

武汉理工材料科学基础 2010 真题参考答案

一、基本概念

- 1, 空间利用率: 晶胞中原子体积与晶胞体积比值。
空隙利用率: 填充某种空隙的原子占该种空隙的比值。
- 2, 位错滑移: 在外力作用下, 位错线在其滑移面上的运动, 结果导致晶体的永久变形。
位错爬移: 在热缺陷或外力作用下, 位错线在垂直其滑移面方向上的运动, 其结果导致空隙或间隙质点的增殖或减少。
- 3, 玻璃网络形成体: 是容易在工艺过程中形成玻璃的具有高粘度和强度的氧化物。
玻璃网络改变体: 指加入玻璃时, 能够破坏玻璃网络并最终导致结晶的氧化物。
- 4, 穿晶断裂: 指通过晶粒内部而不是沿晶界发生的材料断裂。
蠕变断裂: 指高温下材料发生的过度变形或扭曲, 但不断裂。
- 5, 应力腐蚀: 金属材料在特定的腐蚀介质和拉应力共同作用下发生脆性断裂。
晶间腐蚀: 金属材料在特定的腐蚀介质中沿材料晶界发生的一种局部腐蚀。
- 6, 初次再结晶: 从塑性变形的, 具有应变的基质中, 生长出新的无应变晶粒的成核和长大过程。
二次再结晶: 是胚体中少数大晶粒尺寸的异常增加, 其结果是个别晶粒尺寸的增加, 这是区别于正常的晶粒长大的。
- 7, 均态核化: 熔体内部自发成核, 称为均态核化。
非均态核化: 由表面、界面效应、杂质或引入晶核剂等各种因素支配的成核过程。
- 8, 矿化剂: 在烧结过程中以某种形式加入的能降低烧结温度的物质。

二、作图题略

三、1, O/Si=3 组群状结构

- 2, Be^{2+} 与两个标高为 65, 2 个标高为 25 的 O^{2-} 配位, 形成 $[\text{BeO}_4]$ 四面体, Al^{3+} 与三个标高为 65, 3 个标高为 85 的 O^{2-} 配位, 形成 $[\text{AlO}_6]$ 八面体, $[\text{BeO}_4]$ 四面体和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体之间公用标高为 65, 85 的 2 个 O^{2-} 离子, 即共棱连接。

- 3, 标高为 65 的 O^{2-} 同时与一个 Be^{2+} , 1 个 Al^{3+} , 1 个 Si^{4+} 相连。

$$\text{静电强度} = \frac{2}{4} \times 1 + \frac{3}{6} \times 1 + \frac{4}{4} \times 1 = 2 = \text{O}^{2-} \text{的电荷数, 所以电价饱和。}$$

- 4, 绿宝石结构中的六节环内没有其他例子存在, 使晶体结构中存在大的环形空腔, 当有电价低, 半径小的 Na^+ 离子存在时, 在直流电场中会表现出显著离子导电, 当晶体受热时, 质点热振动振幅增大, 大的空腔使晶体不会有明显的膨胀, 因而表现出较小的膨胀系数。

四、1, 图略

- 2, S_1 不一致熔融二元化合物 S_2 不一致熔融三元化合物

- 3, E1 低共熔点 $L \Leftrightarrow S_1 + C + S_2$

$$\text{E2 低共熔点 } L \Leftrightarrow C + S_2 + B_\beta$$

$$\text{E3 双升点 (单转熔点) } L + B_\beta \Leftrightarrow S_1 + S_2$$

$$\text{E4 双升点 (单转熔点) } L + A \Leftrightarrow S_1 + B_\beta$$

$$\text{五、自由焓变化 } \Delta G_r = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma_{LS} \text{ -----①}$$

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma_{LS} = 0$$

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

$$\text{将 2 式带入 1 式得: } \Delta G_r = \frac{4}{3}\pi \left(-\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_v}\right)^3 \Delta G_v + 4\pi \left(-\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_v}\right)^2 \gamma_{LS} = -\frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3\Delta G_v^2}$$

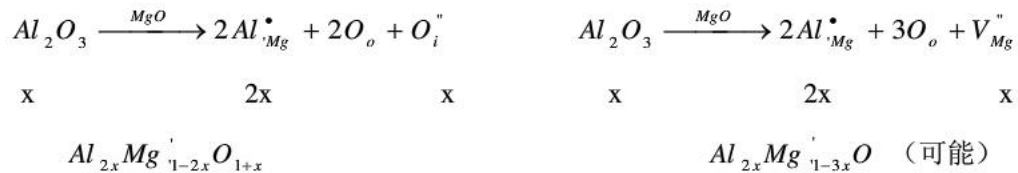
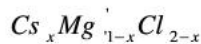
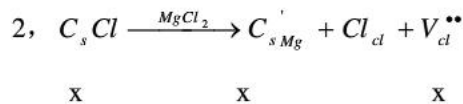


$$V = a^3 = (0.481 \times 10^{-7})^3 = 1.113 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

$$m = \rho a^3 = 3.0 \times 1.113 \times 10^{-22} = 3.338 \times 10^{-22} \text{ g}$$

$$\text{分子数为: } \frac{m}{16 + 40} * 6.02 \times 10^{23} = 3.59$$

$$\text{缺陷数: } 4 \cdot 3.59 = 0.41$$



- 4、 (1) 高价正离子占据低价正离子位置时, 该位置带有正电荷, 为了保持电中性会产生间隙负离子或正离子空位。
(2) 低价正离子占据高价正离子位置时, 该位置该有负电荷, 为了保持电中性会产生负离子空位或者间隙正离子。

七、1, ①形成玻璃由易到难 SiO_2 , $K_2O \cdot SiO_2$, $K_2O \cdot 2SiO_2$

因为一价碱金属氧化物中正离子离子小半径大, 为系统提供自由氧使 Si/O 下降, 导致原来硅氧负离子因解聚成较简单的结构单元, 而使粘滞活化能降低, 粘度变小, 冷却过程中越易调整成规则的晶体, 形成玻璃越难, 所以金属氧化物含量越高越不易形成玻璃。

八、a, 减小颗粒度, 则总表面能增加, 因而会有效加速烧结, 对扩散蒸发-冷凝机理更为突出

b, 烧结是基于表面张力作用下物质迁移而实现的, 高温氧化物较难烧结主要原因之一就在于它们有较大的晶格能和较稳定的结构状态, 迁移需要较高的活化能即活性较高, 因而提高物料活性能促进烧结。

c, 当添加物能与烧结体形成固溶体时, 将使晶格畸变而得到活化, 故可降低烧结温度, 使烧结和扩散速度增加。

d, 气氛中气体原子尺寸越小扩散系数越大易烧结反之亦然, 凡是正离子扩散起控制

作用的烧结过程，氧气氛，氧分压较高是有利的，对于易变价金属氧化物，则还原气氛可以使它们部分被还原成氧缺位型非化学计量化合物，也会因 O^{2-} 离子缺位增多而加速烧结。

e, 生环成型压力增大，胚体中颗粒堆积就较紧密，接触面积增大，烧结被加速。

2 (1) 用杨德方程求解

(2) 金斯格林格林方程计算结构更接近实际，因为杨德方程假设反应过程中，扩散界面不变，而金斯格林方程考虑了反应过程中扩散界面的变化，随着反应的进行，反应物体积减小，扩散截面积减小，反应所需时间少于杨德方程计算的结果。

(3) 使物料均匀减小，物料颗粒度减小，比表面能越大，反应界面和扩散界面增加，反应物层厚度减小

增大压力有助于增大颗粒的接触面积，加速物质的传递过程，使反应速度增加，适当提高反应温度，质点热运动增加，反应能力和扩散能力增加反应速度增加。

武汉理工材料科学基础 2009 年真题参考答案

一、填空题

1, $[SiO_4]$ 四面体之间的结合方式：岛状，组群装，链状，层状，架状，层状

2, $\theta < \theta_0 (10^\circ \leq \theta_0 \leq 15^\circ)$; 倾斜晶界；刃错位

3, 组成和温度，可逆和渐变的

4, 在数值上，弹性能

5, 平衡状态 影响平衡的因素，动态法，静态法

6, 质点的无规则运动，化学位梯度，低浓度向高浓度的扩散

7, 超导体转变

8, 接触界面上的化学反应，反应物通过产物层的扩散

9, 流动传质，气相传质，溶解-沉淀传质

10, 全面腐蚀，局部腐蚀，高分子材料的腐蚀

二、

1:, 高分子链的近程结构：依据结构单元化学组成不同，高分子链有碳链高分子，杂链高分子，元素有机高分子，无机高分子等类型。远程结构是指单个高分子的结构，包括高分子的大小和形态，决定高分子的柔顺性。

2, 不一致，非均态核化的形核功小，大多数相变是非均态核化在界面上，这种表面可以通过表面能地作用使核化势垒减少而促进核化进行。

3, 相变要自发进行必须 $\Delta G = \Delta H \bullet \Delta T / T_0 < 0$

当 $\Delta H < 0$ 时，为使 $\Delta G < 0$ ，必须 $\Delta T > 0$ 由此可知 $T_0 - T > 0$ 即在相变过程放热的情况下，系统必须“过冷”才能使相变得以进行

当 $\Delta H > 0$ 时， $\Delta T < 0$ ， $T_0 - T < 0$ ，系统必须“过热”

4, 适用于稳态扩散，杨德方程在反应初期具有很好的适应性，其在计算产物层时考虑了接触界面的变化，但在产物层厚度 x 带入抛物线方程式又保留了扩散面积恒定的假设。

三、图略

四, 1, 因为在层与层之间没有较强的化学键来连接, 滑石层与层之间依靠较弱的分子间力来结合, 蒙脱石层间由于 Al^{3+} 可被 Mg^{2+} 取代, 使复网层带少量负电荷, 白云母 K^+ 进行层间平衡电荷, 但其较硅氧层的结合力弱的多。

2, 因为滑石层与层之间只能依靠较弱的分子间力来结合致使层间易相对滑动, 而白云母层与层之间是 K^+ 与硅氧层结合, 虽然比层内化学键弱得多, 但比分子间结合力大得多。

3, 因为蒙脱石结构中由于 Al^{3+} 可被 Mg^{2+} 取代, 但复网层并不呈电中性, 带有少量的负电荷, 且复网层之间有斥力, 使略带电中性的水化正离子易进入层间, 如此同时, 水分子也易渗透进层间, 而滑石复网层内呈电中性的。

$$4, \text{当有一半取代时: } \text{O}^{2-} \text{ 离子的电荷数为: } \frac{1}{4} \times 4 + \frac{1}{4} \times 3 = \frac{7}{4}$$

与 O^{2-} 电荷数差值为 $\frac{1}{4}$, 若取代超过一半则两者差必然超过 $\frac{1}{4}$, 超过结构不稳定。

五、

1, 图略

2, 不一致熔融二元化合物

3, P, 双升点 (单转熔点) $\text{L} + \text{A} \rightleftharpoons \text{C} + \text{S}$

E, 低共熔点 $\text{L} \rightleftharpoons \text{B} + \text{C} + \text{S}$

Q, 多晶转变点 $B_{\alpha} \xrightarrow{\text{L+S}} B_{\beta}$

4, 略

六、

1, O^{2-} 作变形六方最紧密堆积; Ti^{4+} 填充空隙; 空隙利用率 1/2; $[\text{TiO}_6]$ $[\text{OTi}_3]$

2, $Z=2$

3, 还原气氛中可获得 TiO_{2-x}

$$O_o = 2e' + V_o^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2} O_o \uparrow$$

$$K = \frac{[V_o^{\bullet\bullet}][P_{O_2}]^{\frac{1}{2}}[e']^2}{[O_o]} \quad \text{晶体中氧离子浓度基本不变, 而过剩电子的浓度氧空位的两}$$

倍, 简化为 $[V_o^{\bullet\bullet}]$ 正比于 $P_{O_2}^{-\frac{1}{6}}$, 所以 TiO_2 的非化学计量导体的电导率随氧分压升高而降低, 通过氧分压就可以控制材料的电导率

4, 因为 Ti^{4+} 离子与 Al^{3+} 半径相近, 能与 Al_2O_3 固溶外, 还由于 Ti^{4+} 离子与 Al^{3+} 电价不同, 置换后伴随有正离子空位产生, 而且在高温下 Ti^{4+} 可能转变成半径较大的 Ti^{3+} , 从而加剧晶格畸变, 使活性更加有效的促进烧结。

七、

1, 从熔融态变到玻璃态或相反过程, 中间出现的是一个和液态-晶态相变性质完全不同的玻璃转变过程, 结构调整能否达到该温度的平衡结构取决于结构的调整速率, 熔体粘度

3, 松弛所需时间越短, 结构调整速率越快, 结构调整速率 > 冷却速率。熔体能达到平衡结构, 结构调整速率 < 冷却速率, 熔体结构来不及调整, 则偏离平衡结构。

2, P505-507 3, P106 P152

武汉理工 2008 年研究生入学考试试题参考答案

一、填空题

- 1, 4, 12
- 2, 空位, 间隙质点
- 3, 溶解, 晶体
- 4, $J = -D \frac{dc}{dx}$, 微观
- 5, 平行于表面的方向上, 表面自由能
- 6, 交变应力, 高周疲劳, 低周疲劳
- 7, 晶界过剩的自由能, 晶界两侧自由能之差是使界面向曲率中心平移的驱动力
- 8, 接触界面上的化学反应, 反应物通过产物层的扩散
- 9, 冷却 熔融温度
- 10, 平行

二、

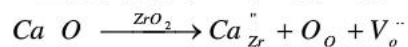
- 1 (1) S^{2-} 做六方最紧密堆积, Zn^{2+} 也做六方最紧密堆积, 占四面体空隙的 1/2
(2) 配位数都为 4, $[SZn_4]$ $[ZnS_4]$
(3) 六方柱晶体中 ZnS 分子数为 6, 平行六面体中分子数为 2.
(4) 其结构中无对称中心, 加热使整个晶体温度变化, 结果在该晶体 C 轴垂直方向的一端出现正电荷, 在相反的一侧出现负电荷的性质。

- 2 硅酸盐晶体结构非常复杂, 但不同结构之间具有下面的共同特点:

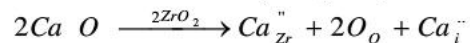
- (1) 结构中 Si^{4+} 离子位于 O^{2-} 离子形成的四面体中心, 构成硅酸盐的基本结构单元 $[SiO_4]$ 四面体。
- (2) $[SiO_4]$ 四面体的每个顶点, 即 O^{2-} 离子最多只能为两个 $[SiO_4]$ 四面体所共用。
- (3) 两个相邻的 $[SiO_4]$ 四面体之间只能共顶而不能共棱或共面连接。
- (4) $[SiO_4]$ 四面体中心的 Si^{4+} 离子可部分的被 Al^{3+} 所取代, 取代后结构本身并不发生变化, 即所谓同晶取代, 但晶体的性质却发生很大的变化。

三、1 P153

正离子为标准 $Ca_x Zr_{1-x} O_{2-x}$



以负离子为标准 $Ca_{2y} Zr_{1-y} O_{2-y}$



- 2 (1) 可能, 首先要确定金属氧化物中, 主要是金属离子位置上的置换。原子或离子尺寸的影响, $1-r_1/r_2=10\%<15\%$ 电价因素, 为了保证形成固溶体的电中性, 不等价置换不易形成连续固溶体。晶体结构类型影响, 两者晶体结构一致。

- (2) 原子或离子尺寸的影响, $1-r_1/r_2=15\%$, 晶体结构类型的影响, 两者晶体结构类型不一致。所以看其系统的固溶度是有限的。

四、1, 因为与 Ca^{2+} 和 F 相比, Pb^{2+} 、I 之间有较强的极化性能。能够极化使表面原子重构, 降低系统能量, 所以 PbI_2 的表面双电层厚度比 CaF_2 大。

$$2, \cos \theta = \frac{\gamma_{(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{固})} - \gamma_{(\text{Ag}, \text{液} / \text{Al}_2\text{O}_3, \text{固})}}{\gamma_{(\text{Ag}, \text{液})}} = -0.814 < 0 \quad \text{所以不能润湿。}$$

五、P174,178

粘度 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 < \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 < \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$

碱金属氧化物的阳离子所带电荷少，半径大，为系统提供“自由氧”而使 Si/O 比值下降，从而使原来的硅氧负离子解聚为较简单的结构单元，使或性能降低，粘度减小。

一般 Si/O 比值越大，熔体中聚合阴离子团越大，e/r 比值越小，相互作用力越小，因此这些聚合阴离子团就部分被排挤到熔体表面，降低表面张力，粘度越小。一价金属阳离子的加入以断网为主，它的加入使聚合阴离子团解聚。使得 e/r 增大，粘度增大。

所以粘度 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 < \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 < \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$

形成玻璃能力 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 < \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 < \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$

一般聚合阴离子团的尺寸越大，这些负离子团位移，转动，重排就越困难，质点在冷却过程中调整成规则排列的晶体就越难，就越易形成玻璃。

六、P420

$$\Delta G_r = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi \left(-\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_v} \right)^3 = \Delta G_v + 4\pi \cdot r^2 \cdot \gamma_{LS}$$

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 \quad \text{当 } \frac{d\Delta G}{dr} = 0 \text{ 时} \dots\dots\dots \text{①}$$

$$r_k = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \dots\dots\dots \text{②}$$

把②带入①得

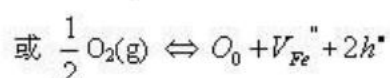
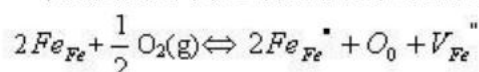
$$\Delta G_r = \frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3\Delta G_v^2}$$

$$2, V_c = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi \left(-\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_v} \right)^3 = -\frac{32\pi r_{LS}^3}{3\Delta G_v^3}$$

$$-\frac{V_c \cdot \Delta G}{2} = \frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3\Delta G_v^2} = \Delta G_r^*$$

七、

解：对 FeO，易形成负离子过剩型非化学计量化合物，其缺陷反应式为：



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

八、 $D_C > D_{Ni}$

固溶体类型不同，扩散机制不同，导致扩散系数不同。

碳在面心立方铁中形成间隙固溶体，按间隙扩散机制进行扩散，扩散活化能小，扩散系数大。

镍在面心立方铁中形成置换固溶体，按空位扩散机制进行扩散，扩散活化能大，扩散系数小。

九、1，图略

2，D 不一致熔融三元化合物，F 一致熔融三元化合物

3，E1 低共熔点 $L \rightleftharpoons A+C+D$

E2 低共熔点 $L \rightleftharpoons C+D+F$

E3 双降点 $L+F+A \rightleftharpoons D$

E4 低共熔点 $L \rightleftharpoons C+B+F$

E5 低共熔点 $L \rightleftharpoons F+A+B$

4

$R \xrightarrow{L \rightarrow A} 1 \xrightarrow{L \rightarrow A+F} E3 \xrightarrow{L+F+A \rightarrow D} E3(\text{液相消失}) \xrightarrow{L+A \rightarrow D} E1 \xrightarrow{L \rightarrow A+C+D} E1(\text{结晶结束})$

$A \rightarrow A \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow R$ (产物为 A、D、C)

武汉理工材料科学基础 2007 年考研真题参考答案

一、同质多晶：化学组成相同的物质，在不同的热力学条件下形成结构不同晶体的现象。

重建型转变：不能通过简单的原子位移来实现，转变前后结构差异大，必须破坏原子间的键形成新键的结构转变。

热释电效应：在某些绝缘物质中，由于温度的变化引起极化状态改变的现象称为热释电效应。

位错攀移：在热缺陷或外力作用下，位错线沿垂直于滑移面方向上的运动，结果导致晶体中空位或间隙质点的增殖或减少。

大角度晶界：相邻晶粒的取向差 $\theta > \theta_0$ ($10^\circ \leq \theta_0 \leq 15^\circ$) 时，称为大角度晶界。

网络形成体：单链强度大于 335Kg/mol，能单独形成玻璃的氧化物。

表面化学力：

凝聚系统：没有气相或虽有气相但其影响可以忽略不计的系统。

稳定扩散：空间任意一点的浓度不随时空变化，扩散通量不随位置变化的扩散。

非扩散型相变：相变过程中不存在原子（离子）扩散，或虽存在扩散但不是相变所必需的或不是主要过程的相变。

晶粒长大：在烧结中、后期细小晶粒逐渐长大，是晶界移动的结果，其结果是平均晶粒尺寸增加。

广义材料腐蚀：材料由于环境作用而引起的变质和破坏过程。

蠕变：固体材料在保持应力不变的条件下，应变随时间延长而增加的现象。

铁弹效应：外电场作用下电畴取向一致，电场消失后仍然保持着净极化的现象。

二、1，A 块主要反映 Mg^{2+} 离子配位 $[MgO_4]$

B 块主要反映 Al^{3+} 离子配位 $[AlO_6]$

2， $CNO_2=4$ ， $[OMgAl_3]$ 静电强度 $= \frac{2}{4} \times 1 + \frac{3}{6} \times 3 = 2 = O^{2-}$ 的电价数。

3

4, Mg^{2+} 离子占据四面体空隙的 1/8, Al^{3+} 占据八面体空隙的 1/2

5, 正尖晶面

三、1, 层状结构, $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$

2, Na_2O 能降低熔体粘度, 因为 Na^+ 半径大, 电荷少, 与 O^{2-} 的作用力较小, 提供了系统中的自由氧, 降低了 Si/O 比, 导致原来的硅氧负离子团解聚为较简单的结构单元, 因而降低了粘滞活化能, 粘度变小。

3, 同一种物质, 其液体固体表面结构不同, 液体分子可以自由移动, 总是通过形成球形表面来降低其表面能, 固体则不能, 固体质点不能自由移动, 只能通过表面质点的极化、变形、重排来降低体统表面能, 固体表面处于搞能量状态(由于表面力的存在)。

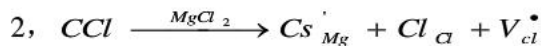
四、1, $O \rightarrow V_o^{\bullet\bullet} + V_{ca}^{\prime\prime}$

$$\text{晶胞体积 } V = (0.481 \times 10^{-7} \text{ cm})^3 = 1.113 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

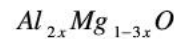
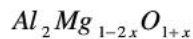
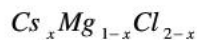
$$m = \rho a^3 = 3.2 \times 1.113 \times 10^{-22} = 3.56 \times 10^{-22} \text{ g}$$

$$\text{分子数为: } \frac{m}{16 + 40} * 6.02 \times 10^{23} = 3.83$$

$$\text{缺陷数: } 4 - 3.83 = 0.17$$



$$\begin{matrix} x & & x & & x \end{matrix}$$



五、

$$\text{六、临界胚体半径 } r^* = -\frac{2r}{\Delta G_v} \quad \text{且} \quad \Delta G_v = \Delta H \frac{\Delta T}{T_m} \quad \text{得}$$

$$r^* = -\frac{2rT_m}{\Delta H \Delta T} = \frac{2 \times 1.77 \times 10^{-5} T_m}{1628 \times 0.3 * T_m} = 1.25 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$n = \frac{\frac{4}{3} \pi r^{*3}}{a^3} \times 4 = \frac{\frac{4}{3} \times 3.14 \times (7.25 \times 10^{-8})^3}{(3.615 \times 10^{-7})^3} \times 4 = 135 \quad (\text{个})$$

七、初次再结晶推动力: 基质塑性变形所增加的能量。

晶粒长大: 晶界过剩的自由能。

二次再结晶: 晶界过剩界面能。

$$\text{八、杨德方程 } [1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}}]^2 = K_1 t$$

$$\text{金思特格林方程} \left[1 - \frac{2}{3}G\right]^{\frac{2}{3}} = K_2 t$$

$t=1$ 时, $G=0.2$ 得出 k_1

3, 杨德方程假设反应过程扩散截面不变, 而金思特格林方程考虑了扩散截面的变化, 随着反应的进行, 反应物体积减小。扩散截面积变小, 反应所需时间比杨德方程计算的结果要短。

九、P₃₂₈

1, NC₃C₆, 不一致熔融三元化合物

NCS₅, 不一致熔融三元化合物

N₃S₂, 不一致熔融二元化合物

N₈, 一致熔融二元化合物

3.Q: 双升点 (单转熔点) $L + \beta + CS \rightleftharpoons S + NC_3S_6$

P 多晶转变点 $\alpha - \xleftrightarrow{L+NC_3S_6}$

H 双降点 (双转熔点) $L + NC_3S_6 + SiO_2 \rightleftharpoons S + NCS_5$

武汉理工材料科学基础 2006 考研参考答案

一、

- 1, 从晶体结构中抽取出来反应晶体周期性和对称性的最小重复单元。
- 2, 化学位梯度, 浓度梯度, 定向移动
- 3, 原子排列状况相同但位向不同, 指数的数字相同, 但数序和正负号不同
- 4, 沸石 > 萤石 > TiO₂ > MgO
- 5, 固相烧结和液相烧结 再结晶和晶粒长大
- 6, Si/O 比例, 岛状、组群状、链状、层状、架状
- 7, 对, 固体表面原子不能自由移动
- 8, 相变是化学位及其一阶偏导数相等, 而二阶偏导数不相等的相变, 热容、体积膨胀系数、压缩系数
- 9, 由于表面原子变形、极化和重排而引起的表面原子相对于正常位置上下移动的表面
- 10, 界面上的化学反应和反应物在产物层的扩散两个过程, 反应物在产物层的扩散速度远大于化学反应速率的范畴。
- 11, $c > b > a$

武汉理工材料科学基础 2005 年真题参考答案

一、

- 1, 空间利用率: 晶胞中原子体积晶胞体积的比值。
- 2, 位错滑移: 在外力作用下, 位错沿滑移面产生移动, 结果造成晶体的永久变形。
- 3, 硼反常:: 由于 B³⁺离子配位数的变化引起性能曲线出现转折的现象。
- 4, 弛豫表面: 由于表面原子变形, 极化和重排引起的原子位置相对于正常位置的上移、下移的界面
- 5, 独立析晶: 在转熔过程中发生的, 由于冷却速度过快, 使得被回析的晶相被析出的晶

相包裹起来，使转变过程不能继续进行，从而使液相进行另一个单独析晶过程。

- 6, 晶界扩散: 物质沿晶界处发生的定向迁移过程。
- 7, 非均态极化: 由于表面晶界效应、杂质或引入晶核剂等各种因素支配的成核过程。
- 8, 弥散扩散: 在合金中通过一定方法使机体中形成弥散分布, 增强颗粒的方法。
- 9, 矿化剂: 在烧结过程中以某种形式加入的能降低烧结温度的物质。
- 10, 二次再结晶: 是胚体中少数大晶粒尺寸的异常增加, 其结果是个别晶粒尺寸增加, 这是区别正常晶粒长大的。
- 11, 应力腐蚀: 材料在特定的环境介质中受过应力而发生破坏的现象。
- 12, 穿晶断裂: 在外力作用下, 裂纹沿晶体内部扩展并导致材料脆性断裂的现象。

二、

1, 图略

$$2, \text{CN}_{\text{Ca}^{2+}}=12 \quad \text{CN}_{\text{O}^{2-}}=6 \quad \text{CN}_{\text{Ti}^{4+}}=6$$

3, O^{2-} 的配位多面体为 $[\text{OCa}_4\text{Ti}_2]$

$$\text{静电强度 } S = \frac{2}{12} \times 4 + \frac{4}{6} \times 2 = 2 \quad \text{与 } \text{O}^{2-} \text{ 的电价一致, 故电价平衡。}$$

- 4, 具有铁电效应的晶体必存在自发极化, 该极化源于晶胞内部正负离子电荷中心不重合, 两者均为钙钛矿结构, 符合 ABO_3 组成形式, 当 A 原子发生变化, 如半径增大必使晶胞参数增大, 进而使八面体空隙增大, Ca^{2+} 半径小, 在 CaTiO_3 中八面体空隙小于 Ti^{4+} 半径, Ti^{4+} 受到很强的弹性恢复力而不能固定在某处以产生正负电荷中心的偏离, 故无自发极化的产生, 而 BaTiO_3 中八面体空隙大于 Ti^{4+} 半径, 使其受到恢复力小, 同时由于 Ti^{4+} 的极化作用与 O^{2-} 产生电场力, 足以使 Ti^{4+} 产生偏移形成自发极化偶极, 又 BaTiO_3 中 $[\text{TiO}_6]$ 八面体沿 C 轴呈直线排列, 有利于电畴传递, 故 BaTiO_3 有铁电效应。

- 5, 假设晶胞参数为 a_0 , 在晶胞侧面上有: $2r_A + 2r_O = \sqrt{2} a_0$

$$\text{在八面体内有: } 2r_B + 2r_O = a_0$$

$$\text{于是 } r_A + r_O = \sqrt{2} (r_B + r_O)$$

$$\text{三、1, } C = \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{2RT}\right) = \exp\left(-\frac{E}{2RT}\right)$$

$$\Delta G = E = 6 \times 1.6 \times 10^{-19} = 9.6 \times 10^{-19} \text{ J}$$

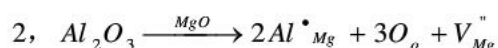
$$T_1 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$T_2 = 1600 + 273 = 1873 \text{ K}$$

$$R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$C_1 = 1.92 \times 10^{-51}$$

$$C_2 = 8.0 \times 10^{-9}$$



$$10^{-6} \quad 2 \times 10^{-6} \quad 10^{-6}$$

$$[\text{杂质缺陷}] = \frac{3 \times 10^{-6}}{2} = 1.5 \times 10^{-6}$$

所以，比较可知，杂质缺陷占优。

3，非本征缺陷占主导地位。

四、基本原则 (1) 定比原则：基质晶体中正负离子格点数之比保持不变。

(2) 质量平衡：缺陷反应方程式两边质量应该相等。

(3) 电中性：缺陷反应方程式两边有效电荷数必须相等。



一般规律：(1) 高价正离子占据低价正离子位置时，该位置带有正电荷，为了保持电中性会产生间隙负离子或正离子空位。

(2) 低价正离子占据高价正离子位置时，该位置该有负电荷，为了保持电中性。会产生负离子空位或者间隙正离子。

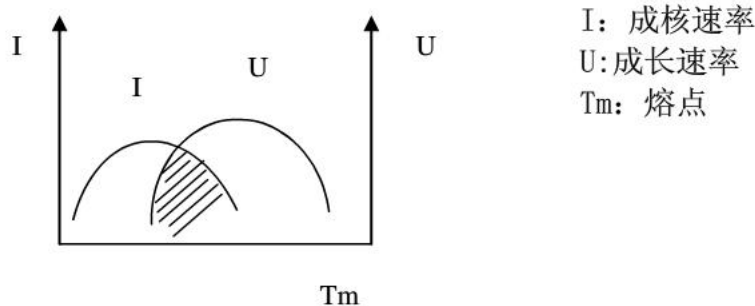
五、设临界半径为 r^* ，则 $r > r^*$ ，新相可以稳定成长， $r < r^*$ ，新相不能稳定成长。

$$\text{所以，} r = r^* \text{时，} \frac{dG_r}{dr} \Big|_{r=r^*} = 0 \text{ 即 } 4\pi r^{*2} \Delta G_v + 8\pi r^* \gamma_{LS} + 4\pi r^{*2} \Delta G_E = 0$$

$$r^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_E + \Delta G_v} \text{ 代入原式有:}$$

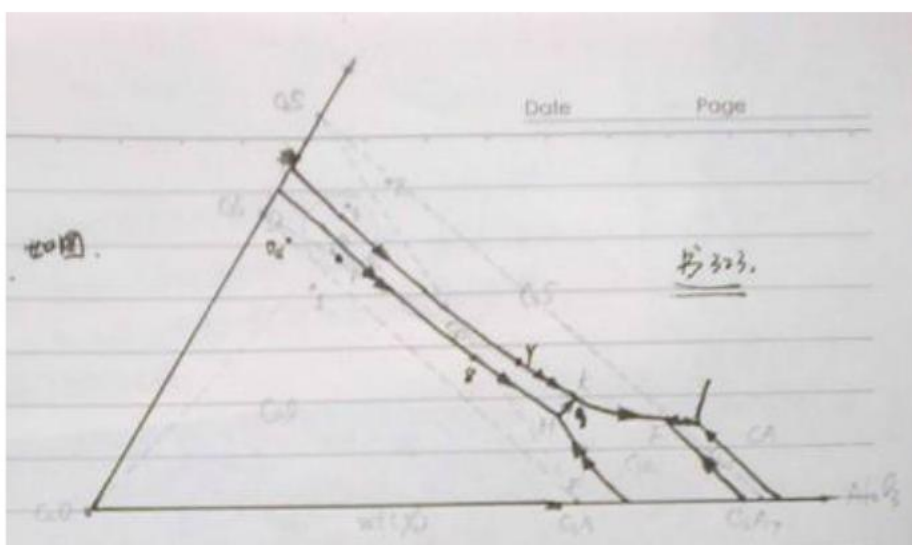
$$\begin{aligned} \Delta G_r^* &= \frac{4}{3}\pi \left(-\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_E + \Delta G_v}\right)^3 \cdot \Delta G_v + 4\pi \left(-\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_E + \Delta G_v}\right)^2 \gamma_{LS} + \frac{4}{3}\pi \left(-\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_E + \Delta G_v}\right) \Delta G_E \\ &= \frac{16\gamma_{LS}^3}{3(\Delta G_E + \Delta G_v)} \end{aligned}$$

2,



当温度从熔融温度开始降低时，首先会使生长速率有最大值，但此时成核速率小，不易形成新相，在某一温度时成核速率有最大值，但生长速率较小，也不易形成新相，因此，两曲线的交界区域，即图中的阴影区域，I U 均有较高的速率，有利于形成新相。

六、（书本 323 页）



1, 如图

2, 如图

3, C_2S : 一致熔融二元化合物

C_3S : 不一致熔融二元化合物

C_3A : 不一致熔融二元化合物

$C_{12}A_7$: 不一致熔融二元化合物

4, H, 单转熔点 (双转熔点) $L + CaO \rightleftharpoons C_3A + C_3S$

K, 单转熔点 (双升点) $L + C_3S \rightleftharpoons C_2S + C_3A$

F: 低共熔点 $L \rightleftharpoons C_3A + C_{12}A_7 + C_2S$

5, 书本 324

6, 1 点产物: C_3S 、 C_3A 、 CaO

2 点平衡时结晶产物 C_2S 、 C_3A 、 $C_{12}A_7$

3 点平衡时结晶产物为: C_3S 、 C_3A 、 C_2S

7, 会, 当液相在 K 点进行 $L + C_3S \rightarrow C_3A + C_2S$ 转熔过程时, 如果 C_3S 被析出

的 C_3A 和 C_2S 包裹, 液相便不能和 C_3S 接触了, 回吸过程无法进行, 这时系统相当于只有液相 C_3A 、 C_3S 三相, 液相便作为一个原始熔体离开 K 点, 沿着 KF 界限向 F 点移动, 进行独立析晶过程。

七、1, 略

2, 影响扩散的因素

外在因素:

温度: $\ln D$ 与 $\frac{1}{T}$ 成线性关系

杂质: 一方面可能导致扩散介质晶格畸变, 另一方面也可能使扩散粒子附加键力, 前者使 D 增大后者使 D 减小。

气氛:

固溶体类型：间隙固溶体比置换型固溶体易扩散因为间隙型扩散机制的扩散活性能小于置换型扩散

内在因素：

(1) 扩散物质性质的影响：扩散粒子性质与扩散介质间差距越大扩散系数也越大。

a, 原子键力越强扩散激活能 Q 值越高, D 越小

b, 晶体结构的影响, 原子排列越紧密, 原子间的结合力越强, 扩散激活能越高, D 越小。

扩散介质结构的影响：通常扩散介质结构越紧密扩散越难, 如体心立方结构堆积因子小于面心立方, 较疏松, 以扩散。

位错、晶界和表面对扩散的影响 $D_{\text{表面}} > D_{\text{晶界}} > D_{\text{晶内}}$

武汉理工材料科学基础 2004 年考研参考答案

一、1, \checkmark

2, \times , 热缺陷 \rightarrow 杂质缺陷

3, \times 截距倒数的互质整数比

4, \checkmark

5, \times , 扩散的推动力是化学位梯度, 并不是所有扩散系统中物质..

6, \times , 初次再结晶的推动力是基质塑性变形所增加的能量。

7, \times , 2 个固相和 1 个液相

8, \times ,

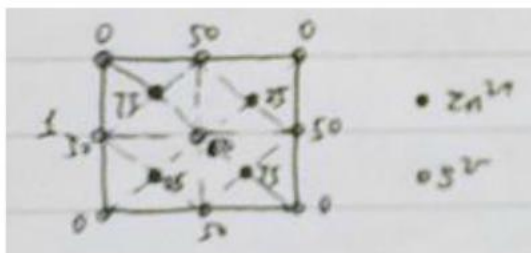
9, \times , 马氏体相变是一种无扩散性相变, 相变时成分不发生变化, 但结构变化。

10, 体系的体积和热焓不发生突变, 热容, 压缩系数, 体积膨胀系数发生突变

11, 弛豫 \rightarrow 重构

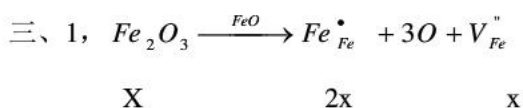
12, 化学动力学 \rightarrow 扩散动力学

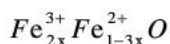
二、1,



2, 闪锌矿为立方晶系, 各棱长相等设为 a 。

$$3, \rho = \frac{m}{v} = \frac{4(65.38 + 32.06)}{Na \cdot a^3}$$





$$\frac{1}{1-3x+2x+1} = \frac{1}{2-x} = 0.52 \Rightarrow x = 0.077$$

$$Fe^{2+} / Fe^{3+} = \frac{1-3x}{2x} = 5$$

$$2, \rho = \frac{4 \times 0.923 \times 56 + 4 \times 16}{Na (0.429 \times 10^{-7})^3} g \cdot cm^3 = 5.70 g \cdot cm^3$$

四、由于陶瓷材料体重存在缺陷，

五、从本质上讲高聚物老化分为物理老化和化学老化两类。

七、Cu SiO₂ Na₂O.SiO Na₂O.2SiO₂ NaCl

由易到难顺序为：SiO₂ Na₂O.2SiO₂ Na₂O.SiO NaCl Ca

2003 年武汉理工材料科学基础考研真题参考答案

一、

初次再结晶：是指从塑性变形的具有应变的基质中生长出新的无应变晶粒的成核和长大过程。

二次再结晶：是胚体中少数晶粒尺寸的异常增加，其结果是个别晶粒尺寸增加，这是区别于正常的晶粒长大的。

上坡扩散：由浓度低的向浓度高的方向扩散称为上坡扩散。

扩散通量：单位时间内通过垂直于 x 轴单位面积的原子数量。高分子链结构：是指组成高分子的结构单元的化学组成，链接方式，几何形态空间构型等及高分子的大小形态、链的柔顺性等。

高分子的聚集状态结构：是指高聚物材料本体内部的结构，即高聚物内的分子链之间的排列或堆砌。

位错滑移：是指在外力作用下，位错线在其滑移面上的运动，结果导致晶体永久变形。

位错爬移：是指是指热缺陷或外力作用下，位错线在垂直其滑移面方向上的运动，其结果导致晶体中空位或间隙质点的增殖或减少。

结晶学细胞：是指晶体结构中取出来反应晶体周期性和对称性的重复单元。

米勒指数（晶面指数）：结晶学中经常用（hkl）来表示一组平行晶面，数字 hkl 是晶面在三个坐标轴上的截距倒数的互质整数比。

重构表面：表面原子层在水平方向上的周期性不同于体内，但垂直方向的层间距离与体内相同。

弛豫表面：由于表面原子极化、变形、重排而引起的原子为之相对正常位置上下移动的界面。

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

重构型转变：不能用简单的原子位移来实现，转变前后结构差异大，必须破坏原子间的键形成具有一个新键的结构转变。

广义固相反应：是固体直接参与反应并引起化学变化，同时至少在固体内部或外部的一个过程中引起控制作用的反应。

矿化剂：在烧结过程中以某种形式加入的能降低烧结温度的物质。

二、白云母 KAl₂ (AlSi₃O₁₀) (OH)₂,

结构类型：络阴离子团为 $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ (Al+Si):O=4:10 层状结构硅酸盐

层的构成：有图（1）可以看出非桥氧依次指向相反的方向，为复网层结构。

复网层由两个硅氧层及中间的水铝层所组成。在每一层内 Si^{4+} 与 O^{2-} 配位 $\text{CN}_{\text{Si}^{4+}}=4$ ，形成 $[\text{SiO}_4]$ 多面体。 Al^{3+} 同时与 O^{2-} 和 OH^- 配位， $\text{CN}=6$ ，形成 $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ 多面体。 Al^{3+} 占据八面体空隙的 $2/3$ ，形成二八面体结构。 $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ 多面体共棱相连，与 $[\text{SiO}_4]$ 之间共顶相连。

层间结构：在层与层之间以 K^+ 相连， K^+ 的配位数为 12，由于 K^+ 电价低，半径大，电量小，与硅氧层的结合力较层内的化学键弱的多，故白云母易沿层间发生解理，可剥离成片状。

三、看 2005 年，二、4

五、 ZrO_2 在烧结时发生晶型转变，并伴有较大的体积效应，这就会使烧结致密化发生困难，并容易引起胚体开裂，加入一定量的 CaO 可形成稳定的 $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ 固溶体同时在反应中产生了 $V_o^{\bullet\bullet}$ 使烧结加快。

方程式： $\text{CaO} \xrightarrow{\text{ZrO}_2} \text{Ca}_{\text{Zr}}^{\bullet} + V_o^{\bullet\bullet} + \text{O}_o$

$$\text{七、} \frac{4\pi r^2 \cdot \gamma_{LS}}{\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v} = 1\% \Rightarrow \gamma = \frac{3\gamma_{LS}}{1\% \Delta G_v} = \frac{3}{0.01 \times 10^8} = 3 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$r^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_v} = -\frac{2}{-1 \times 10^8} = 2 \times 10^{-8} \text{ m}$$

因为 $r > r^*$ 所以新相能稳定长大。

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{LS} \\ &= \frac{4}{3}\pi (3 \times 10^{-6})^3 (-1 \times 10^8) + 4\pi (3 \times 10^{-6})^2 \cdot 1 \\ &= -1.12 \times 10^{-8} \text{ J} \end{aligned}$$

八、(a) 双升点（单转熔点） $L + \alpha \Leftrightarrow \beta + \gamma$

(b) 低共熔点 $L \Leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$

(c) 双降点（双转熔点） $L + \beta + \gamma \Leftrightarrow \alpha$

(d) 过渡点 $\beta_a \xrightarrow{L+\alpha} \beta_A$

九、1, S_1 不一致熔融二元化合物

S_2 不一致熔融二元化合物

S_3 一致熔融二元化合物

4, 最先析出晶相 S_1 ，在 P_3 点结晶结束，最终产物 $S_1 + S_2 + S_3$

5, P_2 点对应温度出现液相，在 3 点时对应温度完全融化。

一、2, AB[100] AC [110] AE[101] AF[111] AG[011]
AJ[211] AK[121] AL[112]

3, (111) ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)..($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)..(111)..($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)...(111)...($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)...(111)...

二、1, 反萤石结构 图参看照片版

2, Na⁺的配位数为 4
O²⁻配位数为 12

3, 由于 NaO 晶体结构中一半的立方体空隙没有有被 O²⁻填充, 所以在{111}面网方向上存在着相互比邻的同号离子层, 其静电斥力其主要作用, 导致晶体在平行余{111}面网方向上易发生解理, 呈八面体解理。

四、2 液相: $M \xrightarrow{L \rightarrow C} O1 \xrightarrow{L+C \rightarrow F} O2 \xrightarrow{L \rightarrow F} O3 \xrightarrow{L \rightarrow F+A} 4 \xrightarrow{L \rightarrow A+G+F} 4$

固相: $C \xrightarrow{C} C \xrightarrow{L+C} F \xrightarrow{F} F \xrightarrow{F+A} O4 \xrightarrow{A+G+F} M$ (产物为 A、F、G)

3, (1) 过 M 过作副三角形 AGF 边 FG、AG 的平行线交 AF 于 M'...M'' 则

$$G\% = \frac{M'M''}{AF} \times 100\%$$

$$F\% = \frac{AM''}{AF} \times 100\%$$

$$A\% = \frac{MN}{AF} \times 100\%$$

(2) 刚到 4 点时 $A\% = \frac{FO4}{AF} \times 100\%$

$$F\% = \frac{AO4}{AF} \times 100\%$$

4, 加热组成为 P 的物料在 3 点处温度开始出现液相, 在 P 点温度完全熔融
加热组成为 Q 的物料在 5 点处温度开始出现液相, 在 Q 点温度完全熔融

五、(1) 按物态变化分类, 按热力学分类、按动力学分类、按相变机理分类

(2) 按热力学分类可分为

六、分为: 金属材料、无机非金属材料、高分子材料、复合材料