

材料科学基础专业课笔记

注：结合武汉理工大学出版社出版的《材料科学基础》（张联盟 黄学辉 宋晓岚主编），未出现章节为上课未重点提及内容。

2 晶体结构

2.1 结晶学基础

1 概念：晶体 晶胞 晶胞参数 七大晶系 晶面指数 晶面族 晶向指数 晶向族

2 晶面指数和晶向指数的计算

2.2 结合力与结合能

按照结合力性质不同分为物理键和化学键

化学键包括离子键 共价键 金属键

物理键包括范德华键 氢键

晶体中离子键共价键比例估算（公式 2.16）

离子晶体晶格能

2.3 堆积（记忆常识）

1 最紧密堆积原理及其适用范围：原理（略），

适用范围：典型的离子晶体和金属晶体。

原因：该原理是建立在质点的电子云分布呈球形对称以及无方向性的基础上的

2 两种最紧密堆积方式：面心立方最紧密堆积 ABCABC 密排六方最紧密堆积 ABABAB

系统中：每个球周围有 6 个八面体空隙 8 个四面体空隙

N 个等径球体做最紧密堆积时系统有 2N 个四面体空隙 N 个八面体空隙

八面体空隙体积大于四面体空隙

3 空间利用律：晶胞中原子体积与晶胞体积的比值。（要会计算）

两种最紧密堆积方式的空间利用律为 74.05%（等径球堆积时）

4 影响晶体结构的因素

内因：质点相对大小（决定性因素）

配位数（概念及计算）

极化（概念，极化对晶体结构产生的影响）

外因（了解）：同质多晶

类质同晶

同质多晶转变

2.4 单质晶体结构（了解）

2.5 无机化合物结构（重点每年必考）

分析结构从以下几个方面入手：晶胞分子数，何种离子做何种堆积，何种离子添隙，添隙百分比，正负离子配位数，正负离子电价是否饱和，配位多面体，添隙半径的计算（刚好相切时），隙结构与性质的关系。

① NaCl 型：4 个 NaCl 分子 Cl 离子做面心立方密堆积，Na 离子填充八面体空隙，填充率 100%。

正负离子配位数均为 6，电价饱和。[NaCl₆]或[ClNa₆]八面体。

结构与性能：此结构在三维方向上键力均匀，因此无明显解理，破碎后呈颗粒状，粒为多面体形状

离子键结合，因此有较高熔点和硬度。

② 立方 ZnS 结构：4 个 ZnS 分子 S 离子做面心立方密堆积，Zn 离子填充四面体空隙填充率 50%

离子配位数均为 4，电价饱和。[ZnS₄]四面体

会画投影图（图 2.26）注意：一定要画虚线，一定要标高，一定要有图例（白球黑球代表什么离子）

③ 萤石 (CaF_2) 结构: (唯一正离子做堆积的结构)

4 个 CaF_2 分子 Ca 离子做面心立方密堆积, F 离子填充四面体空隙, 填充率 100%

正离子配位数为 8, 负离子配位数为 4, 电价饱和, $[\text{CaF}_8]$ 或 $[\text{FCa}_4]$

结构与性质: 与 NaCl 相比, 综合电价和半径因素, 萤石质点间键力比 NaCl 强, 表现为萤石硬度熔点密度高于 NaCl 而水中溶解度低于 NaCl 。

由于萤石结构中有一半的立方体空隙没有被 Ca 离子填充, 所以在 $\{111\}$ 面网方向上存在毗邻的同号离子层, 其静电斥力起主要作用, 导致晶体在平行与 $\{111\}$ 面网方向上易发生解理, 因此萤石常呈八面体解理。

碱金属氧化物 R_2O 为反萤石型结构, 它们的正负离子位置刚好跟萤石结构中相反, 性质类似, 在 $\{111\}$ 面网方向上也易发生解理。

④ 钙钛矿结构(非常重点每年必考): CaTiO_3

Ca 离子占据八个顶点, O 占据六个面的面心, Ti 离子位于体心。 Ca 和 O 共同做面心立方密堆积, Ti 离子占据八面体空隙的 $1/4$ 。晶胞分子数 1, 配位数: Ca 12 Ti 6 O 6。 O 电价饱和。

理想情况下半径关系 $R_{\text{Ca}} + R_{\text{O}} = (\sqrt{2})(R_{\text{Ti}} + R_{\text{O}})$ (会推导)

结构与性能的关系: 电价饱和, 晶体结构稳定。

自发极化与铁电效应: (非常重点每年必考)

自发极化(概念): 对于理想晶体而言, 如果不存在外电场时, 单位晶胞中的正负电荷不重合, 具有一定的偶极矩, 这种现象称为自发极化。

产生自发极化的条件: 离子位移后使离子固定在新位置上的力应该大于位移后的恢复力

BaTiO_3 具有铁电效应而 CaTiO_3 不具有铁电效应的原因: 要有铁电效应必须能够产生自发极化。 Ba 离子半径比较大, 使得晶胞参数也比较大, 从而使结构中 $[\text{TiO}_6]$ 八面体空隙比较大, Ti 与 O 之间有比较大的空隙, 可以克服恢复力, 可以发生自发极化。而 CaTiO_3 中由于 Ca 离子半径小, 使得晶胞参数也比较小, 从而使结构中 $[\text{TiO}_6]$ 八面体空隙比较小, 甚至小于 Ti 离子尺寸, 位移后恢复力很大, 不能在新位置上固定下来, 从而不能产生自发极化, 没有铁电效应。

2.6 硅酸盐晶体结构(特征, 分类)

硅酸盐晶体基本结构单元是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体。

硅酸盐晶体各种结构的共同特点(四条 58 页)

硅酸盐晶体分类: 根据硅氧比分类(见 58 页表 2.13)

岛状结构: 镁橄榄石(结构, 结构与性质的关系)

组群状: 桥氧(概念), 绿宝石结构

链状: 单链, 双链

层状: 单网层, 复网层, 水镁(铝)石层

滑石: 沿 C 轴方向的复网层, 两个硅氧层夹一层水镁石层, 三八面体。结构与性质的关系(层内电价饱和, 层间通过分子间力结合, 有解理)

蒙脱石: 复网层, 结构与性质的关系(C 轴长度随含水量而变化)

3 晶体结构缺陷

3.1 结构缺陷类型

缺陷(概念): 晶体点阵结构中周期性势场的畸变

按照几何形态分类: 点, 线, 面, 体

点缺陷包括空位, 间隙, 杂质, 色心

线缺陷有位错

面缺陷有晶界，表面

按照缺陷产生原因分类：热缺陷（本征缺陷），杂质缺陷和非化学计量缺陷（非本征缺陷）

热缺陷分为弗伦克尔缺陷和肖特基缺陷（理解图 3.2）

弗伦克尔缺陷特征是空位和间隙质点成对出现，肖特基缺陷特征是正负离子空位成对出现。

3.2 点缺陷（本节略，重点为缺陷反应方程式的书写以及缺陷浓度的计算）

符号，书写原则，98 页下面的两个基本规律

热缺陷浓度的计算：热力学方法，化学平衡方法

3.5 固溶体

固溶体（概念）

分类：根据位置分为置换型固溶体，间隙型固溶体。

根据固溶度分为有限固溶体（不连续固溶体），无限固溶体（连续固溶体）。

形成置换固溶体的条件（四条）

形成间隙型固溶体的条件

为什么间隙固溶体不能是连续固溶体（149 页最下面）

会写方程式

理论密度计算，化学式的确定。

3.6 非化学计量化合物（要仔细看课本，理解）

四种类型不再赘述，关键是要导出方程式，得出空位浓度，电子浓度与氧压力和温度的关系，并说明其与密度，导电性的关系。另外注意 N 型半导体与 P 型半导体。

4 非晶态结构与性质

4.2 熔体的性质

1. 粘度：概念，物理意义

影响因素：对于硅酸盐晶体而言，熔体中聚合阴离子团越大黏度越大，反之亦然。因此影响黏度的因素就是影响聚合阴离子团大小的因素，主要有温度和添加剂。

温度对粘度的影响：由于温度升高，聚合阴离子团将解聚为较小的阴离子团，因此温度升高主要使黏度变小

添加剂：通常碱金属氧化物的加入使黏度变小（需要理解并能够用自己的话详细说明）
二价金属氧化物有两重性，但主要使黏度降低。（需要理解并能够用自己的话详细说明）

高价金属氧化物使黏度增大（需要理解并能够用自己的话详细说明）

硼反常现象（重点）：由于硼离子配位数变化引起性能曲线上出现转折的现象。

当三氧化二硼含量较少时使黏度增加，当三氧化二硼含量较多时使黏度下降（需要理解并能够用自己的话详细说明）。

2. 表面张力：概念，物理意义，表面能。

影响因素：温度：温度升高，质点热运动增加，体积膨胀，相互作用松弛，表面张力降低。

添加物：首先需要理解并能够用自己的话详细说明硅酸盐熔体的表面张力随硅氧比的变化而变化的规律及原因（178 页第三段），再说明各种氧化物加入对表面张力的影响

4.3 玻璃的形成

条件：热力学条件：玻璃态与晶态的 ΔG 相差越小越容易形成玻璃

动力学条件：成核—生长速度相差越大，越容易形成玻璃

结晶化学条件：复合阴离子团越大越容易形成玻璃，排列越不规则越复杂越容易形成玻璃

Si/O 比小
 Si/O 比大

形成体，中间体，改变体

具有离子键或金属键向共价键过度的混合键型则容易形成玻璃

具有离子键或金属键向共价键过度的混合键型则容易形成玻璃

2009 年 6 月

$[(Si/O) \text{ 比越大}]$ 复合阴离子团越大，越容易形成玻璃，排列越不规则越容易形成玻璃

形成体 > 中间体 > 改变体（由易 → 难）

具有离子键或金属键向共价键过度的混合键型则容易形成玻璃

5 表面结构与性质

5.1 固体表面及其结构

产生表面现象的根本原因：材料表面质点排列不同于材料内部，材料表面处于高能量状态。

弛豫：概念，画图说明，举例（NaCl 单晶）

重构：概念，画图说明，举例（硅 111 面劈裂后的表面）

固体的表面张力与表面自由能：概念，与液体表面张力和表面自由能的区别（5.1.1.4） 习题 5.2

表面力场

固体表面结构：晶体表面结构（双电层的形成过程 212 页第三段及图 5.6）

5.3 润湿与黏附

1. 润湿：是一种流体从固体表面置换另一种流体的过程。

分类：沾湿，浸湿，铺展

三种行为自发进行的热力学条件：公式 5.36 5.37 5.38 5.39 5.40

2. 接触角与 YOUNG 方程

YOUNG 方程的推导，公式 5.43.

三种行为的接触角判据：将方程带入公式 5.36 5.37 5.38 5.39 5.40 得出公式 5.45 5.46 5.47。

3. 表面粗糙度的影响：226 页最下面一段的结论。

4. 黏附及其化学条件

黏附的概念

良好的黏附的表面化学条件：230 页四条，另外 231 页三条。

6 相图

三元系统相图（每年必考一个大题）

规则：298 页等含量规则，等比例规则，背向线规则

301 页重心规则

306 页小二的杠杆规则

306 页倒数二段一致熔融合合物的判断

307 页第三段温度下降方向的判断，最下面结晶结束点的判断

308 页第一段划分副三角形规则，倒数第二段不一致熔融合合物的判断

309 页界线性质的判断及方程，最下面无变量点性质的判断

310 页第一段和第二段仔细看

311 页熔体 2 和熔体 3 的结晶过程仔细看，涉及到折线和穿相区两种情况。

312 页规律三条。

314315 页过度点以及化合物稳定性的判断

316 页多晶转变点

* 多做题，熟能生巧。

7 扩散

7.1 非克定律（重点）

第一定律的推导（会画模型），微观表达式。

稳态扩散，非稳态扩散

第二定律的推导。

376 页第一第二定律的内在联系（最后一句话）。

7.5 多元系统的扩散

克肯达尔效应 7.5.2（重点）

7.6 影响扩散的因素

外在因素：温度，杂质，气氛，固熔体类型

内在因素：扩散物质性质的影响，扩散介质结构的影响，位错、晶界、表面的影响

8 相变

8.1 相变概述

1. 相变分类

按照热力学分类：按照化学位偏导数的连续性分为一级相变，二级相变

一级：两相化学位相等，但化学位一阶偏导数不相等，反映在宏观性质上，热焓突变，热效应较大，体积膨胀或收缩。

二级：两相化学位相等，化学位一阶偏导数相等，但化学位二阶偏导数不相等。表现在宏观性质上，热容，压缩系数和体膨胀系数发生变化，而体积及热效应没有实变。

按照相变机理分为成核生长相变，连续性相变，有序无序相变和马氏体相变

2. 相变的条件（重点）

温度条件：推导，结论（418页倒数第二段）

压力浓度条件

综上所述：相变要自发进行，系统必须过冷（过热）或者过饱和。

8.2 成核生长相变

包括成核和生长两个过程

1. 核化速率

8.2.1.1 均态核化速率：均态核化速率势垒的推导（420和421页），核化速率的最终表达式（公式8.19和8.20）并由此分析均态核化速率与温度的关系（先升后降）。

非均态核化速率（了解）

8.2.2 生长速率（通常用线生长速率表示）：分析温度不同时速率随温度的变化（424及425页仔细阅读）

图8.9。

8.2.4 影响结晶速率的因素：界面情况、熔体结构、非化学计量、外加剂。

9 固态反应

9.1 概论

1. 固态反应概念：固体直接参与反应并起化学变化，同时至少在固体内部或外部的一个过程中起控制作用的反应

2. 固态反应的特征：一般包括相界面上的化学反应和固相内的物质迁移两个过程，通常需要在高温下进行

9.3 反应动力学

9.3.1 一般动力学关系：固态反应通常由若干简单的物理化学过程构成，整个过程速度由其中最慢的一环控制

化学动力学、扩散动力学、过渡范围的概念，意义。

公式9.21

9.3.3 扩散动力学范围（重点）

抛物线方程：推导，表达式，图9.9模型

扬德方程：假设，推导，表达式，图9.11，计算

金氏方程：假设，与扬德方程的假设不同之处，表达式，计算

9.5 影响因素（理解）

反应物化学组成

反应物颗粒及均匀性

温度

压力和气氛

反应物活性

10 烧结

10.1 概述

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

10.2 烧结过程及机理

1. 过程：表 10.1（重点，背住）
2. 烧结推动力：系统表面能的降低
3. 机理：黏附，传质

黏附作用是烧结初始阶段，导致粉体颗粒间键合、靠拢、重排，并开始形成接触区的一个重要原因

传质包括流动传质，扩散传质，气相传质，溶解沉淀传质

10.4 再结晶和晶粒长大

烧结过程中，高温下同时进行两个过程：再结晶和晶粒长大，尤其是在烧结后期。

1. 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

推动力：基质塑性变形增加的能量

2. 晶粒长大（正常长大）：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。

推动力：晶界过剩的自由能

3. 二次再结晶（晶粒异常长大）：是坯体中个别大晶粒的异常长大，其结果是个别晶粒异常长大，这是区别与正常晶粒长大的。推动力仍然是晶界过剩的自由能。

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

10.7 影响因素（略）：注意与实际工艺过程相结合，教材中有很多例子，要仔细看，考试可能从中出题。

腐蚀和断裂两章考试内容少，基本上只出基本概念

11 腐蚀

腐蚀定义：材料腐蚀是指材料由于环境作用而引起的破坏和变质过程

分类：金属/高分子/无机非金属腐蚀

金属腐蚀：金属在环境介质中发生化学、电化学或物理作用导致的金属的变质和破坏，分为全面腐蚀和局部腐蚀

腐蚀特点：大多数情况下可以用电化学过程描述，大多发生在表面并逐步向深处发展。

高分子腐蚀：高分子材料在加工、储存和使用过程中，由于内外因素的综合作用，其物理化学性能和机械性能逐渐变坏，以至于最后丧失使用价值，称为高分子材料腐蚀或老化，分为物理老化和化学老化

腐蚀特点：难于用电化学规律描述，腐蚀过程与介质的渗入、渗入介质与材料间的相互作用和材料组分的溶出等因素有关。

无机非金属材料腐蚀：无机非金属材料在一些特殊的环境下，如高温或强腐蚀性介质中，发生物理化学变化，导致材料性能劣化。

腐蚀特点：腐蚀以材料与介质的化学反应为主，并与材料的组成、显微结构、结晶状态、腐蚀产物的性质等因素有关。