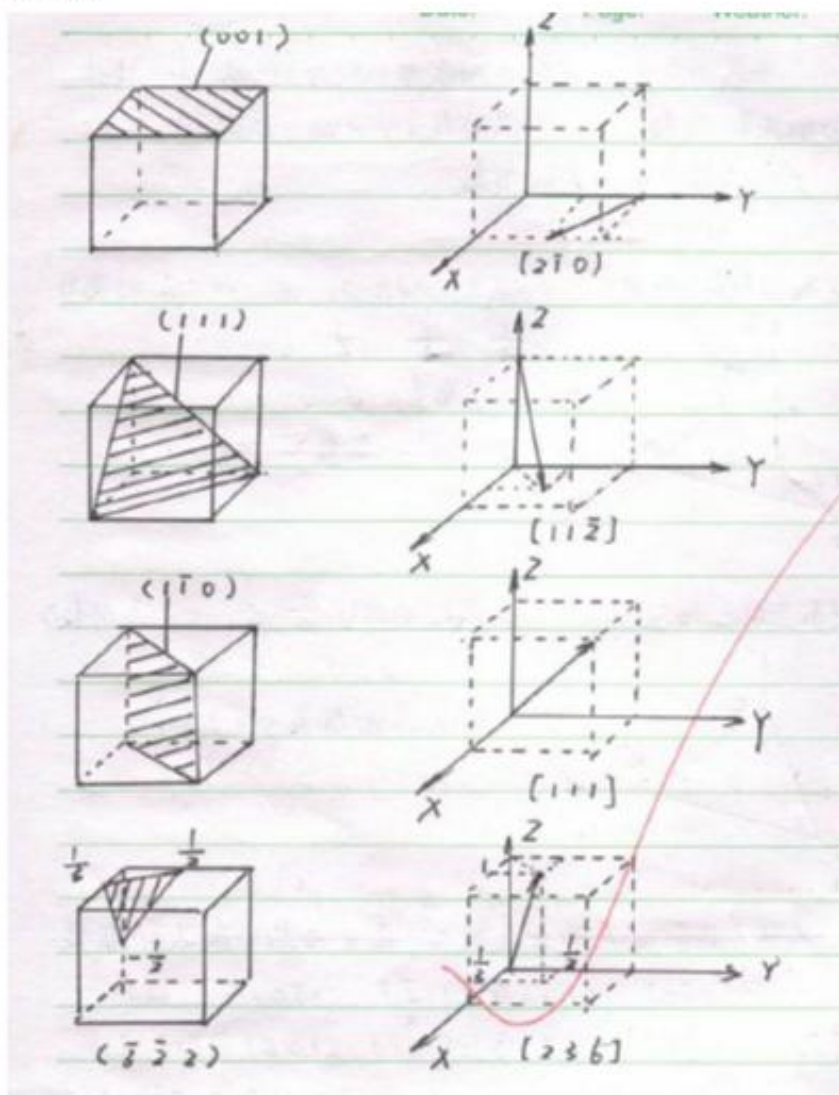
作业 1.



点评: 这份作业的晶面是这样来取的, 以晶面 (257) 为例: (1) 写出晶面指数的三个数字的倒数得到 $(1/2, 1/5, 1/7)$; (2) 把这三个倒数乘以晶面指数的公倍数 $2 \times 5 \times 7$, 得到的三个数值即晶面在 x, y, z 轴上的截距, 它们是 $(35, 14, 10)$; (3) 按照获得的三个轴上的截距画出三角形表示的晶面。晶向则是直接在坐标系中取表示晶向的三个数字所在的坐标点, 连原点与坐标点作矢量而得, 如 $[236]$, 可大概解读出表示这个晶向的矢量终点在三个坐标轴上的读数分别是 2, 3 和 6。

这样的取晶面和晶向的方法原则上并无错误, 但不符合习题“在立方晶系的晶胞中画出”晶面和晶向的要求。同时, 坐标上的单位有时有标识, 有时无标识, 所以晶面和晶向的表达不是特别清楚。

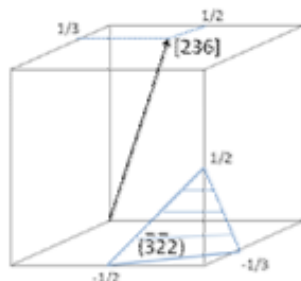
作业 2



点评: 这份作业中的晶面和晶向表达在形式上符合题目的要求, 但晶向的图中坐标系的选择可以略去 (就如晶面表达中不画出坐标系那样), 这样表达会更准确, 因为随着晶面或晶向的不同, 原点是相对变化的。如 $[11\bar{2}]$ 和 $[\bar{2}10]$ 两个晶向, 如果这样取坐标系, 则矢量的起点不在原点上。对一些指数较高的晶面或晶向, 在晶胞的三个轴上还明确标识出截距的坐标, 这样的表达是规范的。例如 $[236]$ 晶向, 在一个立方单胞内矢量终点在三个坐标上的读数分别是 $1/3, 1/2$ 和 1。一个单胞内用一个矢量表示晶向, 矢量的终点是这样得到的: 将三个数

字除以其中最大的那个数即得，如[236]晶向，讲三个数字都除以 6，则得到终点在三个坐标轴上的读数为 $1/3, 1/2$ 和 1.

注意到这份作业里晶面 $(\bar{3}22)$ 画成了 (322) (由晶面在单胞上的截距可见)，但在一个立方晶胞内，这两个晶面是相互平行的，对称性上是等价的。正确的结果如下所示：



2.10 写出面心立方格子的单位平行六面体上所有结点的坐标。

答：注意面心立方单胞内只有四个点阵点，写出这四个点阵点的坐标即可：

$$(0,0,0); (\frac{1}{2}, 0, 0); (0, \frac{1}{2}, 0); (0, 0, \frac{1}{2})$$

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

答： MgO 为 $NaCl$ 型， O^{2-} 做密堆积， Mg^{2+} 填充空隙。 $r_{O^{2-}}=0.140nm$ ， $r_{Mg^{2+}}=0.072nm$ ， $z=4$ ，晶胞中质点体积： $(\frac{4}{3} \times \pi r_{O^{2-}}^3 + \frac{4}{3} \times \pi r_{Mg^{2+}}^3) \times 4$ ， $a=2(r_+ + r_-)$ ，晶胞体积= a^3 ，堆积系数=晶胞中 MgO 体积/晶胞体积=68.5%，密度=晶胞中 MgO 质量/晶胞体积=3.49g/cm³。

2.12 计算体心立方、面心立方、密排六方晶胞中的原子数、配位数、堆积系数。

答：体心：原子数 2，配位数 8，堆积密度 55.5%；

面心：原子数 4，配位数 6，堆积密度 74.04%；

六方：原子数 6，配位数 6，堆积密度 74.04%。

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

$$\text{答： } u = \frac{N_0 A z_1 z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad e=1.602 \times 10^{-19}, \quad \epsilon_0=8.854 \times 10^{-12}, \quad N_0=6.022 \times 10^{23}, \quad NaCl:$$

$z_1=1, z_2=1, A=1.748, n_{Na^+}=7, n_{Cl^-}=9, n=8, r_0=2.819 \times 10^{-10}m, u_{NaCl}=752KJ/mol; MgO:$
 $z_1=2, z_2=2, A=1.748, n_{O^{2-}}=7, n_{Mg^{2+}}=9, n=7, r_0=2.101 \times 10^{-10}m, u_{MgO}=392KJ/mol; \therefore u_{MgO} > u_{NaCl},$
 $\therefore MgO$ 的熔点高。

2.14 根据最密堆积原理，空间利用率越高，结构越稳定，金刚石结构的空空间利用率很低(只

有 34.01%), 为什么它也很稳定?

答: 最密堆积原理主要适用于金属单质和离子晶体, 当把原子或离子视作刚性球体时, 堆积越密集空间利用率越高则物质越稳定。但金刚石为共价晶体, 碳原子之间的相互作用力为其价键, 键能高, 共价键具有饱和性和方向性, 因此金刚石不是最密堆积但也很稳定。

2.15 证明等径圆球面心立方最密堆积的空隙率为 25.9%;

答: 设球半径为 a , 则球的体积为 $\frac{4}{3}\pi a^3$, 求的 $z=4$, 则球的总体积 (晶胞) $4 \times \frac{4}{3}\pi a^3$, 立方体晶胞体积: $(2\sqrt{2}a)^3 = 16\sqrt{2}a^3$, 空间利用率 = 球所占体积 / 空间体积 = 74.1%, 空隙率 = $1 - 74.1\% = 25.9\%$ 。

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

答: $\rho = m/V_{\text{晶}} = 1.74 \text{ g/cm}^3$, $V = 1.37 \times 10^{-22}$ 。

2.17 根据半径比关系, 说明下列离子与 O^{2-} 配位时的配位数各是多?

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

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

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

答: 因为不同系列之间的转化为重构型转化, 包含了旧键断裂新键形成的过程, 从而需要较高的能量, 转变温度就高; 而同系列之间的转化则为位移型转化, 无需旧键断裂与新键形成, 只需较低能量, 转变温度就低。

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

答: MgS 中 $a = 0.52 \text{ nm}$, 阴离子相互接触, $a = 2\sqrt{2}r_{\text{S}^{2-}}$, $\therefore r_{\text{S}^{2-}} = 1.84 \text{ \AA}$; CaS 中 $a = 0.567 \text{ nm}$, 阴-阳离子相互接触, $a = 2(r_{\text{Ca}^{2+}} + r_{\text{S}^{2-}})$, $\therefore r_{\text{Ca}^{2+}} = 0.95 \text{ \AA}$; CaO 中 $a = 0.48 \text{ nm}$, $a = 2(r_{\text{Ca}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}})$, $\therefore r_{\text{O}^{2-}} = 1.40 \text{ \AA}$;

MgO 中 $a = 0.42 \text{ nm}$, $a = 2(r_{\text{Mg}^{2+}} + r_{\text{O}^{2-}})$, $\therefore r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.70 \text{ \AA}$ 。

2.20 氟化锂 (LiF) 为 NaCl 型结构, 测得其密度为 2.6 g/cm^3 , 根据此数据计算晶胞参数, 并将此值与你从离子半径计算得到数值进行比较。

答: LiF 为 NaCl 型结构, $z = 4$, $V = a^3$, $\rho = m/V = 2.6 \text{ g/cm}^3$, $a = 4.05 \text{ \AA}$, 根据离子半径 $a^{\text{I}} = 2(r_{\text{Li}^{+}} + r_{\text{F}^{-}}) = 4.14 \text{ \AA}$, $a < a^{\text{I}}$ 。

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

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

(2) 根据离子半径数据求晶胞参数。

(3) 求 Li_2O 的密度。

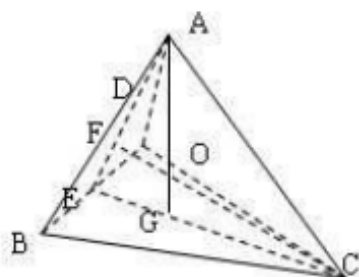
专注武理工材料考研

QQ:704513912

答: (1) 如图是一个四面体空隙, O 为四面体中心位置。 $\text{AO} = r^+ + r^-$, $\text{BC} = 2r^-$, $\text{CE} = \sqrt{3}r^-$, $\text{CG} = \frac{2}{3}\text{CE} = \frac{2\sqrt{3}}{3}r^-$, $\text{AG} = \frac{2\sqrt{6}}{3}r^-$, $\triangle \text{OGC} \sim \triangle \text{EFC}$, $\text{OG}/\text{CG} = \text{EF}/\text{CF}$, $\text{OG} = \text{EF}/\text{CF} \times \text{CG} = \frac{\sqrt{6}}{6}r^-$, $\text{AO} = \text{AG} - \text{OG} = \frac{\sqrt{6}}{2}r^-$, $r^+ = \text{AO} - r^- = (\frac{\sqrt{6}}{2} - 1)r^- = 0.301 \text{ \AA}$, 查表知 $r_{\text{Li}^+} = 0.68 \text{ \AA} > 0.301 \text{ \AA}$, $\therefore \text{O}^{2-}$ 不能互相接触;

(2) 体对角线 $= \sqrt{3}a = 4(r^+ + r^-)$, $a = 4.665 \text{ \AA}$

(3) $\rho = m/V = 1.963 \text{ g/cm}^3$.



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

答: $r_{\text{Mg}^{2+}}$ 与 $r_{\text{Ca}^{2+}}$ 不同, $r_{\text{Ca}^{2+}} > r_{\text{Mg}^{2+}}$, 使 CaO 结构较 MgO 疏松, H_2O 易于进入, 所以活泼。

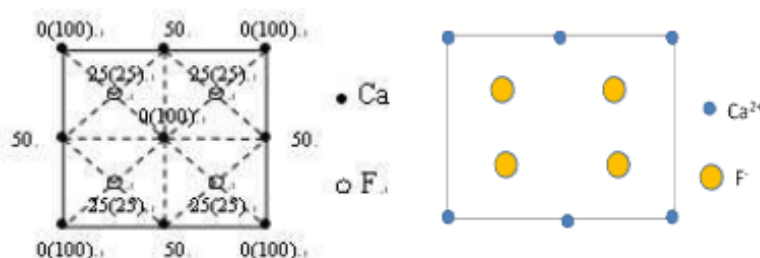
2.23 CaF_2 的点阵常数为 0.547 nm 。

(1) 根据 CaF_2 晶胞立体图画出 CaF_2 晶胞在 (001) 面上的投影图。

(2) 画出 CaF_2 (110) 面上的离子排列简图

(3) 正负离子半径之和为多少?

2.23 解答: (1) (2) 如图



(3) F 填入 Ca 的四面体空隙内 $\frac{3}{4}$ 四面体高度 $= r_+ + r_-$, 而四面体的边长为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ 解得?

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

答:

解: CdI_2 晶体, Cd^{2+} : $\text{CN} = 6$, I- 与三个在同一边的 Cd^{2+} 相连; I-: $\text{CN} = 3$, $\sum_i \frac{z^+}{\text{CN}} = 1 = |z^-|$,

I- 电价饱和; CaTiO_3 晶体, Ca^{2+} : $\text{CN} = 12$, Ti^{4+} : $\text{CN} = 6$, $\text{O}^{2-} [\text{OTi}_2\text{Ca}]$: $\text{CN} = 6$, $\sum_i \frac{z^+}{\text{CN}} = 2 = |z_{\text{O}^{2-}}^-|$,

O^{2-} 电价饱和。

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

(2)计算四面体空隙数、八面体空隙数与 O^{2-} 数之比。

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

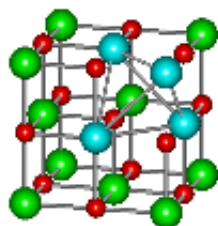
(a) 所有四面体空隙位置均填满;

(b) 所有八面体空隙位置均填满;

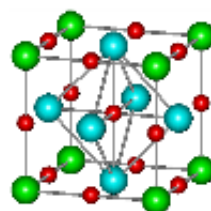
(c) 填满一半四面体空隙位置;

(d) 填满一半八面体空隙位置。

答: (1) 略;



四面体空隙的位置



八面体空隙的位置

(2) 四面体空隙数/ O^{2-} 数=2:1, 八面体空隙数/ O^{2-} 数=1:1;

(3) (a) $CN=4$, $z+/4 \times 8=2$, $z+=1$, Na_2O , Li_2O ; (b) $CN=6$, $z+/6 \times 6=2$, $z+=2$, FeO , MnO ; (c) $CN=4$, $z+/4 \times 4=2$, $z+=4$, ZnS , SiC ; (d) $CN=6$, $z+/6 \times 3=2$, $z+=4$, MnO_2 。

2.26 下列硅酸盐矿物各属何种结构类型:

$Mg_2[SiO_4]$, $K[AlSi_3O_8]$, $CaMg[Si_2O_6]$, $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$, $Ca_2Al[AlSiO_7]$ 。

答: 岛状; 架状; 单链; 层状(复网); 组群(双四面体)。

2.27 根据 $Mg_2[SiO_4]$ 在(110)面的投影图回答:

(1) 结构中有几种配位多面体, 各配位多面体间的连接方式怎样?

(2) O^{2-} 的电价是否饱和?

(3) 晶胞的分子数是多少?

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

答: (1) 有两种配位多面体, $[SiO_4]$, $[MgO_6]$, 同层的 $[MgO_6]$ 八面体共棱, 如 59 $[MgO_6]$ 和 49 $[MgO_6]$ 共棱 75 O^{2-} 和 27 O^{2-} , 不同层的 $[MgO_6]$ 八面体共顶, 如 1 $[MgO_6]$ 和 51 $[MgO_6]$ 共顶是 22 O^{2-} , 同层的 $[MgO_6]$ 与 $[SiO_4]$ 共顶, 如 7 $[MgO_6]$ 和 7 $[SiO_4]$ 共顶 22 O^{2-} , 不同层的 $[MgO_6]$ 与 $[SiO_4]$ 共棱, 7 $[MgO_6]$ 和 43 $[SiO_4]$ 共 28 O^{2-} 和 28 O^{2-} ;

(2) O^{2-} 与 3 个 $[MgO_6]$ 和 1 个 $[SiO_4]$ 配位, $\sum \frac{z^+}{CN} = 2 = |z^-|$, 饱和; (3) $z=4$;

(3) $z=4$;

(4) Si^{4+} 占四面体空隙=1/8, Mg^{2+} 占八面体空隙=1/2。

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

答：透闪石双链结构，链内的 Si-O 键要比链 5 的 Ca-O、Mg-O 键强很多，所以很容易沿链间结合力较弱处劈裂成为纤维状；滑石复网层结构，复网层由两个 $[\text{SiO}_4]$ 层和中间的水镁石层结构构成，复网层与复网层之间靠较弱的分之间作用力联系，因分子间力弱，所以易沿分子间力联系处解理成片状。

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

答：石墨中同层 C 原子进行 SP^2 杂化，形成大 π 键，每一层都是六边形网状结构。由于间隙较大，电子可在同层中运动，可以导电，层间分子间力作用，所以石墨比较软。②滑石： $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ ，复网层结构，Si-O 层+水镁石层+ Si-O 层，层间分子间力结合，作用力弱，具有片状解理且有滑腻感。③高岭石： $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ ，单网层结构，一层水铝石层+ Si-O 层，层间氢键结合，具有片状微晶解。

2.30 (1) 在硅酸盐晶体中， Al^{3+} 为什么能部分置换硅氧骨架中的 Si^{4+} ；

(2) Al^{3+} 置换 Si^{4+} 后，对硅酸盐组成有何影响？

(3) 用电价规则说明 Al^{3+} 置换骨架中的 Si^{4+} 时，通常不超过一半，否则将使结构不稳定。

答：(1) Al^{3+} 可与 O^{2-} 形成 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ； Al^{3+} 与 Si^{4+} 处于第二周期，性质类似，易于进入硅酸盐晶体结构中，与 Si^{4+} 发生同晶取代，由于鲍林规则，只能部分取代；(2) Al^{3+} 置换 Si^{4+} 是部分取代， Al^{3+} 取代 Si^{4+} 时，结构单元 $[\text{AlSiO}_4][\text{AlSiO}_5]$ ，失去了电中性，有过剩的负电荷，为了保持电中性，将有一些半径较大而电荷较低的阳离子如 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 进入结构中；(3) 设 Al^{3+} 置换了一半的 Si^{4+} ，则 O^{2-} 与一个 Si^{4+} 一个 Al^{3+} 相连，阳离子静电键强度 $= 3/4 \times 1 + 4/4 \times 1 = 7/4$ ， O^{2-} 电荷数为 -2，二者相差为 $1/4$ ，若取代超过一半，二者相差必然 $> 1/4$ ，造成结构不稳定。

2.31 化学手册中给出 NH_4Cl 的密度为 1.5g/cm^3 ，X 射线数据说明 NH_4Cl 有两种晶体结构，一种为 NaCl 型结构， $a=0.726\text{nm}$ ；另一种为 CsCl 结构， $a=0.387\text{nm}$ 。上述密度值是哪一种晶型的？(NH_4^+ 离子作为一个单元占据晶体点阵)。

答：密度 $d = \frac{Z \times M_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{a^3 \times N_A}$

所以 当结构为 NaCl 型时，密度

$$d = \frac{Z \times M_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{a^3 \times N_A} = \frac{4 \times (14 + 4 \times 1 + 35) \text{g/mol}}{(0.726 \times 10^{-7})^3 \text{cm}^3 \times 6.023 \times 10^{23} / \text{mol}} = 0.923 \text{g/cm}^3$$

当结构为 CsCl 型时，密度

$$d = \frac{Z \times M_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{a^3 \times N_A} = \frac{1 \times (14 + 4 \times 1 + 35) \text{g/mol}}{(0.387 \times 10^{-7})^3 \text{cm}^3 \times 6.023 \times 10^{23} / \text{mol}} = 1.514 \text{g/cm}^3$$

所以是 CsCl 型结构的。

2.32 MnS 有三种多晶体，其中两种为 NaCl 型结构，一种为立方 ZnS 型结构，当有立方型 ZnS 结构转变为 NaCl 型结构时，体积变化的百分数是多少？已知 CN=6 时，

$r_{Mn^{2+}} = 0.08nm$ ， $r_{S^{2-}} = 0.184nm$ ，CN=4 时， $r_{Mn^{2+}} = 0.073nm$ ， $r_{S^{2-}} = 0.167nm$ 。

答：配位数为 6 时， $\frac{r_{Mn^{2+}}}{r_{S^{2-}}} = \frac{0.08}{0.184} = 0.435 > 0.414$ 所以阴离子构成的八面体中，阴离子

不能相互接触。此时单胞的边长

$$a(\text{NaCl型}) = 2(r_{Mn^{2+}} + r_{S^{2-}}) = 2(0.08 + 0.184) = 0.528(nm)$$

配位数为 4 时， $\frac{r_{Mn^{2+}}}{r_{S^{2-}}} = \frac{0.073}{0.167} = 0.437 > 0.225$ 所以阴离子构成的四面体中，阴离子也不

能相互接触。此时，四面体边长的 2 倍为 $\sqrt{2}a(\text{ZnS型})$ ，而四面体高度的四分之三为

$$(r_{Mn^{2+}} + r_{S^{2-}})。依据这样的几何关系有 $a(\text{ZnS型}) = 0.554(nm)$$$

$$\text{所以体积变化} = \frac{0.528^3 - 0.554^3}{0.554^3} = 13.5\%$$

2.33 Si 和 Al 的原子量非常接近（分别为 28.09 和 26.98），但 SiO_2 及 Al_2O_3 的密度相差很大（分别为 2.65 及 3.96）。运用晶体结构及鲍林规则说明这一差别。

答：结构方面：负离子堆积： Al_2O_3 中，氧为最密堆积， SiO_2 中，氧为非最密堆积；
阳离子填隙： Al_2O_3 中， Al^{3+} 填入八面体空隙，填隙率为 2/3； SiO_2 中， Si^{4+} 则填入四面体空隙中，填隙率为 1/4；所以前者比后者密度大。

多面体连接方面：按照 Pauling 规则： Al_2O_3 中 $\frac{3}{6} \times 4 = 2$ 即一个氧离子平均被 4 个八面体

共用，因此有共棱和共面的趋势； SiO_2 中 $\frac{4}{4} \times 2 = 2$ 即一个氧离子被 2 个四面体共用，只共顶连接，所以前者比后者的密度大。

2.34 钛酸钡是一种重要的铁电陶瓷，其晶型是钙钛矿结构，试问

- 属于什么点阵；
- 这个结构中离子的配位数若干；
- 这个结构遵守鲍林规则吗？请作充分讨论。

答：(a) 为简单立方点阵

(b) 钛离子的配位数为 6，钡离子的配位数为 12 氧离子周围的钛配位为 2，钡配位为 4

(c) 这个结构按照鲍林规则，电价是平衡的：

$$z_{O^{2-}} = \frac{4}{6} \times 2 + \frac{2}{12} \times 4 = 2$$

思考题与习题

3.1 解释下列基本概念

结构缺陷、点缺陷、线缺陷、面缺陷、固溶体（置换型和间隙型固溶体）、非化学计量缺陷、色心；

答：结构缺陷：相对于实际晶体存在的各种尺度上的结构不完整性

点缺陷：称为零维缺陷，缺陷尺寸处于原子大小的数量级上，即三维方向上缺陷的尺寸都很小。

线缺陷：即为位错。

面缺陷：晶体结构存在的二维尺度上的结构缺陷

固溶体：将外来组元引入晶体结构，占据基质晶体质点位置或间隙位置的一部分，仍保持一个晶相，这种晶体称为固溶体

非化学计量缺陷：在化学组成上偏离化学计量而产生的一种缺陷

色心：由于电子补偿而引起的一种缺陷。

3.2 试述位错的基本类型及其特点。

答：位错可分为刃位错和螺位错。

刃位错：位错线与原子滑移方向相垂直；滑移面上部位错线周围原子受压应力作用，原子间距小于正常晶格间距。

螺位错：位错线与原子滑移方向相平行；位错线周围原子的配置是螺旋状的。

3.3 非化学计量化合物有何特点？为什么非化学计量化合物都是 n 型或 p 型半导体材料？

答：非化学计量化合物的特点为：

(1) 非化学计量化合物产生及缺陷浓度与气氛性质、压力有关，这些不同于别的缺陷；

(2) 这种化合物可以看作是高价化合物与低价化合物的固溶体，即不等价置换是发生在同一种离子中的高价态与低价态间的相互置换；

(3) 缺陷浓度与温度有关，这点可以从平衡常数看出；

非化学计量化合物都是半导体，可分为金属离子过剩（n 型）（包括负离子缺位和间隙正离子）和负离子过剩（p 型）（正离子缺位和间隙负离子）两大类。

3.4 影响置换型固溶体和间隙型固溶体形成的因素有哪些？

答：影响置换型固溶体的因素：1. 原子或离子尺寸的影响；2. 晶体结构类型的影响；3. 离子类型和键性；4. 电价应许

影响间隙型固溶体的因素：1. 杂质质点的大小；2. 晶体结构；3. 电价因素

3.5 试分析形成固溶体后对晶体性质的影响。

答：1 稳定晶格，阻止某些晶型转变的发生；2. 活化晶格；3. 固溶强化。

3.6 说明下列符号的含义：

V_{Na} , V_{Na}^{\bullet} , V_{Cl}^{\bullet} , $(V_{Na}^{\bullet}V_{Cl}^{\bullet})$, Ca_K^{\bullet} , Ca_{Ca} , Ca_i^{\bullet}

答： V_{Na} ——Na 原子空位

V_{Na}^{\bullet} ——Na 离子空位

$VC1\cdot$ ——Cl 离子空位

$(VNa\cdot VC1\cdot)$ ——Na 离子和 Cl 离子形成的缔合中心

$C_{K'}\cdot$ ——Ca 离子占据 K 离子的晶格位置

Ca_{Ca} ——Ca 在 Ca 的晶格位置

$Ca_i\cdot$ ——Ca 离子占据晶格间隙位置

专注武理工材料考研

QQ:704513912

3.7 写出下列缺陷反应式:

(1) NaCl 溶入 $CaCl_2$ 中形成空位型固溶体;

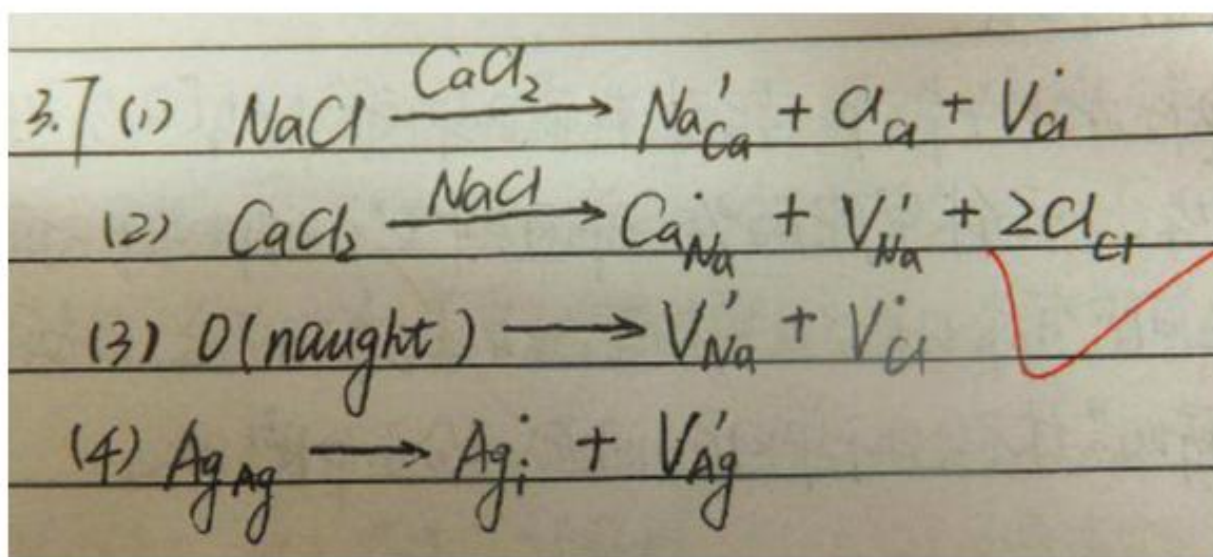
(2) $CaCl_2$ 溶入 NaCl 中形成空位型固溶体;

(3) NaCl 形成肖脱基缺陷;

(4) AgI 形成弗伦克尔缺陷(Ag^+ 进入间隙)。

答

:



对于缺陷反应方程式的书写是本章的重点,除了要掌握杂质缺陷这些基本的反应方程式的写法外,还应掌握热缺陷反应方程式的写法。

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

答

:

Handwritten calculation for the number of Schottky defects in MgO :

3.8 解: 单个晶胞内 MgO 分子数

$$N = \frac{n}{m_{MgO}} = \frac{PV}{m_{MgO}} = \frac{3.58 \text{ g/cm}^3 \times (0.42 \text{ nm})^3}{40.31 \text{ g/mol} \div (6.02 \times 10^{23})} = 3.96 \text{ 个}$$

晶胞分子数 $z = 4$ 故单个晶胞 MgO 的肖脱基缺陷数为 $(4 - 3.96) = 0.04 \text{ 个}$

这个计算题主要是要正确理解缺陷的意义。

3.9 MgO ($NaCl$ 型结构) 和 Li_2O (反萤石型结构) 均以氧的立方密堆为基础,而且阳离子都在这种排列的间隙中。为何在 MgO 中主要的点缺陷是肖脱基缺陷,而在 Li_2O 中是弗伦克尔型。

答：因为 NaCl 型结构中的八面体空隙全部占满，只有四面体空隙空着，故易形成肖脱基缺陷。而在 Li_2O 的反萤石型结构中的八面体空隙全部空着，更容易形成弗伦克尔缺陷。

3.10 (a) MgO 晶体中，肖脱基缺陷的生成能为 6eV ，计算在 25°C 和 1600°C 时热缺陷的浓度。
(b) 如果 MgO 晶体中，含有百万分之一摩尔的 Al_2O_3 杂质，则在 1600°C 时， MgO 晶体中是热缺陷占优势还是杂质缺陷占优势，说明原因。

答

3.10 解 (a) $\text{O}_{(\text{naught})} \rightarrow \text{V}_{\text{Mg}}'' + \text{V}_{\text{O}}''$
 $\Delta G = -RT \ln K \quad \ln K = \frac{\Delta G}{-RT} \quad K = e^{-\frac{\Delta G}{-RT}}$
 $[\text{V}_{\text{Mg}}''] = [\text{V}_{\text{O}}''] = e^{-\frac{\Delta G}{-RT}}$
 $t = 25^\circ\text{C}$ 时 $[\text{V}_{\text{Mg}}''] = [\text{V}_{\text{O}}''] = e^{-\frac{6 \times 1.6 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23}}{2 \times 8.314 \times 298.15}} = 2.0 \times 10^{-51} \text{ mol}$
 $t = 1600^\circ\text{C}$ 时 $[\text{V}_{\text{Mg}}''] = [\text{V}_{\text{O}}''] = e^{-\frac{6 \times 1.6 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23}}{2 \times 8.314 \times (273.15 + 1600)}} = 8.7 \times 10^{-9} \text{ mol}$

杂质缺陷有 3 种情况
 (b) $t = 1600^\circ\text{C}$ 时 $\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{MgO}} 2\text{Al}_{\text{Mg}}' + 2\text{O}_{\text{O}} + \text{O}_i''$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{MgO}} 2\text{Al}_{\text{Mg}}' + \text{V}_{\text{Mg}}'' + 3\text{O}_{\text{O}}$
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{MgO}} \text{Al}_{\text{Mg}}' + \text{Al}_i''' + \text{O}_{\text{O}} + 2\text{O}_i''$

因杂质 Al_2O_3 含量为 10^{-6} mol 杂质缺陷数都产生 10^{-6} mol 数量级的杂质缺陷数
 远大于 热缺陷数 $8.7 \times 10^{-9} \text{ mol}$
 故杂质缺陷占主要

单位换算有问题

在计算杂质缺陷的时候要用定量比

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

答

解: 对于 MgO, 由于正负离子空位成对出现, 由此可得
 有热基缺陷浓度为 专注武理工材料考研

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{2kT}\right)$$
QQ:704513912
 当 $T=1000\text{K}$ 时, $\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{84000/(6.02 \times 10^{23})}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 1000}\right)$

$$= 6.4 \times 10^{-3}$$

 当 $T=1500\text{K}$ 时, $\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{84000/(6.02 \times 10^{23})}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 1500}\right)$

$$= 3.5 \times 10^{-2}$$

这题主要是计算热缺陷反应的浓度, 热缺陷的浓度与温度有关, 需理解热缺陷浓度和温度正确的函数关系。

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

答

解:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{FeO}} \text{V}_{\text{Fe}}'' + 2\text{FeFe} + 3\text{O}_2$$

$y \qquad \qquad y \qquad \qquad 2y$

组成: $\text{Fe}^{2+}_{2y} \text{Fe}^{3+}_{1-3y} \text{O}$

由题意: $\frac{2y}{1-3y} = 0.1 \Rightarrow y = 0.0435$

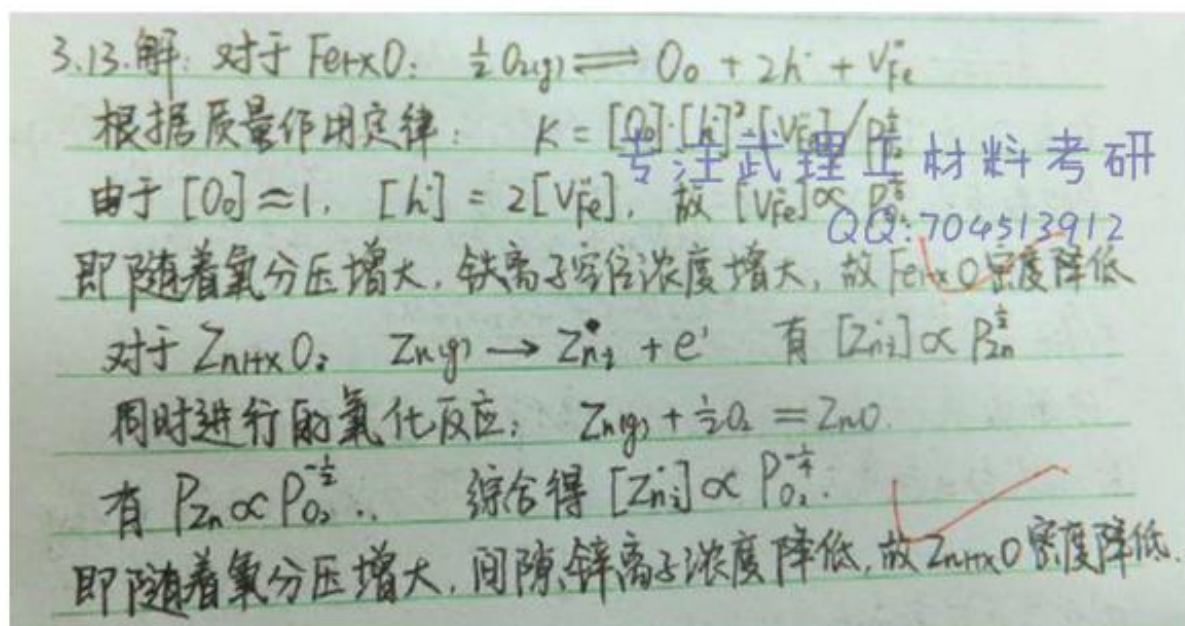
$x = 2y + 1 - 3y = 1 - y = 0.9565$

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

此题的计算需正确理解影响非化学计量缺陷的浓度的因素, 写出正确的非化学计量缺陷反应方程式即可计算出缺陷的浓度

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

答



非化学计量缺陷的密度和空位的浓度有关, 而空位的浓度和周围的气氛, 压力有关。写出正确的非化学计量缺陷反应方程式即可分析出密度的变化。

3.14 对于刃位错和螺位错, 区别其位错线方向、柏氏矢量和位错运动方向的特点。

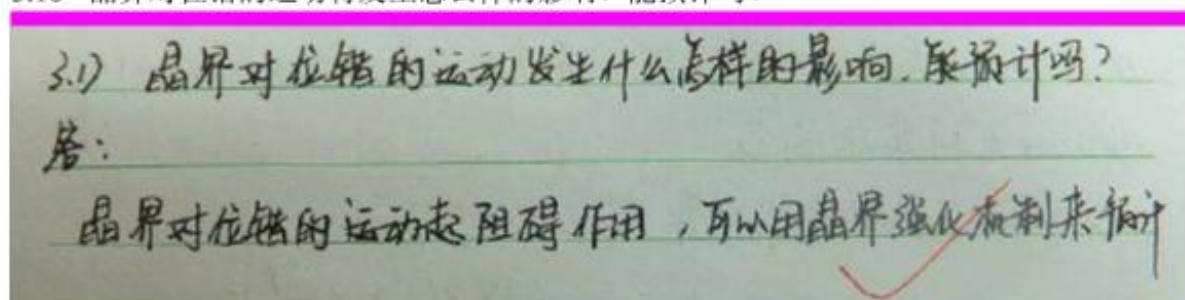
答: 刃位错: 位错线与原子滑移方向相垂直; 滑移面上部位错线周围原子受压应力作用, 原子间距小于正常晶格间距。

螺位错: 位错线与原子滑移方向相平行; 位错线周围原子的配置是螺旋状的。

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

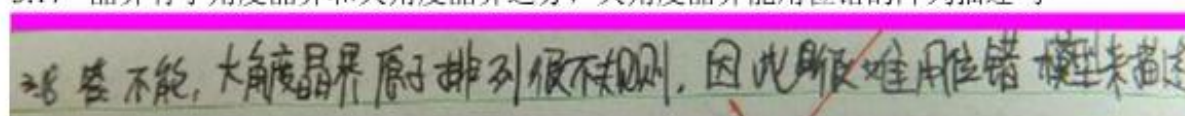
答: 排斥

3.16 晶界对位错的运动将发生怎么样的影响? 能预计吗?



应详述晶界强化机制

3.17 晶界有小角度晶界和大角度晶界之分, 大角度晶界能用位错的阵列描述吗



需正确理解小角度晶界和大角度晶界的含义

3.18 从化学组成、相组成考虑, 试比较固溶体与化合物、机械混合物的差别。

答: 化学组成: 固溶体 (有限固溶体, 无限固溶体), 化合物 (按照化学计量比), 机械混

合物 (任意混合)

相组成: 固溶体 (单相系统), 化合物 (单相系统), 机械混合物 (多项系统)

3.19 在面心立方空间点阵中, 面心位置的原子数比立方体位置位置的原子数多三倍。原子 B 溶入 A 晶格的面心位置中, 形成置换型固溶体, 其成分是 A_3B 还是 A_2B 为什么?

答

3.21 其成分应该是 A_3B

因为若 B 原子置换 A 晶格中的一个面心位置, 则成分为 A_7B_2 ;
若 B 原子置换 A 晶格中的 2 个面心位置, 则成分为 A_5B_3 ; 同理, 若 B 原子置换 A 晶格的 3, 4, 5, 6 个面心位置, 则成分分别为 A_3B_3 , AB , A_2B_5 , AB_3 。则该置换型固溶体成分为 A_3B 和 A_2B 中的 A_3B 。

3.21. 成分应该是 A_3B 。
在该置换型固溶体的一个晶胞中, A 原子有 $12 \times \frac{1}{12} = 1$ 个
而 B 原子 $6 \times \frac{1}{2} = 3$ 个, 故成分为 A_3B 。

第一种回答更为详尽, 需正确理解面心立方结构中各质点的排列状况。

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

答: 间隙式固溶体的生成, 一般都使晶格常数增大, 增加到一定的程度, 使固溶体变成不稳定而离解, 所以填隙型固溶体不可能是连续的固溶体。

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

(a) 这个结果可能吗? 为什么?

(b) 试预计, 在 $MgO-Cr_2O_3$ 系统中的固溶度是有限的还是无限的? 为什么?

答: (a) $(0.4 - 0.36) / 0.4 = 10\% < 15\%$, 所以这个结果可能

(b) 在 $MgO-Cr_2O_3$ 系统中的固溶度是有限的, 因为电价不同

3.22 在 $MgO-Al_2O_3$ 和 $PbTiO_3-PbZrO_3$ 中哪一对形成有限固溶体, 哪一对形成无限固溶体, 为什么?

答: $MgO-Al_2O_3$ 形成有限固溶体, 而 $PbTiO_3-PbZrO_3$ 形成无限固溶体。因为电价因素

本章小结

专注武汉理工材料考研

QQ:704513912

缺陷按几何形态分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷。这种分类方法符合人们认识事物的基本规律，易建立起有关缺陷的空间概念。缺陷按其产生的原因分为：热缺陷、杂质缺陷、非化学计量缺陷、电荷缺陷和辐照缺陷等。此种分类方法有利于了解缺陷产生的原因和条件，有利于实施对缺陷的控制和利用。

点缺陷是材料中最常见的一种缺陷，包括热缺陷、组成缺陷、非化学计量缺陷、色心等。材料中的点缺陷始终处于产生与复合动态平衡状态，它们之间可以像化学反应似地相互反应。书写组成缺陷反应方程式时，杂质中的正负离子对应地进入基质中正负离子的位置。离子间价态不同时，若低价正离子占据高价正离子位置时，该位置带有负电荷，为了保持电中性，会产生负离子空位或间隙正离子；若高价正离子占据低价正离子位置时，该位置带有负电荷，为了保持电中性，会产生正离子空位或间隙负离子。

固溶体按照外来组元在基质晶体中所处位置不同，可分为置换固溶体和间隙固溶体。按外来组元在基质晶体中的固溶度，可分为连续型(无限型)固溶体和有限型固溶体。形成固溶体后，继之晶体的结构便变化不大，但性质变化却非常显著，据此可以对材料进行改性。当材料中有变价离子存在，或晶体中质点间的键合作用比较弱时，材料与介质之间发生物质交换，形成非化学计量化合物，此类化合物是一种半导体材料。

点缺陷的浓度表征非常灵活，只要选择合适的比较标准，可以得出多种正确的浓度表征结果。点缺陷的存在及其相互作用与半导体材料的制备、材料的高温动力学过程，材料的光学、电学性质等密切相关。

线缺陷是晶体在结晶时受到杂质、温度变化或振动等产生的应力作用，或者晶体在使用时受到打击、切削、研磨等机械应力作用或高能射线辐照作用而产生的线状缺陷。分为刃位错、螺位错和混合位错等。位错间的相互作用、位错与点缺陷间的相互作用以及运动，与晶体力学性质、塑性变形行为等密切相关。运用位错理论可以成功地解释晶体的屈服强度、加工硬化、合金强化、相变强化以及脆性、断裂和蠕变等晶体强度理论中的重要问题。

面缺陷是块体材料中若干区域的边界。每个区域内具有相同的晶体结构，区域之间有不同的取向。面缺陷包括表面、晶界、界面、层错、孪晶面等。晶界是不同取向的晶粒之间的界面。界面分为：位错界面、孪晶界面和平移界面。根据界面上质点排列情况不同有：共格、半共格和非共格界面。面缺陷对解释材料的力学性质——断裂韧性具有重要意义。

思考题与习题

4.1 名词解释

- (1) 熔体、玻璃体
- (2) 分化(解聚)、缩聚
- (3) 网络形成体、网络中间体、网络改变体
- (4) 桥氧、非桥氧
- (5) 硼反常现象
- (6) 单键强度
- (7) 晶子学说和无规则网络学说

专注武理工材料考研

QQ:704513912

答: (1) 熔体或液体是介于气体和固体(晶体)之间的一种物质状态。玻璃是由熔体过冷而形成的一种无定形固体, 因此在结构上与熔体有相似之处。

(2) 在 Na_2O 的作用下, 使架状 $[\text{SiO}_4]$ 断裂的过程称为熔融石英的分化过程; 由分化过程产生的低聚合物不是一成不变的, 它可以相互发生作用, 形成级次较高的聚合物, 同时释放出部分 Na_2O 。这过程称为缩聚。

(3) 玻璃网络形成体(其中正离子为网络形成离子), 其单键强度大于 335kJ/mol 。这类氧化物能单独形成玻璃; 网络中间体(正离子称为网络中间离子), 其单键强度介于 $250 \sim 335\text{kJ/mol}$ 。这类氧化物的作用介于玻璃形成体和网络改变两者之间; 网络改变体(正离子称为网络改变离子), 其单键强度小于 250kJ/mol 。这类氧化物不能形成玻璃。但能改变网络结构, 从而使玻璃性质改变。

(4) 与两个 Si^{4+} 相连的氧称为桥氧, 与一个 Si^{4+} 相连的氧称为非桥氧

(5) 这种由于 B^{3+} 离子配位数变化引起性能曲线上出现转折的现象, 称为“硼反常现象”

(6) 单键强度: 通过测定各种化合物(MO_x)的高解能(MO_x 离解为气态原子时所需的总能量), 将这个能量除以该种化合物正离子 M 的氧配位数

(7) 晶子学说: 玻璃结构是一种不连续的原子集合体, 即无数“晶子”分散在无定形介质中; “晶子”的化学性质和数量取决于玻璃的化学组成, 可以是独立原子团或一定组成的化合物和固溶体等微观多相体, 与该玻璃物系的相平衡有关; “晶子”不同于一般微晶, 而是带有晶格极度变形的微小有序区域, 在“晶子”中心质点排列较有规律, 愈远离中心则变形程度愈大; 从“晶子”部分到无定形部分的过渡是逐步完成的, 两者之间无明显界线。

无规则网络学说: 玻璃的结构与相应的晶体结构相似, 同样形成连续的三维空间网络结构。但玻璃的网络与晶体的网络不同, 玻璃的网络是不规则的、非周期性的, 因此玻璃的内能比晶体的内能要大。由于玻璃的强度与晶体的强度属于同一个数量级, 玻璃的内能与相应晶体的内能相差并不多, 因此它们的结构单元(四面体或三角体)应是相同的, 不同之处在于排列的周期性。

4.2 试简述硅酸盐熔体聚合物结构形成的过程和结构特点。

答: 查看聚合物理论

4.3 试用实验方法鉴别晶体 SiO_2 、 SiO_2 玻璃、硅胶和 SiO_2 熔体。它们的结构有什么不同?

答: 采用 XRD 可以鉴别

晶体: 衍射强度时强时弱, 在不同 θ 处出现尖锐的衍射峰; 在玻璃的 x-射线衍射图中, 没有

气体所特有的小角度衍射，而通常呈现宽阔的衍射峰，这些峰的中心位置位于该物质相应晶体对应衍射峰所在的区域中。

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

答

物质	石英晶体	石英熔体	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 熔体
结构	$[\text{SiO}_4]$ 四面体共顶 点排列成架状结构， 近程有序，远程有序	基本结构单元 $[\text{SiO}_4]$ 呈 架状结构，近程有序， 远程无序	基本结构单元 $[\text{SiO}_4]^{2-}$ 呈六节环或八节环 近程有序，远程无序
性质	固体，无流动性， 熔点高，硬度大，导电 性差，结构稳定	熔体，有流动性， η 大，电导率大，表面 张力大	熔体，有流动性， η 较大，电导率大， 表面张力大

性质应先比较晶体和非晶体的性质差别，对于非晶体，则可以比较教材中所提到的粘度，表面张力，热膨胀系数等基本的性质

4.5 影响熔体粘度的因素有那些？试分析一价碱金属氧化物降低硅酸盐熔体粘度的原因。

答：影响熔体粘度的因素有组成和温度。一价碱金属氧化物降低硅酸盐熔体粘度的原因是因为这些正离子由于电荷少、半径大、和 O^{2-} 的作用力较小，提供了系统中的“自由氧”而使 O/Si 比值增加，导致原来硅氧负离子团解聚成较简单的结构单位，因而使活化能减低、粘度变小。

4.6 熔体粘度在 727°C 时是 $10^7 \text{Pa}\cdot\text{s}$ ，在 1156°C 时是 $10^3 \text{Pa}\cdot\text{s}$ ，在什么温度下它是 $10^6 \text{Pa}\cdot\text{s}$ ？（用 $\ln\eta = A + B/T$ 解之）

答

4.6 根据题意有：

$$\begin{cases} \lg(10^7) = A + \frac{B}{1000} \\ \lg(10^3) = A + \frac{B}{1429} \end{cases} \quad \text{解得：} \begin{cases} A = -6.324 \\ B = 13324 \end{cases}$$

当熔体粘度为 $10^6 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 时

$$\text{满足：} \lg(10^6) = A + \frac{B}{T} \quad \text{解得：} T = 1081 \text{K}$$

此计算主要是正确的利用公式，计算正确，但是应把具体的数字带入方程中

4.7 一种熔体在 1300°C 的粘度是 $310 \text{Pa}\cdot\text{s}$ ，在 800°C 是 $10^7 \text{Pa}\cdot\text{s}$ ，在 1050°C 时其粘度为多少？在此温度下急冷能否形成玻璃？

答

8解: 由 $\lg \eta = A + \frac{B}{T}$ 得

$$\begin{cases} \lg 310 = A + \frac{B}{300+273} \\ \lg 10^7 = A + \frac{B}{800+273} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A = -7.18 \\ B = 15219.6 \end{cases}$$

1. $T = 1050 + 273 = 1323 \text{ K}$ 时: $\lg \eta_T = -7.18 + \frac{15219.6}{1323}$

$$\Rightarrow \eta_T = 2.09 \times 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

该温度下急冷能形成玻璃。

此题的计算主要是要合理利用公式，计算正确

4.8 派来克斯 (Pyrex) 玻璃的粘度在 1400°C 时是 $10^9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，在 840°C 是 $10^{13} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。请回答：

(1) 粘性流动活化能是多少？

(2) 为了易于成型，玻璃达到 $10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的粘度时约要多高的温度？

解

解: (1) 由 $\lg \eta = A + \frac{B}{T}$

代入数据得: $\begin{cases} 9 = A + \frac{B}{1673} \\ 13 = A + \frac{B}{1113} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A = 1.05 \\ B = 13300 \end{cases}$

由 $\Delta u = B/k \cdot \lg e = 4.3 \times 10^{27}$

(2) 代入公式得: $5 = A + \frac{B}{T}$

则 $T = 3325 \text{ K}$

该题的解答是合理利用粘度-温度的公式，公式正确理解公式中两个常数 A, B, 其中 B 是一个和活化能有关的常数，故要求解活化能，必须正确理解 B 的含义。

4.9 一种玻璃的工作范围是 870°C ($\eta = 10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) 至 1300°C ($\eta = 10^{2.5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$)，估计它的退火点 ($\eta = 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$)？

解

4.10 解 $\lg \eta = A + \frac{B}{T}$

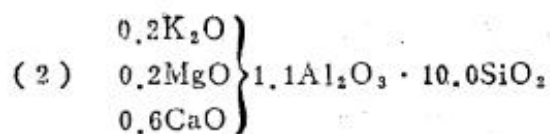
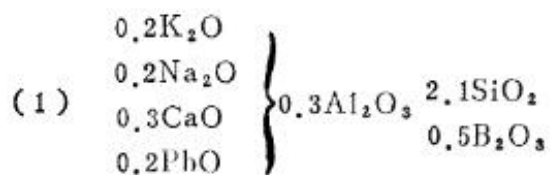
$\Rightarrow \begin{cases} 6 = A + \frac{B}{1143} \\ 2.5 = A + \frac{B}{1573} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A = -6.8 \\ B = 14634 \end{cases}$

则 $12 = A + \frac{B}{T} \Rightarrow T = 778K$

估计它的退火点为 778K.

这道题的计算式利用粘度和温度的关系式子，同时理解退火点的确定是依赖于粘度的大小的。

4.10 从以下两种釉式中，你能否判断两者的熔融温度、粘度、表面张力上的差别？说明理由。
答 :



4.13 解: (1) 粘度鉴别:

釉式1: $\frac{K_2O + Na_2O + CaO + PbO}{Al_2O_3} = \frac{0.2 + 0.2 + 0.3 + 0.2}{0.3} = 3.1 > 1$ $\therefore Al^{3+}$ 按网络形成离子处理

$R_1 = \frac{0.2 + 0.2 + 0.3 + 0.2 \times 3 + 2 \times 2 + 0.5 \times 3}{0.3 \times 2 + 2 \times 1 + 0.5 \times 2} = 2.03$

$X_1 = 2R_1 - 4 = 2 \times 2.03 - 4 = 0.06$

$Y_1 = 4 - X_1 = 4 - 0.06 = 3.94$

釉式2: $\frac{K_2O + MgO + CaO}{Al_2O_3} = \frac{0.2 + 0.2 + 0.6}{1.1} = 0.91 < 1$ $\therefore Al^{3+}$ 被视为网络改性离子

$R_2 = \frac{0.2 + 0.2 + 0.6 + 1.1 \times 2 + 1 \times 2}{1.0} = 2.43$

$X_2 = 2R_2 - 4 = 2 \times 2.43 - 4 = 0.86$

$Y_2 = 4 - 0.86 = 3.14$

$Y_1 > Y_2 \Rightarrow$ 粘度: 釉式1 > 釉式2

表面张力: 釉式1 < 釉式2

熔融温度: 釉式1 > 釉式2

该题的解答应先计算结构参数, 计算的过程中要注意在不同的碱金属和碱土金属的含量下氧化铝所起的作用。计算出来的结构参数就可以比较性质的大小。

4.11 影响玻璃形成过程中的动力学因素是什么? 结晶化学因素是什么? 试简要叙述之。

答: 动力学条件: 当熔体冷却速率很快时, 粘度增加甚大, 质点来不及进行有规则排列, 晶核形成和晶体长大均难以实现, 从而有利于玻璃的形成。

结晶化学条件: (1) 复合阴离子团大小与排列方式 (2) 键强 (3) 键型

4.12 有两种玻璃其组成 (mol%) 如下表:

序号	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃
1	20	10	10	60	0
2	10	0	20	60	10

试计算玻璃的结构参数, 并比较两种玻璃的粘度在高温下何者大?

答:

:

4.16 解: 1号. $Z=4$. $\frac{Na_2O + CaO}{Al_2O_3} = \frac{30}{10} = 3 > 1$
 则 Al^{3+} 被视为网络形成离子
 $R_1 = \frac{20 + 10 + 30 + 120}{20 + 60} = 2.25$
 $X_1 = 2R - Z = 2 \times 2.25 - 4 = 0.5$
 $Y_1 = 4 - 0.5 = 3.5$

2号. $Z=4$. $\frac{Na_2O + CaO}{Al_2O_3} = \frac{10}{20} = 0.5 < 1$
 则 Al^{3+} 被视为网络改变离子.
 $R_1 = \frac{10 + 60 + 120 + 30}{60 + 20} = 2.75$
 $X_2 = 2R - Z = 1.5$ $Y_2 = 4 - 1.5 = 2.5$

$Y_1 > Y_2$. 则高温下1号玻璃黏度大.

该题的解答应先计算结构参数, 计算的过程中要注意在不同的碱金属和碱土金属的含量下氧化铝所起的作用, 同时也要注意硼反常现象. 计算出来的结构参数就可以比较性质的大小.

4.13 有两种不同配比的玻璃其组成(wt%)如下:

序号	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	8	12	80
2	12	8	80

试用玻璃结构参数说明两种玻璃高温下粘度的大小?

答: 序号1的 $X=1.1$, $Y=2.9$

序号2的 $X=0.75$, $Y=3.25$

序号2的玻璃比序号1的玻璃高温粘度大

4.14 有一种玻璃组成 (wt%) 为 Na₂O 14%、CaO 13%、SiO₂ 73%, 其密度为 2.5g / cm³:

(1) 计算该玻璃的原子堆积系数 (AFP) 及结构参数值?

(2) 若用纯碱、石灰石和石英砂作原料, 用 1000kg 石英砂熔制该玻璃, 问其他两种原料各需多少千克?

4.14 解 (1) 该玻璃的平均分子量为:

$$\bar{M} = 0.14 \times 62 + 0.13 \times 56 + 0.73 \times 60.02 = 59.77 \text{ g/mol}$$

在 1 A^3 中原子数为: $n = \frac{\rho N_A}{\bar{M}} = \frac{2.5 \times 10^{-24} \text{ g/A}^3 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{59.77 \text{ g/mol}} = 0.252$

故在 1 A^3 原子所占体积为:

$$V = 0.252 \text{ 个/A}^3 \times \frac{4}{3} \pi [0.14 \times 2 \times 0.98^3 + 0.13 \times 1.06^3 + 0.73 \times 0.39^3 + (0.14 + 0.13 + 0.73 \times 2) \times 1.32^3] = 0.4687$$

\therefore 原子堆积系数 $\text{APF} = 0.46$

结构参数 $n_{\text{Na}_2\text{O}} = 0.23 \text{ mol}$ $n_{\text{CaO}} = 0.23 \text{ mol}$ $n_{\text{SiO}_2} = 1.22 \text{ mol}$

$$n_{\text{Na}_2\text{O mol}}\% = 13.7\% \quad \text{CaO mol}\% = 13.7\% \quad \text{SiO}_2 \text{ mol}\% = 72.6\%$$

$$R = (13.7 + 13.7 + 72.6 \times 2) / 72.6 = 2.38$$

$$X = 2R - Z = 2 \times 2.38 - 4 = 0.76 \quad Y = Z - X = 4 - 0.76 = 3.24$$

(2) 若石英砂为 1000 kg , 则:

需要石英纯碱 (Na_2CO_3) $\frac{14}{73} \times 1000 \times \frac{106}{62} = 327.91 \text{ g}$

石灰石 (CaCO_3): $\frac{12}{73} \times 1000 \times \frac{100}{56} = 318.01 \text{ g}$

答:

该题的解答需要理解堆积系数的含义。此题解答正确

4.15 试简述哪些物质可以形成非晶态固体 (NCS)? 形成 (NCS) 的手段有哪些? 可以用什么实验方法研究 NCS 结构?

答: 什么物质能形成玻璃? 只有冷却速率足够快, 几乎任何物质都能形成玻璃。

形成 NCS 的手段为: 冲击波, 磨碎, 高速中子线, α 粒子线, 金属醇盐, 水解真空, 蒸发沉积, 阴极飞溅和氧化反应, 气相反应, 辉光放电, 阴极法。

可以用 XRD, IR 研究非晶态结构

4.16 以下三种物质, 哪个最容易形成玻璃? 哪个最不容易形成玻璃, 为什么?

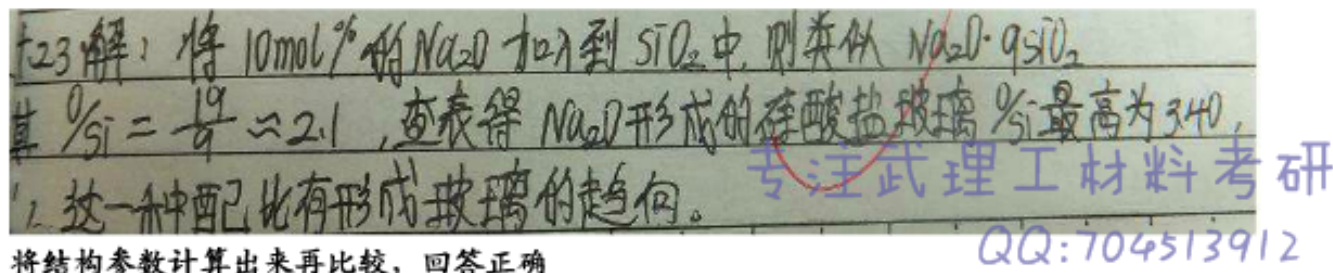
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ NaCl

答: 最容易形成玻璃的为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, 最不容易形成玻璃的为 NaCl

4.17 若将 $10 \text{ mol}\% \text{Na}_2\text{O}$ 加入到 SiO_2 中去, 计算 O:Si 比例是多少? 这样一种配比有形成玻璃趋向吗? 为什么?

答

:



将结构参数计算出来再比较, 回答正确

4.18 若将 50mol%Na₂O 加入到 SiO₂ 中, 计算 O : Si 比例是多少? 这种配比能形成玻璃吗? 为什么?

答: O : Si=2.5, 这种比例可以形成玻璃, 因为桥氧数大于 2

4.19 在 SiO₂ 中加入 20%B₂O₃, 试计算熔体的 O : Si 比例是多少?

答: O : Si=3/5

4.20 在 SiO₂ 中应加入多少 Na₂O, 使玻璃的 O / Si=2.5, 此时析晶能力是增强还是削弱?

答: 在 SiO₂ 中应加入 50%molNa₂O, 使玻璃的 O / Si = 2.5, 此时析晶能力是削弱

4.21 个别网络改变体 (如 Na₂O) 加到石英玻璃中, 使氧硅比增加。实验观察到当 O / Si = 2.5~3 时, 即达到形成玻璃的极限, 根据结构解释为什么在 2<O / Si<2.5 的碱和硅石混合物可以形成玻璃, 而 O / Si=3 的碱和硅灰石混合物结晶而不形成玻璃?

答: 因为 O / Si 越大, 意味着结构中的桥氧数目越少而非桥氧数目越多; 对硅酸盐玻璃而言, 桥氧数目小于 2 则不可能构成三维网络。

本章小结

熔体是介于固体与液体之间的一种状态, 在结构上更接近于固体。掌握熔体的结构和性质的相互关系及制约规律, 对了解无机非金属材料、粉末冶金制品、聚合物材料的结构及性质、材料制备与加工方法及工艺参数的选择具有重要意义。熔体的粘度及表面张力是对上述材料的工艺过程非常敏感的两个性质, 常称为工艺性质。粘度、表面张力与组成及温度的关系是需要重点掌握的内容。

玻璃的形成条件包括热力学条件、动力学条件及结晶化学条件, 热力学条件是形成玻璃可能性大小的一种判据, 并非对玻璃的形成的必然条件。动力学条件给出形成玻璃所需要的工艺条件——冷却速率的大小。只要提高冷却速率, 在常规冷却条件下不能形成玻璃的物质, 在极高的冷却速率下也有可能形成玻璃。结晶化学条件则是从内在结构因素方面阐述形成玻璃所需具备的基本条件, 对玻璃组分的选择与设计具有指导意义。

描述玻璃结构的理论有无规则网络学说及晶子学说等, 这两个理论分别从不同侧面描述了玻璃的微观结构。由于玻璃的长程无序结构是相对于晶体内的长程有序结构的一种偏离, 而且这种偏离与玻璃形成过程中经历的动力学条件密切相关, 因而玻璃结构具有复杂性, 目前还没有一个全面的、普遍适应的描述玻璃微观结构的理论

5 表面结构与性质

5.1 名词解释

(1) 范德华力

(2) 润湿角

答: (1) 范德华力: 固体表面与被西服质点 (如气体分子) 之间相互作用力。

(2) 润湿角: $\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$

5.2 何谓表面张力和表面能? 在固态和液态这两者有何差别?

答: 固态和液态的差别: (1) 固体在表面原子总数保持不变的条件下, 由于弹性形变而使表面积增加, 也就是说, 固体的表面自由能中包含了弹性能。表面张力在数值上已不再等于表面自由能;

(2) 由于固体表面上的原子组成和排列的各向异性, 固体的表面张力也是各向异性的。不同晶面的表面自由能也不相同。若表面不均匀, 表面自由能甚至随表面上不同区域而改变。在固体表面的凸起处和凹陷处的表面自由能是不同的。处于凸起部位的分子的作用范围主要包括的是气相, 相反处于凹陷处底部的分子的作用范围大部分在固相, 显然在固体表面的凸起处的表面自由能与表面张力比凹陷处要大;

(3) 实际固体的表面绝大多数处于非平衡状态, 决定固体表面形态的主要不是它的表面张力大小, 而是形成固体表面时的条件以及它所经历的历史。

(4) 固体的表面自由能和表面张力的测定非常困难, 可以说目前还没有找到一种能够从实验上直接测量的可靠方法。

5.5 将 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统的低共熔物放在 Si_3N_4 陶瓷片上, 在低共熔温度下, 液相的表面张力为 0.9 J/m^2 , 液体与固体的界面能为 0.6 J/m^2 , 测得接触角为 70.52° 。求 Si_3N_4 的表面张力。

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

解: $\cos 70.52^\circ = \frac{\gamma_{SV} - 0.6}{0.9}$

$$\gamma_{SV} = 0.897$$

5.6 什么是吸附和粘附? 当用焊锡来焊接铜丝时, 用挫刀除去表面层, 可使焊接更加牢固, 请解释这种现象?

答: 吸附是指固体表面和空气之间的作用力。粘附是指两个结晶表面的相互作用力。当用焊锡来焊接铜丝时, 用挫刀出去的是吸附层, 这样可以使粘附更加容易, 即使焊接更加牢固。

5.7 在高温将某金属熔于 Al_2O_3 片上。

(a) 若 Al_2O_3 的表面能估计为 1 J/m^2 , 此熔融金属的表面能也与之相似, 界面能估计约为 0.3 J/m^2 , 问接触角是多少?

(b) 若液相表面能只有 Al_2O_3 表面能的一半, 而界面能是 Al_2O_3 表面张力的 2 倍, 试估计接触角的大小?

专注武理工材料考研

QQ:704513912

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

答: (a) $\cos \theta = \frac{1 - 0.3}{1}$

$$\theta = 89^\circ$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

(b) $\cos \theta = \frac{1 - 2}{0.2}$

$$\theta = 127^\circ$$

5.8 在 20°C 及常压下, 将半径为 10^{-3}m 的汞分散成半径为 10^{-9}m 的小汞滴, 求此过程所需作的功是多少? 已知 20°C 时汞的表面张力 0.470N/m 。

答: $W = \pi R^2 \gamma = 10^{18} \pi (10^{-9})^2 \times 0.47 - \pi (10^{-3})^2 \times 0.47 = 1.47$

5.11 20°C 时, 水的饱和蒸气压为 2338Pa , 密度为 $998.3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 表面张力为 0.07275N/m , 求半径为 10^{-9}m 的水滴在 20°C 时的饱和蒸气压为多少?

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2M\gamma}{dRT_r}$$

答: $\ln \frac{P}{2338} = \frac{2 \times 18 \times 0.07275}{1 \times 106 \times 8.314 \times 293 \times 10^{-9}}$
 $P = 5498$

5.12 若在 101325Pa , 100°C 的水中产生了一个半径为 10^{-8}m 的小气泡, 问该小气泡能否存在并长大? 此时水的密度为 $958\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 表面张力为 0.0589N/m 。

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2M\gamma}{dRT_r}$$

答: $\ln \frac{P}{101325} = \frac{2 \times 18 \times 0.0589}{1 \times 106 \times 8.314 \times 373 \times 10^{-8}}$, 可以存在并长大
 $P = 9483$

5.15 20°C 时, 乙醚-水、汞-乙醚及汞-水的界面张力分别为 0.0107 、 0.379 及 0.375N/m , 在乙醚与汞的界面上滴一滴水, 求其接触角。

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

答: $\cos \theta = \frac{0.375 - 0.0107}{0.379}$

$$\theta = 105$$

专注武理工材料考研

QQ:704513912

5.16 已知在高温下 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ 的表面张力为 0.900N/m , 液态 $\text{Fe}(\text{l})$ 的表面张力为 1.720N/m , 而 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ 与 $\text{Fe}(\text{l})$ 的界面张力为 2.300N/m 。问接触角有多大? 液态铁能否润湿氧化铝?
答 :

5.16. 解: 由 Young 方程有

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

则 $\cos \theta = \frac{0.900 - 2.300}{1.720} = -0.814$

$$\theta = 144.5^\circ > 90^\circ \text{ 不润湿}$$

故液态铁不能润湿氧化铝。

计算正确

5.17 在真空下的氧化铝表面张力约为 0.9J/m^2 , 液态铁的表面张力为 1.72J/m^2 , 同样条件下的表面张力 (液态铁-氧化铝) 约为 2.3J/m^2 , 问接触角有多大? 液态铁能否润湿氧化铝?

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

答: $\cos \theta = \frac{0.9 - 2.3}{1.7}$ 液态不能润湿氧化铝

$$\theta = 152$$

5.18 氧化铝瓷件表面上涂银后, 当烧至 1000°C 时, 已知 $\gamma(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{固}) = 1\text{J/m}^2$; $\gamma(\text{Ag}, \text{液}) = 0.92\text{J/m}^2$, $\gamma(\text{Ag}, \text{液}/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{固}) = 1.77\text{J/m}^2$, 试问液态银能否润湿氧化铝瓷件表面? 如果不能润湿, 可以采取什么措施使其能湿润?

解:

$$\Delta G = \gamma(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{固}) + \gamma(\text{Ag, 液}) - \gamma(\text{Ag, 液} / \text{Al}_2\text{O}_3, \text{固})$$
$$= (1 + 0.92 - 1.77) \text{ J/m}^2$$
$$= 0.15 \text{ J/m}^2 > 0$$

\therefore 不能润湿氧化铝瓷件表面。

将陶瓷表面磨平抛光，可以润湿。

423.

计算正确

7.1 解释并区分下列概念:

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

专注武理工材料考研

解: 稳态扩散: 空间任意一点的浓度不随时间变化, 扩散通量不随位置变化,

$$\text{即 } \frac{\partial C}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial J}{\partial x} = 0。$$

非稳态扩散: 空间任意一点的浓度随时间变化, 扩散通量随位置变化, 即

$$\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0, \quad \frac{\partial J}{\partial x} \neq 0。$$

本征扩散: 热缺陷即本征缺陷的扩散

非本征扩散: 杂质缺陷即非本征缺陷的扩散

自扩散 self-diffusion 扩散物质不依赖它本身的浓度梯度, 而仅仅是由于热振动而产生的原子迁移过程。

互扩散: 多元系统中几种离子彼此进行的扩散

扩散系数: 单位浓度梯度下的扩散能量

扩散通量: 单位时间内通过垂直于扩散方向的单位面积的原子数量

7.2 浓度差会引起扩散, 扩散是否总是从高浓度处向低浓度处进行?为什么?

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

7.3 当锌向铜内扩散时, 已知在 x 点处锌的含量为 2.5×10^{17} 个锌原子/cm³, 300℃ 时每分钟每 mm² 要扩散 60 个锌原子, 求与 x 点相距 2mm 处锌原子的浓度。(已知锌在铜内的扩散体系中 $D_0 = 0.34 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$; $Q = 4.5 \text{ kcal/mol}$)

解: 看成一维稳定扩散,

扩散系数宏观表达式 $D = D_0 \exp(-Q/RT)$

$$D_0 = 0.34 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s} \quad Q = 18.81 \text{ KJ/mol} \quad R = 8.314 \text{ J/mol/K}, \quad T = 300 + 273 = 573 \text{ K}$$

$$D = 6.55 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$$

根据菲克第一定律

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

$$C_x = 2.5 \times 10^{17} \text{ 个/cm}^3$$

$$C_2 = C_x - 0.31 \times 10^{17} = 2.19 \times 10^{17} \text{ 个/cm}^3$$

7.4 对含碳量 0.1wt% 的钢表面进行渗碳强化处理, 渗碳时, 钢所接触的高温气氛使钢表面的碳浓度最高达到 1.2wt%。然后, 碳向钢表面内部扩散。为了获得最佳性能, 钢必须在其表面下 0.2cm 深处具有 0.45wt% 的碳, 如果扩散系数是 $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。试求渗碳工序需要多长时间?

解：渗碳过程中，碳原子由表面向内部的扩散，可以看作是半无限棒的一维扩散问题。解此问题可以应用高斯误差函数来求解，得到

$$\frac{C_0 - C}{C_0 - C_1} = \operatorname{erf}(\beta) = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

专注武汉理工材料考研

式中 C_0 ——原为扩散偶的界面浓度，在此问题中相当于表面碳浓度 **1.2wt%**；
 C_1 ——扩散偶中组元 1 的浓度，现为钢的含碳量 **0.1wt%**；
 C ——距界面 x 的浓度，现为距表面 x ($x=0.2\text{cm}$) 处的含碳量，数值为 **0.45wt%**。

于是：

$$\frac{1.2 - 0.45}{1.2 - 0.1} = \operatorname{erf}\left[\frac{0.2}{2\sqrt{2 \times 10^{-7} t}}\right]$$

$$t = 113578\text{s}$$

学生作业：

7.4. 解： $\frac{C_0 - C}{C_0 - C_1} = \operatorname{erf}(\beta) = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$
 代入数据得： $\frac{1.2 - 0.45}{1.2 - 0.1} = \operatorname{erf}\left[\frac{0.2 \times 10^{-2}}{2\sqrt{2 \times 10^{-7} t}}\right]$
 $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \operatorname{erf}\left(\frac{223.6}{\sqrt{t}}\right) = 0.6819$
 查表得： $\operatorname{erf}(0.705) = 0.6818$
 $\therefore \frac{223.6}{\sqrt{t}} = 0.705$ $t = 27.9\text{h}$

点评：渗碳过程中，碳原子由表面向内部的扩散，可以看作是半无限棒的一维扩散问题。解此问题可以应用高斯误差函数来求解， $\frac{C_0 - C}{C_0 - C_1} = \operatorname{erf}(\beta) = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ ，

C_0 ——原为扩散偶的界面浓度，在此问题中相当于表面碳浓度 **1.2wt%**；

C_1 ——扩散偶中组元 1 的浓度，现为钢的含碳量 **0.1wt%**；

C ——距界面 x 的浓度，现为距表面 x ($x=0.2\text{cm}$) 处的含碳量，数值为 **0.45wt%**。

通过查表即可计算出结果。解答该题的关键在于选择正确的扩散模型与扩散方程。该作业完全正确。

7.5. 已知氢和镍在面心立方铁中的扩散数据为

$$D_{\text{H}} = 0.0063 \exp\left(-\frac{10300 \times 4.18}{RT}\right) \text{cm}^2/\text{s} \text{ 和 } D_{\text{Ni}} = 4.1 \exp\left(-\frac{64000 \times 4.18}{RT}\right) \text{cm}^2/\text{s}, \text{ 试}$$

计算 1000°C 的扩散系数，并对其差别进行解释。

解: $D_H = 0.0063 \exp\left(-\frac{10300 \times 4.18}{RT}\right) \text{cm}^2/\text{s} = 1.08 \times 10^{-4}$

$D_{Ni} = 4.1 \exp\left(-\frac{64000 \times 4.18}{RT}\right) \text{cm}^2/\text{s} = 4.33 \times 10^{-11}$

氢的原子半径比镍小, 扩散阻力小, 扩散速度快
氢在铁中为间隙式固溶, 镍则是置换式固溶, 固溶体类型不同

QQ:704513912

学生作业:

7.5. $D_H = 0.0063 \exp\left(-\frac{10300 \times 4.18}{8.314 \times 1273.15}\right) = 1.08 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$
 $D_{Ni} = 4.1 \exp\left(-\frac{64000 \times 4.18}{8.314 \times 1273.15}\right) = 4.33 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$
 原因: 一般来讲, 扩散粒子性质与扩散介质性质差异越大, 扩散系数越大, 因为当扩散介质原子附近应力场发生畸变时, 就较易形成空位和降低扩散活化能而有利于扩散。

点评: 对于扩散系数的差异, 可以从两方面来讨论: 1. 扩散相的差异: 氢的原子半径比镍小, 扩散阻力小, 扩散速度快; 2. 固溶体类型的差异: 氢在铁中为间隙式固溶, 镍则是置换式固溶, 固溶体类型不同, 间隙式固溶体中的扩散系数更大些。该作业的答案只考虑了第一部分原因, 而未考虑第二部分原因, 因此不够全面。

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

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

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

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

1 个晶胞面积 a^2 , $n = J \times 60 \times a^2 = 83 \text{个}$

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

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

∴ 要得到两倍厚度的渗碳层, 需 4h。

7.8 在不稳定扩散条件下 800°C 时, 在钢中渗碳 100 分钟可得到合适厚度的渗碳层, 若在 1000°C 时要得到同样厚度的渗碳层, 需要多少时间 ($D_0=2.4 \times 10^{-12} \text{m}^2 / \text{sec}$; $D_{1000^\circ\text{C}}=3 \times 10^{-11} \text{m}^2 / \text{sec}$) ?

解: 不稳定扩散中恒定源扩散问题 $x = k\sqrt{Dt}$ 专注武理工材料考研

QQ:704513912

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

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

7.9 Zn^{2+} 在 ZnS 中扩散时, 563°C 时的扩散系数为 $3 \times 10^{-4} \text{cm}^2 / \text{sec}$; 450°C 时的扩散系数为 $1.0 \times 10^{-4} \text{cm}^2 / \text{sec}$, 求:

- 1) 扩散的活化能和 D_0 ;
- 2) 750°C 时的扩散系数;
- 3) 根据你对结构的了解, 请从运动的角度和缺陷的产生来推断激活能的含义;
- 4) 根据 ZnS 和 ZnO 相互类似, 预测 D 随硫的分压而变化的关系。

解: (1) $D = D_0 \exp(-Q/RT)$

$T=563+273=836\text{K}$ 时, $D=3 \times 10^{-4} \text{cm}^2 / \text{s}$

$T=450+273=723\text{K}$ 时, $D=1.0 \times 10^{-4} \text{cm}^2 / \text{s}$

代入上式可求 $Q=48875\text{J}$, $D_0=0.339$

(2) $D = D_0 \exp(-Q/RT)$

$T=750+273=1023\text{K}$ 时, $D=1.08 \times 10^{-3} \text{cm}^2 / \text{s}$

(3) 激活能相当于缺陷的形成能与迁移能的和

(4) $[\text{Zn}_i] \propto P_{\text{Zn}}^{1/2} \propto P_{\text{S}}^{-1/4}$

7.10 实验测的不同温度下碳在钛中的扩散系数分别为 $2 \times 10^{-9} \text{cm}^2 / \text{s}$ (736°C)、 $5 \times 10^{-9} \text{cm}^2 / \text{s}$ (782°C)、 $1.3 \times 10^{-8} \text{cm}^2 / \text{s}$ (838°C)。a) 请判断该实验结果是否符合

$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)$, b) 请计算扩散活化能 ($\text{J/mol}^\circ\text{C}$), 并求出在 500°C 时碳的扩散系数。

解: $D = D_0 \exp(-Q/RT)$

算出 Q , 相符

$Q=162.8\text{KJ}$

$T=500+273=773\text{K}$ 时, $D=3.3 \times 10^{-12} \text{cm}^2 / \text{s}$

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

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

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

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

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

计算有 $T=1455.6K$ $D_{gb}=D_v$

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

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

专注武理工材料考研

QQ:704513912

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

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

$D_{\gamma}=0.21\exp[-141284(J/mol/RT)cm^2/ssec$, 计算 $800^{\circ}C$ 时各自的扩散系数, 并解释其差别。

解: $T=800+273=1073K$ 时

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

$$D_{\beta}=0.21\exp(-141284/RT)=2.7\times 10^{-8}cm^2/s$$

$$D_{\alpha}>D_{\beta}$$

扩散介质结构对扩散有很大影响, 结构疏松, 扩散阻力小而扩散系数大, 体心较面心疏松; α -Fe 体心立方, β -Fe 面心立方。

7.13 碳、氮、氢在体心立方铁中的扩散激活能分别为 $84kJ/mol$ 、 $75kJ/mol$ 和 $13kJ/mol$, 试对此差异进行分析和解释。

答: 原子半径大小排序, 越小, 越容易扩散。

7.14 MgO 、 CaO 、 FeO 均具 $NaCl$ 结构, 在各晶体中它们的阳离子扩散活化能分别为: Na^+ 在 $NaCl$ 中为 $41Kcal/mol$ 、 Mg^{2+} 在 MgO 中为 $83Kcal/mol$ 、 Ca^{2+} 在 CaO 中为 $77Kcal/mol$ 、 Fe^{3+} 在 FeO 中为 $23Kcal/mol$, 试解释这种差异的原因。

答: 扩散粒子与扩散介质性质差异越大, 活化能越小, 扩散系数越大。

原子键力越强, 扩散激活能越高, 扩散系数越小。

综合以上因素, 解释其差异。

7.15 试分析离子晶体中, 阴离子扩散系数一般都小于阳离子扩散系数的原因。

答: 离子晶体一般为阴离子作密堆积, 阳离子填充在四面体或八面体空隙中。所以阳离子较易扩散。如果阴离子进行扩散, 则要改变晶体堆积方式, 阻力大。从而就会拆散离子晶体的结构骨架。

7.16 试从结构和能量的观点解释为什么 $D_{表面}>D_{晶面}>D_{晶内}$ 。

答: 固体表面质点在表面力作用下, 导致表面质点的极化、变形、重排并引起原来的晶格畸变, 表面结构不同于内部, 并使表面处于较高的能量状态。晶体

的内部质点排列有周期性，每个质点力场是对称的，质点在表面迁移所需活化能较晶体内部小，则相应的扩散系数大。

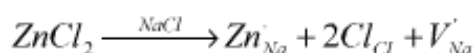
同理，晶界上质点排列方式不同于内部，排列混乱，存在着空位、位错等缺陷，使之处于应力畸变状态，具有较高能量，质点在晶界迁移所需的活化能较晶内小，扩散系数大。

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

7.17 试讨论从室温到熔融温度范围内，氯化锌添加剂对 NaCl 单晶中所有离子 (Zn、Na、Cl) 的扩散能力的影响。

答：当 NaCl 中溶有少量 ZnCl₂ 时，Na⁺的扩散一方面受本征缺陷浓度的影响，另一方面受引入 Zn²⁺而形成的[V_{Na}']的影响。当温度较低时，由引入 Zn²⁺而形成的杂质缺陷[V_{Na}']对 Na⁺的扩散影响是主要的；当温度较高时，Na⁺的本征扩散将占优势。

在整个温度范围内，Cl⁻的扩散均以本征扩散为主。因为 Zn²⁺的引入并不改变 Cl⁻的点阵分布情况。



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

$$10^{-6} = \exp\left(-\frac{2.3 \times 1.6 \times 10^{-19}}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} T_c}\right)$$

$$T_c = 966\text{K}$$

当温度高于 966K，Na⁺的本征扩散占优。

7.18 试推测在贫铁的 Fe₃O₄ 中氧分压和铁离子扩散的关系；试推测在铁过剩的 Fe₃O₄ 中氧分压和氧扩散的关系。

解：贫铁 $2\text{Fe}_{\text{Fe}} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{Fe}_{\text{Fe}}' + \text{O}_{\text{O}} + V_{\text{Fe}}''$

$$K = \frac{4[V_{\text{Fe}}'']^3}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right)$$

$$D \propto [V_{\text{Fe}}''] \propto P_{\text{O}_2}^{1/6}$$

铁过剩： $\text{O}_{\text{O}} = 2e' + V_{\text{O}}'' + \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow$

$$K = \frac{[V_{\text{O}}''] [P_{\text{O}_2}]^{1/2} [e']^2}{[\text{O}_{\text{O}}]} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right)$$

$$D \propto [V_{\text{O}}''] \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

学生作业:

解: ① 贫铁的 Fe_3O_4

$$2\text{Fe}_{\text{Fe}} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{O}_{\text{O}} + V_{\text{Fe}}'' + 2\text{Fe}_{\text{Fe}}'$$

$$k = \frac{4[V_{\text{Fe}}'']^3}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right)$$

$$[V_{\text{Fe}}''] = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} p_{\text{O}_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{3RT}\right)$$

$$D_{\text{Fe}} = \alpha a_0^2 v_{\text{Fe}} [V_{\text{Fe}}''] \exp\left(-\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right)$$

$$= \alpha a_0^2 v_{\text{Fe}} \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} p_{\text{O}_2}^{1/6} \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{Fe}}^*}{3} + \Delta S^*\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{Fe}}^* + 2\Delta H^*}{RT}\right)$$

Fe 离子的空位扩散系数与氧分压的 $1/6$ 次方成正比

② 铁过剩的 Fe_3O_4

$$\text{O}_{\text{O}} = \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + V_{\text{O}}'' + 2e'$$

$$[V_{\text{O}}''] = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} p_{\text{O}_2}^{-1/6} \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{3RT}\right)$$

$$D_{\text{O}} = \alpha a_0^2 v_{\text{O}} [V_{\text{O}}''] \exp\left(-\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right)$$

氧离子的扩散系数与氧分压的 $(-1/6)$ 次方成正比。

点评: Fe_3O_4 为典型的非化学计量化合物。非化学计量缺陷的浓度与气氛的性质及分压的大小有关。贫铁的 Fe_3O_4 是由于阳离子缺位, 使负离子过剩的 p 型半导体。铁过剩的 Fe_3O_4 是由于负离子缺位, 使金属离子过剩的 n 型半导体。解决此题的关键在于正确写出 Fe_3O_4 在不同情况规划的缺陷方程式, 找出相应离子浓度与氧分压的关系式, 讨论相应离子的扩散与氧分压的关系。该同学的作业思路清楚, 解答完全正确。

例 7.19 设有以直径为 3cm 的厚壁管道, 被厚度为 0.001cm 的铁膜片隔开, 在膜片的一边, 每 cm^3 中含有个 5×10^{19} 个 N 原子, 该气体不断地通过管道。在膜片另一边的气体中, 每 cm^3 中含有个 1×10^{18} 个 N 原子。如果氮在铁中的扩散系数是 $4 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$, 试计算 700°C 时通过铁膜片的氮原子总数。

解: 首先根据菲克定律计算扩散通量

$$J = -D \frac{\Delta c}{\Delta x} = -4 \times 10^{-7} \times \frac{1 \times 10^{18} - 5 \times 10^{19}}{0.001}$$

$$= 1.96 \times 10^{16} \text{ 个 N 原子 } / (\text{cm}^2 \cdot \text{s})$$

再计算流量,

$$\text{总原子数/s} = JA = J\left(\frac{\pi d^2}{4}\right) = 1.96 \times 10^{16} \times \frac{3.14 \times 3^2}{4}$$

$$= 1.39 \times 10^{17} \text{ 个原子/s}$$

点评: 这是扩散动力学方程的一个典型应用——求解扩散流量的问题。此结果表明, 如果膜片的高氮原子一侧不是连续地补充气体, 则氮原子很快就会渗透殆尽。此问题对高压储气罐的气体渗漏问题有所帮助。

7.20 已知 Zn^{2+} 和 Cr^{2+} 在尖晶石 ZnCrO_4 中的自扩散系数与温度的关系分别为

$$D_{\text{Zn}/\text{ZnCrO}_4} = 6.0 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{356732 \times 4.18 \text{ J/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{Cr}/\text{ZnCrO}_4} = 8.5 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{338904 \times 4.18 \text{ J/mol}}{RT}\right) \text{ m}^2/\text{s}$$

- 1) 试求 1403K 时 Zn^{2+} 和 Cr^{2+} 在 ZnCrO_4 中的扩散系数。
- 2) 如将细铂丝涂在两种氧化物 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。(标记物铂丝非常细, 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丝将向哪一方向移动?

解答: 首先计算出 1403K 时 Zn^{2+} 和 Cr^{2+} 在 ZnCrO_4 中的扩散系数

$$D_{\text{Zn}/\text{ZnCrO}_4} = 6 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{357732 \times 4.18 \text{ J/mol}}{RT}\right) = 1.12 \times 10^{-58} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{Cr}/\text{ZnCrO}_4} = 8.5 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{338904 \times 4.18 \text{ J/mol}}{RT}\right) = 1.37 \times 10^{-55} \text{ m}^2/\text{s}$$

因为 $D_{\text{Zn}/\text{ZnCrO}_4} < D_{\text{Cr}/\text{ZnCrO}_4}$, 所以铂丝向 Cr_2O_3 方向移动。

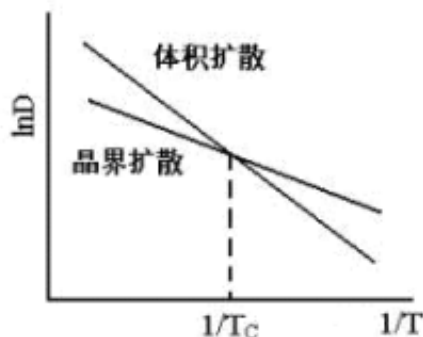
点评: 这是多元系统的扩散问题。在多元系数中扩散的特点是各组元有自己的分扩散系数, 能斯特—爱因斯坦公式从理论上证明多元系统中各子具有各自的分扩散系数, 随后克肯达尔在实验观察到了这一现象。由于多元系统中各组元扩散速率不同而引起的扩散偶原始界面向扩散速率快的一侧移动的现象称为克肯达尔效应。在扩散过程中, 标志物总是向含低熔点组元较多的一侧移动, 这是因为低熔点组元扩散快。本题中, 经过计算, Zn^{2+} 在 ZnCrO_4 中的扩散系数比 Cr^{2+} 的要小, 因此标志物铂丝向 Cr_2O_3 方向移动。

7.21 设体积扩散与晶界扩散活化能间关系为 $Q_{\text{gb}} = Q_{\text{v}}/2$ (Q_{gb} 、 Q_{v} 分别为晶界扩散与体积扩散活化能), 根据扩散系数的宏观表达式, 画出 $\ln D \sim 1/T$ 曲线, 并分析在哪个温度范围内, 晶界扩散超过体积扩散?

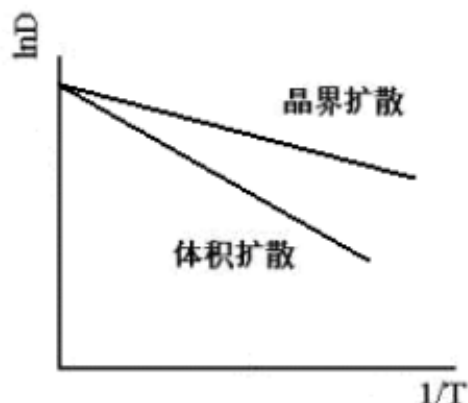
解答: 根据 $\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT}$ 或 $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$, 可能会出现以下三种情况

1.

当 $1/T > 1/T_c$ 时, 以晶界扩散为主



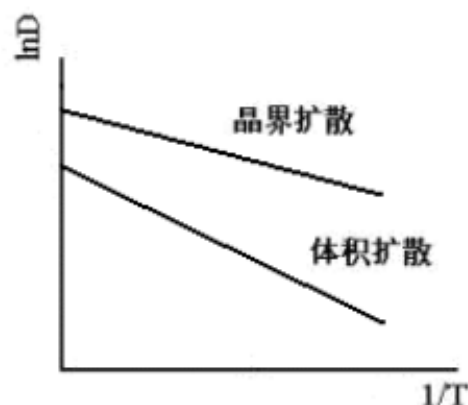
2. 在整个温度范围内以晶界扩散为主



专注武汉理工材料考研

QQ:704513912

3. 在整个温度范围内以晶界扩散为主



点评: 本题解答的关键在于对于 $D = D_0 \exp(-\frac{Q}{RT})$, 当 $Q_{gb} = Q_v/2$ 时, 解出相应的 $D_{晶面}$ 与 $D_{体积}$ 的相对大小关系。

7.22 对牌号为 20 钢的钢齿轮进行气体渗碳, 渗碳温度为 927°C , 炉内渗碳气氛控制使工件表面含碳量为 0.9wt%, 试计算距表面 0.5mm 处含碳量达到 0.4wt% 时所需要的时间。假定碳在 927°C 时的扩散系数为 $D = 1.28 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ 。

解答: 渗碳过程中, 碳原子由表面向内部的扩散, 可以看作是半无限棒的一维扩散问题。解此问题可以应用高斯误差函数来求解

$$\frac{C_0 - C}{C_0 - C_1} = \text{erf}(\beta) = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

式中 C_0 ——原为扩散偶的界面浓度, 在此问题中相当于齿轮的表面含碳量 0.9wt%;

C_1 ——扩散偶中组元 1 的浓度, 现为齿轮的名义含碳量 0.2wt% (20 钢);

C ——距界面 x 的浓度, 现为距表面 x ($x = 5.0 \times 10^{-4} \text{m}$) 处的含碳量, 数值为 0.4wt%。

于是:

$$\frac{0.90 - 0.40}{0.90 - 0.20} = \operatorname{erf}\left[\frac{5.0 \times 10^{-4} \text{ m}}{2\sqrt{1.28 \times 10^{-11} (\text{m}^2/\text{s})t}}\right]$$

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \operatorname{erf}\left(\frac{69.88}{\sqrt{t}}\right) = 0.7134$$

查误差函数表 $\operatorname{erf}(\beta)$ 7.1, 并用内插法可以求出, $\operatorname{erf}(0.775) = 0.7134$, 即,

$$\frac{69.88}{\sqrt{t}} = 0.755, \text{ 所以, } t = 8567 \text{ s}$$

点评: 此例题是扩散动力学方程的一个典型应用——求解浓度分布及相关工艺参数确定的问题。如果假定距表面 x 处的含碳量, 即 c 为已知, 则 $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ 是

确定值, 于是 $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ 亦是一个确定值, 即 $x \propto 2\sqrt{Dt}$ 。在温度恒定时, D 是常数,

因而渗碳深度与渗碳时间之间为抛物线关系, 即 $x \propto \sqrt{t}$ 。如果被渗的材料是纯金属, 或扩散偶的一个组元是纯组元, 令 $c_1 = 0$, 并假定浓度 $C = \frac{1}{2}C_0$ 出为显著扩

散位置。则由式(7.50)可得, $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 0.5$, 查表 7.1 得, $\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0.477 \approx 0.5$,

于是, $x \approx \sqrt{Dt}$ 。利用此式可以互求发生显著扩散的距离与时间。

8.1 简要解释下列概念:

一级相变 二级相变 扩散型相变 非扩散型相变 析出硬化 相变阶段规则 扩散控制的长大 界面控制的长大 共格应变能 比体积应变能

解: 一级相变: 在临界温度、临界压力时, 两相化学位相等, 但化学位的一阶偏导数不相等的相变

二级相变: 相变时化学位及其一阶偏导数相等, 而二阶偏导数不相等的相变

扩散型相变: 在相变时, 依靠原子(离子)的扩散来进行的相变称为扩散型相变

非扩散型相变: 相变过程不存在原子(离子)的扩散, 或虽存在扩散但不是相变所必须的或不是主要过程的相变即为无扩散型相变

析出硬化: 通过相变热处理获得第二相, 称为析出硬化、沉淀强化或时效硬化

扩散控制的长大: 当析出的晶体与母相(熔体)组成不同时, 构成晶体的组分必须在母相中长距离迁移到达新相-母相界面, 再通过界面跃迁才能附着于新相表面, 晶体生长由扩散控制。

界面控制的长大: 当析出的晶体与母相(熔体)组成相同时, 界面附近的质点只需通过界面跃迁就可附着于晶核表面, 晶体生长由界面控制

共格应变能: 对于大多数的晶态固体来说, 其点阵常数总是随成分而改变的, 如果这种固溶体发生调幅分解时, 点阵保持共格, 必须使点阵发生弹性畸变而引起应变能 比体积应变能: 单位体积物体受到外力作用时, 发生应力和应变而贮存于变形体内的能量

8.2 什么叫相变? 按照相变机理来划分, 可分为哪些相变?

解: 相变是指在外界条件发生变化的过程中, 物相于某一特定的条件下(或临界值时)发生突变。按相变机理不同可将相变分为成核-生长相变、连续型相变(spinodal 分解)、有序-无序转变和马氏体相变。

8.3 分析发生固态相变时组分及过冷度变化相变驱动力的影响。

解: 过冷度的影响 $\Delta G = \Delta H - T\Delta H/T_0 = \Delta H \frac{T_0 - T}{T_0} = \Delta H \frac{\Delta T}{T_0}$

$\Delta G < 0$, 则 $\Delta H\Delta T/T_0 < 0$

相变过程放热（如凝聚、结晶等） $\Delta H < 0$ 。有 $\Delta T > 0$ ，即 $T_0 > T$ ，系统必须“过冷”

相变过程吸热（如蒸发、熔融等） $\Delta H > 0$ ， $\Delta T < 0$ ，即 $T_0 < T$ ，这表明系统要自发相变则必须“过热”。

组成的影响：
$$\Delta G = \alpha RT \ln \frac{c_0}{c} = \alpha RT \ln \left(1 + \frac{\Delta c}{c}\right) \approx \alpha RT \cdot \frac{\Delta c}{c}$$

$\Delta c < 0$ ，即 $c > c_0$ ，液相要有过饱和浓度

8.4 马氏体相变具有什么特征？它和成核—生成相变有何差别？

解：特征：

- ①母相与马氏体之间不改变结晶学方位关系（新相总是沿一定的结晶学面形成，新相与母相之间有严格的取向关系）
- ②相变时不发生扩散，是一种无扩散相变，马氏体在化学组成上与母体完全相同
- ③转变速度极快
- ④马氏体相变过程需要成核驱动力，有开始温度和终了温度。

区别：

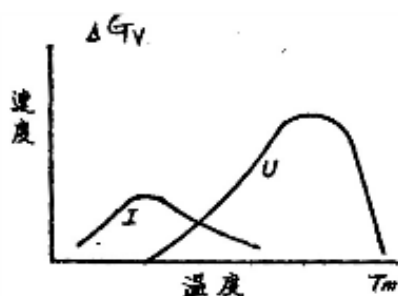
成核—生长过程中存在扩散相变，母相与晶相组成可相同可不同，转变速度较慢，无明显的开始和终了温度。

8.5 请分析温度对相变热力学及动力学的影响。

解：热力学
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta H/T_0 = \Delta H \frac{T_0 - T}{T_0} = \Delta H \frac{\Delta T}{T_0}$$

相变过程放热（如凝聚、结晶等） $\Delta H < 0$ 。有 $\Delta T > 0$ ， $T_0 > T$ 时，温度升高不利于相变过程的进行

相变过程吸热（如蒸发、熔融等） $\Delta H > 0$ ， $\Delta T < 0$ ，即 $T_0 < T$ ，温度升高对相变有利。



专注武理工材料考研

QQ:704513912

动力学：根据

高温下宜生成晶粒粗大的新相，低温下宜生成晶粒细小的新相。

8.6 在纯液体平衡凝固温度 T_0 以下， ΔG_v^* 临界相变势垒随温度下降而减小，于是有一个使热起伏活化因子 $\exp(-\Delta G_v^*/KT)$ 为极大值的温度。试证明当 $T=T_0/3$

时， $\exp(-\Delta G_v^*/KT)$ 有极大植。(提示：利用 $\Delta G_v = \frac{\Delta H_v}{T_0}(T_0 - T)$ 表达式)

解：将 $\Delta G_v = \frac{\Delta H_v}{T_0}(T_0 - T)$ 代入 $\Delta G_v^* = \frac{16\pi r_{LS}^3}{3(\Delta G_v)^2}$

$$\text{得：} \Delta G_v^* = \frac{16\pi T_0^3 r_{LS}^3}{3(\Delta H_v)^2} \cdot \frac{1}{(T_0 - T)^2}, \text{ 令 } \frac{16\pi T_0^3 r_{LS}^3}{3(\Delta H_v)^2} = A, \text{ 则有}$$

$$-\frac{\Delta G_v^*}{kT} = -\frac{A}{K} \frac{1}{T(T_0 - T)^2} = y$$

当 $T = \frac{1}{3} T_0$ 时， $y' = 0$ ，即 y 此时有极大值

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

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

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

晶粒对晶核剂的接触角 θ 越小时，越有利于晶核的生成

$r^* = \frac{2r_{LS}}{\Delta G_v}$ ，使用晶核剂降低了 r_{LS} ，故 r^* 会降低

8.8 铁的原子量为 55.84，密度为 7.3g/cm^3 ，熔点为 1593°C ，熔化热为 11495J/mol ，固-液界面能为 $2.04 \times 10^{-5}\text{J/cm}^2$ ，试求在过冷度为 10°C 、 100°C 时的临界晶

核大小，并估计这些晶核分别由多少个晶胞所组成（已知铁为体心立方晶格，晶格常数 $a=0.305\text{nm}$ ）。

解：

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

专注武理工材料考研

QQ:704513912

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

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

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

$$\Delta G_V = \frac{\rho}{M} \cdot \frac{\Delta H \Delta T}{T_0}$$

$$\Delta T=10, n=1.92 \times 10^7$$

8.13 解. $T=10^\circ\text{C}$ 时

$$\Delta G_V = \frac{\Delta H_V \Delta T}{T_m} \cdot \frac{\rho}{M} = \frac{-11495 \times (10+273) \times 7.2 \times 10^6}{(1593+273) \times 55.84} \text{ J/m}^3$$

$$= -2.28 \times 10^8 \text{ J/m}^3$$

$$r^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_V} = \frac{2 \times 2.04 \times 10^{-5} \times 10^4}{2.28 \times 10^8} \text{ m}$$

$$= 1.79 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$\text{晶胞个数 } n = \frac{\frac{4}{3} \pi r^{*3}}{a^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi (1.79 \times 10^{-9})^3}{(3.05 \times 10^{-8})^3}$$

$$= 846.7$$

$T=100^\circ\text{C}$ 时

$$\Delta G_V = \frac{\Delta H_V \Delta T}{T_m} \cdot \frac{\rho}{M} = \frac{-11495 \times (100+273) \times 7.2 \times 10^6}{(1593+273) \times 55.84} \text{ J/m}^3$$

$$= -3.00 \times 10^8 \text{ J/m}^3$$

$$r^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_V} = \frac{2 \times 2.04 \times 10^{-5} \times 10^4}{3.00 \times 10^8} \text{ m}$$

$$= 1.36 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$n = \frac{\frac{4}{3} \pi r^{*3}}{a^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi (1.36 \times 10^{-9})^3}{(3.05 \times 10^{-8})^3}$$

$$= 371.4$$

点评: 根据 $\Delta G_v = \frac{\Delta H_v}{T_0}(T_0 - T) = \frac{\Delta H_v}{T_0} \Delta T$ 以及 $r^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_v}$, 即可求出临界晶核半径。

但需要注意的是, $\Delta G_v = \frac{\Delta H_v}{T_0}(T_0 - T) = \frac{\Delta H_v}{T_0} \Delta T$ 式中 ΔT 为过冷度, 过冷度为 10°C 、 100°C , 则 ΔT 也为 10K 、 100K 。该作业的错误在于将 $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ 当作 $\Delta T = (10+273)\text{K}$, 从而导致后面一系列的错误。

8.9 熔体冷却结晶过程中, 在 1000°C 时, 单位体积自由焓变化 $\Delta G_v = 418\text{J}/\text{cm}^3$;

在 900°C 时是 $2090\text{J}/\text{cm}^3$ 。设固-液界面能 $\gamma_{SL} = 5 \times 10^{-5}\text{J}/\text{cm}^2$, 求:

- (1) 在 900°C 和 1000°C 时的临界晶核半径;
- (2) 在 900°C 和 1000°C 时进行相变所需的能量。

$$\text{解: } \Delta G_r^* = \frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3(\Delta G)^2}$$

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

$$T=900, \quad r^*=0.478, \quad \Delta G_r^*=4.79 \times 10^{-19}$$

$$T=1000, \quad r^*=2.39, \quad \Delta G_r^*=1.19 \times 10^{-17}$$

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

$$\text{解: } \Delta G_a(\text{立方}) = \Delta G_v + \Delta G_s = a^3 \Delta G_v + 6a^2 \gamma_{LS} \quad (1)$$

$$\text{因为 } \frac{\delta \Delta G_a}{\delta a} = 0, \text{ 所以 } 3a^2 \Delta G_v + 12a \gamma_{LS} = 0$$

$$\text{即有 } a^* = -\frac{4\gamma_{LS}}{\Delta G_v} \quad (2)$$

$$\text{又 } \Delta G_v^* = \frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3(\Delta G_v)^2} < \Delta G_a^*$$

$$\Delta G_a^* = \frac{-64r_{LS}^3}{3(\Delta H_v)^2} \Delta G_v + 6 \times \frac{16r_{LS}^3}{\Delta G_v^2} = \frac{32r_{LS}^3}{\Delta G_v^2} \quad (3)$$

与球状晶体的 ΔG_o^* (球状) = $\frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3(\Delta G_v)^2}$ 相比要大

专注武理工材料考研

QQ:704513912

或当形成体积相同的核时, $a^3 = \frac{4}{3} \pi r^3$; $a > r$

立方体表面积 $6a^2 >$ 球形表面积 $4\pi r^2$

故 $\Delta G_{立方体}^* > \Delta G_{球形}^*$

$$\text{或 } r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}} a \quad \Delta G_o^* (\text{立方}) = \frac{4}{3} \pi^3 \Delta G_v + 4\pi^2 \gamma_{LS} = a^3 \Delta G_v + 4\pi \left[\sqrt[3]{\left(\frac{3}{4\pi}\right)^2} \right] a^2 \gamma_{LS}$$

可见体积自由焓与立方核的相同, 不同的是表面自由焓, 球状表面自由焓

$4\pi \left[\sqrt[3]{\left(\frac{3}{4\pi}\right)^2} \right] a^2 \gamma_{LS}$ 比立方体 $6a^2 \gamma_{LS}$ 要小, 所以 $\Delta G_{立方体}^* > \Delta G_{球形}^*$

8.11 铜的熔点 $T_m = 1385\text{K}$, 在过冷度 $\Delta T = 0.2T_m$ 的温度下, 通过均相成核得到晶体铜。计算该温度下的临界核胚半径及临界核胚的原子数。($\Delta H = 1628\text{J/cm}^3$ 、 $\gamma = 1.77 \times 10^{-5}\text{J/cm}^2$, 设铜为面心立方晶体, $a = 0.3615\text{nm}$)

$$\text{解: } \Delta G_v = \frac{\Delta H \Delta T}{T_0} = 0.2 \Delta H$$

$$r^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_v} = 1.087 \times 10^{-7} \text{cm}$$

$$n = \frac{\frac{4}{3}(\pi r^*)^3}{a^3} \times 4 = 456$$

8.12 图 8.12 为晶核的半径 r 与 ΔG 间的关系, 现有不同温度的三条曲线, 请指出哪条温度最高? 哪条温度最低? 并说明理由。

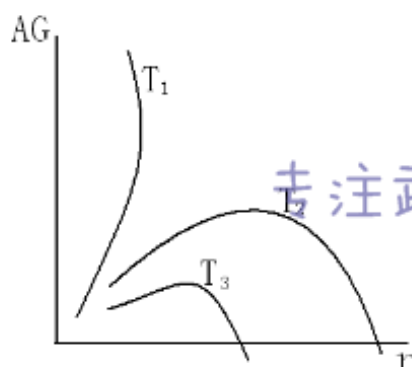


图 8.12 $\Delta G \sim r$ 关系曲线

专注武理工材料考研

QQ:704513912

解：晶粒半径相同时，有 $\Delta G_1 > \Delta G_2 > \Delta G_3$ ， $\Delta G_r^* \propto \frac{1}{(\Delta T)^2}$ ， ΔG 正比于 r ，

所以， $T_1 > T_2 > T_3$

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

解：登山扩散-负扩散，爬坡扩散，扩散的结果是增大浓度梯度。

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

解：在后期是无法区分的。但观察整个相变过程的变化情况可以区分。

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

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

8.15 相变按相变时化学位偏导数的连续性可分为一级相变和二级相变。L-V 相变属于几级相变？铁磁体-顺磁体转变属于几级相变？

解答：相变按相变时化学位偏导数的连续性可分为一级相变和二级相变。L-V 相变都属于一级相变，相变过程中热焓 H 发生突变，热效应较大，体积膨胀或收缩；铁磁体-顺磁体转变属于二级相变，相变过程中体积及热效应无实变，热容、压缩系数和体膨胀系数发生实变。

点评：相变的种类和方式很多，特征各异，根据分类方式的不同，种类各有不

同。

根据临界温度、临界压力时化学位各阶偏导数的连续性，相变分为一级相变、二级相变等。

① 一级相变

在临界温度、临界压力时，两相化学位相等，但化学位的一阶偏导数不相等的相变。

$$\mu_1 = \mu_2, \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_P \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_P, \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -\bar{S}, \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \bar{V},$$

反映在性质上，相变时体系热焐 H 发生突变，热效应较大，体积膨胀或收缩。大多数的 S-L、S-V、S-S、L-V 相变都属于一级相变，这是最常见的相变类型。

② 二级相变

相变时化学位及其一阶偏导数相等，而二阶偏导数不相等的相变。

$$\mu_1 = \mu_2, \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_P, \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2} \right)_P \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2} \right)_P, \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial P^2} \right)_T \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial P^2} \right)_T, \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T \partial P} \right) \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T \partial P} \right)$$

$$\text{由于 } \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_P = -\frac{C_P}{T}, \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} \right)_T = -V\beta, \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial P} = V\alpha$$

式中：C_p 为恒压热容， $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ 是材料压缩系数， $\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ 是材料

体膨胀系数。

二级相变时，热容、压缩系数和体膨胀系数发生突变。一般合金的有序-无序转变、铁磁体-顺磁体转变、超导态转变，液氮的 λ 转变等属于二级相变，液相-玻璃态转变近似为二级相变。

8.16 在液-固相变时，产生球形固相粒子，系统自由焐的变化为 $\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma$ 。设 ΔG_K 为临界自由焐， V_K 为临界晶核的体积。试证明：

$$|\Delta G_K| = \left| \frac{1}{2} V_K \Delta G_V \right| \quad (\text{只证明在均匀成核的条件下})。$$

解答：由 $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ 得 $r_k = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V}$ 及 $\Delta G_K = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V^2}$

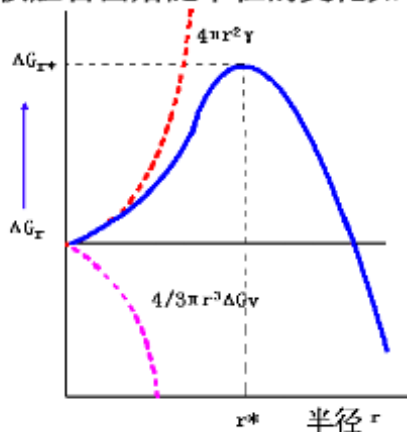
$$\text{则 } \left| \frac{1}{2} V_K \Delta G_V \right| = \left| \frac{1}{2} \left(\frac{4}{3}\pi r_k^3 \right) \Delta G_V \right| = \Delta G_K = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V^2}$$

点评：此题的关键在于，先求出均态成核条件下临界晶核及临界自由焓的表达式，然后即可证明临界晶核的体积与临界自由焓的关系。

8.17 过冷的液体或熔体结晶时，系统的自由能要发生变化，此时系统中的自由能包括哪几个部分（忽略应变能的影响），请用式子表示出来，并分析新相尺寸与上述自由能的关系。

解答：系统中的自由能包括体积自由能和界面自由能。若新相为球形颗粒，则有 $\Delta G_r = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{LS}$ 。

球形核胚自由焓随半径的变化如下图所示：



点评：从液相中形成晶核，不仅包含了一种液-固相的转变，而且还需要形成固-液界面。液相或熔体处于过冷状态时，由于质点的热运动引起组成和结构的各种起伏，使一部分质点从高自由焓状态转变为低自由焓状态而形成新相。造成系统体积自由焓 ($\Delta G_V'$) 降低，同时，由于新相与母相之间形成新的界面时需要做功，造成系统界面自由焓 (ΔG_S) 增加。体积自由焓 (ΔG_V) 在液相温度以下是负值。核胚越大，体积自由焓降低越多。界面自由焓 (ΔG_S) 代表形成液-固界面需要的能量，始终为正值。核胚越大，表面积越大，表面焓增大也越多。这两项与新相颗粒半径的关系曲线在图中用虚线表示。图中实线表示系统自由焓的总变化。从图可见，对颗粒很小的新相区来说，颗粒表面积对体积的比率大，界面自由焓 (ΔG_S) 占优势，形成新相的自由焓变化随着这些小颗粒的增大而增加，总的自由焓变化是正值。对颗粒较大的新相区而言，体积自由焓 (ΔG_V) 占优势，总的自由焓变化是负的，即不是所有瞬间出现的新相区都能稳定存在和长大。因此，存在一个临界半径 r^* ，当颗粒半径比 r^* 小的核胚是不稳定的，只有颗粒半径大于 r^* 的超临界晶核才是稳定的。此临界半径由自由焓的变化对 r 微分，并使其等于零来决定。

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi\gamma_{LS} + \frac{12}{3}\pi r^2 \Delta G_V = 0$$

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

形成临界晶核时，系统自由焓变化要经历极大值，此即相变势垒

点评：从液相中形成晶核，不仅包含了一种液-固相的转变，而且还需要形成固-液界面。液相或熔体处于过冷状态时，由于质点的热运动引起组成和结构的各种起伏，使一部分质点从高自由焓状态转变为低自由焓状态而形成新相。造成系统体积自由焓 (ΔG_V) 降低，同时，由于新相与母相之间形成新的界面时需要做功，造成系统界面自由焓 (ΔG_S) 增加。体积自由焓 (ΔG_V) 在液相温度以下是负值。核胚越大，体积自由焓降低越多。界面自由焓 (ΔG_S) 代表形成液-固界面需要的能量，始终为正值。核胚越大，表面积越大，表面焓增大也越多。这两项与新相颗粒半径的关系曲线在图中用虚线表示。图中实线表示系统自由焓的总变化。从图可见，对颗粒很小的新相区来说，颗粒表面积对体积的比率大，界面自由焓 (ΔG_S) 占优势，形成新相的自由焓变化随着这些小颗粒的增大而增加，总的自由焓变化是正值。对颗粒较大的新相区而言，体积自由焓 (ΔG_V) 占优势，总的自由焓变化是负的，即不是所有瞬间出现的新相区都能稳定存在和长大。因此，存在一个临界半径 r^* ，当颗粒半径比 r^* 小的核胚是不稳定的，只有颗粒半径大于 r^* 的超临界晶核才是稳定的。此临界半径由自由焓的变化对 r 微分，并使其等于零来决定。

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi\gamma_{LS} + \frac{12}{3}\pi r^2 \Delta G_V = 0$$

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

形成临界晶核时，系统自由焓变化要经历极大值，此即相变势垒

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

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

(1) 画出其反应的几何图形, 并推导出反应初期的速度方程。

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

解:

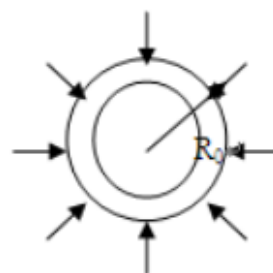
(1) A 在产物层中的浓度梯度是线性的, 且扩散截面积一定。

$$G = \frac{R_0^3 - (R_0 - x)^3}{R_0^3}$$

$$\frac{x^2}{R_0^2} = [1 - (1 - G)^{1/3}]^2$$

代入 $x^2 = Kt$

$$[1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = \frac{K_4}{R_0^2} = K_5 t$$

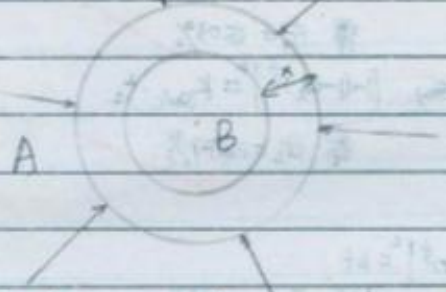


MgAl_2O_4

(2) 整个反应过程中速度最慢的一步控制产物生成 D 小的控制产物生成, 即 Mg^{2+} 扩散系数小, Mg^{2+} 扩散慢, 整个反应由 Mg^{2+} 的扩散控制。

专注武理工材料考研
QQ:704513912

9.1 解:



① 假设 ① 反应物是半径为 R_0 的等径球粒 B, x 为产物层厚度.

② 反应物 A 是分散相, A 总是包围着 B 的颗粒, 且 A、B 和产物 C 完全接触. 反应自球表面向中心进行.

③ A 在产物层中的浓度梯度是线性的, 且扩散截面积一定

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

$$\text{则 } x = R_0 \left[1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}}\right]$$

又抛物线方程 $x^2 = k_p t$

得反应初期的速度方程为:

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

丙 整个反应过程中速度最慢的一步控制产物生成.

整个反应中, Mg^{2+} 扩散慢, 所以整个反应由 Mg^{2+} 的扩散控制.

点评:

此题实际上为杨德方程的推导过程. 先要根据题意画出示意图, 并建立正确模型, 从而推导出正确的动力学方程. 根据题意, 整个反应过程由速度最慢的一步控制, 则可确定由扩散慢的镁离子控制了整个反应速度. 此作业思路清晰, 解答完全正确.

9.2 镍 (Ni) 在 0.1atm 的氧气中氧化, 测得其质量增量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) 如下表:

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

(1) 导出合适的反应速度方程; (2) 计算其活化能。

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

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

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

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

专注武理工材料考研

QQ:704513912

9.3 由 Al_2O_3 和 SiO_2 粉末反应生成莫来石, 过程由扩散控制, 扩散活化能为 209 kJ/mol, 1400 °C 下, 1h 完成 10%, 求 1500 °C 下, 1h 和 4h 各完成多少?

解:

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

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

$Q=209\text{KJ/mol}$

代入杨德方程 $T=1500^\circ\text{C}$

$t=1\text{h}$ $G=0.015$

$t=4\text{h}$ $G=0.284$

9.4 比较杨德方程、金斯特林格方程优缺点及适应条件。

答: 都适用于稳定扩散的情况。杨德方程在反应初期具有很好的适应性, 但模型假设球形颗粒扩散截面积保持不变, 只适用于反应初期转化率较低的情况。金斯特林格方程考虑了反应过程中反应截面面积随反应进行发生变化的情况, 因此适用范围更广, 适用于反应初、中期。

9.5 粒径为 $1\mu\text{m}$ 球状 Al_2O_3 由过量的 MgO 微粒包围, 观察尖晶石的形成, 在恒定温度下, 第 1h 有 20% 的 Al_2O_3 起了反应, 计算完全反应的时间。

(1) 用杨德方程计算:

(2) 用金斯特林格方程计算。

解:

杨德方程 $[1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}}]^2 = Kt$ $t=1\text{h}$ $G=0.2$ 算得

$G=1$ $t=194.6$

金斯特林格方程 $1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{\frac{2}{3}} = Kt$ $t=1\text{h}$ $G=0.2$ 算得

$G=1 \quad t=71.4$

9.6 当测量氧化铝-水化物的分解速率时,发现在等温反应期间,质量损失随时间线性增加到 50%左右,超过 50%时质量损失的速率就小于线性规律。速率随温度指数增加。这是一个由扩散控制的反应,还是由界面一级反应控制的反应?当温度从 451℃增至 493℃时,速率增大到 10 倍,计算此过程的活化能。(利用表 9.2 及图 9.22 进行分析)

解:

根据表 9-2 (P492) 部分重要的固相反应动力学方程及图 9-22 各种类型反应中 $G-t/t^{0.5}$ 曲线

分析 $G<50\%$, $G-t$ 呈线性关系

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

$$K = \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

将 $T_1=451^\circ\text{C}$, $T_2=493^\circ\text{C}$

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

代入求得 $Q=505\text{kJ/mol}$

9.7 由 Al_2O_3 和 SiO_2 粉末形成莫来石反应,由扩散控制并符合扬德方程,实验在温度保持不变的条件下,当反应进行 1 小时的时候,测知已有 15%的反应物发生了反应。

(1) 将在多少时间内全部反应物都生成产物?

(2) 为了加速莫来石的生成,应采取什么有效措施?

解:

(1)

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

已知 $t=1\text{h}$, $G=0.15$

$G=100\%$ $t=359.7$

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

9.8 试分析影响固相反应的主要因素。

解:

反应物化学组成的影响,是决定反应方向和速度的重要条件

反应物颗粒及均匀性的影响,首先物料颗粒尺寸愈小,比表面积愈大,反应界面和扩散截面增加,反应产物层厚度减少,使反应速度增大。同时,按威尔表面学说,随粒度减小,键强分布曲线变平,弱键比率增加,反应和扩散能力增强。因此,粒径愈小,反应速度愈快,反之亦然。此外,颗粒尺寸的影响也直接反映在各动力学方程中的速度常数项 K ,因为 K 值是反比于颗粒半径 R_0^2

反应温度的影响

温度是影响固态反应速度达到重要外部条件。一般随温度升高,质点热运动动能增大,

9.8 试分析影响固相反应的主要因素。

解:

反应物化学组成的影响,是决定反应方向和速度的重要条件

反应物颗粒及均匀性的影响,首先物料颗粒尺寸愈小,比表面积愈大,反应界面和扩散截面增加,反应产物层厚度减少,使反应速度增大。同时,按威尔表面学说,随粒度减小,键强分布曲线变平,弱键比率增加,反应和扩散能力增强。因此,粒径愈小,反应速度愈快,反之亦然。此外,颗粒尺寸的影响也直接反映在各动力学方程中的速度常数项 K , 因为 K 值是反比于颗粒半径 R_0^2

反应温度的影响

温度是影响固态反应速度达到重要外部条件。一般随温度升高,质点热运动动能增大,

反应能力和扩散能力增强。

反应物活性的影响,晶格能愈高、结构愈完整和稳定的,其反应活性越低

9.9 如果要合成镁铝尖晶石,可供选择的原料为 MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgO 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。从提高反应速率的角度出发,选择什么原料较好?请说明原因。(选择反应活性高的物质)

解:选择 MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 较好。

其活性较高。

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

10.1 名词解释

烧结 烧结温度 泰曼温度 液相烧结 固相烧结 晶粒长大 二次再结晶
初次再结晶

答:

(1) 烧结: 粉末或压坯在低于主要组分熔点的温度下的热处理, 目的在于通过颗粒间的冶金结合以提高其强度。

(2) 烧结温度: 坯体在高温作用下, 发生一系列物理化学反应, 最后显气孔率接近于零, 达到致密程度最大值时, 工艺上称状态为“烧结”, 达到烧结时相应的温度, 称为“烧结温度”。

(3) 泰曼温度: 固体晶格开始明显流动的温度, 一般在固体熔点 (绝对温度) 的 $2/3$ 处的温度。在烧结时, 固体粒子在塔曼之前主要是离子或分子沿晶体表面迁移, 在晶格内部空间扩散 (容积扩散) 和再结晶。而在塔曼温度以上, 主要为烧结, 结晶长大。

(4) 液相烧结: 烧结温度高于被烧结体中熔点低的组分从而有液相出现的烧结。

(5) 固相烧结: 在固态状态下进行的烧结。

(6) 初次再结晶: 初次再结晶是在已发生塑性变形的基质中出现新生的无应变晶粒的成核和长大过程。

(7) 晶粒长大: 是指多晶体材料在高温保温过程中系统平均晶粒尺寸逐步上升的现象。

(8) 二次再结晶: 再结晶结束后正常长大被抑制而发生的少数晶粒异常长大的现象。

10.2 烧结推动力是什么? 它可凭哪些方式推动物质的迁移, 各适用于何种烧结机理?

解: 烧结的推动力从广义上讲是化学位移梯度, 具体的是系统的表面能
主要以流动传质, 扩散传质, 气相传质, 溶解 - 沉淀方式推动物质迁移。

其中: 固相烧结中传质机理: (1) 流动传质 (2) 扩散传质 (3) 气相传质
液相烧结中的传质机理 (1) 流动传质 (2) 溶解-沉淀

10.3 下列过程中哪一个能使烧结体强度增大, 而不产生坯体宏观上的收缩? 试说明之。

(a) 蒸发冷凝; (b) 体积扩散; (c) 粘性流动; (d) 表面扩散; (e) 溶解沉淀

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

10.4 什么是烧结过程? 烧结过程分为哪三个阶段? 各有何特点? (烧结初期, 烧结中期, 烧结末期)

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

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

线收缩率小于 0.06 。

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

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

(3)坯体气孔率降为 5%左右,收缩达 90%。

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

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

(3) 收缩率达 90~100%, 密度达理论值的 95% 以上。

10.5 某氧化物粉末的表面能是 1000erg/cm^2 , 烧结后晶界能是 550erg/cm^2 , 若用粒径为 $1\mu\text{m}$ 的粉料(假定为立方体)压成 1cm^3 的压块进行烧结, 试计算烧结时的推动力。($6 \times 10^8\text{J}$)

解: 粉料立方体边长 $1\mu\text{m}=10^{-4}\text{cm}$

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

最初表面能= $6 \times (10^{-4})^2\text{J/cm}^2 \times 10^{12}$ 个 $\times 10^4\text{J/cm}^2=6 \times 10^8\text{J}$

最后能量=外表面能+晶界能= $6 \times 1\text{cm}^2 \times 10^4\text{J/cm}^2+[6 \times (10^{-4})^2 \times 10^{12}-6 \times 1] \times 5.5 \times 10^{-5}\text{J/cm}^2=6 \times 10^4\text{J}$

推动力 $D=6 \times 10^8-6 \times 10^4=6 \times 10^8\text{J}$

10.6 试就(a)推动力来源; (b)推动力大小; (c)在陶瓷系统的重要性来区别初次再结晶、晶粒长大和二次再结晶。

解:

	初次再结晶	晶粒长大	二次再结晶
推动力来源	基质塑性变形而储存于基质中的能量	晶界过剩的界面能	
推动力大小	小 $0.5\sim 1\text{cal/g}$	较大	很大
在陶瓷系统中重要性	影响不大	关键	尽量避免

10.7 有人试图用延长烧结时间来提高产品致密度, 你以为此法是否可行. 为什么? (应考虑会形成二次再结晶)

解: 延长烧结时间一般都为不同程度地促使烧结完成,但对粘性流动机理的烧结较为明显,而对体积扩散和表面扩散机理影响较小。对体积扩散和表面扩散,低温下以表面扩散为主,高温

下以体积扩散为主,而表面扩散并不改变胚体的致密度,因此,可适当延长高温烧结时间。另外,在烧结后期,不合理的延长烧结时间,有时会加剧二次再结晶作用,反而得不到充分致密的制品。

专注武理工材料考研

- 10.8 假如直径为 $5\mu\text{m}$ 的气孔封闭在表面张力为 280达因/厘米^2 的玻璃内,气孔内氮气压力是 0.8 大气压,当气体压力与表面张力产生的负压平衡时,气孔尺寸是多少?

QQ:704513912

解: $\Delta P = g(1/r_1 + 1/r_2)$
 $\Delta P = 0.8$ 大气压
 $g = 2.8 \times 10^{-3} \text{J/cm}^2$
 $r_1 = 5\mu\text{m}$
 $r_2 = 6.9\mu\text{m}$

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

解: 烧结数率常数和温度关系服从阿累尼乌斯方程:

即 $K' = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \dots\dots\dots (1)$

其中: K_0 为常数, Q 为晶界扩散活化能,在正常的晶粒长大期间,晶粒直径与时间关系为:

$D^2 - D_0^2 = K't \dots\dots\dots (2)$ 其中 D_0 为 $t=0$ 时晶粒的平均尺寸。

在加入少量杂质时,晶粒直径与时间关系为:

$D^3 - D_0^3 = K't \dots\dots\dots (3)$

在 1500°C 时, MgO 正常生长时,由 (2) 有 $\Rightarrow K' = 99$

再由 (1) 有 $K_0 = 5789.5$

则在 1500°C 正常生长条件下,达到 $20\mu\text{m}$ 所需时间为: $t = 4.03\text{h}$

在 1600°C 时 $K' = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) = 122.83$

由 (2) $\Rightarrow D = 22.2\mu\text{m}$ 加入杂质后由 (3) 有 $D' = 7.9\mu\text{m}$

- 10.10 假定 NiCr_2O_4 的表面能为 600erg/cm^2 , 由半径 $0.5\mu\text{m}$ 的 NiO 和 Cr_2O_3 粉末合成尖晶石。在 1200°C 和 1400°C 时 Ni^{2+} 和 Cr^{3+} 离子的扩散系数分别为: Ni^{2+} 在 NiO 中 $D_{1473}=1\times 10^{-11}$; $D_{1673}=3\times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$; Cr^{3+} 在 Cr_2O_3 中 $D_{1473}=7\times 10^{-11}\text{cm}^2/\text{s}$, $D_{1673}=10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$; 求在 1200°C 和 1400°C 烧结时, 开始 1h 的线收缩率是多少? (假定扩散粒子的半径为 0.059nm)

解: 线收缩率:

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

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

$$\text{则可求出 } K_{1473}, \text{同理, 可求出 } K_{1673}, \text{代入上式, 即可求出 } \left. \frac{\Delta L}{L_0} \right|_{t=1}$$

$$\text{式中 } g=6\times 10^{-5}\text{J/cm}^2, r=0.059\text{nm} \quad T=1473\text{K}, 1673\text{K}, r=0.5\mu\text{m}$$

- 10.11 在制造透明 Al_2O_3 材料时, 原始粉料粒度为 $2\mu\text{m}$, 烧结至最高温度保温 0.5h , 测得晶粒尺寸 $10\mu\text{m}$, 试问若保温时间为 2h , 晶粒尺寸多大? 为抑制晶粒生长加入 $0.1\%\text{MgO}$, 此时若保温时间为 2h , 晶粒又有尺寸多大?

$$\text{解: 由 } D^2 - D_0^2 = K't \Rightarrow K' = 192$$

在此条件下保温 2h , 设直径为 D 则有:

$$D = 19.7\mu\text{m} \text{ 即求}$$

加入少量的 MgO 时:

$$\text{由 } D^3 - D_0^3 = K't \Rightarrow D = 7.3\mu\text{m}$$

- 10.12 在 1500°C Al_2O_3 正常晶粒生长期间, 观察到晶体在 1h 内从 $0.5\mu\text{m}$ 直径长大到 $10\mu\text{m}$ 。如已知晶界扩散活化能为 335kJ/mol , 试预测在 1700°C 下保温时间为 4h 后, 晶粒尺寸是多少? 你估计加入 $0.5\%\text{MgO}$ 杂质对 Al_2O_3 晶粒生长速度会有什么影响? 在与上面相同条件下烧结, 会有什么结果, 为什么?

解: 由 $D^2 - D_0^2 = K't \Rightarrow K' = 99.75$

由 $K' = K_0 \exp(-\frac{Q}{RT}) \Rightarrow K_0 = 7.4 \times 10^{11}$

在 1700°C 时, $K' = K_0 \exp(-\frac{Q}{RT}) \Rightarrow K' = 999.7$

由 $D^2 - D_0^2 = K't$, 有 $D = 63.2 \mu m$

加入 0.5% MgO 时, 会抑制 Al_2O_3 晶粒生长, 抑制现象会更加明显, 原因是由于晶界移动时遇到的杂质 (MgO) 更多, 限制了晶粒的生长。

专注武理工材料考研

QQ:704513912

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

解: (1) 晶粒的大小取决于起始晶粒的大小, 烧结温度和烧结时间
(2) 防止二次再结晶引起的晶粒异常长大

- 10.14 试分析二次再结晶过程对材料性能有何种效应?

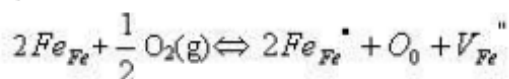
解: 二次再结晶发生后, 由于个别晶粒异常长大, 气孔进入晶粒内部, 成为孤立闭气孔, 不易排除, 使烧结速率降低甚至停止, 坯体不再致密; 加之大晶粒的晶界上有应力存在, 使其内部易出现隐裂纹, 继续烧结时坯体易膨胀而开裂, 使烧结体的机械、电学性能下降。

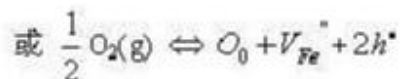
- 10.15 特种烧结和常规烧结有什么区别? 试举例说明。

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

- 10.16 (a) 烧结 MgO 时加入少量 FeO, 在氢气氛和氧分压低时都不能促进烧结, 只有在氧分压高的气氛下才促进烧结; (b) 烧结 Al_2O_3 时, 氢气易促进致密化而氮气妨碍致密化。试分析其原因。

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

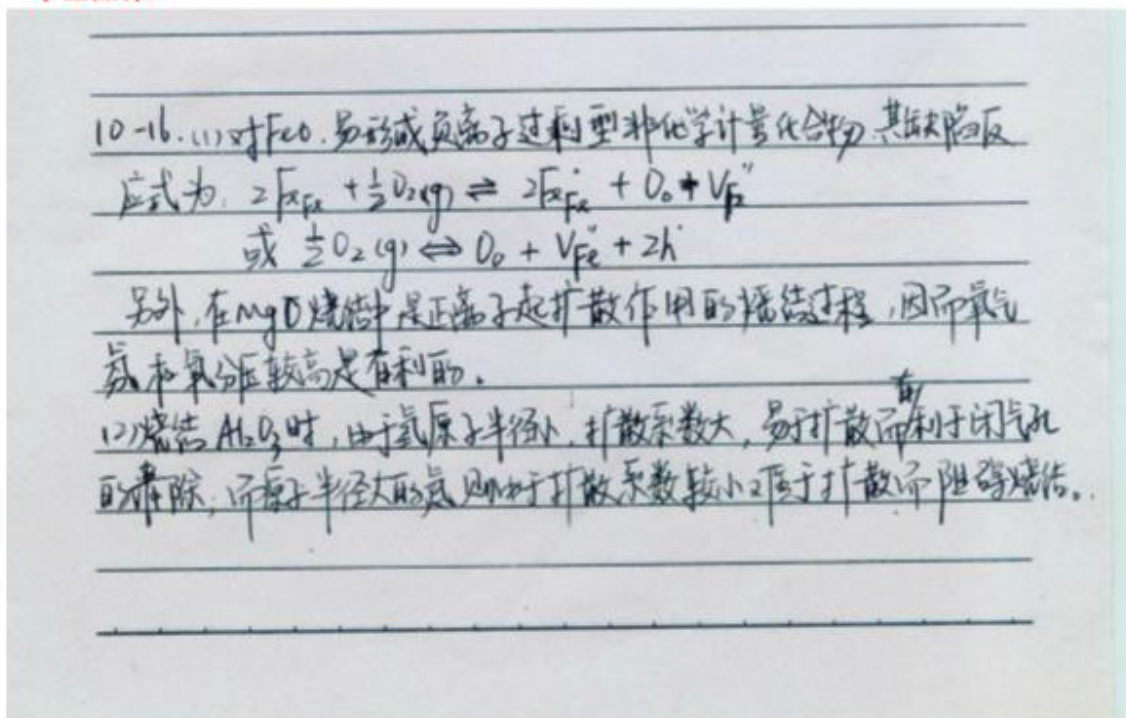




另外,在 MgO 的烧结中是正离子起扩散起控制作用的烧结过程,因而氧气氛和氧分压较高是有利的。

(2) 烧结氧化铝 Al_2O_3 时,由于氢原子半径很小,扩散系数较大,易于扩散而有利于闭气孔的清除;而原子半径大的氮则由于其扩散系数较小难于扩散而阻碍烧结。

学生点评:



点评:

(1) 该题的解题思路是首先写出 MgO 中加入少量 FeO 的缺陷反应方程式, 再根据方程式来判断氢气氛和氧气氛对缺陷浓度的影响。

(2) 对于氧化铝烧结过程, 氢和氮的影响不同, 则可以通过原子半径的大小对扩散的影响方面进行讨论。由于氢原子半径很小, 扩散系数较大, 易于扩散而有利于闭气孔的清除; 而原子半径大的氮则由于其扩散系数较小难于扩散而阻碍烧结。

因此, 第一问思路有问题, 第二问则思路清晰, 解释正确。

10.17 分析添加物是如何影响烧结的。

10.17 分析添加物是如何影响烧结的。

专注武理工材料考研

QQ:704513912

解：(1) 外加剂与烧结主体形成固溶体

两者离子产生的晶格畸变程度越大，越有利于烧结。

例： Al_2O_3 中加入3% Cr_2O_3 可在 1860℃烧结；

当加入1~2% TiO_2 只需在约 1600℃就能致密化。

(2) 外加剂与烧结主体形成液相

在液相中扩散传质阻力小，流动传质速度快，降低了烧结温度和提高了坯体的致密度。

例：制95% Al_2O_3 材料，加入 CaO 、 SiO_2 ，

当 $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1$ 时，产生液相在 1540℃即可烧结。

(3) 外加剂与烧结主体形成化合物抑制晶界移动。

例：烧结透明 Al_2O_3 时，加入 MgO 或 MgF_2 ，形成 MgAl_2O_4 。

(4) 外加剂阻止多晶转变

例： ZrO_2 中加入5% CaO 。

思考题与习题

11.1 名词解释及符号意义:

全面腐蚀、局部腐蚀、点腐蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀、腐蚀疲劳、湍流腐蚀、缝

隙腐蚀、 K_{ISCC} 、 $\frac{da}{dt}$

11.2 以不锈钢在充气的 NaCl 溶液中孔腐蚀为例, 简述小孔腐蚀的机理。

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

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

11.5 影响晶间腐蚀的因素有哪些?

11.6 简述应力腐蚀的机理及减少应力腐蚀的措施。

11.7 试述硅酸盐材料的腐蚀机理及影响腐蚀的因素。

11.8 玻璃的腐蚀有哪几种形式? 简要说明之。

11.9 混凝土的腐蚀有哪几种形式? 简要说明之。

11.10 什么是高分子材料的腐蚀? 有何主要表现?

11.11 何为高分子材料的物理老化, 其特点是什么? 物理老化对性能有何影响?

答 案

11.1 名词解释及符号意义:

全面腐蚀、局部腐蚀、点腐蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀、腐蚀疲劳、湍流腐蚀、缝

隙腐蚀、 K_{ISCC} 、 $\frac{da}{dt}$

答: 全面腐蚀: 是指整个金属表面均发生腐蚀的现象。又称为一般腐蚀或连续腐蚀。

局部腐蚀: 是在金属材料局部发生腐蚀的现象。

点腐蚀: 金属的大部分表面不发生腐蚀或腐蚀很轻微, 而局部地方出现腐蚀小孔并向纵深发展, 这种现象称为孔蚀或小孔腐蚀, 也称为点腐蚀。

晶间腐蚀：是沿晶界进行的腐蚀。

应力腐蚀：是指金属在腐蚀介质和拉应力共同作用下造成的腐蚀破坏。

腐蚀疲劳：是在交变应力作用下金属在腐蚀介质中的腐蚀破坏。

湍流腐蚀：在设备或零件的某些特定部位，介质流速急剧增大形成湍流，由湍流导致的腐蚀就称为湍流腐蚀。

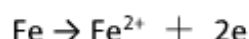
缝隙腐蚀：许多金属构件是由螺钉、铆、焊等方式连接的，在这些连接件或焊接接头缺陷处可能出现狭窄的缝隙，使电解质溶液进入，使缝内金属与缝外金属构成原电池，在缝内发生强烈的腐蚀，这种局部腐蚀称为缝隙腐蚀。

K_{ISCC} ：称为应力腐蚀开裂门槛值，是金属材料不会发生应力腐蚀断裂的临界应力。

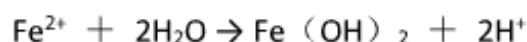
$\frac{da}{dt}$ ：称为裂纹扩展速率，指单位时间内裂纹的扩展量。

11.2 以不锈钢在充气的 NaCl 溶液中孔腐蚀为例，简述小孔腐蚀的机理。

答：包括小孔成核和小孔生长两个过程。(1) 小孔成核：不锈钢的表面有一层钝化膜，当与 NaCl 溶液接触时，氯离子优先选择性地吸附在钝化膜上，把氧原子挤掉，然后和钝化膜中的阳离子结合形成可溶性氯化物，在新露出的基底金属的特定点上生成小蚀坑，称为孔蚀核。之后蚀核继续长大，当长大到一定临界尺寸时，金属表面出现宏观可见的蚀孔，称为孔蚀源。(2) 小孔生长：在小孔生长初期，孔内发生金属溶解：



金属离子浓度升高并发生水解：



生成氢离子，使附近溶液中的 pH 值下降，形成一个强酸区，加速金属的溶解，使腐蚀加剧。同时，孔内金属的再钝化困难，孔内金属处于活化状态，因而使小孔不断加深。

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

答：增加铬和镍的含量，加入氮元素等。

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

答: 曲线的起点为应力腐蚀开裂门槛值 K_{Isc} , 终点为断裂韧性 K_{Ic} 。

裂纹扩展速率与 K_I 值的关系, 可以分为三个阶段:

第 I 阶段: 区域 I, 当 K_I 稍大于 K_{Isc} 时, 裂纹经过一段孕育后突然加速发展, 曲线陡, 表明该区内裂纹生长速率 da/dt 对 K_I 值较敏感。

第 II 阶段: 区域 II, 曲线水平, 表明 da/dt 与 K_I 几乎无关。通常说的裂纹扩展速率就是指该区速率。

第 III 阶段: 区域 III, 裂纹深度已接近临界尺寸, 此时曲线变陡, 表明裂纹生长速率 da/dt 又明显地依赖于 K_I 值, 随 K_I 增大而急剧增大。这时材料进入失稳扩展的过渡期, 当 K_I 达到 K_{Ic} 时, 便失稳扩展而断裂。

11.5 影响晶间腐蚀的因素有哪些?

答: 影响晶间腐蚀的因素主要有:

(1) 加热温度与时间

(2) 合金成分

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

①碳: 奥氏体不锈钢中碳量愈高, 晶界腐蚀倾向愈严重。

②铬: 能提高不锈钢耐晶界腐蚀的稳定性。当铬含量较高时, 允许增加钢中含碳量。

③镍: 增加不锈钢晶界腐蚀敏感性。可能与镍降低碳在奥氏体钢中的溶解度有关。

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

11.6 简述应力腐蚀的机理及减少应力腐蚀的措施。

答: 应力腐蚀的机理主要有三种:

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

(2) 闭塞电池理论：该理论认为：在已存在的阳极溶解的活化通道上，腐蚀优先沿着这些通道进行。在应力协同作用下，闭塞电池腐蚀所引发的腐蚀孔扩展为裂纹，产生 SCC。

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

防止或减轻应力腐蚀的措施主要有：

- ①合理选材：尽量避免金属或合金在易发生应力腐蚀的环境介质中使用。
- ②控制应力：在制造和装配金属构件时应尽量使结构具有最小的应力集中系数，并使与介质接触的部分具有最小的残余应力。
- ③改变环境：通过除气、脱氧、除去矿物质等方法可除去环境中危害较大的介质组分。还可通过控制温度、pH 值，添加适量的缓蚀剂等达到改变环境的目的。
- ④电化学保护：金属(合金)发生 SCC 与电位有关，可通过电化学保护使金属离开 SCC 敏感区，从而抑制 SCC。
- ⑤涂层：好的镀层(涂层)可使金属表面和环境隔离开，从而避免产生 SCC。

11.7 试述硅酸盐材料的腐蚀机理及影响腐蚀的因素。

答：硅酸盐材料在与电解质溶液接触时，不会像金属那样形成原电池，故其腐蚀不是由电化学过程引起的，而往往是由于化学作用或物理作用所引起。

影响腐蚀的主要因素：

(1) 孔隙会降低材料的耐腐蚀性。因为孔隙的存在会使材料接触介质的面积增大，腐蚀不仅可发生在表面上，而且也可以发生在材料内部，使得侵蚀作用明显增强。当孔隙为闭孔时受腐蚀性介质的影响要比开口的孔隙小。而当孔隙为开口时腐蚀性液体容易透入材料内部。

(2) 硅酸盐材料与介质发生反应。当化学反应生成物出现结晶时会造成物理

性能的破坏。如果生成的化合物为不溶性的,则在某些场合能够保护材料不再受到破坏,提高抗腐蚀性。

(3) 硅酸盐材料的耐蚀性还与其结构有关。晶体结构的耐腐蚀性较无定型结构高。

专注武汉理工材料考研

QQ:704513912

11.8 玻璃的腐蚀有哪几种形式? 简要说明之。

答: 玻璃的腐蚀形式主要有以下几点:

- (1) 水解: 玻璃结构中的 Na^+ 、 Ca^{2+} 等被 H^+ 置换, 改变键性。
- (2) 酸侵蚀: 主要是氢氟酸和高温磷酸的腐蚀。
- (3) 碱侵蚀: OH^- 破坏 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键。
- (4) 大气的侵蚀和风化: 主要由水蒸气造成。
- (5) 应力腐蚀: 在介质和拉应力共同作用下, 玻璃产生的腐蚀。

11.9 混凝土的腐蚀有哪几种形式? 简要说明之。

答: 混凝土的腐蚀形式主要有以下几点:

- (1) 溶出型腐蚀: 水泥石中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 受到软水作用, 产生物理性溶解, 引起混凝土强度降低, 酸度增大, 孔隙增多。
- (2) 分解型腐蚀: 在某些介质的作用下, 混凝土中的一些组分会形成可溶性的盐, 导致水泥石的分解。
- (3) 膨胀型腐蚀: 由于反应或结晶等原因, 造成混凝土体积的膨胀, 造成破坏。

11.10 什么是高分子材料的腐蚀? 有何主要表现?

答: 高分子材料在加工、储存和使用过程中, 由于内外因素的综合作用, 其物理化学性能和力学性能逐渐变坏, 以至最后丧失使用价值, 这种现象称为高分子材料的腐蚀, 亦称为老化。

老化主要表现在: (1) 外观的变化: 出现污渍、斑点、银纹、裂缝、喷霜、粉化及光泽、颜色的变化; (2) 物理性能的变化: 包括溶解性、溶胀性、流变性能以及耐寒、耐热、透水、透气等性能的变化; (3) 力学性能的变化: 如抗张强度、

弯曲强度、抗冲击强度等的变化；(4) 电性能的变化：如绝缘电阻、电击穿强度、介电常数等的变化。

专注武汉理工材料考研
QQ:704513912

11.11 何为高分子材料的物理老化，其特点是什么？物理老化对性能有何影响？

答：高分子材料的物理老化仅指由于物理作用而发生的可逆性的变化，不涉及分子结构的改变。由于玻璃态高聚物多数处于非平衡态，其凝聚态结构是不稳定的。这种不稳定结构在玻璃化转变温度 T_g 以下存放过程中会逐渐趋向稳定的平衡态，从而引起高聚物材料的物理、力学性能随存放或使用时间而变化，这种现象被称为物理老化或“存放效应”。

物理老化的特点是与存放的温度有关。因为物理老化是玻璃态高聚物通过小区域链段的微布朗运动使其凝聚态结构从非平衡态向平衡态过渡的弛豫过程。

物理老化会引起高分子材料的物理、力学性能变化。力学性能的变化：如抗张强度、弯曲强度、抗冲击强度等的变化；物理性能的变化：包括溶解性、溶胀性、流变性能以及耐寒、耐热、透水、透气等性能的变化；电性能的变化：如绝缘电阻、电击穿强度、介电常数等的变化。

思考题与习题

12.1 解释下列概念：

疲劳、低温疲劳、热疲劳、韧-脆转化温度、氢致断裂、疲劳强度、蠕变强度

12.2 试述疲劳失效的特点。

12.3 分析材料高温下的失效方式。

12.4 简述氢脆的类型。

12.5 试述氢致开裂机理。

答 案

12.1 解释下列概念：

疲劳、低温疲劳、热疲劳、韧-脆转化温度、氢致断裂、疲劳强度、蠕变强度

答：疲劳是指材料或构件在交变应力(应变)作用下发生的破坏。

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

热疲劳是指由于温度的变化形成的变动热应力引起的疲劳。

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

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

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

蠕变强度一般称为蠕变极限，它是高温长时期载荷下材料对变形的抗力指标，有两种表征方法：一种是在给定温度下规定时间内产生一定蠕变总量的应力值；另一种是在一定温度下产生规定的稳态蠕变速率的应力值。

12.2 试述疲劳失效的特点。

答：疲劳断裂的主要特点：(1) 疲劳断裂表现为低应力下的破坏断裂。(2) 疲劳破坏宏观上无明显塑性变形，具有更大的危险性。(3) 疲劳是与时间有关的一种失效方式，具有多阶段性。(4) 与单向静载断裂相比，疲劳失效对材料的微观组织和

缺陷更加敏感。(5) 疲劳失效受载荷历程的影响。

12.3 分析材料高温下的失效方式。

专注武理工材料考研

答：材料高温下的失效方式主要有三种：(1) 在载荷持续作用下的蠕变和蠕变损伤。(2) 温度反复急剧变化引起的热疲劳。(3) 高温氧化、腐蚀以及与时间有关的高周和低周疲劳损伤。

12.4 简述氢脆的类型。

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

12.5 试述氢致开裂机理。

答：氢致开裂的机理，目前有以下几种理论：

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

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

(3) 氢降低表面能理论。氢吸附在表面，会使表面

能由 γ 降为 $\gamma(H)$ 。根据 Griffith 理论, 断裂应力 σ_c 或断裂韧性 K_{Ic} 与 γ 成正比, 因而当氢使 γ 下降, 必然使 σ_c 降为 $\sigma_c(H)$, 或使 K_{Ic} 降为 K_{IH} , 从而增大裂纹形成倾向。