

# 习题参考答案

## 第 1 章

- 1-1 主量子数  $n$ 、轨道角动量量子数  $l$ 、磁量子数  $m_l$  和自旋角动量量子数  $s_l$ 。
- 1-2 能量最低原理, Pauli 不相容原理, Hund 规则。
- 1-3 同一周期元素具有相同原子核外电子层数, 但从左→右, 核电荷依次增多, 原子半径逐渐减小, 电离能增加, 失电子能力降低, 得电子能力增加, 金属性减弱, 非金属性增强; 同一主族元素最外层电子数相同, 但从上→下, 电子层数增多, 原子半径增大, 电离能降低, 失电子能力增加, 得电子能力降低, 金属性增加, 非金属性降低。
- 1-4 在元素周期表中占据同一位置, 尽管它们的质量不同, 然而它们的化学性质相同, 这种物质称为同位素。由于各同位素所含的中子量不同(质子数相同), 故具有不同含量同位素的元素, 总的相对原子质量不为正整数。
- 1-5  $A_r = 0.0431 \times (24+26) + 0.8376 \times (24+28) + 0.0955 \times (24+29) + 0.0238 \times (24+30) = 52.057$
- 1-6  $A_r = 63.54 = 63x + 65 \times (1-x); \quad x = \frac{65-63.54}{2} = 0.73 \rightarrow 73\% (\text{Cu}^{63});$   
 $1-x = 0.27 \rightarrow 27\% (\text{Cu}^{65})$
- 1-7  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$ ; 锡的价电子数为 4。
- 1-8  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^5 5d^3 6s^1$ ;  
 $2+8+18+32+17=77; \quad 78-77=1$
- 1-9  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ ; 第四周期; IV A 族; 亚金属 Ge。
- 1-10 结合键  $\left\{ \begin{array}{l} \text{金属键: 电子共有化, 无饱和性, 无方向性} \\ \text{化学键: 主价键} \left\{ \begin{array}{l} \text{离子键: 以离子而不是以原子为结合单元, 无方向性和饱和性} \\ \text{共价键: 共用电子对, 有饱和性、方向性} \end{array} \right. \\ \text{物理键: 次价键, 也称范德华力} \\ \text{氢键: 分子间作用力, 氢桥, 具有饱和性} \end{array} \right.$
- 1-11 a: 高分子材料; b: 金属材料; c: 离子晶体。
- 1-12 原子数  $= \frac{m}{A_r} \cdot N_A = \frac{100}{28.09} \times 6.023 \times 10^{23} = 2.144 \times 10^{24}$  个  
价电子数  $= 4 \times \text{原子数} = 4 \times 2.144 \times 10^{24} = 8.576 \times 10^{24}$  个  
①  $\frac{5 \times 10^{10}}{8.576 \times 10^{24}} = 5.830 \times 10^{-15}$   
② 共价键, 共有  $2.144 \times 10^{24}$  个; 须破坏之共价键数为  $\frac{5 \times 10^{10}}{2} = 2.5 \times 10^{10}$  个;

$$\text{所以, } \frac{2.5 \times 10^{10}}{2.144 \times 10^{24}} = 1.166 \times 10^{-14}$$

1-13 S 的最外层电子为  $3s^2 3p^4$ 。S 与 H 结合成  $H_2S$  时, 接受 2 个电子, 故为 2 价; S 与 O 结合成  $SO_2$  时, 此时 S 供给 4 个电子, 故为 4 价。

1-14 对  $TiO_2$ :  $IC(\%) = [1 - e^{(-0.25)(3.5-1.5)^2}] \times 100 = 63.2\%$

对  $InSb$ :  $IC(\%) = [1 - e^{(-0.25)(1.9-1.7)^2}] \times 100 = 1.0\%$

1-15 ①  $Al_2O_3$  的相对分子质量  $M = 26.98 \times 2 + 16 \times 3 = 101.96$

$$1\text{mm}^3 \text{ 中所含原子数为 } \frac{1 \times 3.8 \times 10^{-3}}{101.96} \times 6.023 \times 10^{23} \times 5 = 1.12 \times 10^{20} \text{ (个)}$$

②  $1\text{g}$  中所含原子数为  $\frac{1}{101.96} \times 6.023 \times 10^{23} \times 5 = 2.95 \times 10^{22} \text{ (个)}$

1-16 由于 HF 分子间结合力是氢键, 而 HCl 分子间结合力是范德华力, 氢键的键能高于范德华力的键能, 因此 HF 的沸点要比 HCl 的高。

1-17 高分子链结构  $\left\{ \begin{array}{l} \text{近程结构(一次结构): 化学结构, 分子链中的原子排列, 结构单元的键} \\ \text{接顺序, 支化, 交联等} \\ \text{远程结构(二次结构): 相对分子质量及其分布, 链的柔顺性及构象} \end{array} \right.$

1-18 热塑性: 具有线性和支化高分子链结构, 加热后会变软, 可反复加工再成形;

热固性: 具有体型(立体网状)高分子链结构, 不溶于任何溶剂, 也不能熔融, 一旦定型后不能再改变形状, 无法再生。

1-19 见图 1。

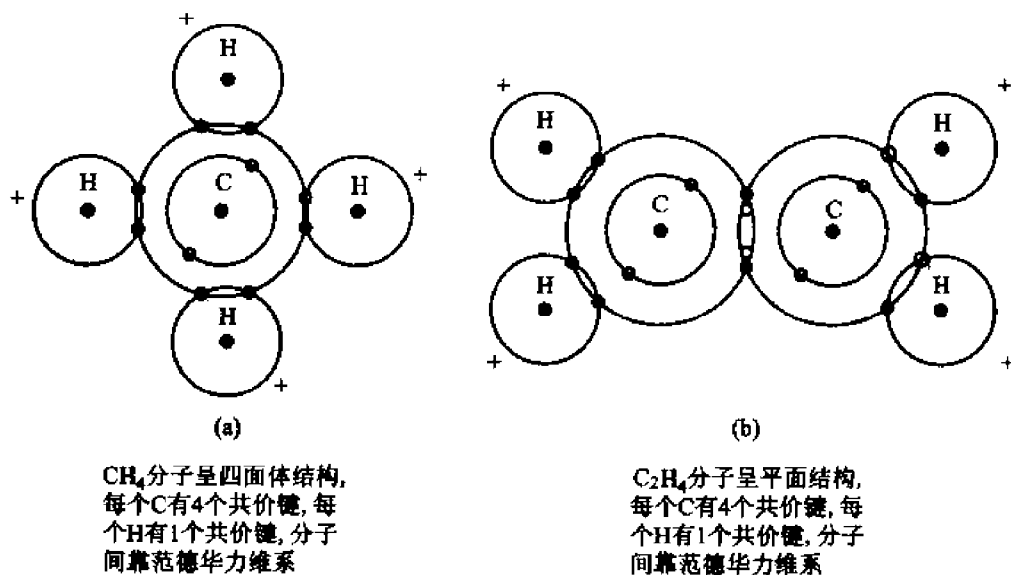


图 1

1-20 从上题得知聚乙烯的结构单元中含有 2 个 C 原子和 4 个 H 原子。若 8% H 原子被 Cl 原子所取代, 则须添加 Cl 的质量分数为

$$\frac{4 \times 0.08 \times A_{Cl}}{2 \times A_C + 4 \times (0.08 \times A_{Cl} + 0.92 \times A_H)} = \frac{4 \times 0.08 \times 35.45}{2 \times 12.01 + 4 \times (0.08 \times 35.45 + 0.92 \times 1.008)} = 0.290 = 29.0\%$$

1-21 数均相对分子质量  $\overline{M}_n = \sum x_i M_i = 21150$ ;

重均相对分子质量  $\overline{M}_w = \sum w_i M_i = 23200$ ;

而 PVC 每链节系由 2 个 C 原子、3 个 H 原子和 1 个 Cl 原子所组成, C、H 和 Cl 的原子量分别为 12.01、1.008 和 35.45, 因此每链节的质量

$$\overline{m} = 2 \times 12.01 + 3 \times 1.008 + 35.45 = 62.50$$

故数均聚合度

$$n_n = \frac{\overline{M}_n}{\overline{m}} = \frac{21150}{62.50} = 338$$

1-22 丙烯腈( $-\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}-$ )单体相对分子质量为 53;

丁二烯( $-\text{C}_2\text{H}_3\text{C}_2\text{H}_3-$ )单体相对分子质量为 54;

苯乙烯( $-\text{C}_2\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5-$ )单体相对分子质量为 104;

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

故各单体的摩尔分数

$$x_{\text{丙烯腈}} = \frac{\frac{1}{53}}{\frac{1}{53} + \frac{1}{54} + \frac{1}{104}} = 40.1\%$$

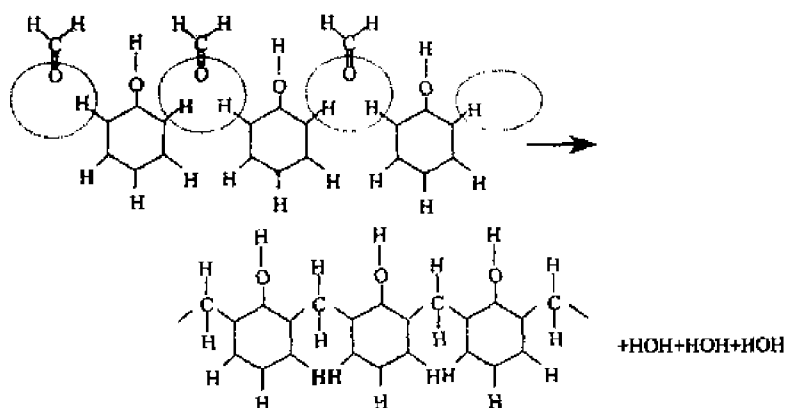
$$x_{\text{丁二烯}} = \frac{\frac{1}{54}}{\frac{1}{53} + \frac{1}{54} + \frac{1}{104}} = 39.4\%$$

$$x_{\text{苯乙烯}} = \frac{\frac{1}{104}}{\frac{1}{53} + \frac{1}{54} + \frac{1}{104}} = 20.5\%$$

1-23 首先确定当交联形成三维网络结构时, 酚  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  与甲醛  $\text{CH}_2\text{O}$  分子的比例为多少? 在线性结构中, 一个甲醛搭桥连接 2 个酚分子, 酚分子是三官能度的, 要形成三维网络, 平均而言, 就要 3 个甲醛分子连接 2 个酚分子。因此, 可以写成下式:



$$\begin{aligned} \text{酚醛单体相对分子质量} &= (6 \times 12 + 6 + 16) + 1.5 \times (12 + 2 + 16) - 1.5 \times (2 + 16) \\ &= 112 \end{aligned}$$



10cm<sup>3</sup> 圆柱试样的质量  $M = \rho \cdot V = 1.4 \times 10 = 14(\text{g})$

10 cm<sup>3</sup> 体积内所含酚醛单体数

$$n = \frac{14}{112} \times 6.023 \times 10^{23} = 7.52 \times 10^{22}$$

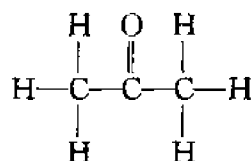
故 分子质量  $= 7.52 \times 10^{22} \times 112 = 8.43 \times 10^{24}$

1-24 各组分的摩尔分数,  $x_{\text{C}} = \frac{62.1}{12.011} = 5.2$

$$x_{\text{H}} = \frac{10.3}{1.008} = 10.2$$

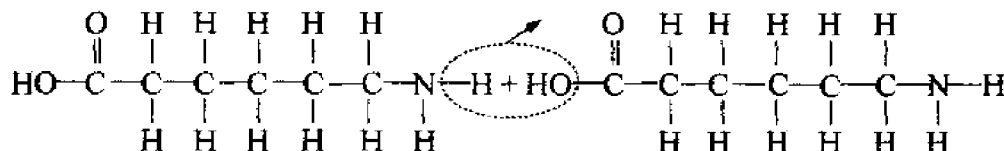
$$x_{\text{O}} = \frac{27.6}{16} = 1.7$$

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 5.2 : 10.2 : 1.7 \approx 3 : 6 : 1$$



故可能的化合物为 CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>(丙酮)。

1-25 ①



② 1mol(6.023×10<sup>23</sup>)的 H<sub>2</sub>O 形成时需要破坏 6.023×10<sup>23</sup>个 C—O 及 N—H 键,同时形成 6.023×10<sup>23</sup>个的 C—N 及 H—O 键,故净能量变化为

$$[(+360) + (+430)] + [(-350) + (-500)] = -15(\text{kJ/mol})$$

## 第 2 章

2-1 可作图加以证明。四方晶系表面上也可含简单四方、底心四方、面心四方和体心四方结构,然而根据选取晶胞的原则,晶胞应具有最小的体积,尽管可以从 4 个体心四方晶胞中勾出面心四方晶胞(图 2(a)),从 4 个简单四方晶胞中勾出 1 个底心四方晶胞(图 2(b)),但它们均不具有最小的体积。因此,四方晶系实际上只有简单四方和体心四方两种独立的点阵。

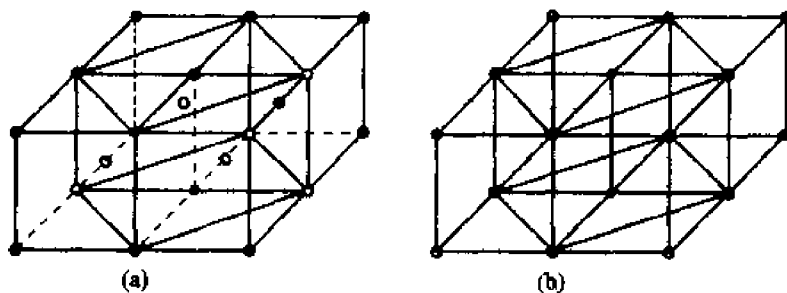


图 2

2-2 空间点阵中每个阵点应具有完全相同的周围环境,而密排六方晶胞内的原子与晶胞角

上的原子具有不同的周围环境。在 A 和 B 原子连线的延长线上取  $BC=AB$ , 然而 C 点却无原子。若将密排六方晶胞角上的一个原子与相应的晶胞内的一个原子共同组成一个阵点  $\left(0,0,0\right)$  阵点可视为由  $0,0,0$  和  $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$  这一对原子所组成, 如图 3 所示, 这样得出的密排六方结构应属简单六方点阵。

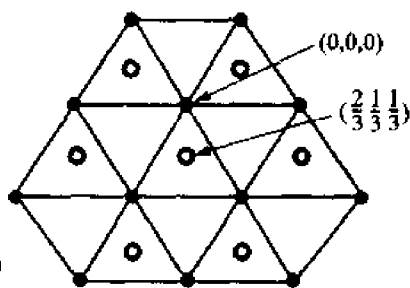
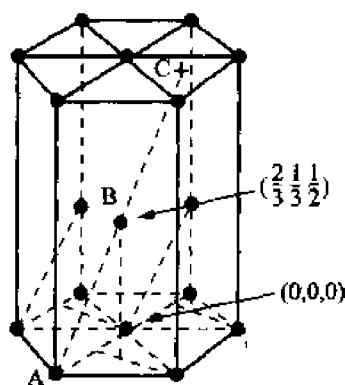


图 3

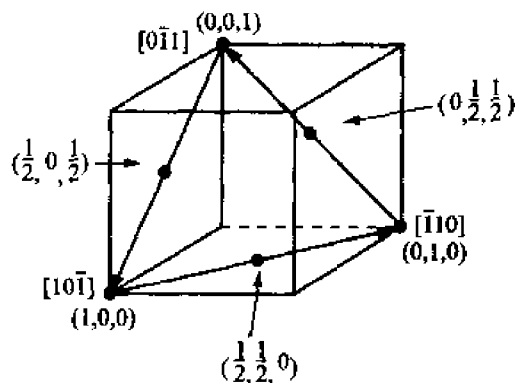


图 4

2-3 为了确定  $[\bar{1}10]$  是否位于  $(111)$  面上, 可运用晶带定律,  $hu + kv + lw = 0$  加以判断, 这里  
 $1 \times (-1) + 1 \times 1 + 1 \times 0 = 0$   
 因此  $[\bar{1}10]$  位于  $(111)$  面上。

$$K_{[\bar{1}10]} = \frac{4 \cdot r}{l} = \frac{4 \times \frac{\sqrt{2}a}{4}}{\sqrt{2}a} = 1,$$

同样的  $[10\bar{1}]$  和  $[01\bar{1}]$  晶向上的线密度也为 1, 这说明晶向族  $\langle 110 \rangle$  是 fcc 的最密排方向, 该方向上原子互相紧密排列(相切), 无间隙存在(见图 4)。

2-4 见图 5。

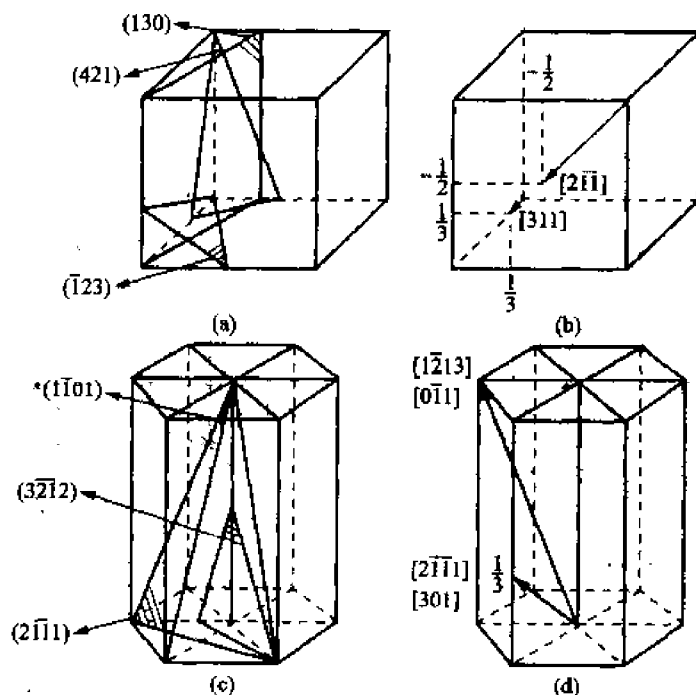


图 5

2-5 见图 6。

$$\{111\} = (111) + (\bar{1}11) + (1\bar{1}1) + (11\bar{1}) \\ + (\bar{1}\bar{1}1) + (1\bar{1}\bar{1}) + (\bar{1}1\bar{1}) + (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$$

计算  $\{hkl\}$  晶面族或  $\langle uvw \rangle$  晶向族中所包含的全部等价晶面或晶向数目时, 可根据以下四条规则进行判断:

①  $hkl$  或  $uvw$  中 3 个数字都不等, 且  $\neq 0$ , 则有  $3! \times 4 = 24$  组, 如  $\{123\}$ ;

②  $hkl$  或  $uvw$  中有 2 个数字相等, 且  $\neq 0$ , 则有  $\frac{3!}{2!} \times 4 = 12$  组, 如  $\{221\}$ ;

③  $hkl$  或  $uvw$  中 3 个数字相等, 则有  $\frac{3!}{3!} \times 4 = 4$  组, 如  $\{111\}$ ;

④  $hkl$  或  $uvw$  中有 1 个为零, 总数应除以 2, 则有  $\frac{3!}{2} \times 4 = 12$  组, 如  $\{120\}$ ;

有 2 个为零, 总数应除以  $2^2$ , 则有  $\frac{3!}{2! \cdot 2^2} \times 4 = 3$  组, 如  $\{100\}$ ;

注意: 指数相同而符号相反两个晶面为一组, 如  $(111)$  和  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  为一组。

因此,

$$\begin{aligned} \text{晶面族 } \{123\} &= (123) + (132) + (213) + (231) + (321) + (312) \\ &+ (\bar{1}23) + (\bar{1}32) + (\bar{2}13) + (\bar{2}31) + (\bar{3}21) + (\bar{3}12) \\ &+ (1\bar{2}3) + (1\bar{3}2) + (2\bar{1}3) + (2\bar{3}1) + (3\bar{2}1) + (3\bar{1}2) \\ &+ (12\bar{3}) + (13\bar{2}) + (21\bar{3}) + (23\bar{1}) + (32\bar{1}) + (31\bar{2}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{晶向族 } \langle 221 \rangle &= [221] + [212] + [122] + [\bar{2}21] + [\bar{2}12] + [\bar{1}22] \\ &+ [2\bar{2}1] + [2\bar{1}2] + [1\bar{2}2] + [22\bar{1}] + [21\bar{2}] + [12\bar{2}] \end{aligned}$$

2-6 见图 7。晶带轴  $[uvw]$  与该晶带的晶面  $(hkl)$  之间存在以下关系:

$$hu + kv + lw = 0;$$

将晶带轴  $[001]$  代入, 则

$$h \times 0 + k \times 0 + l \times 1 = 0;$$

当  $l=0$  时, 对任何  $h, k$  取值均能满足上式, 故晶带轴  $[001]$  的所有晶带面的晶面指数一般形式为  $(hk0)$ , 也即在立方晶系的  $(001)$  标准投影图外圆上的极点所代表的晶面均为该晶带面。

2-7 以立方晶系的  $[111]$  晶向和  $(111)$  晶面为例。

从矢量数性积得知, 若  $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = 0$ , 且  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  为非零矢, 则  $\mathbf{a} \perp \mathbf{b}$ 。

$[111]$  晶向的矢量表示法为:  $[111] = 1\mathbf{a} + 1\mathbf{b} + 1\mathbf{c}$

从题 3 得知  $[\bar{1}10]$  位于  $(111)$  面上, 现求  $[111] \cdot [\bar{1}10]$  值:

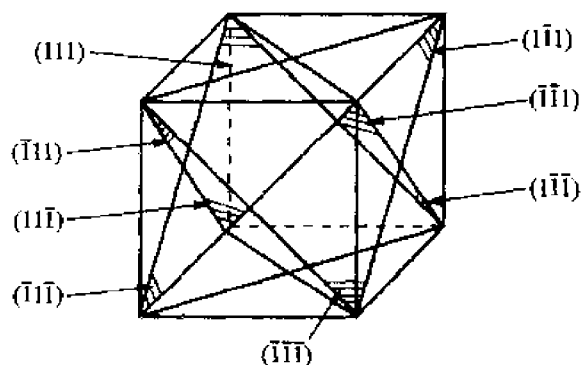


图 6

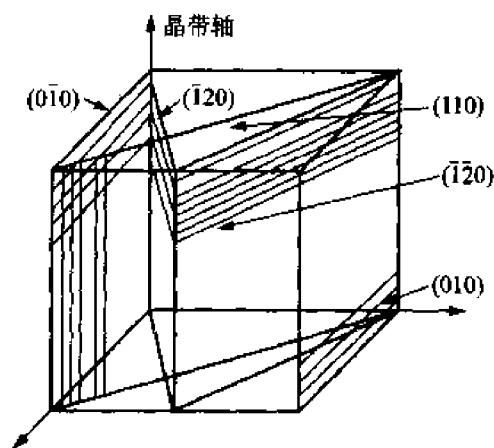


图 7

$$[111] \cdot [\bar{1}10] = [1 \times (-1)]a^2 + (1 \times 1)b^2 + (1 \times 0)c^2 = -a^2 + b^2$$

在立方晶系中由于  $a=b=c$ , 因此, 代入上式即得  $[111] \cdot [\bar{1}10] = 0$

所以  $[111]$  与  $(111)$  互相垂直, 此关系可推广至立方晶系的任何具有相同指数的晶向和晶面。

## 2-8 20℃时为 $\alpha$ -Ti, hcp 结构

当  $h+2k=3n(n=0, 1, 2, 3\cdots)$ ,  $l$ =奇数时, 有附加面。

$$d_{(112)} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \left( \frac{l}{c} \right)^2}} = 0.1248 \text{ (nm)}$$

$$d_{(001)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\left( \frac{l}{c} \right)^2}} = 0.2339 \text{ (nm)}$$

900℃时为  $\beta$ -Ti, bcc 结构

当  $h+k+l$ =奇数时, 有附加面。

$$d_{(112)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = 0.135 \text{ (nm)}$$

$$d_{(001)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{a}{\sqrt{1^2}} = 0.1653 \text{ (nm)}$$

## 2-9 在面心立方晶体中, 当 $(hkl)$ 不为全奇数或全偶数时, 有附加面。

$$d_{(100)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{a}{\sqrt{1^2 + 0 + 0}} = 0.5a$$

$$K_{(100)} = \frac{\left( \frac{1}{4} \times 4 + 1 \right) \pi r^2}{a^3} = \frac{2\pi r^2}{\left( \frac{4}{\sqrt{2}} r \right)^2} = 0.785$$

$$d_{(110)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0}} = 0.354a$$

$$K_{(110)} = \frac{\left( \frac{1}{4} \times 4 + \frac{1}{2} \times 2 \right) \pi r^2}{\sqrt{2} \cdot a^3} = \frac{2\pi r^2}{\sqrt{2} \left( \frac{4}{\sqrt{2}} r \right)^2} = 0.555$$

$$d_{(111)} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = 0.577a$$

$$K_{(111)} = \frac{\left( \frac{1}{6} \times 3 + \frac{1}{2} \times 3 \right) \pi r^2}{\frac{\sqrt{3}}{4} (\sqrt{2}a)^2} = \frac{2\pi r^2}{\frac{\sqrt{3}}{4} \left( \sqrt{2} \frac{4}{\sqrt{2}} r \right)^2} = 0.907$$

从上面计算结果得知, 原子排列最密排的  $(111)$  晶面的面间距最大。

## 2-10 见图 8。

- ① 将基圆和 A, B 两点画在半透明绘图纸上, 并将它盖在和基圆同样大小的吴氏网上使这两张图的中心重合。用一小针钉住圆心, 使描图纸能相对于吴氏网自由转动。转动图纸, 使 A, B 两点落在吴氏网的同一经线(即参考球的同一大圆)上, 如图 8(b)



- 2-12 解: 由于在立方晶系中, 具有相同指数晶向和晶面必定相互垂直, 故与极点 110 成  $90^\circ$  的晶面  $(\bar{1}10)$ ,  $(\bar{1}11)$ ,  $(001)$ ,  $(1\bar{1}1)$ ,  $(1\bar{1}0)$  属于  $[110]$  晶带。

另外极据晶带轴  $[uvw]$  与晶带面  $(hkl)$  之间存在以下关系:

$$hu + kv + lw = 0$$

$(1\bar{1}2)$ ,  $(\bar{1}13)$ ,  $(221)$  这 3 个晶面也属于此晶带。

- 2-13 ① 设立方晶系中的两个晶向为  $[u_1 v_1 w_1]$  和  $[u_2 v_2 w_2]$ ,

由矢量数性积得知:  $[u_1 v_1 w_1] \cdot [u_2 v_2 w_2] = |[u_1 v_1 w_1]| \cdot |[u_2 v_2 w_2]| \cdot \cos \theta$

故此两晶向间夹角  $\theta$  就可从其余弦值求得:

$$\cos \theta = \frac{[u_1 v_1 w_1] \cdot [u_2 v_2 w_2]}{|[u_1 v_1 w_1]| \cdot |[u_2 v_2 w_2]|} = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2} \cdot \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2}}$$

$$\theta = \arccos(\cos \theta)$$

- ② 设立方晶系中有两个晶面  $(h_1 k_1 l_1)$  和  $(h_2 k_2 l_2)$ , 它们之间的夹角  $\theta$  即为它们各自法线  $[h_1 k_1 l_1]$  和  $[h_2 k_2 l_2]$  之间的夹角, 故可得

$$\cos \theta = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}$$

两晶面的夹角

$$\theta = \arccos(\cos \theta)$$

- ③ 设立方晶系中有两个不平行晶面  $(h_1 k_1 l_1)$  和  $(h_2 k_2 l_2)$ , 它们的交线为  $[uvw]$ , 按几何关系得知, 这个晶向应同时位于这两个晶面上, 故可得

$$\begin{cases} h_1 u + k_1 v + l_1 w = 0 \\ h_2 u + k_2 v + l_2 w = 0 \end{cases}$$

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

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

- ④ 设晶体中有两个不平行的晶向  $[u_1 v_1 w_1]$  和  $[u_2 v_2 w_2]$ , 它们所决定的晶面的晶面指数为  $(hkl)$ , 按晶带定律有

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

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

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

2-14 由布拉格公式

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \Rightarrow d_{110} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{1 \times 0.1542}{2 \sin \frac{45^\circ}{2}} = 0.2015(\text{nm})$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \Rightarrow a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$= d_{110} \sqrt{1^2 + 1^2 + 0} = 0.2015 \sqrt{2} = 0.2850(\text{nm})$$

同理	峰	$2\theta$	$d_{hkl}$	$a(\text{nm})$
	200	65.1	0.1433	0.2866
	211	82.8	0.1166	0.2856

2-15 根据公式  $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$

若  $2\theta = 44.4^\circ$ , 则

$$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{2 \sin\left(\frac{44.4^\circ}{2}\right) \times 0.2885}{0.1542} = 1.4138$$

$$h^2 + k^2 + l^2 = 1.999 \approx 2$$

故此平面为(110), 或(1 $\bar{1}$ 0)或(101)或(10 $\bar{1}$ )或(011)或(01 $\bar{1}$ )。

若  $2\theta = 64.6^\circ$ ,

$$h^2 + k^2 + l^2 = \left[ \frac{2 \sin\left(\frac{64.6^\circ}{2}\right) \times 0.2885}{0.1542} \right]^2 = 3.9976 \approx 4$$

故知此平面为(200), 或(020)或(002)。

若  $2\theta = 81.8^\circ$ ,

$$h^2 + k^2 + l^2 = \left[ \frac{2 \sin\left(\frac{81.8^\circ}{2}\right) \times 0.2885}{0.1542} \right]^2 = 6.0023 \approx 6$$

故此平面为(112), 或(1 $\bar{1}$ 2)或(1 $\bar{1}$ 2)或(11 $\bar{2}$ )或(121)或(12 $\bar{1}$ )或(1 $\bar{2}$ 1)或(1 $\bar{2}$ 1)或(211)或(21 $\bar{1}$ )或(2 $\bar{1}$ 1)或(2 $\bar{1}$ 1)。

2-16 见下表。

	fcc	bcc	hcp
A	$a$	$a$	$a, c \left( \frac{c}{a} = 1.633 \right)$
R	$\frac{\sqrt{2} \cdot a}{4}$	$\frac{\sqrt{3} \cdot a}{4}$	$\frac{a}{2}, \frac{1}{2} \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$
N	4	2	6
CN	12	8	12
K	0.74	0.68	0.74

(续表)

			fcc	bcc	hcp
间隙	四面体	数量	8	12	12
		大小	0.225R	0.291R	0.225R
	八面体	数量	4	6	6
		大小	0.414R	$\begin{cases} 0.154R\langle 100 \rangle \\ 0.633R\langle 110 \rangle \end{cases}$	0.414R

2-17 见图 10, 等边三角形的高

$$h = \sqrt{\frac{3}{4}} \cdot a$$

$$d = \sqrt{\left(\frac{c}{2}\right)^2 + \left(\frac{2h}{3}\right)^2} = \sqrt{\frac{c^2}{4} + \frac{a^2}{3}}$$

理想密排六方晶体结构中  $d=a$ 

$$\text{故} \quad \frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$$

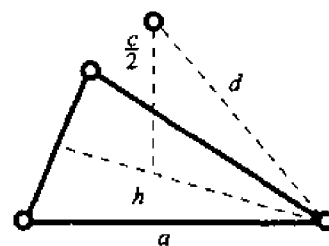


图 10

$$2-18 \quad a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = \frac{4 \times 0.1243}{\sqrt{2}} = 0.3516 \text{ (nm)}$$

$$\rho = \frac{4A_r}{a^3 N_A} = \frac{4 \times 58.69}{(3.516 \times 10^{-8})^3 \times 6.023 \times 10^{23}} = 8.967 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$2-19 \quad a = \frac{4r}{\sqrt{3}} \Rightarrow r = \frac{\sqrt{3}}{4} a = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 0.3147 = 0.1363 \text{ (nm)}$$

$$2-20 \quad \rho = \frac{nA_r}{a^3 N_A} \Rightarrow n = \frac{\rho a^3 N_A}{A_r} = \frac{7.19 \times (2.884 \times 10^{-8})^3 \times 6.023 \times 10^{23}}{52.0} = 1.9977 \approx 2$$

故为 bcc 结构。

2-21 ①

$$n = \frac{\rho a^3 c \times N_A}{A_r} = \frac{7.286 \times (3.252 \times 10^{-8})^2 \times (4.946 \times 10^{-8}) \times 6.023 \times 10^{23}}{114.82} \\ = 1.9991 \approx 2$$

故 In 的单位晶胞中有 2 个原子。

$$\text{②} \quad K = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^2 c} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi (0.1625)^3}{(0.3252)^2 \times 0.4946} = 0.6873$$

$$2-22 \quad \rho = \frac{nA_r}{a^3 N_A} \Rightarrow n = \frac{\rho a^3 N_A}{A_r} = \frac{7.26 \times (6.326 \times 10^{-8})^3 \times 6.023 \times 10^{23}}{54.94} = 20.091 \approx 20$$

故每单位晶胞内有 20 个原子。

$$K = \frac{20 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{20 \times \frac{4}{3} \pi \times (0.112)^3}{(0.632)^3} = 0.466$$

$$2-23 \quad \text{①} \quad a_{\text{fcc}} = \frac{4}{\sqrt{2}} r \Rightarrow V_{\text{fcc 单胞}} = a_{\text{fcc}}^3 = \frac{64}{2\sqrt{2}} r^3$$

$$a_{\text{bcc}} = \frac{4}{\sqrt{3}} r \Rightarrow V_{\text{bcc 单胞}} = a_{\text{bcc}}^3 = \frac{64}{3\sqrt{3}} r^3$$

$$\Delta V_{r-a} = \frac{\frac{1}{2} \times \frac{64}{3\sqrt{3}} r^3 - \frac{1}{4} \frac{64}{2\sqrt{2}} r^3}{\frac{1}{4} \frac{64}{2\sqrt{2}} r^3} = 9\%$$

$$\textcircled{2} \text{ fcc} \quad r = \frac{\sqrt{2}}{4} a = \frac{\sqrt{2}}{4} \times 0.3633 = 0.1284 (\text{nm})$$

$$\text{bcc} \quad r = \frac{\sqrt{3}}{4} a = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 0.2892 = 0.1251 (\text{nm})$$

$$\Delta V_{r-a} = \frac{\frac{1}{2} \times (0.2892)^3 - \frac{1}{4} \times (0.3633)^3}{\frac{(0.3633)^3}{4}} = 0.87\%$$

产生差别的原因: 晶体结构不同, 原子半径大小也不同; 晶体结构中原子配位数降低时, 原子半径收缩。

2-24 见图 11(a), (b)。

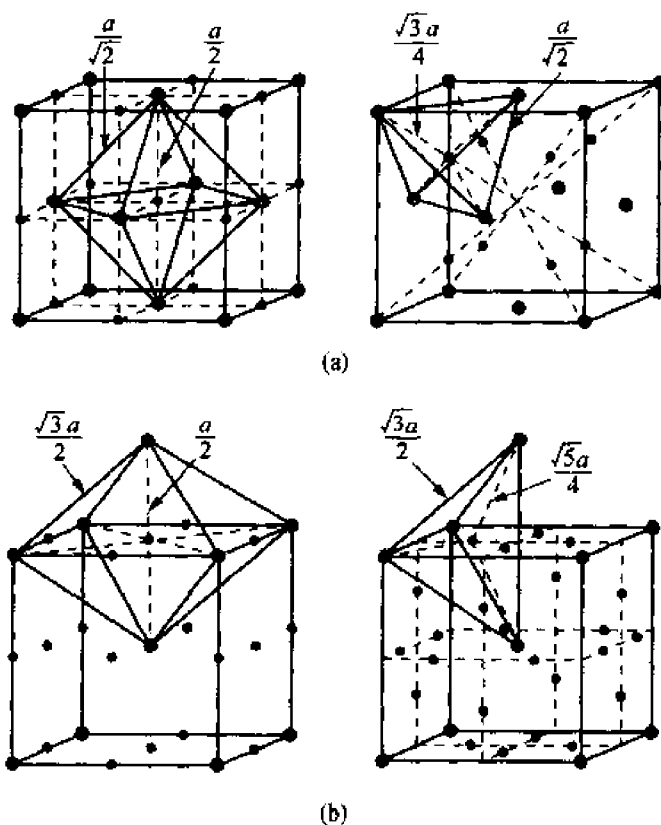


图 11

① fcc 八面体间隙半径:

$$r = \frac{a - 2R}{2} = \frac{\frac{4}{\sqrt{2}}R - 2R}{2} = 0.414R$$

间隙中心坐标:  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ 。

fcc 四面体间隙半径:

$$r = \frac{\sqrt{3}}{4}a - R = \left[ \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \frac{4}{\sqrt{2}} - 1 \right] R = 0.225R$$

间隙中心坐标:  $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ 。

bcc 八面体间隙半径:

$$\langle 100 \rangle \text{ 方向: } r = \frac{a - 2R}{2} = \frac{\frac{4}{\sqrt{3}}R - 2R}{2} = 0.154R$$

间隙中心坐标:  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1$ 。

bcc 四面体间隙半径:

$$r = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{4}\right)^2} - R = \left[ \frac{\sqrt{5}}{4} \cdot \frac{4}{\sqrt{3}} - 1 \right] R = 0.291R$$

间隙中心坐标:  $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 1$ 。

②  $\gamma$ -Fe 为 fcc 结构,八面体间隙半径较大,所以  $\gamma$ -Fe 中的 C 原子一般处于八面体间隙位置。由于 fcc 结构中八面体间隙数与原子数相等,若此类位置全部被 C 原子占据,则  $\gamma$ -Fe 中 C 的原子数分数为 50%,质量分数为 17.6%。而实际上 C 在  $\gamma$ -Fe 中最大质量分数为 2.11%,大大小于理论值,这是因为 C 原子半径为 0.077 nm,大于八面体间隙半径(0.054 nm),所以碳的溶入会引起  $\gamma$ -Fe 晶格畸变,这就妨碍了碳原子进一步的溶入。

2-25 ① 金属原子一般形成置换固溶体。置换固溶体之固溶度的大小,主要取决于晶体结构类型、原子尺寸和化学亲和力等因素。

V, Cr 与 Ti 的晶体结构不同,所以一般溶解度较小;

Be 与 Ti 的晶体结构相同,但原子半径相差太大,所以固溶度也不大;

Al 与 Ti 的晶体结构相近,均为密排结构,且原子半径非常接近( $r_{Ti}=0.147$  nm,  $r_{Al}=0.143$  nm),二者的化学亲和力也很小,所以 Al 在 Ti 中可有较大的固溶度。

② 当 Ti 中 Al 的原子数分数为 10%时,相应的质量分数

$$w(Al) = \frac{10 \times 26.98}{10 \times 26.98 + 90 \times 47.9} = 5.9\%$$

2-26 Cu 基固溶体的极限电子浓度为 1.36。

$$1.36 = \frac{1(100-x_1)+2x_1}{100} \rightarrow x_1=36, \text{Cu-Zn 固溶体最多可溶入 } 36\% \text{ Zn};$$

$$1.36 = \frac{1(100-x_2)+4x_2}{100} \rightarrow x_2=12, \text{Cu-Sn 固溶体最多可溶入 } 12\% \text{ Sn};$$

若 Cu 已溶入 10%Zn 后,还可溶入的 Sn 最大的原子数分数为

$$1.36 = \frac{1(100-10-x_3)+2 \times 10+4x_3}{100},$$

解得  $x_3=8.67$ ,即最多尚能固溶入 8.67%Sn。

2-27 判断固溶体的类型,可以用该固溶体合金晶胞内的实际原子数( $n$ )与纯溶剂晶胞内原子

数的( $n_0$ )的比值作为判据,有下式

$$\frac{n}{n_0} \begin{cases} > 1 & \text{间隙式} \\ = 1 & \text{置换式} \\ < 1 & \text{缺位式} \end{cases}$$

先计算该奥氏体钢的平均分子量:

$$\bar{M} = \frac{100}{\frac{12.3}{54.94} + \frac{1.34}{12.01} + \frac{86.36}{55.85}} = 53.14$$

晶胞的体积

$$V = (0.3624 \times 10^{-7})^3 = 47.6 \times 10^{-24} (\text{cm}^3)$$

$$\text{故 } n = \frac{\rho V N_A}{\bar{M}} = \frac{7.83 \times 47.6 \times 10^{-24} \times 6.023 \times 10^{23}}{53.14} = 4.25$$

对于  $\gamma\text{-Fe}$  (奥氏体),  $n_0 = 4$ , 故  $\frac{n}{n_0} > 1$ , 即此固溶体必含有间隙原子。因为 C 原子半径比 Fe, Mn 原子半径小得多, 故易处于间隙位置, 形成 C 在 Fe 中的间隙固溶体。

设 C 处于 Fe 间隙位置形成的间隙固溶体的晶胞中平均原子数为  $n_1$ , 由于固溶体中 C 的原子数分数

$$x_c = \frac{\frac{1.34}{12.01}}{\frac{12.3}{54.94} + \frac{1.34}{12.01} + \frac{86.36}{55.85}} = 5.9\%$$

且

$$\frac{n_1 - 4}{n_1} = \frac{x_c}{100} = \frac{5.9}{100}$$

故可得

$$n_1 = 4.25$$

由于  $\frac{n_1}{n} = 1$ , 所以 Mn 在合金中应为置换式固溶。

综上所述, 可以判断此固溶体为 C-间隙, Mn-置换式固溶体。

2-28 设  $\text{Fe}_3\text{C}$  晶胞中 C 原子个数为  $x$  个, Fe 原子则为  $3x$  个。

$$\rho = \frac{x A_r(\text{C}) + 3 \times A_r(\text{Fe})}{abc \times N_A}; \quad 7.66 = \frac{x \times 12.011 + 3x \times 55.85}{4.514 \times 5.08 \times 6.743 \times 10^{-24} \times 6.023 \times 10^{23}}$$

$$x = \frac{7.66 \times 4.514 \times 5.08 \times 6.734 \times 0.602}{12.011 + 3 \times 55.85} = 3.968 \approx 4$$

$$3x = 12,$$

故  $\text{Fe}_3\text{C}$  化合物中每个晶胞内 C 原子为 4 个, Fe 原子为 12 个。

2-29 溶质原子分布于溶剂晶格间隙而形成的固溶体称为间隙固溶体。形成间隙固溶体的溶质原子通常是原子半径小于  $0.1 \text{ nm}$  的非金属元素, 如 H, B, C, N, O 等。间隙固溶体保持母相(溶剂)的晶体结构, 其成分可在一定固溶度极限值内波动, 不能用分子式表示。间隙相和间隙化合物属原子尺寸因素占主导地位的中间相。它们显然也是原子半径较小的非金属元素占据晶格的间隙, 然而间隙相、间隙化合物的晶格与组成他们的任一组元晶格都不相同。它们的成分可在一定范围内波动。但组成它们的组元大致都具有一

定的原子组成比,可用化学分子式来表示。当  $\frac{r_B}{r_A} < 0.59$  时,通常形成间隙相,其结构为简单晶体结构,具有极高的熔点和硬度;当  $\frac{r_B}{r_A} \geq 0.59$  时,则形成间隙化合物,其结构为复杂的晶体结构。

- 2-30 图 12 为 NaCl 晶体的 (001) 晶面的离子排列示意图。这里  $r_A$  代表阴离子 ( $\text{Cl}^-$ ) 的离子半径,  $r_C$  代表阳离子 ( $\text{Na}^+$ ) 的离子半径。

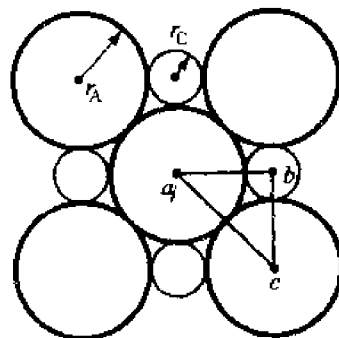


图 12

从  $\triangle abc$  中得知

$$ac = 2r_A$$

$$ab = bc = r_A + r_C$$

$$\text{面} \quad (ab)^2 + (bc)^2 = (ac)^2$$

$$\text{即} \quad (r_A + r_C)^2 + (r_A + r_C)^2 = (2r_A)^2$$

$$r_A + r_C = \frac{2r_A}{\sqrt{2}} \quad \frac{r_C}{r_A} = \frac{2}{\sqrt{2}} - 1 = 0.414$$

2-31

$$\rho = \frac{4[A_r(\text{Mg}) + A_r(\text{O})]}{(2r_{\text{Mg}} + 2r_{\text{O}})^3 \times N_A} = \frac{4 \times 24.31 + 4 \times 16.00}{8 \times (0.78 + 1.32)^3 \times 10^{-24} \times 6.023 \times 10^{23}} = 3.613 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$K = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r_{\text{Mg}}^3 + 4 \times \frac{4}{3} \pi r_{\text{O}}^3}{(2r_{\text{Mg}} + 2r_{\text{O}})^3} = \frac{\frac{16}{3} \pi \times (0.78^3 + 1.32^3)}{8 \times (0.78 + 1.32)^3} = 0.627$$

- 2-32 ① Mg, O, Li, F 的相对原子质量分别为 24.31, 16.00, 6.94, 19.00。

$$w(\text{Li}^+) = \frac{0.7 \times 6.94}{0.3 \times (24.31 + 16) + 0.7 \times (6.94 + 19)} = 16\%$$

$$w(\text{Mg}^{2+}) = \frac{0.3 \times 24.31}{0.3 \times (24.31 + 16) + 0.7 \times (6.94 + 19)} = 24\%$$

$$w(\text{F}^-) = \frac{0.7 \times 19}{0.3 \times (24.31 + 16) + 0.7 \times (6.94 + 19)} = 44\%$$

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

② 固溶体的密度

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

- 2-33 ① CsCl 型结构系离子晶体结构中最简单的一种,属立方晶系;简单立方点阵,  $P_{m3m}$  空间群,离子半径之比为  $\frac{0.167}{0.181} = 0.92265$ ,

其晶体结构如图 13 所示。从图中可知,在  $\langle 111 \rangle$  方向离子相接触,  $\langle 100 \rangle$  方向不接触。

② 每个晶胞有 1 个  $\text{Cs}^+$  和 1 个  $\text{Cl}^-$ 。

③ 配位数均为 8。

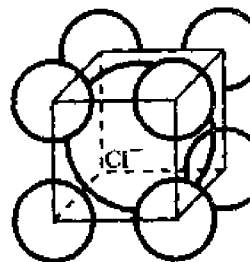


图 13

$$\begin{aligned}
 \textcircled{4} \quad \rho &= \frac{A_r(\text{Cs}) + A_r(\text{Cl})}{\left[ \frac{2(r_{\text{Cs}^+} + r_{\text{Cl}^-})}{\sqrt{3}} \right]^3} \times N_A \\
 &= \frac{132.9 + 35.453}{\left[ \frac{2 \times (1.67 + 1.81)}{\sqrt{3}} \right]^3} \times 6.023 \times 10^{23} \times 10^{-24} = 4.308 \text{ (g/cm}^3\text{)} \\
 K &= \frac{\frac{4}{3}\pi r_{\text{Cs}^+}^3 + \frac{4}{3}\pi r_{\text{Cl}^-}^3}{\left[ \frac{2(r_{\text{Cs}^+} + r_{\text{Cl}^-})}{\sqrt{3}} \right]^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi(0.167^3 + 0.181^3)}{\left[ \frac{2(0.167 + 0.181)}{\sqrt{3}} \right]^3} = 0.683
 \end{aligned}$$

2-34

$$\begin{aligned}
 \rho &= \frac{A_r(\text{K}) + A_r(\text{Cl})}{\left[ \frac{2(r_{\text{K}^+} + r_{\text{Cl}^-})}{\sqrt{3}} \right]^3} \times N_A \\
 &= \frac{39.102 + 35.453}{\left[ \frac{2 \times (1.33 + 1.81)}{\sqrt{3}} \right]^3} \times 6.023 \times 10^{23} \times 10^{-24} = 2.597 \text{ (g/cm}^3\text{)} \\
 K &= \frac{\frac{4}{3}\pi r_{\text{K}^+}^3 + \frac{4}{3}\pi r_{\text{Cl}^-}^3}{\left[ \frac{2(r_{\text{K}^+} + r_{\text{Cl}^-})}{\sqrt{3}} \right]^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi(0.133^3 + 0.181^3)}{\left[ \frac{2(0.133 + 0.181)}{\sqrt{3}} \right]^3} = 0.728
 \end{aligned}$$

2-35 两离子半径比为  $\frac{0.051}{0.132} = 0.386$ 。

离子晶体配位数  $CN$  取决于阳、阴离子半径之比,查表得知,当  $\frac{r_+}{r_-}$  为  $0.225 \sim 0.414$  时,其  $CN$  为 4。负离子多面体形状为四面体形。

2-36 ① 100 个阳离子中 总电荷数  $= \frac{100}{7} \times (6 \times 4 + 1 \times 2) = 371.4$

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

② 因 fcc 结构每个晶胞所含的原子数为 4,由 100 个阳离子可组成 25 个单位晶胞,而每个单位晶胞共有 8 个四面体间隙位置,故  $\text{O}^{2-}$  离子占据四面体间隙位置的百分率为  $\frac{185.7}{25 \times 8} = 92.9\%$

2-37 金刚石是最典型的共价键晶体,全部按共价键结合,其晶体结构属于复杂的 fcc 结构,每个 C 原子( $d = 0.1544 \text{ nm}$ )有 4 个等距离的最近邻原子,符合 8-N 规则。而最近邻原子距离即相当于键长,根据金刚石的晶体结构可知,

$$\text{键长} = d = \frac{\sqrt{3}a}{4}$$

故

$$a = \frac{4 \times 0.1544}{\sqrt{3}} = 0.3566 \text{ (nm)}$$

$$K = \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi \left( \frac{0.1544}{2} \right)^3}{(0.3566)^3} = 0.34$$

- 2-38 金刚石的晶体结构为复杂的面心立方结构, 每个晶胞共含有 8 个碳原子。  
金刚石的密度

$$\rho = \frac{8 \times 12}{(0.357 \times 10^{-7})^3 \times 6.023 \times 10^{23}} = 3.503 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

对于 1g 碳, 当它为金刚石结构时其体积

$$V_1 = \frac{1}{3.503} = 0.285 \text{ (cm}^3\text{)}$$

当它为石墨结构时其体积

$$V_2 = \frac{1}{2.25} = 0.444 \text{ (cm}^3\text{)}$$

故由金刚石转变为石墨结构时其体积膨胀  $= \frac{V_2 - V_1}{V_1} = \frac{0.444 - 0.285}{0.285} = 55.8\%$

- 2-39 由图 14 得知  $BD = \sqrt{2}a$ ,  $OB = OD = \frac{1}{2}BE = \frac{\sqrt{3}}{2}a$

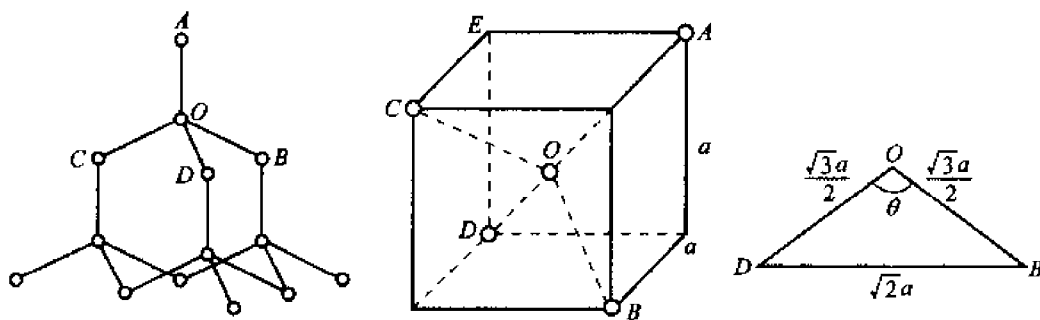


图 14

根据余弦定律:

$$(\sqrt{2}a)^2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\right)^2 - 2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\right)\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\right)\cos\theta$$

$$\cos\theta = \frac{2 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4}}{-2 \times \frac{3}{4}} = -\frac{1}{3}$$

故  $\theta = 109^\circ 28'$

- 2-40 ① 完全结晶态聚乙烯的密度

$$\rho = \frac{2 \times (24 + 4)}{0.74 \times 0.493 \times 0.253 \times 10^{-21} \times 6.023 \times 10^{23}} = 1.01 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

- ② 完全结晶态与完全非晶态以及商用聚乙烯的密度差为

$$1.01 - 0.9 = 0.11 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$1.01 - 0.92 = 0.09 \text{ (g/cm}^2\text{)}$$

$$1.01 - 0.96 = 0.05 \text{ (g/cm}^2\text{)}$$

因此, 低密度聚乙烯的结晶体积分数

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

高密度聚乙烯的结晶度

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

2-41 设聚丙烯晶胞内 C 原子有  $x$  个, 则 H 原子有  $2x$  个, 而单胞体积

$$V = abc \sin \beta$$

$$\rho = \frac{x \cdot 12.011 + 2x \cdot 1.008}{(6.65 \times 10^{-8})(20.96 \times 10^{-8})(6.5 \times 10^{-8}) \sin 99.3 \times 6.023 \times 10^{23}} = 0.91$$

$$\text{故 } x = \frac{0.91 \times 6.65 \times 2.096 \times 6.5 \times \sin 99.3 \times 6.023}{12.011 + 2 \times 1.008} = 34.936 \approx 35$$

$$2x = 2 \times 35 = 70$$

因此,  $\text{C}_3\text{H}_6$  晶胞中含有 35 个 C 原子, 70 个 H 原子。

2-42 对线性高分子而言, 其总链长  $L$  取决于原子间键长  $d$ 、键的数目  $N$ , 以及相邻键的夹角  $\theta$ , 即  $L = Nd \sin \frac{\theta}{2}$ 。对聚四氟乙烯而言, 每链节有 2 个 C 原子和 4 个 F 原子。首先计算其聚合度

$$n_n = \frac{\bar{M}}{m} = \frac{5 \times 10^5}{2A_r(\text{C}) + 4A_r(\text{F})} = \frac{5 \times 10^5}{2 \times 12.01 + 4 \times 19.00} = 5 \times 10^3,$$

而每个链节有 2 个 C 原子, 因此每个链节就有两个 C—C 主键, 所以在此高分子中总键数

$$N = 2n_n = 2 \times 5 \times 10^3 = 1.0 \times 10^4。$$

若每 C—C 键长  $d = 0.154 \text{ nm}$ , 键角  $\theta = 109^\circ$ ,

$$\text{则 } L = Nd \sin \frac{\theta}{2} = 1.0 \times 10^4 \times 0.154 \times \sin \frac{109^\circ}{2} = 1253.738 (\text{nm})$$

均方根长度

$$r = d \sqrt{N} = 0.154 \sqrt{1.0 \times 10^4} = 15.4 (\text{nm})$$

2-43 所谓玻璃, 是指具有玻璃化转变温度的非晶态固体。玻璃与其他非晶态的区别就在于有无玻璃化转变温度。玻璃态也指非晶态金属和合金 (amorphous metal), 它实际上是一种过冷状态液体金属。

从内部原子排列的特征来看, 晶体结构的基本特征是原子在三维空间呈周期性排列, 即存在长程有序, 而非晶体中的原子排列却无长程有序的特点; 从性能上看, 晶体具有固定熔点和各向异性, 而非晶体则无固定熔点, 且系各向同性。

2-44 根据题意, 设现有 100 g 的玻璃中, 有  $\text{SiO}_2$  为 80 g 和  $\text{Na}_2\text{O}$  为 20 g。

首先求其摩尔分数:

$$\text{含 } \text{SiO}_2 \text{ 量为 } \frac{80}{28.09 + 2 \times 16.00} = 1.331 (\text{mol}) \Rightarrow x_{\text{SiO}_2} = 80.47\%$$

$$\text{含 } \text{Na}_2\text{O} \text{ 量为 } \frac{20}{2 \times 22.99 + 16.00} = 0.323 (\text{mol}) \Rightarrow x_{\text{Na}_2\text{O}} = 19.53\%$$

现以 100 mol 数为基准, 则

$$80.47 \text{ SiO}_2 = 80.47 \text{ Si} + 160.94 \text{ O}$$

$$19.53 \text{ Na}_2\text{O} = 39.06 \text{ Na} + 19.83 \text{ O}$$

因为每一个  $\text{Na}^+$  产生 1 个非桥氧离子, 所以就有 39.06 个非桥氧原子, 而搭桥的氧原子即为

$$(160.94 + 19.83) - 39.06 = 141.41$$

非搭桥的氧原子数分数则为

$$\frac{39.06}{180.47} = 0.216$$

### 第3章

#### 3-1 空位的迁移频率

$$\nu = \nu_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_v}{kT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right)$$

$$\nu_{700} = 10^{13} \cdot 12 \cdot \exp\left(\frac{-0.15 \times 10^{-18}}{1.38 \times 10^{-23} \times 700}\right) \cdot 1 = 2.165 \times 10^7 (\text{s}^{-1})$$

$$\nu_{300} = 10^{13} \cdot 12 \cdot \exp\left(\frac{-0.15 \times 10^{-18}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}\right) \cdot 1 = 2.207 \times 10^{-2} (\text{s}^{-1})$$

#### 3-2 设空位之粒子数分数为 $x$ ,

$$\rho = \frac{2(1-x)A_r}{a^3 N_A}$$

$$x = \frac{2A_r - \rho a^3 N_A}{2A_r} = 1 - \frac{8.57 \times (3.294 \times 10^{-8})^3 \times 6.023 \times 10^{23}}{2 \times 92.91} = 7.1766 \times 10^{-3}$$

$$10^6 \times 7.1766 \times 10^{-3} = 7176.6 (\text{个})$$

所以,  $10^6$  个 Nb 中有 7176.6 个空位。

#### 3-3 设空位所占粒子数分数为 $x$ ,

$$\rho = \frac{4 \times (1-x)A_r}{a^3 N_A}$$

$$x = 1 - \frac{21.45 \times (3.923 \times 10^{-8})^3 \times 6.023 \times 10^{23}}{4 \times 195.09} = 0.046\%$$

$$3-4 \quad \rho = \frac{4 \times \left(1 - \frac{1}{500}\right) 63.54}{(3.615 \times 10^{-8})^3 \times 6.023 \times 10^{23}} = 8.915 (\text{g/cm}^3)$$

$$3-5 \quad \rho_{\text{理论}} = \frac{2A_r(\text{Fe})}{a^3 N_A} = \frac{2 \times 55.85}{(2.86 \times 10^{-8})^3 \times 6.023 \times 10^{23}} = 7.9276 (\text{g/cm}^3)$$

$$\rho_{\text{实际}} = \frac{2\left(A_r(\text{Fe}) + \frac{1}{200}A_H\right)}{a^3 N_A} = \frac{2 \times \left(55.85 + \frac{1.008}{200}\right)}{(2.86 \times 10^{-8})^3 \times 6.023 \times 10^{23}} = 7.9283 (\text{g/cm}^3)$$

$$K_{\text{理论}} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \cdot r_{\text{Fe}}^3}{a^3} = \frac{\frac{8}{3} \pi \times (0.1241)^3}{(0.286)^3} = 0.6844$$

$$K_{\text{实际}} = \frac{2 \times \left[\frac{4}{3} \pi \cdot r_{\text{Fe}}^3 + \frac{1}{200} \times \frac{4}{3} \pi r_{\text{H}}^3\right]}{a^3} = \frac{\frac{8}{3} \pi \times \left[(0.1241)^3 + \frac{(0.036)^3}{200}\right]}{(0.286)^3} = 0.6845$$

#### 3-6 设单位晶胞内所含的肖特基缺陷数为 $x$ 个,

$$\rho = \frac{(4-x) \times [A_r(\text{Mg}) + A_r(\text{O})]}{a^3 N_A}$$

$$x = 4 - \frac{\rho a^3 N_A}{A_r(\text{Mg}) + A_r(\text{O})} = 4 - \frac{3.58 \times (4.2 \times 10^{-8})^3 \times 6.023 \times 10^{23}}{24.31 + 16.00} = 0.0369$$

3-7  $\text{MgF}_2$  若要溶入  $\text{LiF}$ , 由  $\text{Mg}^{2+}$  取代  $\text{Li}^+$ , 则须引入阳离子空位, 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, 若要使  $\text{LiF}$  溶入  $\text{MgF}_2$ , 由  $\text{Li}^+$  取代  $\text{Mg}^{2+}$ , 则须引入阴离子空位, 使电荷平衡且不破坏原来的  $\text{MgF}_2$  结构。

3-8 根据其固溶度, 100g 固溶体中则有 10g 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 90g 的  $\text{NiO}$ 。

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

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

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

因为  $\text{NiO}$  具有  $\text{NaCl}$  型结构,  $\text{CN}=6$ , 且  $r_{\text{Ni}^{2+}} \approx r_{\text{Fe}^{3+}}$ , 故可视为  $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  为 10% 时母体的  $\text{NaCl}$  型结构不变, 因此

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

由于每单位晶胞含有 4 个  $\text{Ni}^{2+}$  和 4 个  $\text{O}^{2-}$ , 故  $1\text{m}^3$  中含有氧离子数为

$$\frac{1}{(0.418 \times 10^{-9})^3} \times 4 = 5.48 \times 10^{28}(\text{个})$$

而在此固溶度条件下, 每 1.393 mol 的氧离子同时含有 0.125 mol 的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\frac{0.125}{2} \text{mol}$  的阳离子空位数, 所以  $1\text{m}^3$  固溶体中含有阳离子空位数为

$$5.48 \times 10^{28} \times \frac{\frac{0.125}{2}}{1.393} = 2.46 \times 10^{27}(\text{个})$$

3-9 ①热激活过程通常可由著名的 Arrhenius 方程来描述。令  $E$  为形成一个间隙原子所需的能量, 因此, 能量超过平均能量而具有高能量的原子数  $n$  与总原子数  $N$  之比为

$$C = \frac{n}{N} = A e^{-\frac{E}{kT}}$$

式中  $A$  为比例常数;  $k$  为玻耳兹曼常数;  $T$  为绝对温度。

上式两边取对数, 则有

$$\ln C = \ln A - \frac{E}{kT}$$

$$\begin{cases} \ln 10^{-10} = \ln A - \frac{E}{1.38 \times 10^{-23} \times 773} \\ \ln 10^{-9} = \ln A - \frac{E}{1.38 \times 10^{-23} \times 873} \end{cases}$$

解上述联立方程得

$$\ln A = -2.92, \quad E = 2.14 \times 10^{-19}(\text{J})$$

$$\text{② 在 } 700^\circ\text{C} \text{ 时 } \ln C = \ln \frac{n}{N} = -2.92 - \frac{2.14 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 973}$$

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

3-10 根据 Arrhenius 方程得知:

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

将已知条件代入上式:

$$\ln 10^{-4} = \ln A - \frac{0.32 \times 10^{-18}}{1.38 \times 10^{-23} \times 1073}$$

$$\text{得} \quad \ln A = 12.4$$

$$\text{而} \quad \ln 10^{-3} = 12.4 - \frac{0.32 \times 10^{-18}}{1.38 \times 10^{-23} \times T}$$

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

3-11  $1 \mu\text{m}^3$  体积 Al 含有阵点数为

$$N = \frac{1}{a^3} \times 4 = \frac{4}{(0.405 \times 10^{-6})^3} = 6.021 \times 10^{10} (\text{个})$$

所以  $1 \mu\text{m}^3$  体积内的空位数

$$n_v = CN = 6.021 \times 10^{10} \times 2 \times 10^{-6} = 1.204 \times 10^5 (\text{个})$$

假定空位在晶体内是均匀分布的,其平均间距

$$L = \sqrt[3]{\frac{1}{n_v}} = \sqrt[3]{\frac{1}{1.204 \times 10^5}} = 0.02025 (\mu\text{m}) = 20.25 \text{ nm}$$

3-12  $C = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$ , 取  $A = 1$

$$C_{850^\circ\text{C}} = 1 \cdot \exp\left(\frac{-104675}{8.31 \times 1123}\right) = 1.3449 \times 10^{-5}$$

$$C_{20^\circ\text{C}} = 1 \cdot \exp\left(\frac{-104675}{8.31 \times 293}\right) = 2.1349 \times 10^{-19}$$

$$\frac{C_{850^\circ\text{C}}}{C_{20^\circ\text{C}}} = \frac{1.3449 \times 10^{-5}}{2.1349 \times 10^{-19}} = 6.23 \times 10^{13} (\text{倍})$$

3-13

$$\frac{C_{T_1}}{C_{T_2}} = \frac{1}{10^6} = \frac{A \exp\left(\frac{-E_v}{kT_1}\right)}{A \exp\left(\frac{-E_v}{kT_2}\right)} = e^{\frac{E_v}{k}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

$$-\ln 10^6 = \frac{E_v}{k} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{故} \quad E_v = \frac{-\ln 10^6 \cdot k}{\frac{1}{873} - \frac{1}{573}} = \frac{-13.8 \times 8.617 \times 10^{-5}}{1.145 \times 10^{-3} - 1.745 \times 10^{-3}} = 1.98 (\text{eV})$$

3-14  $C = \exp \frac{S_v}{k} \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)$ ; 而 W 的晶体结构为 bcc, 每个晶胞含有 2 个 W 原子, 故

$$C_{20} = \frac{1}{2 \times 10^{23}} = 5 \times 10^{-24}。 \text{由于升温时晶体总质量不变, 即}$$

$$\left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right) \times (1 - 0.00012) = 1 \quad \frac{\Delta V}{V} \approx 0.012\%$$

而晶体从  $T_1$  上升至  $T_2$  时, 体积的膨胀是由点阵原子间距增大和空位浓度增高共同引

起的,对边长为  $L$  的立方体,从  $T_1$  升至  $T_2$  时总的体积变化率

$$\frac{\Delta V_0}{V_0} = \frac{(L + \Delta L)^3 - L^3}{L^3} = 3 \frac{\Delta L}{L}$$

由点阵常数增大引起的体积变化率

$$\frac{\Delta V_a}{V_a} = \frac{(a + \Delta a)^3 - a^3}{a^3} = 3 \frac{\Delta a}{a}$$

若  $T_1$  时空位浓度与  $T_2$  时相比可忽略不计,则  $T_2$  时的平衡空位浓度

$$C_v = \frac{\Delta V_0}{V_0} - \frac{\Delta V_a}{V_a} = 3 \left( \frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a} \right)$$

故  $C_{1020} = (0.012 - 3 \times 4 \times 10^{-4})\% = 1 \times 10^{-4}$

$$\text{因此,} \begin{cases} 5 \times 10^{-24} = \exp \frac{S_v}{k} \exp \left[ -\frac{E_v}{293k} \right] \\ 1 \times 10^{-4} = \exp \frac{S_v}{k} \exp \left[ -\frac{E_v}{1293k} \right] \end{cases}$$

$$\text{解得} \begin{cases} E_v = 1.45 (\text{eV}) \\ S_v = 3.3 \times 10^{-4} (\text{eV}) \end{cases}$$

$$3-15 \quad 20^\circ\text{C 时: } \frac{C_v}{C_i} = e^{\frac{1}{RT}(E_i - E_v)} = e^{\frac{1}{8.617 \times 10^{-5} \times 293}(3.0 - 0.76)} = e^{88.72} = 3.395 \times 10^{38}$$

$$500^\circ\text{C 时: } \frac{C_v}{C_i} = e^{\frac{1}{8.617 \times 10^{-5} \times 773}(3.0 - 0.76)} = e^{33.63} = 4.026 \times 10^{14}$$

讨论:点缺陷形成能的微小变化会引起其平衡浓度产生大幅度的变化。由于 Al 晶体中空位形成能低于间隙原子形成能,从而使同一温度下空位平衡浓度大大高于间隙原子平衡浓度。温度越低,此现象越明显。随温度下降,形成能较高的间隙原子的平衡浓度下降速度要比形成能较低的空位  $C_v$  下降速度快得多。

3-16 由柏氏矢量回路来确定位错的柏氏矢量方法中得知,此位错的柏氏矢量将反向,但此位错的类型性质不变。根据位错线与柏氏矢量之间的夹角判断,若一个位错环的柏氏矢量垂直于位错环线上各点位错,则该位错环上各点位错性质相同,均为刃位错;但若位错环的柏氏矢量与位错线所在的平面平行,则有的为纯刃型位错,有的为纯螺型位错,有的则为混合型位错;当柏氏矢量与位错环线相交成一定角度时,尽管此位错环上各点均为混合位错,然而各点的刃型和螺型分量不同。

3-17 由于位错的应变能与  $b^2$  成正比,同号螺型位错的能量又都相同,其柏氏矢量  $b$  必然相同。若它们无限靠拢时,合并为柏氏矢量为  $2b$  的新位错,其总能量应为  $4E_l$ 。但是,实际上此位错反应是无法进行的,因为合并后能量是增加的,何况同性相斥,两同号位错间的排斥力将不允许它们无限靠拢。

3-18 ① 由于曲折处子原位错所在滑移面上,在线张力的作用下可通过它们自身的滑移面去除。割阶则不然,它与原位错处于不同的面上,fcc 的易滑移面为 (111),割阶的存在对原位错的运动必定产生阻力,故也难以通过原位错的滑动来去除。

②  $1'2'$  和  $3'4'$  段均为刃型割阶,并且在  $1'2'$  的左侧多一排原子面,在  $3'4'$  的右侧多一排原子面,若随着位错线  $0'5'$  的运动,割阶  $1'2'$  向左运动或割阶  $3'4'$  向右运动,则沿着这两段割阶所扫过的面积会产生厚度为一个原子层的空位群。

3-19 ① 扭折;② 割阶。(参阅《材料科学基础》图 3.18(b)和图 3.19)

3-20 ①  $\Delta l = b \sin 45^\circ = \frac{\sqrt{2}}{2} b = 0.707 \times 2 \times 10^{-10} = 1.414 \times 10^{-10} (\text{m})$

② 若全部位错都在与圆柱轴线成  $45^\circ$  的平面上运动,由于圆柱体中位错数目为  $n = l \cdot$

$$d \cdot \rho = 10^{-2} \times \sqrt{\frac{4 \times 10^{-6}}{\pi}} \times 10^{14} = 1.128 \times 10^9, \text{ 它们全部走出圆柱晶体时所发生的总变形量 } \Delta L' = nb = 1.128 \times 10^9 \times 2 \times 10^{-10} = 0.226 (\text{m})$$

③ 相应的正应变为  $\varepsilon = \frac{\Delta L' \sin 45^\circ}{L} \times 100\% = \frac{0.226 \times \frac{\sqrt{2}}{2}}{10^{-2}} \times 100\% = 1598.06\%$

3-21 两位错在外力作用下将向上弯曲并不断扩大,当他们扩大相遇时,将于相互连接处断开,放出一个大的位错环。新位错源的长度为  $5x$ ,将之代入, F-R 源开动所需的临界切应力

$$\tau_c = \frac{Gb}{L} = \frac{Gb}{5x}$$

若两个位错 A-B 和 C-D 的  $b$  相反时,在它们扩大靠近时将相互产生斥力,从而使位错环的扩展阻力增大,并使位错环的形状发生变化。随着位错环的不断扩展,斥力愈来愈大,最后将完全抑制彼此的扩展运动而相互钉扎住。

3-22 两平行位错间相互作用力中,  $f_x$  项为使其沿滑移面上运动的力

$$f_x = \tau_{xy} b_2$$

$$\tau_{xy} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} = \frac{Gb}{8\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{h} \sin 4\theta$$

(直角坐标与圆柱坐标间换算:  $x = r \cos \theta = \frac{h \cos \theta}{\sin \theta}, y = h$ ;

三角函数:  $\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1, \sin 2\theta = 2 \sin \theta \cos \theta, \cos 2\theta = \cos^2 \theta - \sin^2 \theta$ )

$$f_x = \frac{Gb_1 b_2}{8\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{h} \sin 4\theta$$

求出  $f_x$  的零点和极值点(第一象限):

$\sin 4\theta = 0 \quad \theta = 0 \quad f_x = 0$  两位错间互不受力,处于力的平衡状态;

$\sin 4\theta = 0 \quad \theta = \frac{\pi}{4} \quad f_x = 0$  两位错间互不受力,处于力的平衡状态;

$\sin 4\theta = 1 \quad \theta = \frac{\pi}{8} \quad f_x \rightarrow \max$  同号位错最大斥力,异号位错最大引力,其值为

$$f_x = \frac{Gb_1 b_2}{8\pi(1-\nu)h}$$

$\sin 4\theta = 1 \quad \theta = \frac{3\pi}{8} \quad f_x \rightarrow \max$  同号位错最大斥力,异号位错最大引力,其值为

$$f_x = \frac{Gb_1 b_2}{8\pi(1-\nu)h}$$

若不考虑其他阻力,有如下结论。

(1) 对异号位错:

要做相向运动,  $0 < \theta < \frac{\pi}{4}$  时,不须加切应力;

$\frac{\pi}{4} < \theta < \frac{\pi}{2}$  时, 需要加切应力:  $\tau > \frac{Gb_1 b_2}{8\pi(1-\nu)h}$ , 方向  $\rightleftharpoons$

要做反向运动,  $0 < \theta < \frac{\pi}{4}$  时, 需要加切应力:  $\tau > \frac{Gb_1 b_2}{8\pi(1-\nu)h}$ , 方向  $\leftrightsquigarrow$

$\frac{\pi}{4} < \theta < \frac{\pi}{2}$  时, 不须加切应力。

(2) 对同号位错(以两负刃位错为例):

要做相向运动,  $0 < \theta < \frac{\pi}{4}$  时, 需要加切应力:  $\tau > \frac{Gb_1 b_2}{8\pi(1-\nu)h}$

对位错 A 方向  $\rightleftharpoons$ , 对位错 B 方向为  $\leftrightsquigarrow$ 。

$\frac{\pi}{4} < \theta < \frac{\pi}{2}$  时, 不须加切应力;

要做反向运动,  $0 < \theta < \frac{\pi}{4}$  时, 不须加切应力;

$\frac{\pi}{4} < \theta < \frac{\pi}{2}$  时, 需要加切应力:  $\tau > \frac{Gb_1 b_2}{8\pi(1-\nu)h}$ ,

对位错 A 方向  $\rightleftharpoons$ , 对位错 B 方向为  $\leftrightsquigarrow$ 。

3-23 刃位错的应力场中有两个切应力

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

当  $\frac{1}{(x^2 + y^2)^2}$  一定时,  $y=0$  时,  $\tau_{xy}$  最大, 所以最大的分切应力在

滑移面上, 其值随着与位错距离的增大而减小, 即  $(\tau_{xy})_{\max} =$

$\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{x}$ , 如图 15 所示。

若  $x = 2 \mu\text{m}$ , 则

$$\tau_{xy} = \frac{27 \times 10^9 \times 0.2888 \times 10^{-9}}{2 \times 3.1416 \times \frac{2}{3} \times 2 \times 10^{-6}} = 0.93 \text{ (MPa)}$$

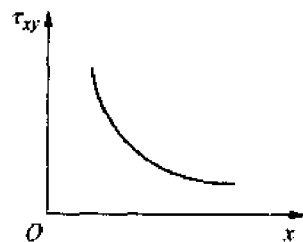


图 15

3-24 首先做坐标变换(如图 16 所示), 原题意可转为求位错 2 从  $y = -\infty$  移至  $y = -a$  处所需的能量, 也即在此过程中外力为克服  $y$  方向的作用力所做的功。位错 2 在位错 1 应力场作用下受力为

$$f = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ -b \\ 0 \end{pmatrix} \times \mathbf{k} = -b\sigma_{yy}\mathbf{i} + b\tau_{xy}\mathbf{j}$$

设位错线长度为  $l$ , 位错 2 在  $y$  方向受力为

$$f_y = bl\tau_{xy} = \frac{Glb^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} = \frac{Glb^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{-s(s^2 - y^2)}{(s^2 + y^2)^2}$$

可见, 若  $|a| > |s|$ , 位错 2 在  $y = -\infty$  至  $y = -a$  范围内始终受到正向的力, 如果不考虑其他阻力, 则不需外力做功便可自动到达要求的位置。若  $|a| < |s|$ , 将位错 2 从  $y = -\infty$  移至  $y = -a$  出所需的能量

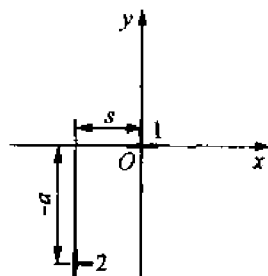


图 16

$$W = \int_{-a}^a \frac{Glb^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{-s(s^2-y^2)}{(s^2+y^2)^2} dy = \frac{Glb^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{sy}{s^2+y^2} \Big|_{-a}^a$$

$$= \frac{Glb^2(s-a)^2}{4\pi(1-\nu)(s^2+a^2)}$$

3-25 根据柏氏矢量与位错线之间的关系可知,该位错为螺型位错,其应变能

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

取  $r_0 \approx b = \frac{\sqrt{2}}{2}a = 0.707 \times 0.35 \times 10^{-9} = 2.475 \times 10^{-10} (\text{m})$

$$R \approx 1 \times 10^{-6} \text{m}$$

故  $E = \frac{4 \times 10^{10} \times (2.475 \times 10^{-10})^2}{4\pi} \ln \frac{10^{-6}}{2.475 \times 10^{-10}} = 1.619 \times 10^{-9} (\text{N} \cdot \text{m/m})$

3-26 设想将两根位错线合并为一根,合并后的柏氏矢量为  $b_3$ 。若合并后能量是增加的,则两根位错线是相斥的;若合并后能量是降低的,则两根位错线相吸。

根据位错应变能表达式可算得:

合并前:  $E_1 + E_2 = 2 \times \frac{Gb_1^2}{4\pi(1-\nu)} \left( 1 - \nu \cos^2 \frac{\varphi}{2} \right) \ln \frac{R}{r_0}$

合并后:  $E_3 = \frac{Gb_3^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0}$

当  $(E_1 + E_2) - E_3 = 0$  时,可算得两位错间作用力为零时的  $\varphi$  值,即

$$2 \times \frac{Gb_1^2}{4\pi(1-\nu)} \left( 1 - \nu \cos^2 \frac{\varphi}{2} \right) \ln \frac{R}{r_0} - \frac{Gb_3^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} = 0$$

$$\frac{2b_1^2}{1-\nu} \left( 1 - \nu \cos^2 \frac{\varphi}{2} \right) - b_3^2 = 0$$

将  $b_3^2 = 2b_1^2 + 2b_1^2 \cos \varphi$ ,  $\nu = 0.3$  代入上式得

$$\frac{1 - \nu \cos^2 \frac{\varphi}{2}}{1 - \nu} - 1 - \cos \varphi = 0$$

$$\varphi = 80^\circ$$

当  $\varphi < 80^\circ$ ,  $(E_1 + E_2) < E_3$ , 两位错线相斥;  $\varphi > 80^\circ$ ,  $(E_1 + E_2) > E_3$ , 两位错线相吸。

3-27 ① 令逆时针方向为位错环线的正方向,则 A 点为正刃型位错, B 点为负刃型位错, D 点为右螺旋位错, C 点为左螺旋位错,位错环上其他各点均为混合位错。

各段位错线所受的力均为  $f = \tau b$ , 方向垂直于位错线并指向滑移面的未滑移区。

② 在外力  $\tau$  和位错线的线张力  $T$  作用下,位错环最后在晶体中稳定不动,此时  $\tau = \frac{Gb}{2r_c}$ ,

故  $r_c = \frac{Gb}{2\tau}$ 。

3-28 位错反应几何条件:

$$b_1 + b_2 = \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{6} \right) a + \frac{2}{6} b + \left( -\frac{1}{2} + \frac{1}{6} \right) c = \frac{1}{3} a + \frac{1}{3} b - \frac{1}{3} c = \frac{a}{3} [11\bar{1}]$$

能量条件:  $\left| \frac{a}{2} \sqrt{2} \right|^2 + \left| \frac{a}{6} \sqrt{6} \right|^2 = \left( \frac{a^2}{2} + \frac{a^2}{6} \right) > \frac{a^2}{3}$

因此  $\frac{a}{2}[10\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{1}21] \rightarrow \frac{a}{3}[11\bar{1}]$  位错反应能进行。

对照汤普森四面体, 此位错反应相当于



新位错  $\frac{a}{3}[11\bar{1}]$  的位错线为  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  和  $(11\bar{1})$  的交线位于  $(001)$  面上, 且系纯刃型位错。由于  $(001)$  面系 fcc 非密排面, 故不能运动, 系固定位错。

- 3-29 已知两平行位错之间的作用力为  $F = \frac{Gb_1b_2}{2\pi d}$ ; 当一个全位错  $\frac{a}{2}[101]$  分解成两个不全位错  $\frac{a}{6}[112] + \frac{a}{6}[2\bar{1}1]$  时, 两个不全位错之间夹角为  $60^\circ$ , 故它们之间的作用力为  $F = \frac{Ga^2\sqrt{6}}{2\pi d} \times \frac{\sqrt{6}}{6} \cos 60^\circ$ , 此系斥力。

由于两个不全位错之间为一堆垛层错, 层错  $\gamma$  如同表面张力, 有促进层错区收缩的作用, 从而使两个不全位错间产生引力。当  $F = \gamma$  时, 两个不全位错到达平衡距离, 令  $d = d_s$ , 则  $d_s = \frac{Ga^2\sqrt{6}}{2\pi\gamma} \times \frac{\sqrt{6}}{6} \cos 60^\circ = \frac{Ga^2}{24\pi\gamma}$ , 而  $a$  为点阵常数,  $a \approx b$ , 故  $d_s \approx \frac{Gb^2}{24\pi\gamma}$ 。

- 3-30  $d_s \approx \frac{Gb^2}{24\pi\gamma}$ , 而  $b = \frac{a}{n} \sqrt{1^2 + 1^2 + 2^2} = \frac{\sqrt{6}}{6}a$ ,

$$\text{故 } d_s \approx \frac{7 \times 10^{10} \times \frac{1}{6} \times (0.3 \times 10^{-9})^2}{24 \times 3.1416 \times 0.01} = 1.3926 \times 10^{-9} (\text{m})$$

- 3-31 ① 位错 A, B 的应力场作用于位错 C, 使其在滑移面上发生滑移的力

$$\begin{aligned} f_x &= \tau_{xy}^A \cdot b + \tau_{xy}^B \cdot b = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \left[ \frac{0.6(0.6^2 - 0.1^2)}{(0.6^2 + 0.1^2)^2} - \frac{0.3(0.3^2 - 0.2^2)}{(0.3^2 + 0.2^2)^2} \right] \\ &= \frac{0.6464Gb^2}{2\pi(1-\nu)} > 0 \end{aligned}$$

位错 C 受到  $x$  正方向的力, 所以向右运动。

- ②  $f_x = 0$ , 位错 C 位置即为最终停住的位置, 设停住时此位错 C 与位错 A 在  $x$  方向的距离为  $x_1$ , 由于

$$f_x = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \left[ \frac{x_1(x_1^2 - 0.1^2)}{(x_1^2 + 0.1^2)^2} - \frac{(x_1 - 0.3)[(x_1 - 0.3)^2 - 0.2^2]}{[(x_1 - 0.3)^2 + 0.2^2]^2} \right] = 0,$$

解此方程得  $x_1 = 0.76 \mu\text{m}$ , 即位错 C 向右运动至  $x$  方向, 在距位错 A 为  $0.76 \mu\text{m}$  时停止。

- 3-32 在晶体内离表面  $\frac{l}{2}$  处加了螺位错 3 后, 在晶体外离表面  $\frac{l}{2}$  处有一符号相反的镜像螺位错 4, 设受力方向由晶内向外为正, 反之为负。

位错 3 与位错 1 同号时, 螺位错 3 受力为

$$f = \frac{Gb^2}{2\pi \cdot \frac{l}{2}} + \frac{Gb^2}{2\pi \cdot \frac{3l}{2}} + \frac{Gb^2}{2\pi \cdot l} = \frac{Gb^2}{\pi \cdot l} \left( 1 + \frac{1}{3} + \frac{1}{2} \right) = \frac{11}{6} \cdot \frac{Gb^2}{\pi \cdot l}, \text{方向指向表面。}$$

位错 3 与位错 1 异号时, 螺位错 3 受力

$$f = \frac{Gb^2}{2\pi \cdot l} - \frac{Gb^2}{2\pi \cdot \frac{3l}{2}} - \frac{Gb^2}{2\pi \cdot \frac{l}{2}} = \frac{Gb^2}{\pi \cdot l} \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{3} - 1 \right) = -\frac{5}{6} \cdot \frac{Gb^2}{\pi \cdot l}, \text{方向指向晶内。}$$

3-33 试样拉伸时的恒应变速率  $\dot{\epsilon} = \frac{0.06}{3} = 0.02 \text{ s}^{-1}$

铜晶体中单位位错  $\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$  的  $b = \frac{\sqrt{2}}{2} a = \frac{\sqrt{2}}{2} \times 0.36 = 0.2546 \times 10^{-7} \text{ (cm)}$

而  $\dot{\epsilon} = \rho \cdot v \cdot b$

故晶体中的平均位错密度

$$\rho = \frac{\dot{\epsilon}}{vb} = \frac{0.02}{4 \times 10^{-3} \times 0.2546 \times 10^{-7}} = 1.964 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$$

3-34 ① 位错网络中二结点和它们之间的位错段可作为 F-R 源, 位错增殖所需的切应力即为 F-R 源开动所需的最小切应力:  $\tau = \frac{Gb}{D}$

②  $D = \frac{Gb}{\tau} = \frac{Gb}{\frac{G}{100}} = 100b = 100 \frac{\sqrt{2}}{2} a = 25.5 \text{ (nm)}$

③ 对三维位错网络

$$\rho = \frac{2}{D^2} = 2 \left( \frac{\tau}{Gb} \right)^2 = 2 \left( \frac{42 \times 10^6}{50 \times 10^9 \times 2.55 \times 10^{-8}} \right)^2 = 2.17 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$$

3-35 如图 17 所示, 有一螺型位错在 (111) 面上滑移 (a), 于某处受阻不能继续滑移, 此位错的一部分就离开 (111) 面而沿  $(\bar{1}\bar{1}1)$  面进行交滑移, 同时产生刃型位错段 AC 和 BD (b), 然后 CD 又通过交滑移回到和原来滑移面平行的另一 (111) 面上; 由于 AC 和 BD 这两段刃位错不在主滑移面上, 而且 A, B, C, D 点又被钉扎住, 不能移动, 因此 A, B, C, D 可以起到 F-R 源结点的作用。在应力作用下, 位错线 CD 可以不断地在滑移面上增殖 (c), 有时在第二个 (111) 面上扩展出来的位错圈又可以通过双交滑移转移到第三个 (111) 面上进行增殖, 所以上述过程可使位错数目迅速增加, 这就是位错增殖的双交滑移机制。

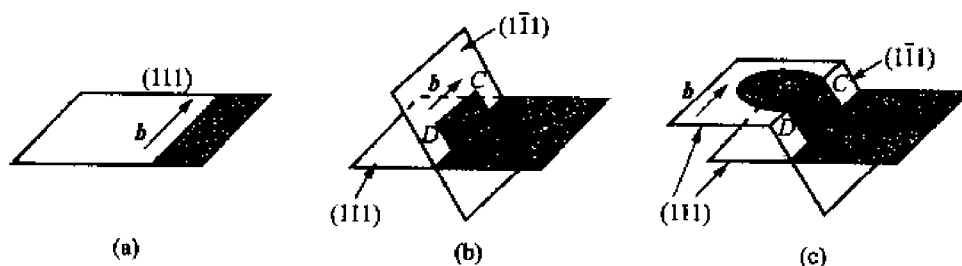


图 17

若  $L = CD = 100 \text{ nm}$ ,  $b = 0.2 \text{ nm}$ ,  $G = 40 \text{ GPa}$ , 则实现位错增殖所必需的切应力

$$\tau = \frac{Gb}{L} = \frac{40 \times 10^9 \times 0.2 \times 10^{-9}}{100 \times 10^{-9}} = 80 \text{ (MPa)}$$

3-36 设障碍物受到的力为  $f$ ,

位错 A 受力平衡:  $\tau b + \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \left( \frac{1}{AB} + \frac{1}{AB+BC} \right) - f = 0$

位错 B 受力平衡:  $\tau b + \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \left( \frac{1}{BC} - \frac{1}{AB} \right) = 0$

位错 C 受力平衡:  $\tau b - \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \left( \frac{1}{BC} + \frac{1}{AB+BC} \right) = 0$

联立上述方程得  $f = 3\tau b$ ,  $AB = \frac{\sqrt{3}Gb}{2(1+\sqrt{3})\pi(1-\nu)\tau}$ ,  $BC = \frac{\sqrt{3}Gb}{2\pi(1-\nu)\tau}$

故  $f = 3 \times 200 \times 10^6 \times 0.248 \times 10^{-9} = 0.15 (\text{N/m})$

$$AB = \frac{\sqrt{3} \times 80 \times 10^9 \times 0.248 \times 10^{-9}}{2(1+\sqrt{3}) \times 3.1416 \times \frac{2}{3} \times 200 \times 10^6} = 15 (\text{nm})$$

$$BC = (1+\sqrt{3})AB = 2.732 \times 15 = 41 (\text{nm})$$

3-37 作图 18, 令  $CF \parallel AE$ ,  $AF \parallel CE$ . 故 AC 晶界上单位长度纵向排布的  $\perp$  型位错数为  $\rho_{\perp}$ :

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

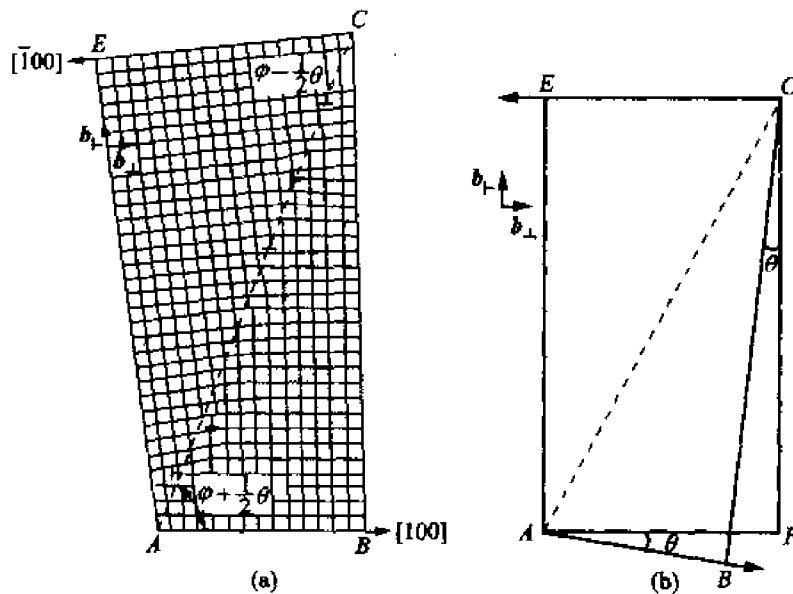


图 18 不对称倾斜晶界

当  $\theta$  很小时,  $\sin \frac{\theta}{2} \approx \frac{\theta}{2}$

$$\rho_{\perp} \approx \frac{2}{b_{\perp}} \cdot \frac{\theta}{2} \sin \varphi = \frac{\theta}{b_{\perp}} \sin \varphi$$

故

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

同理,

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

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

3-38 由图 19 可得  $D = \frac{\frac{b}{2}}{\sin \frac{\theta}{2}} \approx \frac{b}{\theta}$

3-39  $D = \frac{b}{2 \sin \frac{\theta}{2}} \approx \frac{b}{\theta} = \frac{2 \times 10^{-10}}{0.087} = 23 \times 10^{-10} (\text{m})$



图 19

正六边形面积  $S = \frac{3}{2} \sqrt{3} a^2$ , 总边长为  $6a$ 。

单位面积中亚晶数目  $n = \frac{1}{S}$

$$\rho = 5 \times 10^{13} = \frac{1}{S} \cdot 6a \cdot \frac{1}{D} \cdot \frac{1}{2}$$

求得

$$a = 1 \times 10^{-5} (\text{m})$$

3-40 (110) 的晶面间距  $d_{110} = \frac{1}{2} \times \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0}} = \frac{0.35238}{2\sqrt{2}} = 0.1246 (\text{nm})$

$$\sin \frac{\theta}{2} = \frac{d_{110}}{l} = \frac{0.1246}{2000} = 6.23 \times 10^{-5},$$

故

$$\theta = 0.003569527^\circ$$

3-41  $\alpha$ -Fe 晶体的晶格常数

$$a = \frac{4r_{\text{Fe}}}{\sqrt{3}} = \frac{4 \times 0.1241}{\sqrt{3}} = 0.2866 (\text{nm})$$

$$d_{111} = \frac{1}{2} \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{1}{2} \frac{0.2866}{\sqrt{3}} = 0.08273 (\text{nm})$$

$$\sin \frac{\theta}{2} = \frac{d_{111}}{l}$$

故

$$l = \frac{d_{111}}{\sin \frac{\theta}{2}} = \frac{0.08273}{\sin \left( \frac{1}{2} \right)^\circ} = 10.5336 (\text{nm})$$

3-42 如图 20 所示, 当平衡时

$$\frac{\gamma_{\alpha\alpha}}{\sin 100^\circ} = \frac{\gamma_{\beta\alpha}}{\sin 130^\circ} = \frac{\gamma_{\beta\alpha}}{\sin 130^\circ}$$

$$\gamma_{\beta\alpha} = \gamma_{\alpha\alpha} \cdot \frac{\sin 130^\circ}{\sin 100^\circ} = 0.31 \times \frac{0.766}{0.985} = 0.241 (\text{J/m}^2)$$

3-43 当相邻两相的晶面间距相差较大时, 会出现部分共格界面, 如图 21 所示。每经过一定距离, 上下晶面重合, 在原子间相互作用力的作用下, 在中间对称位置上出现一个刃位错, 位错间距:

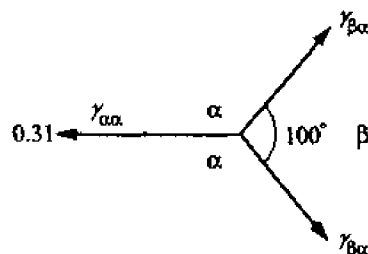


图 20

$$D = \frac{a_\beta}{a_\alpha - a_\beta} \cdot a_\alpha = \frac{a_\alpha a_\beta}{a_\alpha - a_\beta}$$

令错配度

$$\delta = \frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\alpha}$$

则

$$D = \frac{a_\beta}{\delta}$$

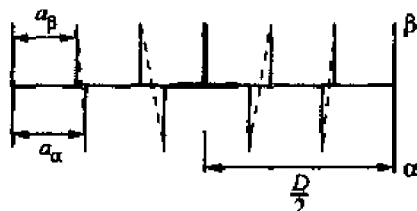


图 21

## 第 4 章

4-1 Si 为金刚石结构,每个晶胞有 8 个原子,故  $10^7$  个原子对应的体积:

$$V = \frac{10^7}{8} \times a_0^3 = \frac{10^7}{8} \times (0.357 \times 10^{-9})^3 = 1.976 \times 10^{-22} \text{ m}^3$$

设  $10^7$  个硅原子在该端面包含的镓原子数为  $x$ ,则

$$\frac{\Delta \rho}{\Delta x} = \frac{\frac{x}{V} - \frac{2}{V}}{0.5 \times 10^{-3}} = 2 \times 10^{26}$$

$$x = 2 + 0.5 \times 10^{-3} \times 2 \times 10^{26} \times 1.976 \times 10^{-22} = 21.76 \approx 22$$

故该端面上每  $10^7$  个硅原子需包含 22 个镓原子。

4-2 首先,应把溶质碳原子的含量从原子分数转换为体积分数,故必须先求出溶剂铁原子的单位体积原子数

$$\rho = 7.63 \times \frac{6.023 \times 10^{23}}{55.85} = 8.23 \times 10^{22} \text{ 原子数(个)/cm}^3$$

近似认为(碳原子数+铁原子数)=铁原子数,则有

$$\frac{\Delta \rho}{\Delta x} = \frac{(5\% - 4\%) \times (8.23 \times 10^{22})}{1 - 2} \times 10^6 \times 10^3$$

$$= -8.23 \times 10^{29} \text{ 原子数(个)/m}^4$$

$$D_{\text{Cin } \gamma\text{-Fe, } 1000^\circ\text{C}} = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} = 2.0 \times 10^{-5} \times \exp\left(\frac{-142000}{8.314 \times 1273}\right) = 2.98 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

根据菲克(Fick)第一定律:

$$\begin{aligned} J &= -D \frac{\partial \rho}{\partial x} \approx -D \frac{\Delta \rho}{\Delta x} \\ &= -(2.98 \times 10^{-11}) \times (-8.23 \times 10^{29}) \\ &= 2.45 \times 10^{19} \text{ 原子数(个)/(m}^2\text{s)} \end{aligned}$$

4-3 设间隙原子通过薄膜的速率为  $v$ ,则单位面积单位时间的流量  $J = \frac{v}{A}$ ,由菲克第一定律:

$$J = -D \frac{\partial \rho}{\partial x} \approx -D \frac{\Delta \rho}{\Delta x}$$

$$D = -J \frac{\Delta x}{\Delta \rho} = -\frac{V}{A} \frac{\Delta x}{\Delta \rho}$$

$$A = 1000 \text{ mm}^2 = 10^{-3} \text{ m}^2, \quad \Delta x = 0.25 \times 10^{-3}$$

$$D_{(1223\text{K})} = -\frac{0.0025 \times 0.25 \times 10^{-3}}{10^{-3}(0 - 14.4 \times 10^3)} \approx 4.34 \times 10^{-8} (\text{m}^2/\text{s})$$

$$D_{(1136\text{K})} = -\frac{0.0014 \times 0.25 \times 10^{-3}}{10^{-3}(0 - 19.6 \times 10^3)} \approx 1.78 \times 10^{-8} (\text{m}^2/\text{s})$$

设  $D$  符合 Arrhenius 定律, 即

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$$\frac{D_{(1223\text{K})}}{D_{(1136\text{K})}} = \frac{4.34 \times 10^{-8}}{1.78 \times 10^{-8}} = \frac{\exp\left(-\frac{Q}{8.314 \times 1223}\right)}{\exp\left(-\frac{Q}{8.314 \times 1136}\right)}$$

$$Q = 1.2 \times 10^5 \text{ J/mol.}$$

4-4 ① 由菲克(Fick)第二定律解得

$$\rho = \rho_s - (\rho_s - \rho_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

两边同除合金密度, 得

$$w = w_s - (w_s - w_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$\frac{w_s - w}{w_s - w_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$\frac{1\% - 0.45\%}{1\% - 0.1\%} = \operatorname{erf}\left(\frac{0.05}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$0.61 = \operatorname{erf} \frac{0.05}{2\sqrt{Dt}}$$

$$\text{查表可得 } \frac{0.05}{2\sqrt{Dt}} = 0.61, \quad D = 0.2 \times \exp\left(\frac{-140000}{8.314 \times 1203}\right) = 1.67 \times 10^{-7} (\text{cm}^2/\text{s})$$

故渗碳时间

$$t \approx 1.0 \times 10^4 (\text{s})$$

② 由关系式  $x = A\sqrt{Dt}$ , 得

$$x_1 = A\sqrt{D_1 t_1}, \quad x_2 = A\sqrt{D_2 t_2}$$

将两式相比, 得

$$\frac{x_2^2}{x_1^2} = \frac{D_2 t_2}{D_1 t_1}$$

当温度相同时,  $D_1 = D_2$ , 于是得

$$t_2 = \frac{x_2^2}{x_1^2} t_1 = \frac{(0.1)^2}{(0.05)^2} \times 1.0 \times 10^4 = 4.0 \times 10^4 \text{ s}$$

③

$$\frac{x_{930^\circ\text{C}}}{x_{870^\circ\text{C}}} = \frac{\sqrt{D_{930^\circ\text{C}} t_{930^\circ\text{C}}}}{\sqrt{D_{870^\circ\text{C}} t_{870^\circ\text{C}}}}$$

因为  $t_{930^{\circ}\text{C}} = t_{870^{\circ}\text{C}}$ ,  $D_{930^{\circ}\text{C}} = 1.67 \times 10^{-7} (\text{cm}^2/\text{s})$ ,

$$D_{870^{\circ}\text{C}} = 0.2 \times \exp\left(\frac{-140\,000}{8.314 \times 1143}\right) = 8.0 \times 10^{-8} (\text{cm}^2/\text{s})$$

$$\text{所以 } \frac{x_{930^{\circ}\text{C}}}{x_{870^{\circ}\text{C}}} = \frac{\sqrt{D_{930^{\circ}\text{C}}}}{\sqrt{D_{870^{\circ}\text{C}}}} = \sqrt{\frac{1.67 \times 10^{-7}}{8.0 \times 10^{-8}}} = 1.45 (\text{倍})$$

4-5 ① 由菲克第二定律得通解(假定  $D$  与  $\rho$  无关):

$$\rho = A_1 \int_0^{\beta} \exp(-\beta^2) d\beta + A_2$$

初始条件  $t = 0, x \geq 0, \rho = \rho_0$

边界条件  $t > 0, x = 0, \rho = 0; x = \infty, \rho = \rho_0$

初始条件  $t = 0, x \geq 0, \rho = \rho_0, \beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$

$$\rho_0 = A_1 \int_0^{\infty} \exp(-\beta^2) d\beta + A_2 \rightarrow \rho_0 = A_1 \frac{\sqrt{\pi}}{2} + A_2$$

边界条件  $t > 0, x = 0, \rho = 0$

$$0 = A_1 \int_0^{\infty} \exp(-\beta^2) d\beta + A_2 \rightarrow A_2 = 0$$

联立方程:  $\rho_0 = A_1 \frac{\sqrt{\pi}}{2} + A_2; A_2 = 0$

解得  $A_1 = \frac{2\rho_0}{\sqrt{\pi}}$

代入通解:  $\rho = \frac{2\rho_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\beta} \exp(-\beta^2) d\beta = \rho_0 \operatorname{erf}(\beta)$

同除合金密度,得

$$w = w_0 \operatorname{erf}(\beta)$$

$$\textcircled{2} \quad 0.80 = 0.85 \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 0.94,$$

故

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0.8163$$

$$x = 2 \times 0.8163 \times \sqrt{1.1 \times 10^{-7} \times 3600}$$

$$x = 0.032 (\text{cm})$$

4-6

$$\frac{w_2 - w_1}{w_2 - w_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$\frac{1.2 - 0.9}{1.2 - 0} = \operatorname{erf}\left(\frac{0.1 \times 10^{-3}}{2\sqrt{10^{-10} \times t}}\right)$$

$$\operatorname{erf}\left(\frac{5}{\sqrt{t}}\right) = 0.25$$

查表得

$$\frac{5}{\sqrt{t}} \approx 0.2763,$$

故

$$t \approx 327(\text{s})$$

4-7 根据 Kirkendall 效应, 标记移动速度

$$v_m = (D_{\text{Cr}} - D_{\text{Fe}}) \frac{\partial x}{\partial z} = (D_{\text{Cr}} - D_{\text{Fe}}) \times 126$$

互扩散系数

$$\bar{D} = x_{\text{Cr}} D_{\text{Fe}} + x_{\text{Fe}} D_{\text{Cr}} = 0.478 D_{\text{Fe}} + 1 - 0.478 D_{\text{Cr}} = 1.43 \times 10^{-9} (\text{cm}^2/\text{s})$$

根据已知条件:  $\frac{x^2}{t} = k$

$$v_m = \frac{dx}{dt} = \frac{k}{2x} = \frac{x}{2t} = \frac{1.52 \times 10^{-3}}{2 \times 3600} (\text{cm/s})$$

联立上述三个方程, 即可解得:

$$D_{\text{Cr}} = 2.23 \times 10^{-9} (\text{cm}^2/\text{s})$$

$$D_{\text{Fe}} = 0.56 \times 10^{-9} (\text{cm}^2/\text{s})$$

4-8 由  $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ , 得

$$\frac{D_{873\text{K}}}{D_{298\text{K}}} = \exp\left[\frac{-83700}{8.314} \left(\frac{298 - 873}{873 \times 298}\right)\right] = 4.6 \times 10^9$$

$$\frac{D_{873\text{K}}}{D_{298\text{K}}} = \exp\left[\frac{-251000}{8.314} \left(\frac{298 - 873}{873 \times 298}\right)\right] = 9.5 \times 10^{28}$$

对于温度从 298K 提高到 873K, 扩散速率  $D$  分别提高  $4.6 \times 10^9$  倍和  $9.5 \times 10^{28}$  倍, 显示出温度对扩散速率的重要影响。当激活能越大, 扩散速率对温度的敏感性越大。

4-9 ①  $D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$

$$\text{所以} \quad \ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT}$$

变化对数形式:

$$\lg D = \lg D_0 - \frac{Q}{2.3R} \cdot \frac{1}{T},$$

(因为  $\ln D = 2.3 \lg D$ )

把表中  $D$  和温度(化为绝对温度)作图, 如图 22 所示。

$\lg D$  与  $\frac{1}{T}$  成线性关系, 故满足  $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$  公式, 其斜率为  $-\frac{Q}{2.3R}$ , 且有

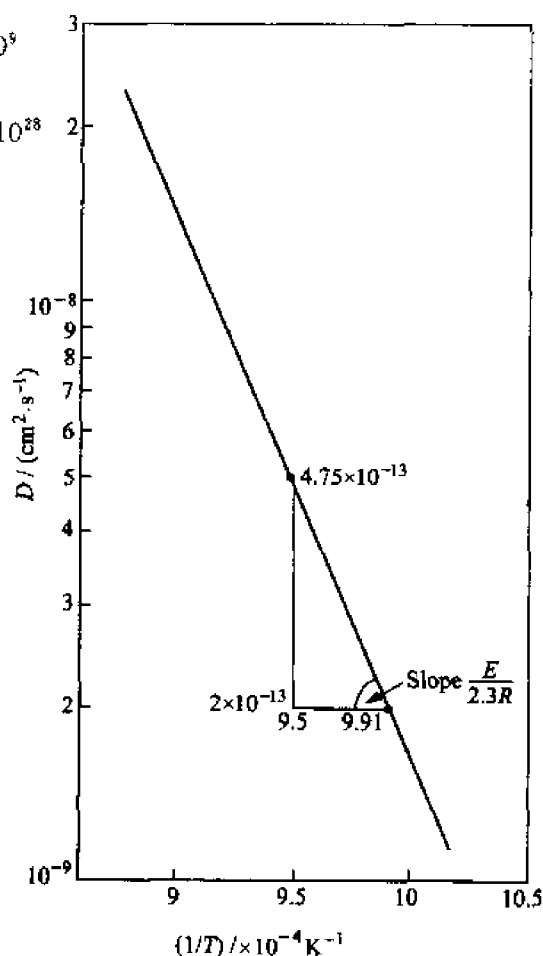


图 22

$$\begin{aligned}\frac{Q}{2.3R} &= \frac{\lg(4.75 \times 10^{-13}) - \lg(2 \times 10^{-13})}{(9.91 - 9.5) \times 10^{-4}} \\ &= \frac{-12.3233 - (-12.6990)}{0.41 \times 10^{-4}} \\ &= 0.92 \times 10^4\end{aligned}$$

因此,  $Q = 2.3 \times R \times 0.92 \times 10^4$

$$= 2.3 \times 8.314 \times 0.92 \times 10^4$$

$$= 175.9 \text{ (kJ/mol)}$$

因为  $\lg D$  与  $\frac{1}{T}$  呈线性关系, 所以  $D_0$  和  $Q$  与  $T$  无关。对于  $T = 1009 \text{ K} (736^\circ\text{C})$ ,

$D_{736^\circ\text{C}} = 2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ , 把这些值代入:

$$\begin{aligned}\lg D_0 &= \lg D + \frac{Q}{2.3R} \times \frac{1}{T} \\ &= \lg(2 \times 10^{-13}) + \frac{175900}{2.3 \times 8.314 \times 1009} \\ \lg D_0 &\approx -3.58, \\ D_0 &= 2.62 \times 10^{-4} \text{ (m}^2/\text{s)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\textcircled{2} \quad \lg D_{500^\circ\text{C}} &= \lg D_0 - \frac{Q}{2.3 \times R} \times \frac{1}{T} \\ \lg D_{500^\circ\text{C}} &= \lg(2.62 \times 10^{-4}) - \frac{175.9 \times 10^3}{2.3 \times 8.314 \times 773} \\ &= -3.58 - 11.90 = -15.48\end{aligned}$$

则  $D_{500^\circ\text{C}} \approx 3.31 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$

4-10 ①  $4 \text{ h} = 4 \times 3600 \text{ (s)}$

在  $925^\circ\text{C}$  时,  $S = n \times r = \Gamma \cdot t \cdot r = 1.7 \times 10^9 \times 4 \times 3600 \times 2.53 \times 10^{-10} = 6193 \text{ m}$

$$\textcircled{2} \quad \sqrt{R_n^2} = \sqrt{n} \cdot r = \sqrt{1.7 \times 10^9 \times 4 \times 3600} \times 2.53 \times 10^{-10} = 1.25 \times 10^{-3} \text{ m} \approx 1.3 \text{ mm}$$

③ 用上述公式可分别求得  $20^\circ\text{C}$  时:

$$\begin{aligned}S &= \Gamma \cdot t \cdot r \\ &= 2.1 \times 10^{-9} \times 4 \times 3600 \times 2.53 \times 10^{-10} \\ &= 7.65 \times 10^{-15} \text{ (m)} \\ \sqrt{R_n^2} &= \sqrt{n} \cdot r = \sqrt{2.1 \times 10^{-9} \times 4 \times 3600} \times 2.53 \times 10^{-10} \\ &= 1.39 \times 10^{-12} \text{ (m)}\end{aligned}$$

4-11

$$\begin{aligned}D &= D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \\ \lg D &= \lg D_0 - \frac{Q}{RT} \lg e \\ \Delta \lg D &= -\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \lg e\end{aligned}$$

$700^\circ\text{C}$  时, 多晶体银扩散激活能为

$$-10.72 - (-12) = -\frac{Q_1}{R} (1.10 \times 10^{-3} - 1.30 \times 10^{-3}) \lg e$$

$$Q_1 = 122.4 \text{ kJ} \quad (\text{图中的扩散激活能的单位是卡})$$

单晶体银的扩散激活能为

$$-8 - (-14) = -\frac{Q_2}{R} \lg e(0.8 \times 10^{-3} - 1.39 \times 10^{-3})$$

$$Q_2 = 194.5 \text{ kJ}$$

单晶体的扩散是体扩散,而多晶体存在晶界,由于晶界的“短路”扩散作用,使扩散速率增大,从而扩散激活能较小。

- 4-12 因晶界扩散激活能  $Q_{\text{晶界}}$  小于体内扩散激活能,所以前者的  $\ln D - \frac{1}{T}$  直线的斜率小于后者,两直线必交于一点。如图 23 所示;

该点的温度就是二者扩散系数相等的温度,即  $D_B = D_L$ , 由  $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ , 得  $\frac{Q_B}{T_B} = \frac{Q_L}{T_L}$  (B: 晶界, L: 体内扩散)。

$$\text{因为 } Q_B = 0.5Q_L, \text{ 所以 } \frac{1}{2}T_B = \frac{1}{T_L}, \quad T_B = \frac{T_L}{2}。$$

若取  $T_L$  为固体中最高的扩散温度,即该材料熔点温度,则在约为熔点一半的较低温度下,由于原子在体内扩散较为困难,晶界扩散的作用突现出来,所以成为主导作用。

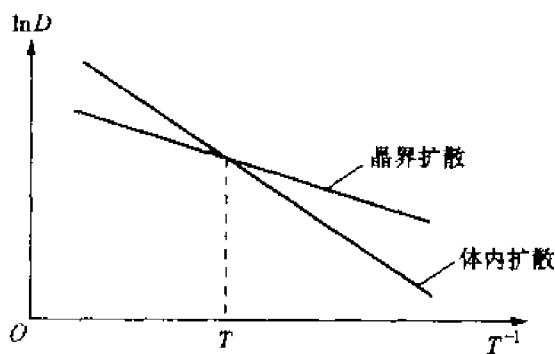


图 23

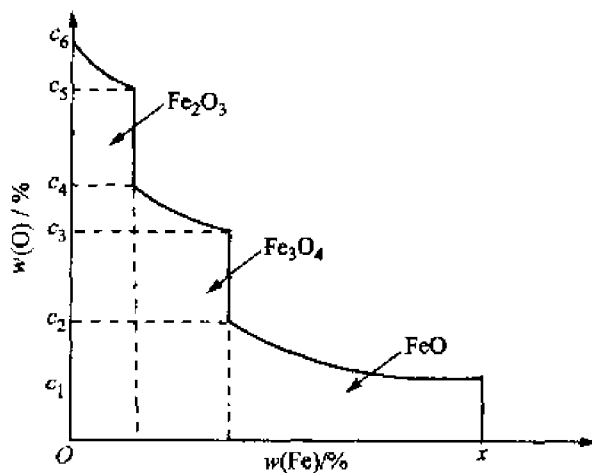


图 24

- 4-13 根据 Fe-O 相图,  $1000^\circ\text{C}$  下当表面氧含量达到 31% 时, 则由表面向内依次出现  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  氧化层, 最内侧为  $\gamma\text{-Fe}$ , 如图 24 所示。随着扩散的进行, 氧化层逐渐增厚并向内部推进。
- 4-14 ① 产生阳离子(Ni)的空位。(电中性原理)  
 ② 每个  $\text{W}^{6+}$  引入产生了 2 个  $\text{Ni}^{2+}$  空位。  
 ③ 由于 W 的引入, 增加了空位浓度, 使空气中的氧和氧化物中  $\text{Ni}^{2+}$  离子在表面更容易地相对迁入和迁出, 增加了氧化速度, 因此抗氧化能力降低。

4-15 ① 
$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

铝: 
$$D_{\text{Al}} = 2.8 \times 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{-477000}{8.314 \times 2000}\right)$$

$$= 9.7 \times 10^{-16} (\text{m}^2/\text{s})$$

$$\begin{aligned} \text{氧: } D_0 &= 0.19 \cdot \exp\left(\frac{-636000}{8.314 \times 2000}\right) \\ &= 4.7 \times 10^{-18} (\text{m}^2/\text{s}) \end{aligned}$$

② 因为在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中, 阳原子 Al 的离子半径小于阴离子 O 的半径, 因此 Al 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的扩散激活能小于 O 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中激活能, 故前者的扩散系数大于后者。

4-16 ① 两段折线表示有两种不同的扩散机制控制 NaCl 中 Na 的扩散。

②  $\text{Cd}^{2+}$  取代  $\text{Na}^+$  将产生  $\text{Na}^+$  的空位, 但在高温下 (约  $550^\circ\text{C}$ ) 所产生热力学平衡  $\text{Na}^+$  空位的浓度远大于  $\text{Cd}^{2+}$  所产生的空位浓度, 所以本征扩散占优, 而在较低温度下, 热力学平衡  $\text{Na}^+$  空位随温度降低而显著减小, 由  $\text{Cd}^{2+}$  所产生的空位起着重要作用, 有效地降低了扩散的空位形成能, 从而加速了扩散速率, 使  $D_{\text{Na}}$  与  $\frac{1}{T}$  的关系偏离线性关系。

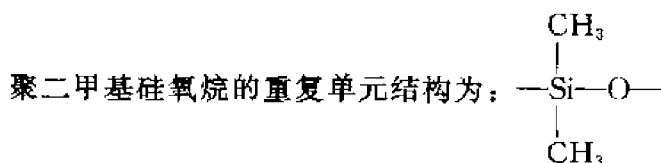
4-17 根据原子无规则行走, 可得均方根位移:  $\sqrt{R^2} = \sqrt{nl} = \sqrt{2000} \times 0.514 = 22.987 (\text{nm})$ , 当分子链伸直时, 如图所示, 伸长后的长度  $L_{\text{max}} = nl \cos 35.25^\circ = 2000 \times 0.514 \times \cos 35.25^\circ = 839.508 (\text{nm})$ ,

$$\text{故 } \frac{L_{\text{max}}}{\sqrt{R^2}} = 36.5 (\text{倍})$$

由此可见, 在外力作用下, 分子链通过内旋转对此做出响应, 由蜷缩变为伸直, 从而可产生很大的变形。

4-18 由链段与能垒差 (位垒) 的关系  $L_p = l \exp\left(\frac{\Delta\epsilon}{kT}\right)$  可知: 分子链柔顺性越好, 链内旋转的位垒 ( $\Delta\epsilon$ ) 越低, 流动单元链段也越短。按照高分子流动的分段移动机理, 此时柔性分子链流动所需要的自由体积空间小, 因而在比较低的温度下就可能发生粘性流动。当分子量越小时, 分子链之间的内摩擦阻力越小, 分子链的相对运动更容易些, 因而粘流温度就降低。

4-19 聚乙烯的重复单元结构为:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ; 聚甲醛的重复单位结构为:  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,



因 Si—O 键的内旋转比 C—O 键容易, 而 C—O 键的内旋转又比 C—C 键容易, 内旋转越容易, 分子链柔顺性越好。由此可知随着柔顺性的提高, 温度  $T_g$  就降低。

4-20 ① 不同模量对应高分子不同的状态, 如图 25(a) 所示: 在低温端, 50% 的非晶区, 链段不能开动, 表现为刚性, 模量高; 随着温度的提高, 链段可运动, 随之模量下降, 高分子显示出晶区的强硬和非晶区的部分柔顺的综合效应, 即又硬又韧的皮革态; 当非晶区随温度进一步提高而链段可动性更大时, 柔顺性更好, 显示高弹性。即为橡胶态, 此时高分子的模量主要来自于晶区, 模量随温度升高而下降, 并在熔点以下很大范围内保持着晶区的模量。随温度继续升高, 模量快速降为零, 此时为粘流态。

② 完全非晶态和完全晶态高分子的模量-温度曲线, 如图 25(b) 所示。其中表示 100%

非晶态高分子随温度升高,经历玻璃态,模量约为  $10^{10} \sim 10^{11}$  Pa,高弹态,模量约为  $10^5 \sim 10^7$  Pa,粘流态时,模量几乎为零。

图 25(b)表示 100% 晶态高分子随温度的升高,晶体结构不变,始终保持其高的模量,当温度达到熔点( $T_m$ )时,晶态被破坏,为无规结构的粘流态,高分子模量急剧下降为零。

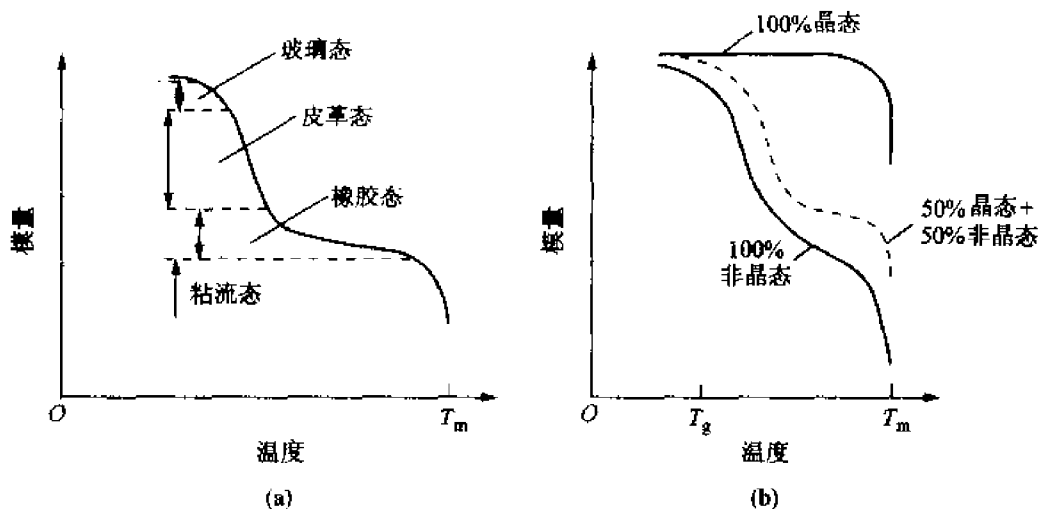


图 25

## 第 5 章

5-1 在弹性范围内,应力与应变符合胡克定律  $\sigma = E\epsilon$ , 而  $\epsilon = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\frac{F}{A}}{E}$ , 所以

$$l = l_0 + \frac{F}{EA}l_0 = l_0 \left( 1 + \frac{F}{EA} \right) = 5 \left[ 1 + \frac{200}{70 \times 10^9 \times \frac{\pi}{4} (3 \times 10^{-3})^2} \right]$$

$$= 5.00202(\text{m}) = 5002.02(\text{mm})$$

5-2 ① 不发生塑性变形的最大载荷可根据应力近似等于屈服强度时来计算:

$$F = \sigma A = 180 \times 10^6 \times 10 \times 2 \times 10^{-6} = 3600(\text{N})$$

② 
$$\epsilon = \frac{\sigma}{E} = \frac{180 \times 10^6}{45 \times 10^9} = 0.004$$

5-3 陶瓷材料的  $E$  与其孔隙体积分数  $\varphi$  之间的关系可用下式表示:

$$E = E_0(1 - 1.9\varphi + 0.9\varphi^2)$$

式中  $E_0$  为无孔隙材料的弹性模量。

将已知条件代入上式,可求得

$$E_0 = \frac{E}{1 - 1.9\varphi + 0.9\varphi^2} = \frac{370 \times 10^9}{1 - 1.9 \times 0.05 + 0.9 \times (0.05)^2} = 407.8(\text{GPa})$$

$$270 \times 10^9 = 407.8 \times 10^9 (1 - 1.9\varphi_1 + 0.9\varphi_1^2)$$

$$\text{故 } \varphi_1 = 19.61\%$$

$$5-4 \quad \text{冷变形度} = \frac{A_0 - A_F}{A_0} \times 100\%, \quad 25\% = \frac{hw - 1w}{hw} \times 100\%, \quad h = \frac{4}{3} \text{ cm}$$

$$\text{总变形度} = \frac{\frac{4}{3}w - 0.6w}{\frac{4}{3}w} \times 100\% = 55\%$$

冷轧后黄铜板强度和硬度提高,而塑性、韧性降低,这就是加工硬化现象。

$$5-5 \quad \sigma_b = \frac{127\,600}{10 \times 10 \times 10^{-6}} = 1.276 \text{ (GPa)}$$

$\sigma_{0.2}$  可以从拉伸的应力-应变曲线上求得,为 1000 MPa,

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{\frac{86\,200}{10 \times 10 \times 10^{-6}}}{\frac{40.2 - 40}{40}} = 172.4 \text{ (GPa)}$$

$$\delta = \frac{50.2 - 40}{40} = 25.5\%$$

5-6 ① 变形过程中,总的体积不变,设拉拔后的长度为  $L$ ,则

$$\pi \left( \frac{14.0}{2} \right)^2 \times 20 \times 10^3 = \pi \times \left( \frac{12.7}{2} \right)^2 \times L \times 10^3, \quad L = 24.3 \text{ (m)}$$

② 冷加工率即为断面收缩率:

$$\psi = \frac{\pi \left( \frac{14.0}{2} \right)^2 - \pi \left( \frac{12.7}{2} \right)^2}{\pi \left( \frac{14.0}{2} \right)^2} = 18\%$$

$$5-7 \quad \textcircled{1} \quad \epsilon_e = \frac{(1.1-1)L}{L} = 10\%; \quad \epsilon_T = \ln \frac{1.1L}{L} = 9.5\%$$

$$\textcircled{2} \quad \epsilon_e = \frac{(0.9-1)h}{h} = -10\%; \quad \epsilon_T = \ln \frac{0.9h}{h} = -10.5\%$$

$$\textcircled{3} \quad \epsilon_e = \frac{(2-1)L}{L} = 100\%; \quad \epsilon_T = \ln \frac{2L}{L} = 69.3\%$$

$$\textcircled{4} \quad \epsilon_e = \frac{(0.5-1)h}{h} = -50\%; \quad \epsilon_T = \ln \frac{0.5h}{h} = -69.3\%$$

从上得知  $\epsilon_T \neq \epsilon_e$ , 变形量越大,  $\epsilon_T$  和  $\epsilon_e$  之间的差值就越大。比较③和④, 将长度为  $L$  的均匀试样伸长 1 倍与压缩其长度的  $\frac{1}{2}$ , 二者真实应变量的绝对值相等, 而工程应变量的绝对值却不相等, 所以用真实应变更能反映真实的变形特性。

5-8 ① 对  $\sigma_T = k\epsilon_T^n$ ,  $d\sigma_T = nk\epsilon_T^{n-1} d\epsilon_T$ , 所以

$$\frac{d\sigma_T}{d\epsilon_T} = nk\epsilon_T^{n-1}$$

当  $\epsilon_T < 1$  时, 若  $0 < n < 1$ , 则  $n$  较大者,  $\frac{d\sigma_T}{d\epsilon_T}$  也较大, 所以 A 比 B 的应变硬化能力高。

② 当  $\epsilon_T < 1$  时, 若  $0 < n < 1$ ,  $k$  值大致相等, 在相同的  $\epsilon_T$  下,  $n$  越大, 则  $\sigma_T$  越小, 又  $\sigma_T \propto \sqrt{\rho}$ , 所以  $n$  越大,  $\rho$  越小, 由于 A 的  $n$  值比 B 的高, 所以在同样的塑性应变时, B 的位错密度高。

③  $\theta = \frac{d\sigma_T}{d\varepsilon_T} = n k \varepsilon_T^{n-1}$ , 将  $\sigma_T = k \varepsilon_T^n$  代入, 得

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

5-9 矢量数性积:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} &= |\mathbf{a}| \cdot |\mathbf{b}| \cos \theta \Rightarrow \cos \theta = \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{|\mathbf{a}| \cdot |\mathbf{b}|} \\ &= \frac{a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2} \cdot \sqrt{b_1^2 + b_2^2 + b_3^2}} \end{aligned}$$

(111)[10 $\bar{1}$ ] 滑移系:

$$\cos \lambda = \frac{-1}{1 \times \sqrt{2}} = \frac{-1}{\sqrt{2}} \text{ (负号不影响切应力大小, 故取正号)}$$

$$\cos \phi = \frac{1}{1 \times \sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\tau = \sigma \cos \lambda \cos \phi = \frac{70}{\sqrt{2} \cdot \sqrt{3}} = 28.577 \text{ (MPa)}$$

(111)[ $\bar{1}$ 10] 滑移系:

$$\cos \lambda = \frac{0}{1 \times \sqrt{2}} = 0, \quad \cos \phi = \frac{1}{1 \times \sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\tau = \sigma \cos \lambda \cos \phi = \frac{70 \times 0}{\sqrt{3}} = 0$$

5-10 矢量数性积:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} &= |\mathbf{a}| \cdot |\mathbf{b}| \cos \theta \Rightarrow \cos \theta = \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{|\mathbf{a}| \cdot |\mathbf{b}|} \\ &= \frac{a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2} \cdot \sqrt{b_1^2 + b_2^2 + b_3^2}} \end{aligned}$$

[001] 方向:

$$\cos \lambda = \frac{1}{1 \times \sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}},$$

$$\cos \phi = \frac{0}{1 \times \sqrt{2}} = 0$$

$$\sigma = \frac{\tau_c}{\cos \lambda \cos \phi} = \frac{60}{\frac{1}{\sqrt{3}} \times 0} = \infty,$$

故在此方向上无论施加多大应力都不能产生滑移。

[010] 方向:

$$\cos \lambda = \frac{1}{1 \times \sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\cos \phi = \left| \frac{-1}{1 \times \sqrt{2}} \right| = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\sigma = \frac{\tau_c}{\cos \lambda \cos \phi} = \frac{60}{\frac{1}{\sqrt{3}} \times \frac{1}{\sqrt{2}}} = 146.97 \text{ (MPa)}$$

- 5-11 如图 26 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

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{A'B' - AB}{AB} = \frac{\frac{A'C'}{\sin 30^\circ} - \frac{AC}{\sin 45^\circ}}{\frac{AC}{\sin 45^\circ}} \\ &= \frac{2 - \sqrt{2}}{\sqrt{2}} = 41.4\% \end{aligned}$$

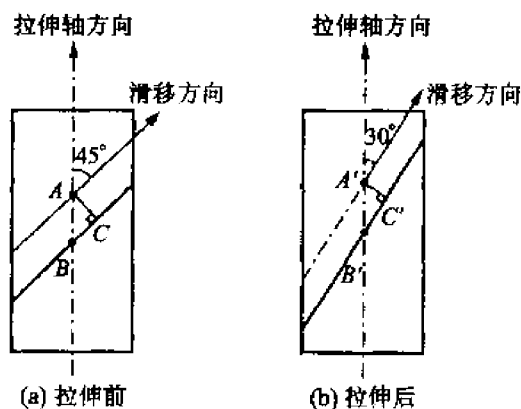


图 26

- 5-12 Al 系 fcc 晶体结构, 其滑移系为  $\{111\} \langle 110 \rangle$ 。

当外力轴为  $[123]$  时, 根据映像规则从立方晶系的标准投影图得知, 首先开动的滑移系为  $(\bar{1}11)[101]$ , 故  $\phi$  为  $[123]$  与  $(\bar{1}11)$  晶面的法线  $[\bar{1}11]$  之间的夹角,  $\lambda$  为  $[123]$  与  $[101]$  之间的夹角,

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

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

故

$$\sigma_s = \frac{\tau_c}{\cos \phi \cos \lambda} = \frac{7.9 \times 10^5}{\frac{4}{\sqrt{42}} \times \frac{2}{\sqrt{7}}} = 1.69 \text{ (MPa)}$$

- 5-13 由已知的拉伸轴方向, 根据立方晶系 (001) 标准投影图可以确定主滑移系为  $(\bar{1}11)[101]$ 。设应力轴方向为  $[uvw]$ , 从已知条件有

$$\cos 36.7^\circ = \frac{w}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}$$

$$\cos 19.1^\circ = \frac{v + w}{\sqrt{2} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}$$

$$\cos 22.2^\circ = \frac{u + v + w}{\sqrt{3} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}$$

令  $u^2 + v^2 + w^2 = 1$ , 可解得  $u = 0.26$ ,  $v = 0.54$ ,  $w = 0.80$

所以  $\cos \lambda = \frac{0.26 + 0.80}{\sqrt{2}} = 0.75$

$$\cos \phi = \frac{-0.26 + 0.54 + 0.80}{\sqrt{3}} = 0.62$$

$$\tau = \sigma \cos \lambda \cos \phi = \frac{20.4}{9 \times 10^{-6}} \times 0.75 \times 0.62 = 1.01 \text{ (MPa)}$$

- 5-14 Mg 的滑移面为 (0001) 面 (基面), 由滑移面的滑移方向上的分切应力  $\tau = \sigma \cos \lambda \cos \phi$  可知, 当  $\phi$  为定值 ( $60^\circ$ ) 时,  $\lambda$  越小,  $\tau$  越大, 所以在拉应力作用下, 晶体沿与拉伸轴交成  $38^\circ$

的那个滑移方向滑移而产生塑性变形。因此 Mg 的临界分切应力

$$\begin{aligned}\tau_c &= \sigma_s \cos \lambda \cos \phi = 2.05 \times \cos 60^\circ \times \cos 38^\circ \\ &= 2.05 \times 0.5 \times 0.788 = 0.8077 (\text{MPa})\end{aligned}$$

- 5-15 根据氧化镁结构滑移系的特点,只有沿与所有 $\langle 110 \rangle$ 都垂直的方向拉伸(或压缩)才不会引起滑移。

由立方晶系(001)标准投影图可知,不可能存在与所有 $\langle 110 \rangle$ 极点都相距 $90^\circ$ 的极点,因此,对氧化镁不存在任何不会引起滑移的拉伸(或压缩)方向。

- 5-16 由立方晶系(001)标准投影图可查得,bcc 晶体其他 3 个同类型的交滑移系是:

$$(\bar{1}01)[111](\bar{1}\bar{1}0), (011)[1\bar{1}\bar{1}](110), (1\bar{1}0)[\bar{1}\bar{1}1](101)$$

- 5-17  $\tau_c = \tau_0 + \alpha G b \sqrt{\rho} = 700 + 0.4 \times 42 \times 10^6 \times 0.256 \times 10^{-9} \times \sqrt{10^9} = 836 (\text{kPa})$

由立方晶系(001)标准投影图查得拉伸轴为 $[111]$ 时,可开动的滑移系为 $(1\bar{1}1)[011]$ 及另外 5 个与其等效的滑移系,可算得开动其中任一滑移系时取向因子都为

$$\cos \phi \cos \lambda = \frac{1}{3} \times \frac{2}{\sqrt{6}} = \frac{2}{3\sqrt{6}},$$

$$\text{故} \quad \tau = \sigma \cos \phi \cos \lambda = 40 \times \frac{2}{3\sqrt{6}} = 10.80 (\text{MPa})$$

由  $\tau = \tau_0 + \alpha G b \sqrt{\rho}$ , 可算得

$$\rho = \left( \frac{\tau - \tau_0}{\alpha G b} \right)^2 = \left( \frac{10.89 \times 10^3 - 700}{0.4 \times 42 \times 10^6 \times 0.256 \times 10^{-9}} \right)^2 = 5.61 \times 10^8 (\text{cm}^{-2})$$

- 5-18 bcc 晶体的孪晶面为 $\{112\}$ ,孪生方向为 $\langle 111 \rangle$ ,孪生时切过距离为 $\frac{1}{6}\langle 111 \rangle$ ,故孪生时孪晶面沿孪生方向的切变

$$S = \frac{\frac{1}{6}\langle 111 \rangle}{d_{(112)}} = \frac{\frac{a}{6}\sqrt{3}}{\frac{a}{\sqrt{6}}} = \frac{\sqrt{6} \cdot \sqrt{3}}{6} = 0.707$$

fcc 晶体的孪晶面为 $\{111\}$ ,孪生方向为 $\langle 112 \rangle$ ,孪生时切过距离为 $\frac{1}{3}\langle 112 \rangle$ ,故孪生时孪晶面沿孪生方向的切变

$$S = \frac{\frac{1}{3}\langle 112 \rangle}{d_{(111)}} = \frac{\frac{a}{3}\sqrt{\frac{3}{2}}}{\frac{a}{\sqrt{3}}} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.707$$

- 5-19 Cu 系 fcc 结构,其易滑移面为 $\{111\}$ ,易滑移方向为 $\langle 110 \rangle$ 。

$$d_{(111)} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{a}{\sqrt{3}}, \quad b = \frac{\sqrt{2}}{2}a$$

$$\tau_{\text{PN}} = \frac{2G}{1-\nu} \exp \left[ -\frac{2\pi d}{(1-\nu)b} \right] = \frac{2 \times 48300 \times 10^6}{1-0.3} \exp \left[ \frac{2\pi \frac{a}{\sqrt{3}}}{(1-0.3)\frac{\sqrt{2}}{2}a} \right] = 90.45 (\text{MPa})$$

$\alpha$ -Fe 系 bcc 结构,其滑移面为 $\{110\}$ ,易滑移方向为 $\langle 111 \rangle$ 。

$$d_{(110)} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2}} = \frac{a}{\sqrt{2}}, \quad b = \frac{\sqrt{3}}{2}a$$

$$\tau_{PN} = \frac{2 \times 81600 \times 10^6}{1 - 0.3} \exp \left[ - \frac{2\pi \frac{a}{\sqrt{2}}}{(1 - 0.3) \frac{\sqrt{3}}{2}a} \right] = 152.8 (\text{MPa})$$

- 5-20 运动位错被钉扎以后,长度为  $l$  的位错线段可作为位错源,所产生的分切应力即为开动此位错源所需的分切应力

$$\tau_c = \frac{Gb}{l},$$

$$14 \times 10^6 = \frac{40 \times 10^9 \times 0.256 \times 10^{-9}}{\rho^{-\frac{1}{2}}},$$

故

$$\rho = 1.869 \times 10^{12} (\text{m}^{-2})$$

- 5-21 不可变形粒子的强化作用:

运动的位错与不可变形粒子相遇时,将受其阻挡,使位错线绕着它发生弯曲。由于位错具有线张力  $T$ ,故要使位错线弯曲,必须克服其线张力的作用。位错线绕过间距为  $\lambda$  的粒子时,所需切应力

$$\tau = \frac{T}{b \frac{\lambda}{2}} = \frac{2T}{b\lambda}$$

位错的线张力相似于液体的表面张力,可用单位长度位错的能量来表示,而单位长度位错的能量  $T = E = \frac{Gb^2}{4\pi k} \ln \frac{R}{r_0}$ ,代入上式,则

$$\tau = \frac{2Gb^2}{b\lambda \cdot 4\pi k} \ln \frac{R}{r_0} = \frac{Gb}{2\pi\lambda k} \ln \frac{R}{r_0} = \frac{Gb}{2\pi\lambda} B \ln \frac{\lambda}{2r_0}, \text{ 其中 } B = \frac{1}{k} = \frac{1 - \nu \cos^2 \phi}{1 - \nu}$$

- 5-22 为了方便起见,计算时忽略基体相  $\alpha\text{-Fe}$  中的  $w_c$ ,并忽略  $\text{Fe}$  与  $\text{Fe}_3\text{C}$  密度上的差异。对 40 钢,碳的质量分数  $w_c = 0.004$ ,则  $\text{Fe}_3\text{C}$  相所占体积分数

$$\varphi_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{0.004}{0.0667} = 0.06.$$

若单位体积内  $\text{Fe}_3\text{C}$  的颗粒数为  $N_v$ ,则

$$\varphi_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{4}{3} \pi r^3 N_v,$$

$$N_v = \frac{\varphi_{\text{Fe}_3\text{C}}}{\frac{4}{3} \pi r^3} = \frac{0.06}{\frac{4}{3} \pi \times (10 \times 10^{-6})^3} \approx 1.43 \times 10^{13} \left( \frac{1}{\text{m}^3} \right)$$

$$\text{故 } \lambda = \sqrt[3]{\frac{1}{N_v}} = \sqrt[3]{\frac{1}{1.43 \times 10^{13}}} = 4.12 \times 10^{-5} (\text{m}) = 41.2 (\mu\text{m})$$

第二相硬质点的弥散强化效果决定于第二相的分散度,

$$\text{故 } \tau = \frac{Gb}{\lambda} = \frac{G \frac{\sqrt{3}}{2}a}{\lambda} = \frac{7.9 \times 10^{10} \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times 0.28 \times 10^{-9}}{41.2 \times 10^{-6}} = 0.465 (\text{MPa})$$

- 5-23  $\sigma_s = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}}$

$$\begin{cases} 112.7 = \sigma_0 + k(1 \times 10^{-3})^{-\frac{1}{2}}, \\ 196 = \sigma_0 + k(0.0625 \times 10^{-3})^{-\frac{1}{2}}, \end{cases}$$

解得

$$\begin{cases} \sigma_0 = 84.935(\text{MPa}) \\ k = 0.878 \end{cases}$$

故  $\sigma_s = 84.935 + 0.878(0.0196 \times 10^{-3})^{-\frac{1}{2}} = 283.255(\text{MPa})$

5-24 设晶粒的平均直径为  $d$ , 每  $\text{mm}^2$  内的晶粒数为  $N_A$ , 可以证明:

$$d = \sqrt{\frac{8}{3\pi N_A}}$$

故

$$d_1 = \sqrt{\frac{8}{3\pi \times 18}} = 0.217(\text{mm})$$

$$d_2 = \sqrt{\frac{8}{3\pi \times 4025}} = 1.452 \times 10^{-2}(\text{mm})$$

$$d_3 = \sqrt{\frac{8}{3\pi \times 260}} = 5.714 \times 10^{-2}(\text{mm})$$

代入 Hall-Petch 公式, 即

$$\begin{cases} 70 = \sigma_0 + k(0.217 \times 10^{-3})^{-\frac{1}{2}} \\ 95 = \sigma_0 + k(1.452 \times 10^{-5})^{-\frac{1}{2}} \end{cases}$$

解得

$$\sigma_0 = 61.3 \text{ MPa}, \quad k = 0.1285$$

故  $\sigma_s = 61.3 + 0.1285 \times (5.714 \times 10^{-5})^{-\frac{1}{2}} = 78.3(\text{MPa})$

5-25 总的来说, 相对于金属材料和高分子材料而言, 陶瓷材料显得硬而脆, 这是由其原子之间键合的类型所决定的。陶瓷材料原子之间通常是由离子键、共价键所构成的。在共价键合的陶瓷中, 原子之间是通过共用电子对形式进行键合的, 具有方向性和饱和性, 并且其键能相当高。塑性变形时, 位错的运动势必会破坏原子间的共价键合, 其点阵阻力 (P-N 力) 很大。因此, 共价键合的陶瓷表现为硬而脆的特性。而对离子键合的陶瓷材料则分两种情况: 单晶体 (如  $\text{NaCl}$ ,  $\text{FeO}$  等) 在室温压应力作用下, 可承受较大的塑性变形, 然而, 对于离子键的多晶陶瓷, 往往很脆, 且易在晶界形成裂纹, 这是因为离子晶体要求正负离子相间排列。在外力作用下, 当位错运动一个原子间距时, 由于存在巨大的同号离子的库仑静电斥力, 致使位错沿垂直或平行于离子键方向很难运动。但若位错沿  $45^\circ$  方向而不是沿水平方向运动, 则在滑移过程中, 相邻晶面始终由库仑力保持相吸, 因此具有相当好的塑性。然而, 多晶体陶瓷变形时, 要求相邻晶粒变形相互协调、相互制约, 由于陶瓷的滑移系较少而难以实现, 以至在晶界产生开裂现象, 最终导致脆断。

另一方面, 烧结合成的陶瓷材料在加热冷却过程中, 由于热应力的存在, 往往导致显微裂纹的产生; 由于腐蚀等因素也会在其表面形成裂纹, 因此在陶瓷材料中先天性裂纹或多或少地总是存在。在外力作用下, 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可达到理论断裂强度; 何况陶瓷晶体中可动位错少, 位错运动又困难, 故一旦达到屈服强度往往就脆断了。当然, 在拉伸或压缩的情况下,

陶瓷材料的力学特性也有明显的不同,通常陶瓷的压缩强度总是高于抗拉强度。

5-26 当拉应力  $\sigma_m$  达到材料的断裂强度  $\left(\frac{E}{10}\right)$  时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  断裂,因此

$$\frac{E}{10} = 2\sigma_0 \left(\frac{l}{r}\right)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow r = \frac{400l\sigma_0^2}{E^2}$$

$$\text{故 } r_c = \frac{400l\sigma_0^2}{E^2} = \frac{400 \times 2 \times 10^{-3} \times (275)^2}{(393 \times 10^3)^2} = 3.9 \times 10^{-7} (\text{mm}) = 0.39 (\text{nm})$$

5-27 当采用三点弯曲法检测时,对矩形断面样品,其断裂强度

$$\sigma_{fs} = \frac{3F_l L}{2bh^2}$$

式中  $F_l$  为断裂时负荷; $L$  为支点间距离; $b$  为截面宽度; $h$  为截面高度。对于圆形截面样品,则其断裂强度

$$\sigma_{fs} = \frac{F_l L}{\pi r^2}$$

式中  $r$  为试样截面半径。

将已知条件代入相关公式,得

$$\sigma_{fs} = \frac{F_l L}{\pi r^2} = \frac{950 \times 50 \times 10^{-3}}{\pi \times (3.5 \times 10^{-3})^2} = 352.6 (\text{MPa})$$

$$\text{故 } F_l = \frac{2\sigma_{fs} b^3}{3L} = \frac{2 \times 352.6 \times 10^6 \times (12 \times 10^{-3})^3}{3 \times 40 \times 10^{-3}} = 10154.9 (\text{N})$$

5-28

$$\begin{cases} 107 = \sigma_0 - \frac{A}{4 \times 10^4}, \\ 170 = \sigma_0 - \frac{A}{6 \times 10^4}, \end{cases}$$

解得

$$\begin{cases} \sigma_0 = 296 (\text{MPa}) \\ A = 7.56 \times 10^6 \end{cases}$$

故

$$\sigma_b = \sigma_0 - \frac{A}{M_n} = 296 - \frac{7.56 \times 10^6}{3 \times 10^4} = 44 (\text{MPa})$$

5-29 很多高聚物在塑性变形时往往会出现均匀变形的不稳定性。如将某一高聚物样品进行单向拉伸试验,开始时应力随应变线性增加,试样被均匀地拉长,过了屈服点后,在试样某个部位的应变突然比整体应变增加得更快,使原来均匀的截面变得不均匀,出现一个或几个细颈。继续变形时,颈缩区不断扩展,沿着试样长度方向不断延伸,直到整个试样的截面都均匀变细为止,在这一变形过程中应力几乎不变。如《材料科学基础》第197页中图5.68所示。这是因为超过屈服强度后,试样产生塑性变形,并在颈缩处出现了加工硬化。XRD分析证明,高聚物中的大分子无论是非晶态还是结晶态,随着变形程度的增加,都逐渐发生沿外力方向的定向排列。由于键(主要是共价键)的方向性,在产生定向排列后发生了应变硬化。

$$5-30 \quad \text{冷加工量} = \frac{\Delta A}{A} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} = \frac{\frac{\pi}{4} d_0^2 - \frac{\pi}{4} d_1^2}{\frac{\pi}{4} d_0^2} = 1 - \left(\frac{d_1}{d_0}\right)^2 = 85\%$$

故  $d_1 = \sqrt{1-0.85} \times 6 = 2.324(\text{mm})$ ,  $d_2 = \sqrt{0.15} \times 2.324 = 0.9(\text{mm})$ ,

$$d_3 = \sqrt{0.15} \times 0.9 = 0.348(\text{mm})$$

因此,可先将  $\phi 6\text{mm}$  的铝丝冷拔至  $\phi 2.324\text{mm}$ ,接着进行再结晶退火,以消除加工硬化,然后冷拔至  $\phi 0.9\text{mm}$ ,再进行再结晶退火,最终冷拔至  $\phi 0.5\text{mm}$  即可。

$$5-31 \quad \frac{t_1}{t_2} = e^{-\frac{Q}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})}, \quad t_2 = \frac{t_1}{e^{-\frac{Q}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})}} = \frac{160}{e^{-\frac{80.8}{8.31}(\frac{1}{723} - \frac{1}{673})}} = 59(\text{min})$$

5-32 Ag 再结晶晶核自大角度晶界向变形基体移动的驱动力  $F$  为冷加工存储能,  $F = Gb^2(\rho_1 - \rho_0)$ , 由于  $\rho_1 \gg \rho_0$ , 故  $F \approx Gb^2\rho_1$ 。

弓出后的晶界会受到指向其曲率中心的力  $f$  作用,当弓出的曲率半径为  $R$  时,  $f = \frac{2\gamma}{R}$ ,  $f$  与  $F$  反向,晶界弓出的最小曲率半径  $R_{\min}$  应为  $f$  与  $F$  平衡时的半径,

$$F = f,$$

$$Gb^2\rho_1 = \frac{2\gamma}{R_{\min}}$$

$$R_{\min} = \frac{2\gamma}{Gb^2\rho_1} = \frac{2 \times 0.4}{30 \times 10^9 \times (3 \times 10^{-10})^2 \times 10^{16}} = 2.9 \times 10^{-8}(\text{m}) = 29(\text{nm})$$

5-33 在两个不同的恒定温度产生同样程度的再结晶时,

$$\frac{t_1}{t_2} = e^{-\frac{Q}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})}$$

或

$$\ln \frac{t_1}{t_2} = -\frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$5-34 \quad \text{故} \quad Q = \frac{R \ln \frac{t_1}{t_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8.314 \cdot \ln 10^5}{\frac{1}{800} - \frac{1}{1000}} = 382.87(\text{kJ/mol})$$

$$\frac{1}{T_3} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{Q} \ln \frac{t_1}{t_3} = \frac{1}{800} - \frac{8.314}{382.87} \cdot \ln \frac{1}{10} = 1.3 \times 10^{-3}$$

$$T_3 = 769.23(\text{K}) = 496.23(^{\circ}\text{C})$$

$$5-34 \quad \text{①} \quad t_{0.95} = \left[ \frac{2.85}{NG^3} \right]^{\frac{1}{4}} = \left[ \frac{2.85}{N_0 G_0^3} \right]^{\frac{1}{4}} \exp \left( \frac{Q_n + 3Q_g}{4kT} \right)$$

将  $T = T_R$ ,  $t_{0.95} = 1$  代入,得

$$\exp \left( \frac{Q_n + 3Q_g}{4kT_R} \right) = \left[ \frac{2.85}{N_0 G_0^3} \right]^{-\frac{1}{4}}, \quad \frac{Q_n + 3Q_g}{4kT_R} = -\frac{1}{4} \ln \frac{2.85}{N_0 G_0^3},$$

$$\text{故} \quad T_R = -\frac{Q_n + 3Q_g}{k \ln \left( \frac{2.85}{N_0 G_0^3} \right)}$$

② 一次再结晶的驱动力是晶体经变形后的畸变能。晶体从畸变后的高能态向退火状态的低能态转变是一自发趋势。但这一能态的变化要求原子越过一势垒  $\Delta E$ , 势垒的高度取决于变形后的晶格畸变能, 当畸变能高时,  $\Delta E$  减小, 则形核和长大激活能  $Q_n, Q_g$  均降低, 再结晶速度便加快。因此, 一切影响变形后畸变能的因素均会影响

$Q_n, Q_g$  及  $T_R$ 。

由上述分析,在一定形变度范围内,预先变形程度越高,原始晶粒越细,则形变后畸变能越大, $Q_n, Q_g$  越低。

金属的纯度对  $Q_n, Q_g$  的影响可以从两方面考虑,一方面杂质会增加畸变能,使  $Q_n, Q_g$  降低;另一方面,杂质也会阻碍界面迁移,使  $Q_n, Q_g$  增高;两个相反的作用同时存在,看何者占主导地位。 $N_0 G_0$  只与金属的本性有关,预变形度、原始晶粒尺寸和金属纯度对其无多大影响。

③ 由②的分析可知,增大预变形度,细化原始晶粒,将使  $T_R$  下降。

杂质对  $T_R$  的影响具有双重性,若杂质的存在使畸变能增大这一因素占主导地位,则纯度较低的金属,其  $T_R$  较低;反之,若杂质的存在使界面迁移减慢这一因素占主导地位,则纯度越高的金属,其  $T_R$  越低。不同的杂质原子对  $T_R$  的影响不同,一般来说,少量杂质原子的存在会阻碍金属的再结晶,从而使  $T_R$  上升,其提高的程度因杂质种类不同而异。

5-35 根据经验公式,再结晶温度  $T_R \approx 0.4 T_m$

故 Fe 的最低再结晶温度  $T_R = 0.4 \times (1538 + 273) = 724.4 (\text{K}) = 451.4 (^\circ\text{C})$

Cu 的最低再结晶温度  $T_R = 0.4 \times (1083 + 273) = 542.4 (\text{K}) = 269.4 (^\circ\text{C})$

生产中为了提高生产效率,工厂中实际再结晶退火温度通常选定为  $T_R + (100 \sim 200) (^\circ\text{C})$ 。

5-36 查表所得工业纯铝的再结晶温度  $T_R = 150^\circ\text{C}$  是指在 1 h 退火完成再结晶的温度。实际上,除了退火温度外,保温时间也对再结晶过程产生影响。对经大冷变形后的金属材料,即使在  $T < T_R$  时进行退火,只要保温时间足够,同样可发生再结晶过程。可用两种方法加以判断:① 金相检验;② 将已知  $T_1, t_1, t_2, Q$  代入公式  $\frac{t_1}{t_2} = e^{-\frac{Q}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})}$ ,求得  $T_2$ ,将其与  $100^\circ\text{C}$  比较,即可得知是否发生再结晶。

5-37 冷拉钢丝绳系经大变形量的冷拔钢丝绞合而成。加工过程的冷加工硬化使钢丝的强度、硬度大大提高,从而能承载很大的工件。但是当将其加热至  $860^\circ\text{C}$  时,其温度已远远超过钢丝绳的再结晶温度,以致产生回复再结晶现象,加工硬化效果完全消失,强度、硬度大大降低。再把它用来起重时,一旦负载超过其承载能力,必然导致钢丝绳断裂事故。

5-38 再结晶是一热激活过程,故再结晶速率:  $v_R = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ ,而再结晶速率和产生某一体积分数所需的时间  $t$  成反比,即  $v_R \propto \frac{1}{t}$ ,故

$$\frac{1}{t} = A' \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

在两个不同的恒定温度产生同样程度的再结晶时,

$$\frac{t_1}{t_2} = e^{-\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

两边取对数  $\ln \frac{t_1}{t_2} = -\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ ; 同样  $\ln \frac{t_1}{t_3} = -\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}\right)$

故得

$$\frac{\ln \frac{t_1}{t_2}}{\ln \frac{t_1}{t_3}} = \frac{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}}$$

代入相应的数据,得到

$$t_3 = 0.26(\text{h})$$

- 5-39 设保温 2 h 放出的热量是由于晶粒长大,晶界总面积减小而释放的能量,而从定量金相得知,单位体积界面面积  $S_v$  和截面上晶粒直径  $d$  之间有  $S_v = \frac{2}{d}$  的关系,因此,

$$Q = \left( \frac{2}{d_1} - \frac{2}{d_2} \right) \gamma, \quad \frac{1}{d_2} = \frac{1}{d_1} - \frac{Q}{2\gamma}$$

代入相应的数据,得

$$d_2 = 8.9 \times 10^{-3}(\text{cm})$$

- 5-40 再结晶驱动力

$$F = Gb^2(\rho - \rho_0) \approx Gb^2\rho = 10^{11} \times (3 \times 10^{-10})^2 \times 10^{16} = 9 \times 10^7(\text{N/m}^2)$$

再结晶阻力

$$f = \frac{3\phi}{2r}\sigma = \frac{3}{2} \times \frac{0.01}{1 \times 10^{-6}} \times 0.5 = 7.5 \times 10^3(\text{N/m}^2)$$

$F \gg f$ , 故这种第二相微粒的存在不能完全阻止再结晶。

- 5-41 影响再结晶晶粒正常长大的因素,除了温度外,弥散分布的第二相粒子的存在,对晶界迁移也起着重要作用。例如,可在钨丝中形成弥散分布的  $\text{ThO}_2$  第二相质点,以阻碍灯丝在高温工作过程中晶粒长大。若  $\text{ThO}_2$  质点的体积分数为  $\phi$ ,质点半径为  $r$  时,则晶粒的极限尺寸为:

$$D_{\text{lim}} = \frac{4r}{3\phi(1 + \cos\alpha)}$$

式中  $\alpha$  为接触角。因此,选择合适的  $\phi$  和  $r$ ,可使  $D_{\text{lim}}$  尽可能小,而且晶粒细化可提高其强度,同时保持较高水平的韧性,从而有效地延长灯丝的使用寿命。

- 5-42 对含有半径为  $0.05 \mu\text{m}$ ,体积分数为 0.01 的  $\text{MnS}$  粒子的矽钢片再结晶时,其极限晶粒的平均直径

$$D_{\text{lim}} = \frac{4r}{3\phi} = \frac{4}{3} \times \frac{0.05}{0.01} = 6.67(\mu\text{m})$$

正因为有这种分散相粒子的存在,从而使矽钢片在  $850^\circ\text{C}$  以下退火时,当基体晶粒平均直径为  $6 \mu\text{m}$  时,其正常长大即行停止。

- 5-43  $760^\circ\text{C}$  时:  $D^{\frac{1}{2}} = D_0^{\frac{1}{2}} + ct = (0.05)^{\frac{1}{2}} + 6 \times 10^{-16} \times 60 = 13.37 \times 10^{-14}$   
 $D = 0.0516(\text{mm})$

故此晶粒基本上未长大;

$$870^\circ\text{C} \text{ 时: } D^{\frac{1}{2}} = (0.05)^{\frac{1}{2}} + 2 \times 10^{-8} \times 60 = 1.513 \times 10^{-6}$$

$$D = 0.0686(\text{mm}),$$

相对的原始晶粒直径已明显长大(约 37%)。

- 5-44 一次再结晶的驱动力是基体的弹性畸变能,而二次再结晶的驱动力是来自界而能的降低。再结晶温度是区分冷、热加工的分界线。动态再结晶后的组织结构虽然也是等轴晶粒,但晶界呈锯齿状,晶粒内还包含着被位错缠结所分割的亚晶粒,这与静态再结晶后所产生的位错密度很低的晶粒不同,故同样晶粒大小的动态再结晶组织的强度和硬度要比静态再结晶的高。动态再结晶后的晶粒大小与流变应力成正比。此外,应变速率越低,形变温度越高,则动态再结晶后的晶粒越大,而且越完整。

## 第 6 章

### 6-1 锡的摩尔体积

$$V_m = \frac{\text{摩尔质量}}{\text{密度}} = \frac{118.7 \times 10^{-3}}{7.30 \times 10^3} = 1.626 \times 10^{-5} (\text{m}^3/\text{mol})$$

$$\begin{aligned} \Delta V_m &= 0.027 \times 1.626 \times 10^{-5} \\ &= 4.39 \times 10^{-7} (\text{m}^3/\text{mol}) \end{aligned}$$

假定  $\Delta V_m$  和  $\Delta H_m$  在所考虑温度范围内不变,且  $\Delta T \leq T$ ,

$$\begin{aligned} \frac{\Delta p}{\Delta T} &= \frac{\Delta H_m}{T \cdot \Delta V_m} = \frac{7196}{505 \times 4.39 \times 10^{-7}} \\ &= 3.25 \times 10^7 (\text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\text{则} \quad \Delta T = \frac{(500 - 1) \times 10^5}{3.25 \times 10^7} = 1.54 (\text{K})$$

### 6-2 见图 27。

(1) 首先根据已知条件作出各交点:

a 点: 固体  $A_1$ 、液体和气体的三相平衡,  $T = 8.2^\circ\text{C}$ ,  $P = 1.013 \times 10^4 \text{Pa}$ 。

b 点: 固体  $A_1$ ,  $A_2$  和液体的三相平衡,  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $P = 1.013 \times 10^6 \text{Pa}$ 。

c 点: 液体和气体二相平衡,  $T = 90^\circ\text{C}$ ,  $P = 1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

(2) 根据相变时的体积变化,由  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$  确定各线斜率及正负。

经过 b 点的  $A_1$  和  $A_2$  相界线:  $A_1 \rightarrow A_2$ , 故  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta V < 0$ , 故  $\frac{\Delta P}{\Delta T} < 0$ , 斜率为负;

$A_1$  和液相 L 的相界线:  $A_1 \rightarrow L$ , 故  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta V > 0$ , 故  $\frac{\Delta P}{\Delta T} > 0$ , 斜率为正;

L 和气相 g 的相界线:  $L \rightarrow g$ , 故  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta V > 0$ , 故  $\frac{\Delta P}{\Delta T} > 0$ , 斜率为正。

各线的延长线也与以上相同。所作相图如图 27 所示。

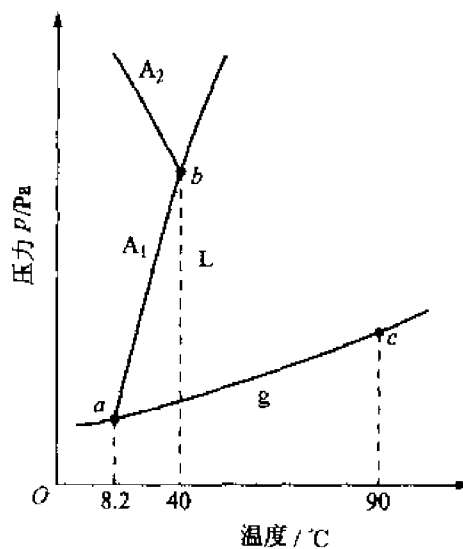


图 27

- 6-3 ① 临界晶核尺寸  $r^* = \frac{2\sigma T_m}{L_m \Delta T}$ , 因为  $\Delta T = T_m - T$  是正值, 所以  $r^*$  为正, 将过冷度  $\Delta T =$

1℃代入,得

$$r^* = \frac{2 \times 93 \times 10^{-3} \times 933}{1.836 \times 10^9 \times 1} \\ = 9.45 \times 10^{-8} (\text{m}) = 94.5 (\text{nm})$$

② 半径为  $r^*$  的球状晶核数

$$N_{r^*} = \frac{4}{3} \pi r^{*3} \times \frac{1}{V_v} = \frac{\frac{4}{3} \pi \times (94.5 \times 10^{-9})^3}{1.66 \times 10^{-29}} = 2.12 \times 10^8 (\text{个})$$

$$\textcircled{3} \Delta G_v = \frac{-L_m \Delta T}{T_m} = -\frac{1.836 \times 10^9 \times 1}{933} = -1.97 \times 10^6 (\text{J/m}^3)$$

④ 处于临界尺寸  $r^*$  的晶核的自由能  $\Delta G_{r^*}$  :

$$\Delta G_{r^*} = \frac{4}{3} \pi r^{*3} \Delta G_v + 4 \pi r^{*2} \delta \\ = \frac{4}{3} \pi (94.5 \times 10^{-9})^3 \times (-1.97 \times 10^6) + 4 \pi (94.5 \times 10^{-9})^2 \times 93 \times 10^{-3} \\ = 3.43 \times 10^{-15} (\text{J})$$

同理,可得  $\Delta T=10, 100$  和  $200^\circ\text{C}$  的结果,见下表:

	$\Delta T$			
	1℃	10℃	100℃	200℃
$r^*/\text{nm}$	94.5	9.45	0.945	0.472
$N_{r^*}/\text{个}$	$2.12 \times 10^8$	$2.13 \times 10^5$	$2.13 \times 10^2$	26.5
$\Delta G_v/(\text{J/m}^3)$	$-1.97 \times 10^6$	$-1.97 \times 10^7$	$-1.97 \times 10^8$	$-3.93 \times 10^8$
$\Delta G_{r^*}/\text{J}$	$3.43 \times 10^{-15}$	$3.51 \times 10^{-17}$	$3.43 \times 10^{-19}$	$0.87 \times 10^{-19}$

$$6-4 \quad \textcircled{1} \text{ 因为 } r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} = \frac{2\sigma T_m}{L_m \Delta T} = \frac{2\sigma T_m V}{\Delta H_m \Delta T}$$

$$\text{因为凝固, } \Delta G_v = \frac{L_m \Delta T}{T_m}$$

所以

$$\sigma = \frac{r^* \Delta G_v}{2} = \frac{r^* \Delta H_m \Delta T}{2 V T_m} = \frac{1 \times 10^{-7} \times 18075 \times 319}{2 \times 1726 \times 6.6} \\ = 2.53 \times 10^{-5} (\text{J/cm}^2) = 0.253 (\text{J/m}^2)$$

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi \sigma^3 T_m^2 V_s^2}{3 \Delta H_m^2 \Delta T^2} = \frac{16 \times 3.14 \times (2.53 \times 10^{-5})^3 \times 1726^2 \times 6.6^2}{3 \times 18075^2 \times 319^2} \\ = 1.06 \times 10^{-18} (\text{J})$$

② 要在 1726K 发生均匀形核,就必须有  $319^\circ\text{C}$  的过冷度,为此必须增加压力,才能使纯镍的凝固温度从 1726K 提高到 2045K:

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

对上式积分:

$$\int_{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}}^P dP = \int_{1726 \text{ K}}^{2045 \text{ K}} \frac{\Delta H}{T \Delta V} dT$$

$$P - 1.013 \times 10^5 = \frac{\Delta H}{\Delta V} \ln \frac{2045}{1726} = \frac{18075}{0.26} \times 9.87 \times 10^5 \times \ln \frac{2045}{1726} \\ = 116366 \times 10^5 (\text{Pa})$$

即  $P = 116366 \times 10^5 + 1.013 \times 10^5 = 116367 \times 10^5 (\text{Pa})$  时, 才能在 2045K 发生均匀形核。

6-5

$$\dot{N} = A \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Q}{kt}\right) \\ = 10^{35} \times 10^{-2} \times \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V^2 kT}\right) \\ = 10^{33} \times \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 T_m^2 V^2}{3kT\Delta H^2 \Delta T^2}\right)$$

①

$\Delta T = 20^\circ\text{C}$  时

$$\dot{N} = 10^{33} \exp\left[-\frac{16 \times 3.14 \times (2 \times 10^{-5})^3 \times 1000^2 \times 6^2}{3 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 980 \times 12600^2 \times 20^2}\right] \\ = 10^{33} \exp(-5615.8) \approx 0$$

$\Delta T = 200^\circ\text{C}$  时,

$$\dot{N} = 10^{33} \exp\left[-\frac{16 \times 3.14 \times (2 \times 10^{-5})^3 \times 1000^2 \times 6^2}{3 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 800 \times 12600^2 \times 200^2}\right] \\ = 10^{33} \exp(-68.79) = 1.33 \times 10^3 (\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1})$$

②  $\theta = 60^\circ$ : 非均匀形核自由能

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

$$\Delta T = 20^\circ\text{C} \text{ 时, } \dot{N} = 10^{33} \exp(-0.156 \times 5615.8) = 0$$

$$\Delta T = 200^\circ\text{C} \text{ 时, } \dot{N} = 10^{33} \exp(-0.156 \times 68.79) = 2.2 \times 10^{26} (\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1})$$

设过冷度为  $\Delta T$ ,  $T = T_m - \Delta T$ , 根据给定条件, 有

$$1 = 10^{33} \exp\left(-\frac{16 \times 3.14 \times 200^3 \times 1000^2 \times 6^2}{3 \times 1.38 \times 10^{-16} \times (12600 \times 10^7)^2 (1000 - \Delta T) \Delta T^2} \times 0.156\right)$$

$$\text{或} \quad 10^{-33} = \exp\left(-\frac{3.43 \times 10^8}{(1000 - \Delta T) \Delta T^2}\right)$$

等式两边取对数, 得

$$75.98 = \frac{3.43 \times 10^8}{(1000 - \Delta T) \Delta T^2}$$

$$(1000 - \Delta T) \Delta T^2 = 4.51 \times 10^6$$

得

$$\Delta T \approx 70^\circ\text{C}$$

③

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_V} = \frac{2\sigma T_m V}{\Delta H \Delta T}$$

$$\frac{\Delta T}{T_m} = \frac{2\sigma V}{\Delta H r^*}$$

$r^* = 1 \text{ nm}$  时,

$$\frac{\Delta T}{T_m} = \frac{2 \times 200 \times 6}{12600 \times 10^7 \times 1 \times 10^{-7}} = 0.19$$

6-6  $r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v}$ , 得球形核胚的临界形核功

$$\Delta G_b^* = -\frac{4}{3}\pi \left(\frac{2\sigma}{\Delta G_v}\right)^3 \Delta G_v + 4\pi \left(\frac{2\sigma}{\Delta G_v}\right)^3 \sigma = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3}{\Delta G_v^2}$$

边长为  $a$  的立方晶核的临界形核功

$$\Delta G_t^* = \left(\frac{2\sigma}{\Delta G_v}\right)^3 \Delta G_v + 6 \left(\frac{2\sigma}{\Delta G_v}\right)^2 \sigma = \frac{32\sigma^3}{\Delta G_v^2}$$

将两式相比较:

$$\frac{\Delta G_b^*}{\Delta G_t^*} = \frac{\frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3}{\Delta G_v^2}}{\frac{32\sigma^3}{\Delta G_v^2}} = \frac{\pi}{6} \approx \frac{1}{2}$$

可见形成球形晶核的临界形核功仅为形成立方形晶核的  $\frac{1}{2}$ 。

6-7 证明:均匀形核自由能变化

$$\Delta G = Ar^3 \Delta G_v + Br^2 \sigma \quad (1)$$

式中  $A$  和  $B$  为晶核的形状因子。

对(1)求极值, 即  $\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$ , 得

$$\text{临界晶核半径: } r^* = \frac{-2B\sigma}{2A\Delta G_v} \quad (2)$$

$$\text{临界晶核体积: } V^* = A(r^*)^3 = \frac{-8B^3\sigma^3}{27A^2\Delta G_v^3} \quad (3)$$

将(2)式代入(1)式, 得

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= A(r^*)^3 \Delta G_v + B(r^*)^2 \sigma \\ &= \frac{-8B^3\sigma^3 + 12B^3\sigma^3}{27A^2\Delta G_v^3} = \frac{4B^3\sigma^3}{27A^2\Delta G_v^3} \end{aligned}$$

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

即

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

对于非均匀形核, 可证明上式仍成立。

6-8 设聚对二甲酸乙二酯未结晶体积分数为  $\phi_0$ , 则由公式  $\phi_0 = \exp(-kt^n)$  得到如下的关系:

$$\lg(-\ln \phi_0) = \lg k + n \lg t$$

根据题意, 将所列的数据按  $\lg(-\ln \phi_0)$  与  $\lg t$  关系作图(见图 28), 结果得到如下的直线:

由图可得, 该直线斜率为 3.01, 即  $n = 3.01$ , 直线截距为 -4.11248, 即  $\lg k =$

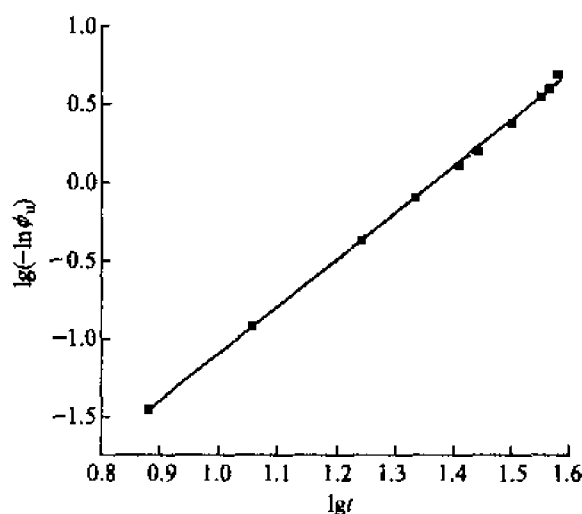


图 28

-4.11248, 得结晶常数  $k = 7.7 \times 10^{-5}$ 。再由公式  $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}^n}$ , 可以得到半结晶期  $t_{1/2} =$

$$\sqrt{\frac{\ln 2}{k}} = 20.5 (\text{min}).$$

6-9 由于高分子在较低的温度下结晶时, 分子链的活动能力差, 形成的晶体较不完善, 而且完善的程度差别也较大, 缺陷较多的晶体将在较低的温度下熔融, 而缺陷较少的晶体将在较高的温度下熔融, 导致较宽的熔限。反之, 高分子在较高温度下结晶时, 分子链活动能力较强, 形成的结晶较完善, 不同晶体完善程度的差异也较小, 因此, 熔限较窄。

6-10 由公式  $T_{m,1} = T_{m,\infty} \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta H} \right)$  可以得到如下的关系:  $T_{m,1} = T_{m,\infty} - T_{m,\infty} \frac{2\sigma_e}{l\Delta H}$

上式中,  $T_{m,\infty}$ ,  $\sigma_e$ ,  $\Delta H$  均为常数, 因而可知  $T_{m,1}$  与  $1/d$  的倒数呈直线关系, 由所列数据得到如图 29 所示的曲线:

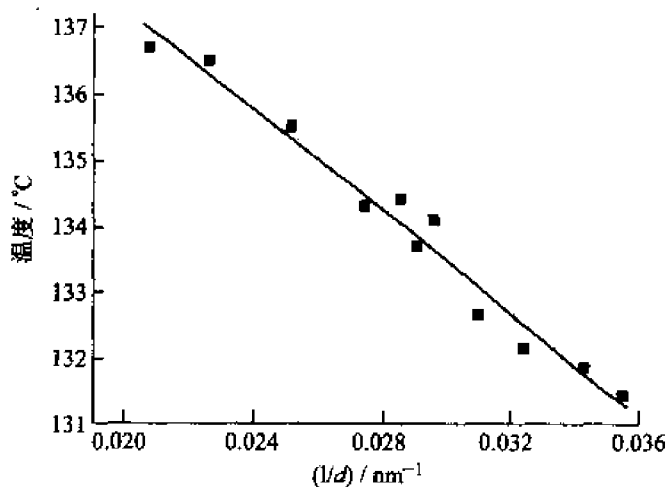


图 29

由图可得, 直线的斜率为  $-381.73^\circ\text{C nm}$ , 截距为 144.9, 即  $T_{m,\infty} = 144.9^\circ\text{C}$ 。当  $\Delta H = 280\text{J/cm}^3$  时, 可以得到表面能  $\sigma_e = 0.37\text{J/m}^2$ 。

## 第 7 章

- 7-1 ① 在合金成分线与液相线相交点作水平线,此线与固相线交点的合金成分即为首先凝固出来的固体成分: $w(B)=85\%$ 。  
 ② 作  $w(B)=60\%$  垂直线与  $\alpha$  固相线相交点的水平线,此线与液相线 L 相交点的成分即为合金成分: $w(B)=15\%$ 。  
 ③ 原理同上:合金成分  $w(B)=20\%$ 。  
 ④ 利用杠杆定律:

$$\text{液体所占比例} = \frac{80-50}{80-40} \times 100\% = 75\%$$

$$\text{固体所占比例} = 1 - 75\% = 25\%$$

7-2 见图 30。

- ① 任何温度下所作的连接线两端必须分别相交于液相线和固相线,不能相交于单一液相线或单一固相线。

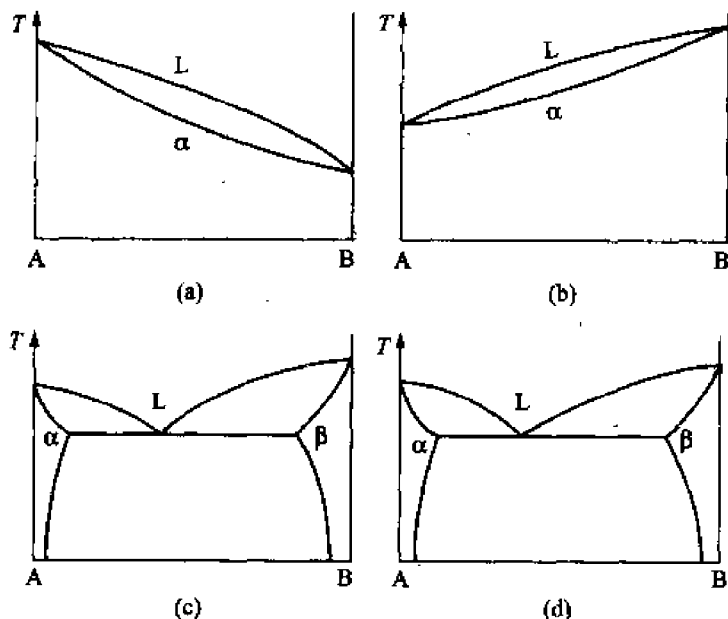


图 30

- ② A 组元的凝固温度恒定,所以液、固相线在 A 成分处相交于一点。  
 ③ 在两元系的三相平衡反应中,三相的成分是惟一的。  
 ④ 在两元系只能出现三相平衡反应。
- 7-3 根据已知条件,由杠杆定理得先共晶相的质量分数

$$\alpha_{\text{先}} = \frac{23.5 - C_1}{23.5}$$

$$\beta_{\text{先}} = \frac{C_2 - 23.5}{54.6 - 23.5}$$

由题意,  $\alpha_{\text{先}} = \beta_{\text{先}}$ , 联立上述两式可解得:

$$C_2 = 54.6 - 1.323C_1$$

(1)

令  $C_1$  中  $\alpha$  总量为  $\alpha_B^1$ , 则

$$\alpha_B^1 = \frac{54.6 - C_1}{54.6}$$

令  $C_2$  中  $\alpha$  总量为  $\alpha_B^2$ , 则

$$\alpha_B^2 = \frac{54.6 - C_2}{54.6}$$

由题意

$$\alpha_B^1 = 2.5\alpha_B^2$$

即

$$\frac{54.6 - C_1}{54.6} = \frac{54.6 - C_2}{54.6} \times 2.5 \quad (2)$$

将(1)式代入(2)式, 可解得:

$$C_1 = w(\text{Ni}) = 12.7\%$$

$$C_2 = w(\text{Ni}) = 37.8\%$$

7-4 ① 作相图: 如图 31 所示:

$$\text{A:} \quad \text{原子数} = \frac{(100 - 63)}{28} \times 6.02 \times 10^{23}$$

$$\text{B:} \quad \text{原子数} = \frac{63}{24} \times 6.02 \times 10^{23}$$

$$\frac{\text{A 原子数}}{\text{B 原子数}} = \frac{37 \times 24}{28 \times 63} = 0.5$$

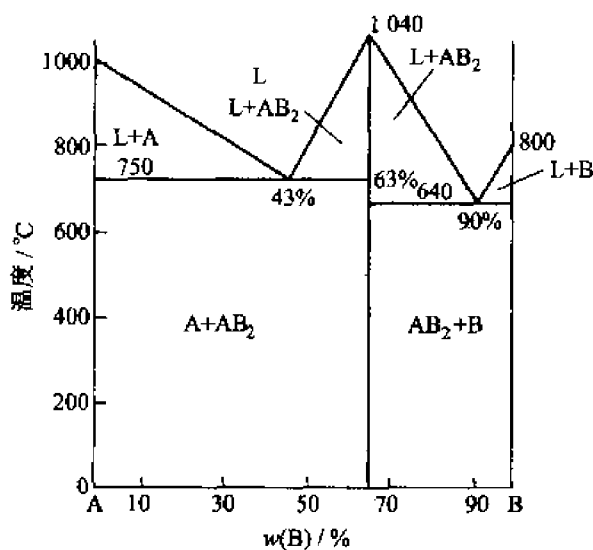


图 31

得中间化合物的分子式为  $\text{AB}_2$ 。

② 由杠杆定律, 得

$$A = \frac{43 - 20}{43} \times 100 = 53.5 \text{ kg (纯 A)}$$

7-5 有  $w(\text{SiO}_2) = 90\%$  及  $w(\text{Na}_2\text{O}) = 10\%$ , 故

$$w(\text{O}) : w(\text{Si}) = (0.9 \times 2 + 0.1) : 0.9 = 2.111$$

因为  $w(\text{O}) : w(\text{Si}) = 2.111 < 2.5$  故有良好的玻璃化形成的趋势。

设  $\text{Na}_2\text{O}$  最大含量为  $x$ ,  $\text{SiO}_2 = 1 - x$ ,

$$\frac{x+2(1-x)}{1-x} \leq 2.5$$

$$\frac{2-x}{1-x} \leq 2.5$$

$$\Rightarrow 1 + \frac{1}{1-x} \leq 2.5; \Rightarrow \frac{1}{1-x} \leq 1.5$$

$$1-x \geq \frac{1}{1.5}$$

$$x \leq \frac{1}{3}$$

7-6 ① 由题目图 7-6 中可知: 耐热材料所占比例 =  $\frac{72-45}{72-10} = 43.5\%$ , 会熔化。

② 因熔化的百分比超过 20%, 故选用此材料不正确。

7-7 见图 32。

① 所示的  $\text{ZrO}_2$ — $\text{CaO}$  相图中共有三个三相恒温转变;

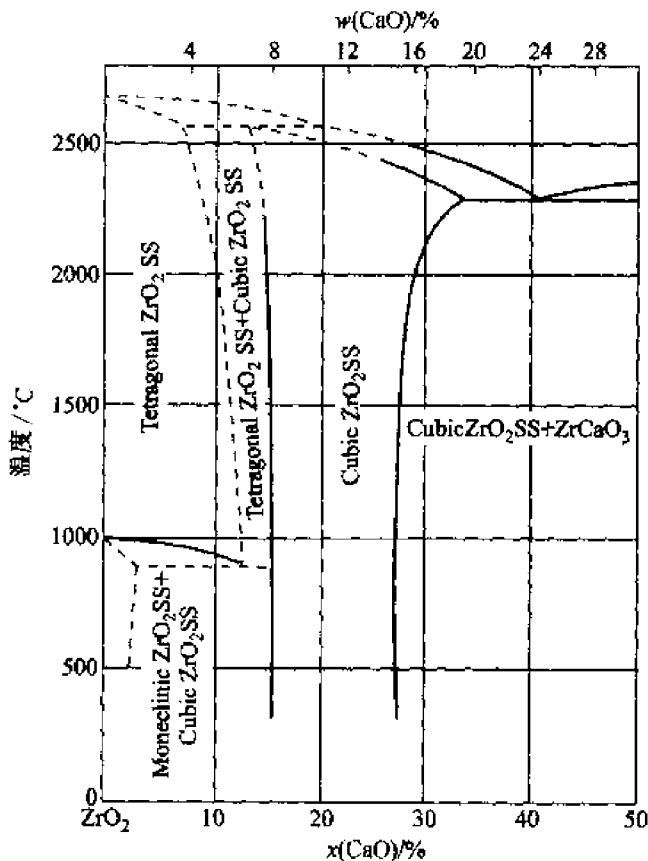


图 32

包晶反应:  $L + \text{T-ZrO}_2 \rightarrow \text{C-ZrO}_2$

共晶反应:  $L \rightarrow \text{C-ZrO}_2 + \text{ZrCaO}_3$

共析反应:  $\text{T-ZrO}_2 \rightarrow \text{M-ZrO}_2 + \text{C-ZrO}_2$

其中 L 代表液相, T 代表四方, C 代表立方, M 代表单斜。

② 由摩尔分数和质量分数的换算公式, 可计算  $w(\text{CaO}) = 4\%$  所对应的摩尔分数

$$x_A = \frac{\frac{w_A}{A_{rA}}}{\frac{w_A}{A_{rA}} + \frac{w_B}{A_{rB}}} = \frac{\frac{4}{40+16}}{\frac{4}{40+16} + \frac{96}{91+16 \times 2}} \approx 0.08$$

所以 CaO 的质量分数为 4% 等于 CaO 的摩尔分数为 8%，而且从图中可见在 900℃ 以下的溶解限变化不大，得

$$\begin{aligned} \text{单斜相 } \% &= \frac{x_{\text{cub}} - x}{x_{\text{cub}} - x_{\text{mono}}} \times 100\% \\ &= \frac{15 - 8}{15 - 2} \times 100\% = 53.8\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{立方相 } \% &= \frac{x - x_{\text{mono}}}{x_{\text{cub}} - x_{\text{mono}}} \times 100\% \\ &= \frac{8 - 2}{15 - 2} \times 100\% = 46.2\% \end{aligned}$$

7-8 ①  $w(\text{C}) = 2.11\%$  时，

$$\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}} = \frac{2.11 - 0.77}{6.69 - 0.77} = 22.6\%$$

由铁碳相图可知奥氏体的成分为 2.11%，可得到最大的  $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$  析出量。

$w(\text{C}) = 4.30\%$  时，

共晶中奥氏体的量为

$$\gamma = \frac{6.69 - 4.30}{6.69 - 2.11} = 0.5218$$

则共晶中奥氏体可析出  $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$  的量为

$$\begin{aligned} \text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}} &= 0.5218 \times \frac{2.11 - 0.77}{6.69 - 0.77} \\ &= 11.8\% \end{aligned}$$

或者先求  $w(\text{C}) = 4.30\%$  时铁碳合金在共析反应前的渗碳体的总量为

$$(\text{Fe}_3\text{C})_t = \frac{4.3 - 0.77}{6.69 - 0.77} = 0.60$$

然后从  $(\text{Fe}_3\text{C})_t$  中减去共晶中  $\text{Fe}_3\text{C}$  的量，即得  $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$  百分比，

$$\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}} = \frac{4.3 - 0.77}{6.69 - 0.77} - \frac{4.3 - 2.11}{6.69 - 2.11} = 11.8\%$$

②  $w(\text{C}) = 4.30\%$  的冷却曲线如图 33。

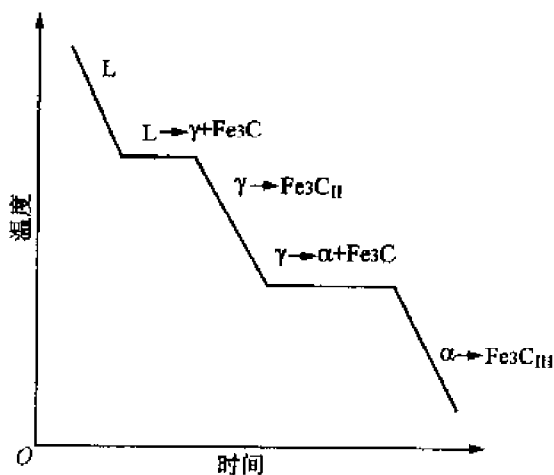


图 33

7-9 (1) ① 共晶组织，因为两相交替生成针状组织；

② 过共晶组织，因为初生相为有小刻面块晶形，应为非金属结晶特征，故此过共晶合金的初生相为 Si。

③ 亚共晶组织，因为初生相为树枝晶，应为金属结晶特征，故为亚共晶合金的初生相

$\alpha(\text{Al})$ 固溶体。

(2) 可采用变质剂(钠盐)或增加冷却速率来细化 Al-Si 合金的铸态组织。

7-10 证明:  $k_0 < 1$  时的正常凝固方程为:

$$\rho_s = \rho_0 k_0 (1 - g)^{k_0 - 1}$$

固相中的溶质总量  $M = \rho_s g$ , 则

$$dM = \rho_s dg = k_0 \rho_0 (1 - g)^{k_0 - 1} dg$$

$$\begin{aligned} M &= k_0 \rho_0 \int_0^g (1 - g)^{k_0 - 1} dg \\ &= -k_0 \rho_0 \left[ \frac{(1 - g)^{k_0}}{k_0} - \frac{1}{k_0} \right] \\ &= \rho_0 [1 - (1 - g)^{k_0}] \end{aligned}$$

由积分中值定理:

$$M = \bar{\rho}_s g$$

所以

$$\bar{\rho}_s = \frac{\rho_0}{g} [1 - (1 - g)^{k_0}]$$

7-11 ① 见图 34。

证: 任意成分  $W_0$  在任意温度  $T$  时, 固(S)、液(L)两相平衡相的成分分别为  $w_s$  和  $w_L$ 。因为 L 线为直线, 斜率为常数  $m_L = \frac{T_A - T}{w_L}$ , 同理, S

$$\text{线 } m_S = \frac{T_A - T}{w_S},$$

$$\text{故 } \frac{w_S}{w_L} = \frac{\frac{T_A - T}{m_S}}{\frac{T_A - T}{m_L}} = \frac{m_L}{m_S} = k_0 (\text{常数})$$

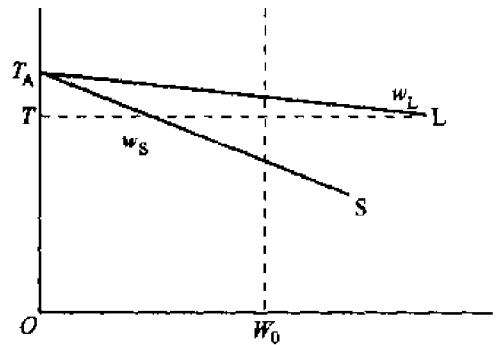


图 34

② 证明:

$$\begin{aligned} \Delta T &= T_1 - T_2 = (T_A - T_2) - (T_A - T_1) \\ &= m w_L - m w_0 = m \frac{w_0}{k_0} - m w_0 \\ &= m w_0 \left( \frac{1}{k_0} - 1 \right) \\ &= m w_0 \left( \frac{1 - k_0}{k_0} \right) \end{aligned}$$

$$\text{故 } \frac{G}{R} = m w_0 \frac{1 - k_0}{D k_0} = \Delta \frac{T}{D}$$

$$7-12 \text{ 证明: } G = \frac{R m w_0}{D} \cdot \frac{1 - k_0}{k_0} = \frac{R m}{D} \left( \frac{w_0}{k_0} - w_0 \right)$$

液相完全不混合,  $\frac{w_0}{k_0} = (w_L)_B = w_e$ , 故  $G = \frac{R m}{D} (w_e - w_0)$

7-13 根据已知条件, 由相图解得:

$$k_0 = \frac{w_s}{w_L} = \frac{5.65}{35.2} = 0.16$$

$$m = \frac{660.37 - 548}{0.352} = 320$$

① 由正常凝固方程:  $\rho_s = \rho_0 k_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0-1}$ , 等式两边同除合金密度  $\rho$ , 得

$$w_s = w_0 k_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0-1} = 0.01 \times 0.16 (1 - 0.5)^{0.16-1} = 0.286\%$$

② 由区域熔化方程得

$$\begin{aligned} w_s &= w_0 \left[ 1 - (1 - k_0) \exp\left(-\frac{k_0 x}{L}\right) \right] \\ &= 0.01 \times \left[ 1 - (1 - 0.16) \exp\left(-\frac{0.16 \times 5}{0.5}\right) \right] = 0.83\% \end{aligned}$$

③ 显微组织中出现轻微胞状, 可视作发生成分过冷的临界条件, 即

$$\begin{aligned} \frac{G}{R} &= \frac{m w_0}{D} \frac{1 - k_0}{k_0} \\ w_0 &= \frac{GD}{Rm} \frac{k_0}{1 - k_0} = \frac{30 \times 3 \times 10^{-5} \times 0.16}{3 \times 10^{-4} \times 320 \times (1 - 0.16)} = 0.18\% \end{aligned}$$

7-14 ①

$$T = T_0 - m \frac{w_0}{k_0} = 660.37 - 320 \times \frac{0.005}{0.16} = 650.37^\circ\text{C}$$

② 保持平面界面凝固的临界条件为:

$$G \geq \frac{m w_0 R (1 - k_0)}{D k_0} = \frac{320 \times 0.005 \times 3 \times 10^{-4} \times (1 - 0.16)}{3 \times 10^{-5} \times 0.16} = 84^\circ\text{C}/\text{cm}$$

③ 当  $w(\text{Cu}) = 2\%$  时, 将 0.02 替换上述①和②中的 0.005, 经计算得出:

①  $T = 620.37^\circ\text{C}$ ; ②  $G \geq 336^\circ\text{C}/\text{cm}$ 。

7-15 ① 在不平衡凝固条件下, 首先将形成树枝状的  $\alpha$  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  $\beta$  相; 如果冷速不是特别快, 可能继续冷却至  $586^\circ\text{C}$  时发生共析反应:  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ ; 甚至冷却至  $520^\circ\text{C}$  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  $\alpha$  的枝晶间分布着  $\beta$  相, 或者分布着  $(\alpha + \gamma)$  共析体, 也可能为共析体  $(\alpha + \delta)$ 。

② Cu-30%Zn 合金的凝固温度范围窄, 不容易产生宽的成分过冷区, 即以“壳状”方式凝固, 液体的流动性好, 易补缩, 容易获得致密的铸件, 铸件组织主要为平行排列的柱状晶。

Cu-10%Zn 合金具有宽的凝固温度范围, 容易形成宽的成分过冷区, 即以“糊状”方式凝固, 液体的流动性差, 不易补缩, 这是使铸件产生分散砂眼的主要原因, 铸件的致密性差, 铸件组织主要由树枝状柱状晶和中心等轴晶组成。

③ Cu-2%Sn 合金为单相  $\alpha$  组织, 塑性好, 易于进行压力加工; Cu-11%Sn, Cu-15%Sn 合金的铸态组织中含有硬而质脆的  $\beta, \delta$  等中间相组织, 不易塑性变形, 适合用于铸造法来制造耐磨机件。

7-16 (1) 合金的冷却曲线及凝固组织如图 35 所示:

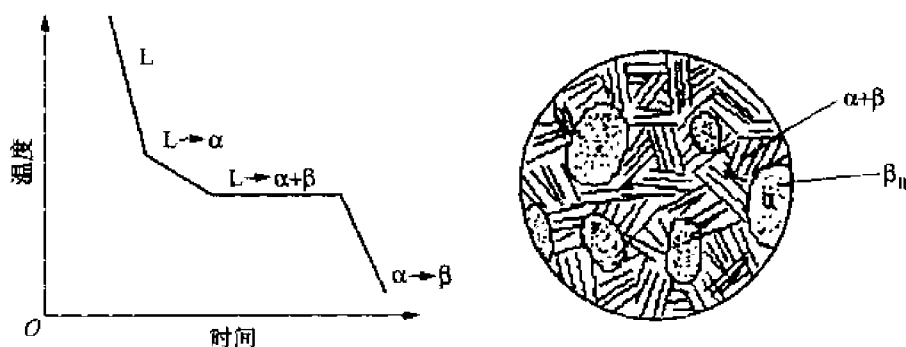


图 35

室温平衡组织:  $\alpha_{初} + (\alpha + \beta)_{共} + \beta_{II}$ , 或  $\alpha_{初} + (\alpha + \beta)_{共}$

(2) 合金发生共晶反应后的组织组成体为  $\alpha_{初}$  和  $(\alpha + \beta)_{共}$ , 各自的含量为

$$\alpha_{初} = \frac{61.9 - 50}{61.9 - 19} \times 100\% \approx 28\%$$

$$(\alpha + \beta)_{共} = (1 - \alpha_{初})\% = 72\%$$

合金发生共晶反应后的相组成为  $\alpha$  相和  $\beta$  相, 各自的含量为

$$\alpha = \frac{97.5 - 50}{97.5 - 19} \times 100\% = 60.5\%$$

$$\beta = (1 - \alpha)\% = 39.5\%$$

(3)  $\alpha$  相的晶胞体积为:  $v_1 = a_{pb}^3 = 0.390^3 = 0.0593(\text{nm}^3)$

每个晶胞中有 4 个原子, 每个原子占据的体积为:  $\frac{0.0593}{4} = 0.01483(\text{nm}^3)$

$\beta$  相的晶胞体积:  $v_2 = a_{Sn}^2 c_{Sn} = 0.5832^2 \times 0.318 = 0.10808(\text{nm}^3)$

每个晶胞 4 个原子, 每个原子占据的体积为:  $\frac{0.10808}{4} = 0.02702(\text{nm}^3)$

在共晶组织中, 两相各自所占的质量分数分别为:

$$\alpha_{共} = \frac{97.5 - 61.9}{97.5 - 19} \times 100\% = 45.35\%$$

$$\beta_{共} = (1 - \alpha_{共})\% = 54.65\%$$

设共晶组织共有 100g, 则其中  $\alpha = 45.35\text{g}$ ,  $\beta = 54.65\text{g}$

$$\alpha \text{ 的体积为: } \frac{45.35}{207} \times N_A \times 0.01483 = 0.00325 N_A$$

$$\beta \text{ 的体积为: } \frac{54.65}{119} \times N_A \times 0.02702 = 0.01241 N_A$$

$$\frac{\alpha}{\alpha + \beta} = \frac{0.00325 N_A}{0.00325 + 0.01241} N_A = 20.75\%$$

即  $\alpha$  相占共晶体总体积的 20.75%。由于  $\alpha$  相的含量小于 27.6%, 在不考虑层片的界面能时, 该共晶组织应为棒状。

- 7-17 由一种单体聚合而成的高分子(聚合物)称为均聚物, 由两种或两种以上单体聚合而成的高分子称为共聚物。一种单体进行加聚反应, 此反应称为均加聚反应, 简称均加聚; 由此得到的高分子具有同其单体相同的成分。由两种或两种以上的单体所进行的缩聚反应称为共缩聚反应, 简称共缩聚, 由此得到的高分子成分与单体不同。

7-18 由  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  可知,自由能  $\Delta G$  必须小于零,结晶过程才能自发进行。物质从非晶态到晶态,其中分子的排列是从无序到有序的过程,熵总是减小的,即  $\Delta S < 0$ ,此时  $-T\Delta S > 0$ ,而  $\Delta H < 0$ (放热)。要使  $\Delta G < 0$ ,必须  $|\Delta H| > T|\Delta S|$ 。若某些高分子从非晶相到晶相,  $|\Delta S|$  很大,而结晶的热效应  $\Delta H$  都很小,要使  $|\Delta H| > T|\Delta S|$  只有两种途径:降低  $T$  或降低  $|\Delta S|$ 。但过分降低温度则分子流动困难,可能变成玻璃态而不结晶。若降低  $|\Delta S|$ ,可采用在结晶前对高分子进行拉伸,使高分子链在非晶相中已经具有一定的有序性,这样,结晶时相应的  $|\Delta S|$  变小,使结晶能够进行。所以对结晶高分子,拉伸有利于提高结晶度。例如:天然橡胶在常温下结晶需要几十年,而拉伸时只要几秒钟就能结晶。

7-19 高分子合金是由两种以上组元聚合的复合体。

高分子合金的制备方法可以分为物理方法和化学方法。物理共混法包括干粉共混、熔融共混以及乳凝共混等方法,最常用的是熔融共混。化学共混法主要有共聚-共混法和互穿聚合物网络法。

高分子通过合金化,可克服单组元高分子(均聚物)的某些性能的弱点,例如:聚丙烯(PP)低温容易脆裂,但通过与顺丁胶(BR)共混合可明显提高聚丙烯的韧性;还可拓宽高分子的用途,例如:以不同密度的聚乙烯(PE)共混,能得到多种性能的泡沫塑料。

7-20 对于高分子多相共混体,当分散相的尺寸与可见光的波长相当时(即几百纳米),可用散射光强法测定。当可见光通过这类材料时,就会产生强烈的光散射,出现混浊。当单相时,不会出现散射光强的突变。因此,当成分为  $w_1$  的二元高分子时,若其低温时是单相,加热到某一温度  $T_1$  出现相变成为两相,此时散射光强随温度变化的曲线会发生突变,该突变点的温度常称为“浊点”,即相变温度。同理,可测出  $w_2$  对应的  $T_2$ ,  $w_3$  对应的  $T_3$  等。将不同成分的共混物的浊点对成分作图,就可获得相界线。

## 第 8 章

8-1 由已知条件作图 36,温度  $T_1$  时组元 B、液相 L 和合金 K 应在一条直线上,则由杠杆定律可得:

$$\frac{w_B}{w_L} = \frac{x_B - 0.4}{1 - x_B} = 2$$

$$x_B - 0.4 = 2(1 - x_B), x_B = 80\%$$

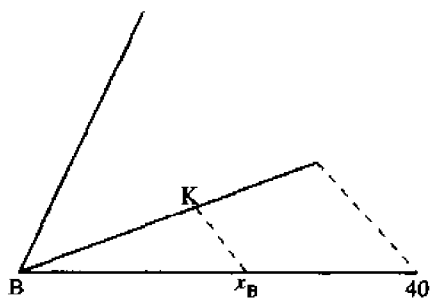


图 36

合金 K 中含  $w(B) = 80\%$ , 又已知:  $w(A) + w(C) = 100\% - 80\% = 20\%$  和  $w(A) =$

$3w(B)$ 。

由此解得: A, C 的质量分数分别为 15%, 5%。

即 K 合金成分为: A, B, C 的质量分数分别为 15%, 80%, 5%。

- 8-2 ① 根据已知条件分别作 AB, AC 和 BC 二元相图, 并假设液相线和固相线是光滑的, 然后在三个二元相图上作 950°C 的割线, 可在 AB 二元相图上得到与液相线相交点的 B, A 的质量分数约为 70%, 30%, 在 AC 二元相图上与液相线相交点的 C, A 的质量分数约为 35%, 65%, 而在 BC 相图上则不与液相线相交。最后在二元投影图上, 用光滑曲线连接两个二元成分, 即为 950°C 液相线的近似投影, 同理可得 850°C 的液相线投影。(见图 37)

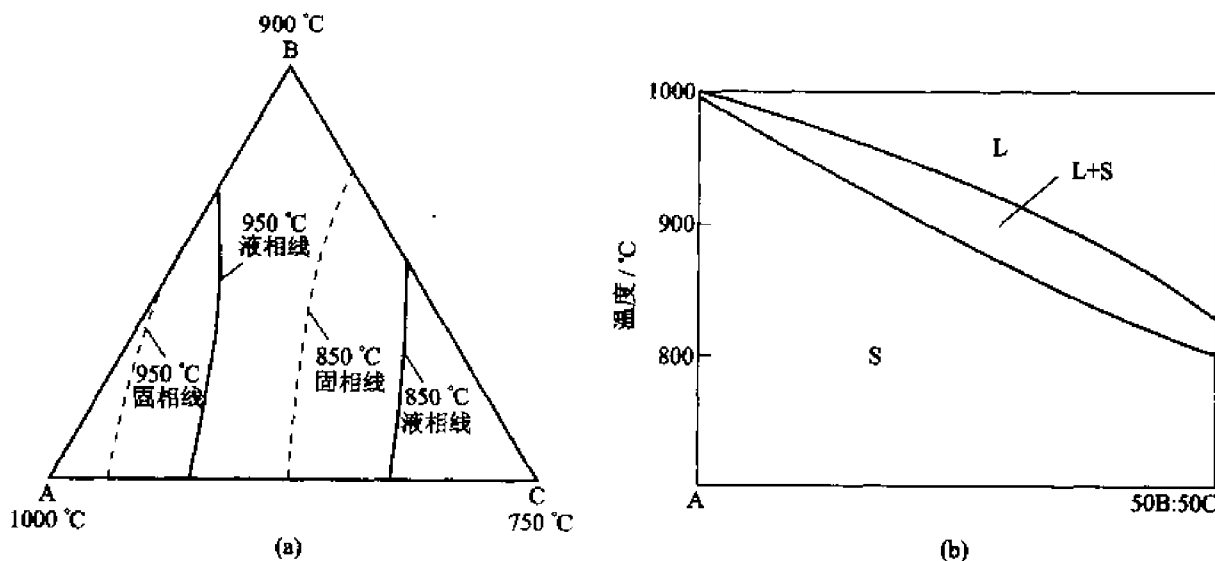


图 37

② 作图同上, 如图 37(a) 中虚线所示。

③ 如图 37(b) 所示。

8-3 ①

$$A_{\text{初}} \% = \frac{\alpha a}{Aa} = \frac{80 - 60}{100 - 60} = 50\%$$

$$L \% = \frac{Ao}{Aa} = \frac{100 - 80}{100 - 60} = 50\%$$

$$(A + B) \% = 50\% \times \frac{40 - 20}{40 - 0} = 25\%$$

$$(A + B + C) \% = L \% \times \frac{20 - 0}{40 - 20} = 25\%$$

② I 合金:  $B + (A + B + C)_{\text{共晶}}$

P 合金:  $(B + C)_{\text{共晶}} + (A + B + C)_{\text{共晶}}$

8-4 首先作一浓度三角形, 如图 38 所示, 然后标上各相成分, 合金成分点为:

①  $w(L) = \frac{ab}{Lb} = \frac{57 - 30}{57 - 10} \times 100\% = 57.4\%$

$$w(\alpha) = \frac{ad}{\alpha d} = \frac{40 - 35}{85 - 35} \times 100\% = 10\%$$

$$w(\beta) = 100\% - 57.4\% - 10\% = 32.6\%$$

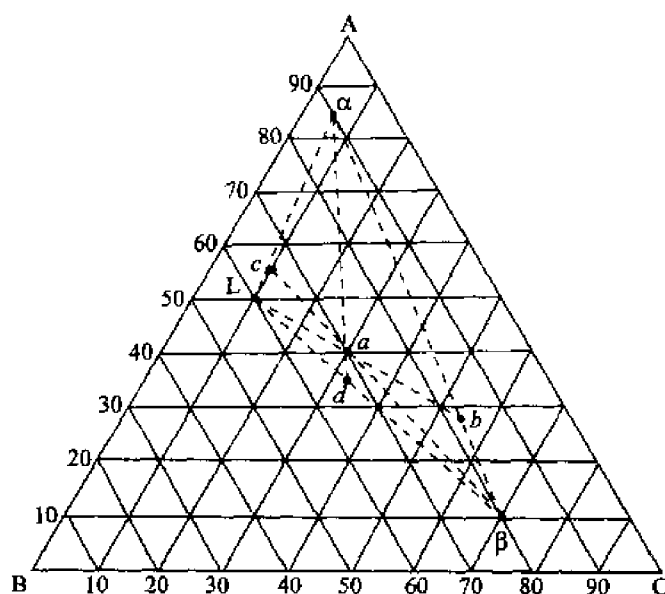


图 38

② 设合金成分为  $x$ , 并必定在  $\alpha$ - $\beta$  相成分点的连线上, 由杠杆定律得

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{x - 10\%}{85\% - x} = 1$$

得

$$x = w(A) = 47.5\%$$

再从浓度三角形上查得  $w(B) = 14.5\%$ ,  $w(C) = 38\%$ 。

8-5 见图 39。

① 在  $600^\circ\text{C}$  时合金 P 由  $\alpha + \beta$  相组成; 合金 Q 由  $\beta + \gamma$  相组成; 合金 T 由  $\alpha$  相组成。

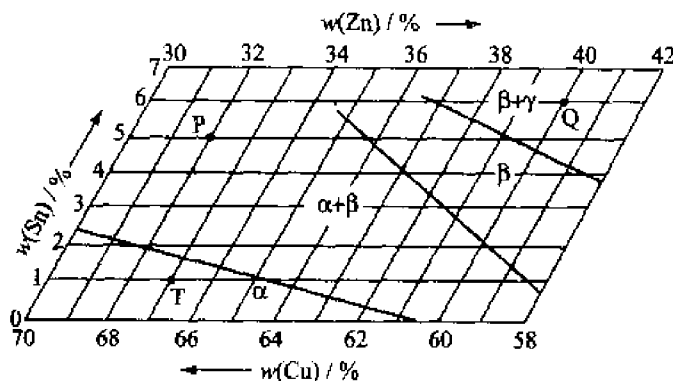


图 39

② 设所求合金中铜、锡、锌的质量分数分别为  $w(\text{Cu})$ ,  $w(\text{Sn})$ ,  $w(\text{Zn})$ 。根据已知条件, P、Q、T 合金分别占新合金中的质量分数为 25%, 25%, 50%, 由重心定律可得:

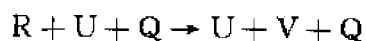
$$w(\text{Cu}) = 25\% \times 63\% + 25\% \times 54\% + 50\% \times 66\% = 62.25\%$$

$$w(\text{Sn}) = 25\% \times 5\% + 25\% \times 6\% + 50\% \times 1\% = 3.25\%$$

$$w(\text{Zn}) = 25\% \times 62\% + 25\% \times 40\% + 50\% \times 33\% = 34.5\%$$

即新合金的成分 Cu, Sn, Zn 的质量分数分别为 62.25%, 3.25%, 34.5%。

8-6 如图 8-6 所示, X 成分的合金经过四相平衡温度时会发生如下反应:



反应前 U 相和 Q 相的相对量为(用重心定律在  $\Delta QRU$  上计算)

$$U = \frac{Xu_1}{Uu_1} \times 100\%$$

$$Q = \frac{Xq_1}{Qq_1} \times 100\%$$

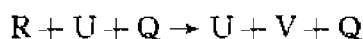
反应后 U 相和 Q 相的相对量为(用重心定律在  $\Delta QUV$  上计算)

$$U' = \frac{Xu_2}{Uu_2} \times 100\%$$

$$Q' = \frac{Xq_2}{Qq_2} \times 100\%$$

显然,反应后 U 相和 Q 相的量都增加,故为生成相;同时,反应前后 R 相从有到无,故为反应相;V 相从无到有,也为生成相。所以这一反应可以简化为  $R \rightarrow Q + U + V$ 。同理,在四相平面所包含的任一部分,都可以证明:经过四相平衡温度时会发生  $R \rightarrow Q + U + V$  类反应。

8-7 如图 8-7 所示,X 成分的合金经过四相平衡温度时会发生如下反应:



反应前,U 相和 Q 相的相对量为(用重心定律在  $\Delta QRU$  上计算)

$$U = \frac{Xu_1}{Uu_1} \times 100\%$$

$$Q = \frac{Xq_1}{Qq_1} \times 100\%$$

反应后,U 相和 Q 相的相对量为(用重心定律在  $\Delta QUV$  上计算)

$$U' = \frac{Xu_2}{Uu_2} \times 100\%$$

$$Q' = \frac{Xq_2}{Qq_2} \times 100\%$$

显然,反应后 Q 相的量减少,故为反应相;U 相的量增加,故为生成相;同时,反应前后的 R 相从有到无,故为反应相;V 相从无到有,故为生成相;所以这一反应可以简化为  $R + Q \rightarrow U + V$ 。同理,在四相平面所包含的任一部分都可以证明:经过四相平衡温度时会发生  $R + Q \rightarrow U + V$  类反应。

8-8 四相反应如下:

2755 ~ 2400℃时:  $L + W_5C_3 \rightarrow WC + W_2C$ ,其液相成分变温线的温度走向如图 8-8 所示。

~2400℃时:  $L + W_2C \rightarrow WC + W$

~1700℃时:  $L + WC + W \rightarrow M_6C$

~1500℃时:  $L + W \rightarrow M_6C + Fe_3W_2$

1380℃时:  $L + Fe_3W_2 \rightarrow M_6C + \alpha$

1335℃时:  $L + \alpha \rightarrow \gamma + M_6C$

~1200℃时:  $L + M_6C \rightarrow WC + \gamma$

1085℃时:  $L \rightarrow \gamma + Fe_3C + WC$

其液相成分变温线的温度走向如图 40 所示。

8-9 ① 在 P 点发生的反应:  $L + MnAl_3 \rightarrow MnAl_4 + Mg_5Al_6$

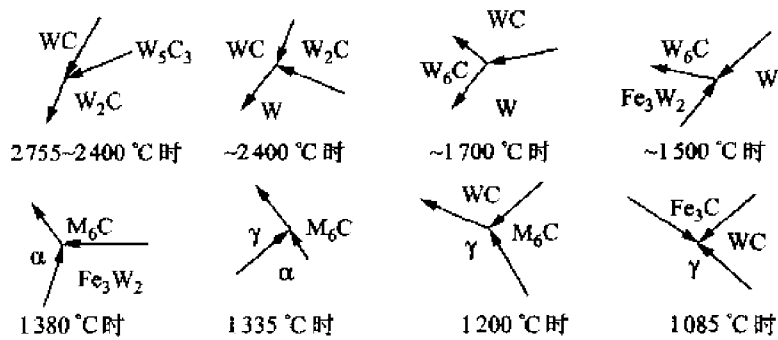


图 40

在  $E_T$  点发生的反应:  $L \rightarrow Al + MnAl_4 + Mg_5Al_8$

- ② 成分 I 的合金冷却时首先结晶出 Al, 然后剩余液相成分达到  $E_T$  点, 发生  $L \rightarrow MnAl_4 + Al + Mg_5Al_8$  三元共晶反应。

成分 II 的合金冷却时首先结晶出  $Mg_5Al_8$ , 随后发生  $L \rightarrow MnAl_3 + Mg_5Al_8$  的共晶反应。这合金继续冷却剩余液相成分达到 P 点, 经过第一个四相平面, 发生  $L + MnAl_3 \rightarrow MnAl_4 + Mg_5Al_8$  四相反应, 反应后余下  $L + MnAl_4 + Mg_5Al_8$  三相, 当液相成分从 P 点到达  $E_T$ , 发生  $L \rightarrow Al + MnAl_4 + Mg_5Al_8$  四相反应(第二个四相平面), 最后进入  $Al + MnAl_4 + Mg_5Al_8$  三相区直至室温。

8-10 ① 如图 41 所示。

- ② 当三元系存在两个以上的稳定化合物时, 把三元系简化划分的方法就不止一种, 如图所示, 在 A-B 二元系中有一个  $A_mB_n$  稳定的化合物, 在 B-C 二元系中有一个  $B_lC_k$  稳定的化合物, 划分简化三元系时即可按图中实线, 也可按图中虚线加上两个化合物的连线划分。但不可能同时存在这两种划分方法, 它们是不相容的, 只有一种划分方法是真实的。如果两种划分都是可能的话, 则在实线和虚线的交点成分可以在一个温度范围存在四相, 这是不可能的。至于哪一种方法是正确的, 可用简单的方法实际测定。例如对图中的 M 成分, 待它平衡后检验它存在什么相, 如果存在  $A_mB_n$  相, 则实线是正确的; 如果存在  $B_lC_k$  相, 则虚线是正确的。

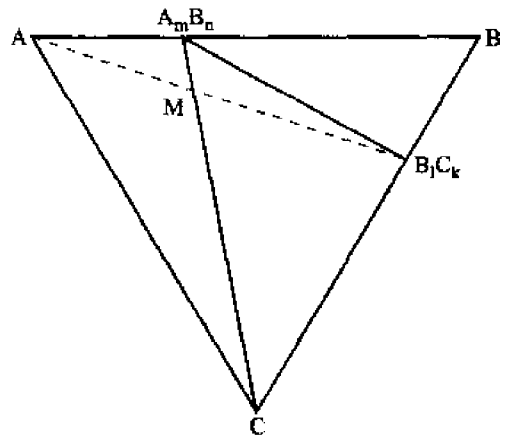


图 41

## 第 9 章

- 9-1 纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的性能有突变的材料。按维数分, 纳米材料的基本单元可分为 3 类: (1) 零维, 指在空间三维尺寸均处在纳米尺度, 如纳米粉体材料; (2) 一维, 指在空间有二维处于纳米尺度, 如纳米丝、纳米棒、纳米管等; (3) 二维, 指在三维空间中有一维处在纳米尺度, 如超薄膜、多层膜、超晶格等。

由于纳米微粒的超细尺寸,它与光波波长、中子波长、平均自由程等为同一数量级,因此量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应、宏观量子隧穿效应,以及体积分数超过50%晶界结构的影响使纳米材料呈现出特殊的力学、物理和化学性能。

- 9-2 此例中的  $\text{Ni}_3\text{Al}$  纳米颗粒是作为第二相分布于基体中的,故应以第二相微粒的弥散强化机制来分析之。
- 9-3 5次或高于6次对称轴不能满足阵点周围环境相同的条件,不具有平移对称性,不能实现有规则周期排列的晶体结构。
- 9-4 准晶系不具有平移对称性,然而呈一定周期性有序排列的类似于晶态的一种原子聚集态固体。在三维空间中,它们除了具有5次对称轴外,还有8,10或12次对称轴,其衍射花样呈现出非晶体学对称性。大多数准晶相是亚稳的,只能用快速凝固的方法获得。众所周知,用正三角形、正方或正六边形可做平面的周期拼砌,然而用正五边形来拼砌,不能无重叠或无任何间隙的铺满整个平面。因此,准晶态结构不能如同晶体那样取一个晶胞来代表其结构,即无法通过平移操作实现周期性。目前较常用的是拼砌花砖方式的模型来表征准晶结构。例如:5次对称的准周期结构可用边长相等、角度分别为  $36^\circ$  和  $144^\circ$  (窄),以及  $72^\circ$  和  $108^\circ$  (宽)的两种菱形,遵照特别的匹配法将其构造出来。
- 9-5 按表中数据作  $\ln \frac{T_x}{a} \sim \frac{1}{T_x}$  图(见图42),近似于直线,利用最小二乘法拟合出各直线方程为

$$\ln \frac{T_x}{a} = \frac{46}{T_x} - 53$$

$$\ln \frac{T_x}{a} = \frac{49}{T_x} - 57$$

从直线斜率求得  $\alpha\text{-Fe}$  预晶化相析出阶段的激活能为  $(382 \sim 407) \text{ kJ/mol}$ 。

- 9-6 非晶态的线性高聚物在不同温度下按力学性质分为玻璃态、高弹态和粘流态3种。当温度较低时,分子热运动能力有限,不仅使整个大分子链无法运动,就是链段甚至个别链节也不能运动,使整个大分子失去柔韧性,这时高聚物类似于过冷液体的普通硅酸盐玻璃,因此称这种状态为玻璃态。高聚物呈现玻璃态的最高温度( $T_g$ )称为玻璃化温度,即高聚物由高弹态向玻璃态的转变温度。在玻璃化转变时,除了高聚物的弹性模量  $E$  等力学性能数据发生不连续的明显变化外,聚合物的膨胀系数、热容、介电常数等也均将发生显著的变化。故玻璃化转变不是热力学相变,而是非平衡条件下的状态转变,这可看作一种体积松弛过程。玻璃化温度是高分子材料极重要的性质,是塑料和橡胶的分界线。

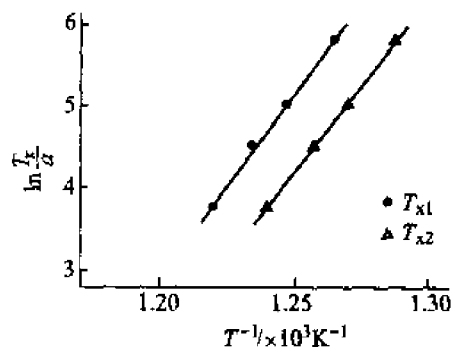


图42

影响玻璃化温度的因素很多,通常有:(1)链的柔顺性;(2)分子间力的影响;(3)共聚的影响;(4)增塑剂的影响等。

- 9-7 ① 结晶态聚合物的密度

$$\rho = \varphi \rho_c + (1 - \varphi) \rho_a$$

其中  $\rho_c$  和  $\rho_a$  分别为聚合物结晶和非结晶部分的密度; $\varphi$  为结晶部分所占的体积分数。

$$\text{解联立方程} \quad \begin{cases} 2.144 = 51.3\% \rho_c + (1 - 51.3\%) \rho_a \\ 2.215 = 74.2\% \rho_c + (1 - 74.2\%) \rho_a \end{cases}$$

$$\text{得} \quad \rho_c = 2.296 \text{ g/cm}^3, \quad \rho_a = 1.984 \text{ g/cm}^3$$

$$\textcircled{2} \quad 2.26 = 2.296\varphi + (1 - \varphi)1.984$$

$$\text{故} \quad \varphi = 88.5\%$$

9-8 根据扩散原理, 扩散系数  $D$  可写成:

$$D = B_i RT \left[ 1 + \left( \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right) \right]$$

其中  $C_i$  是  $i$  组元在固溶体中摩尔分数;  $\gamma_i$  是  $i$  组元的活度系数;  $B_i$  为  $i$  组元的迁移率。

$$\text{对二元系有} \quad dG = u_A dC_A + u_B dC_B$$

$$\text{而 } C_A = 1 - C_B, \text{ 则} \quad \frac{d^2 G}{dC_B^2} = \frac{du_B}{dC_B} - \frac{du_A}{dC_B}$$

$$\text{由于} \quad u_i = u_i^\circ + RT \ln C_i \gamma_i$$

$$\frac{du_B}{dC_B} = RT \left( \frac{1}{C_B} + \frac{d \ln \gamma_B}{d C_B} \right)$$

$$\frac{du_A}{dC_B} = RT \left( \frac{-1}{C_A} + \frac{d \ln \gamma_A}{d C_B} \right)$$

代入上式, 得

$$\begin{aligned} \frac{d^2 G}{dC_B^2} &= RT \left[ \frac{1}{C_B} + \frac{d \ln \gamma_B}{d C_B} + \frac{1}{C_A} - \frac{d \ln \gamma_A}{d C_B} \right] \\ &= RT \left[ \frac{1}{C_A C_B} + \frac{d \ln \gamma_B - d \ln \gamma_A}{d C_B} \right] \end{aligned}$$

$$\text{因为} \quad \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln C_A} = \frac{d \ln \gamma_B}{d \ln C_B}$$

$$\begin{aligned} \text{故} \quad \frac{d^2 G}{dC_B^2} &= RT \left[ \frac{1}{C_A C_B} + \frac{d \ln \gamma_B - \frac{d \ln \gamma_B}{d \ln C_B} d \ln C_A}{d C_B} \right] \\ &= RT \left[ \frac{1}{C_A C_B} + \frac{d \ln \gamma_B}{d \ln C_B} \left( \frac{d \ln C_B - d \ln C_A}{d C_B} \right) \right] \\ &= RT \left[ \frac{1}{C_A C_B} + \frac{1}{C_A C_B} \frac{d \ln \gamma_B}{d \ln C_B} \right] \end{aligned}$$

$$\text{代入原式得} \quad D = B_i C_A C_B \left( \frac{d^2 G}{dC_B^2} \right)$$

对脱溶分解,  $\frac{d^2 G}{dC^2} > 0$ , 即有  $D > 0$ ,

对 Spinodal 分解,  $\frac{d^2 G}{dC^2} < 0$ , 即有  $D < 0$ 。

二者形成析出相最重要的区别在于形核驱动力和新相的成分变化。在脱溶转变时, 形成新相要有较大的浓度起伏, 新相与母相的成分有突变, 因而产生界面能, 需要较大的形核驱动力以克服界面能, 以及需要较大的过冷度。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。

9-9 当  $R(\lambda) = 0$  时,

$$C - C_0 = \cos \frac{2\pi}{\lambda} Z$$

此时成分波动不随时间变化,即不发生调幅分解。只有当  $R(\lambda) > 0$  时,才能发生调幅分解,即  $R(\lambda) = 0$  时的  $\lambda$  值为临界波长  $\lambda_c$ 。因此,

$$G'' + 2\eta Y + \frac{8\pi^2 K}{\lambda_c^2} = 0$$

$$\lambda_c = \left[ \frac{-8\pi^2 K}{G'' + 2\eta Y} \right]^{\frac{1}{2}}$$

9-10 Al-Cu 合金淬火后,合金中 Cu 的扩散系数

$$D = \frac{x^2}{t} = \frac{(1.5 \times 10^{-6})^2}{3 \times 3600} = 2.08 \times 10^{-16} (\text{cm}^2/\text{s})$$

此扩散系数比正常扩散系数大,扩大的倍数为  $\frac{2.08 \times 10^{-16}}{2.3 \times 10^{-25}} = 9.04 \times 10^8$  (倍)

Cu 在 Al 中系置换型溶质,若按空位机制扩散,可以认为增大的倍数完全是淬火过饱和空位的贡献。

根据空位浓度

$$C_v = C_0 \exp\left(-\frac{Q_v}{RT}\right)$$

$$\text{则 } \frac{C_v(525^\circ\text{C})}{C_v(27^\circ\text{C})} = \exp\left[-\frac{Q_v}{R} \left(\frac{300 - 793}{793 \times 300}\right)\right] = 9.04 \times 10^8$$

$$Q_v = 82.811 (\text{kJ/mol}),$$

$$C_v = 2.3 \exp\left(-\frac{82811}{8.314 \times 793}\right) = 8.069 \times 10^{-6}$$

9-11 ① 假设每一个  $\theta$  相粒子体积为  $5 \text{ nm}^3$ , 则  $\theta$  粒子数为

$$\frac{1}{(5 \times 10^{-7})^3} = 8 \times 10^{18} (\text{个}/\text{cm}^3)$$

② fcc 结构每单位晶胞有 4 个原子

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = \frac{4 \times 0.143}{\sqrt{2}} = 0.404 (\text{nm})$$

由于  $x(\text{Cu}) = 2\%$ , 故每  $\text{cm}^3$  中的 Cu 原子数  $= 0.02 \times \frac{4}{(0.404 \times 10^{-8})^3} = 1.213 \times 10^{21} (\text{个}/\text{cm}^3)$

所以, 每个  $\theta$  相粒子中含 Cu 原子数  $= 1.213 \times \frac{10^{21}}{8} \times 10^{18} = 151.6 (\text{个}/\text{cm}^3)$

9-12 速率  $= A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$

所以  $\ln t = A + \frac{Q}{RT}$ , 代入数据, 解得  $Q = 4.24 \times 10^4 \text{ J/mol}$

再代入, 解得  $T = 243 \text{ K} (-30^\circ\text{C})$

9-13 ① 球状晶核的形核功为  $\Delta G_{\text{共格}}^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_B - \epsilon)^2}$

若截面为非共格, 则可忽略应变能, 形核功为  $\Delta G_{\text{共格}}^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_B^2}$

$$\frac{\Delta G_{\text{共格}}^*}{\Delta G_{\text{非共格}}^*} = \frac{\Delta G_B^2 \sigma^3}{(\Delta G_B - \epsilon)^2 \sigma_{\text{非共格}}^3}$$

$$= \frac{\left(200 \times \frac{50}{1000}\right)^2 \times (4.0 \times 10^{-6})^3}{\left(200 \times \frac{50}{1000} - 4\right)^2 \times (4.0 \times 10^{-5})^3} = 2.777 \times 10^{-3}$$

$$\textcircled{2} \quad \Delta G_{\text{共格}}^* = \Delta G_{\text{非共格}}^*$$

$$\frac{(4.0 \times 10^{-6})^3}{\left(200 \times \frac{\Delta T}{1000} - 4\right)^2} = \frac{(4.0 \times 10^{-5})^3}{\left(200 \times \frac{\Delta T}{1000}\right)^2}$$

解得  $\Delta T = 20.653(^{\circ}\text{C})$

由此可见,当相变过冷度较大时,新相与母相一般形成共格界面,当过冷度较小时,则易形成非共格界面。

- 9-14 (1)  $\alpha$ +珠光体( $\alpha$ 先形成于 $\gamma$ 晶界处);  
 (2) 细片珠光体(屈氏体);  
 (3) 屈氏体+马氏体(屈氏体先形成于 $\gamma$ 晶界处);  
 (4) 上贝氏体+马氏体(贝氏体呈羽毛状,从晶界向晶内生长);  
 (5) 马氏体组织。

9-15 180 $^{\circ}\text{C}$ 回火:马氏体针叶中开始分解出微细碳化物,易浸蚀呈暗色。

300 $^{\circ}\text{C}$ 回火:残留奥氏体发生分解,转变成 $\alpha$ +细碳化物,马氏体也分解成 $\alpha$ +细碳化物,原马氏体形态不太明显。

680 $^{\circ}\text{C}$ 回火:碳化物呈粒状分布于铁素体基体中,组织为粒状珠光体。

9-16 若半共格界面能忽略不计,马氏体片生长时系统自由能变化为

$$\Delta F_l = -\Delta F \pi r^2 h + G \phi^2 h^2 \left( \frac{4}{3} \pi r^3 - \pi r^2 h \right) \frac{1}{2r^2}$$

已知  $r = \text{constant}$ , 令  $\frac{d\Delta F_l}{dh} = 0$

$$-\Delta F \pi r^2 + \frac{4}{3} G \phi^2 \pi r h_0 - \frac{3}{2} G \phi^2 h_0^2 \pi = 0$$

$$\Delta F r^2 = \frac{1}{6} G \phi^2 h_0 [8r - 9h_0]$$

9-17 ① 奥氏体的晶胞体积

$$V_A = a \cdot \frac{a}{\sqrt{2}} \cdot \frac{a}{\sqrt{2}} = \frac{a^3}{2} = \frac{1}{2} (0.3548)^3 = 22.33 \times 10^{-3} (\text{nm}^3)$$

马氏体晶胞体积

$$V_M = \left( \frac{a}{\sqrt{2}} \right)^2 (1 + 12\%)^2 \times a (1 - 18\%)$$

$$= \frac{1}{2} a^3 \times (1.12)^2 \times 0.82 = 22.97 \times 10^{-3} (\text{nm}^3)$$

$$\frac{V_M - V_A}{V_A} = \frac{22.97 - 22.33}{22.33} = 2.87\%$$

$$\textcircled{2} \quad \frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} = \frac{2.87 \times 10^{-2}}{3} = 0.96\%$$

$$\textcircled{3} \quad \sigma = E\varepsilon = 200 \times 10^9 \times 0.96\% = 192 \times 10^7 (\text{Pa})$$

- 9-18 9Mn2V 钢在淬火低温回火处理后,得到的主要是片状马氏体的回火组织,由于片状马氏体的亚结构为孪晶,且在形成时有微裂纹存在,故脆性较大。硝盐等温淬火得到的是下贝氏体,其基体铁素体的亚结构是高密度的位错,且无微裂纹存在,故脆性大为减小。