

# 湖北工业大学

## 二〇〇九年招收硕士学位研究生试卷

试卷代号 914 试卷名称 材料科学基础 (A)

① 试题内容不得超过画线范围，试题必须打印，图表清晰，标注准确。

② 考生请注意：答题一律做在答题纸上，做在试卷上一律无效。

一、解释下列基本概念：(5×4分)

压电效应；固溶体；扩散通量；二级相变；固相烧结。

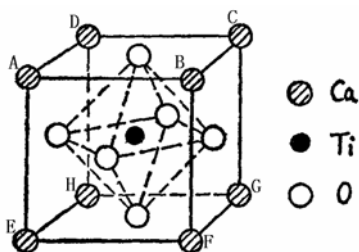
二、画出立方晶系中  $(\bar{3}01)$ 、 $(13\bar{2})$  晶面和  $[20\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}2\bar{2}]$  晶向。(8分)

三、问答题(共54分)

- 1、 $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{CaTiO}_3$  都属于钙钛矿结构，其中  $\text{BaTiO}_3$  晶体具有铁电效应而  $\text{CaTiO}_3$  没有，请从结构方面予以解释。(9分)
- 2、根据原子的滑移方向和位错线取向的几何特征不同，位错可以分为哪几种类型？各自的几何特征是什么？(9分)
- 3、写出 Young 方程的表达式，并说明根据接触角如何判断一种液体对一种固体的润湿性能？(9分)
- 4、什么是克肯达尔效应？请用扩散理论加以解释。若 Cu-Al 组成的互扩散偶发生扩散时，界面标志物会向哪个方向移动？(Cu 的熔点为 1357.6K，Al 的熔点为 933.25K)(9分)
- 5、为什么在成核-生长机理相变中，要有一点过冷或过热才能发生相变？什么情况下需过冷，什么情况下需过热，试证明之。(9分)
- 6、初次再结晶、晶粒长大和二次再结晶的定义是什么？推动力的来源分别是什么？工艺上如何防止或延缓二次再结晶的发生？(9分)

四、计算题(共28分)

1、根据  $\text{CaTiO}_3$  晶胞图，回答下列问题：(8分)



- 1) 晶面 BCGF、HAC 的晶面指数；晶向 DF、AH 的晶向指数。
- 2) 晶胞分子数是多少？何种离子填何种空隙，空隙利用率是多少？
- 3) 计算说明  $\text{O}^{2-}$  的电价是否饱和；

# 湖北工业大学二〇〇九年招收硕士学位研究生试卷

- 4) 结构中是否存在  $\text{TiO}_3^{2-}$  离子, 为什么?
- 2、设有以直径为  $2\text{cm}$  的厚壁管道, 被厚度为  $0.001\text{cm}$  的铁膜片隔开, 在膜片的一边, 每  $1\text{cm}^3$  中含有  $5 \times 10^{19}$  个  $\text{N}$  原子, 该气体不断地通过管道。在膜片的另一边的气体中, 每  $1\text{cm}^3$  中含有  $5 \times 10^{18}$  个  $\text{N}$  原子。如果该温度下氮在铁中的扩散系数是  $4 \times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ , 试计算通过铁膜片的氮原子总数。(10 分)
- 3、粒径为  $1\mu$  的球状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  由过量的  $\text{MgO}$  微粒包围, 观察尖晶石的形成, 在恒定温度下, 第一个小时有 20% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  起了反应, 计算完全反应的时间: (1) 用杨德方程计算; (2) 用金斯特林格方程计算; (3) 对计算结果加以比较, 说明产生差异的原因。(10 分)

五、(15 分)

1、写出如下杂质进入基质晶体后可能出现的典型的缺陷方程式:

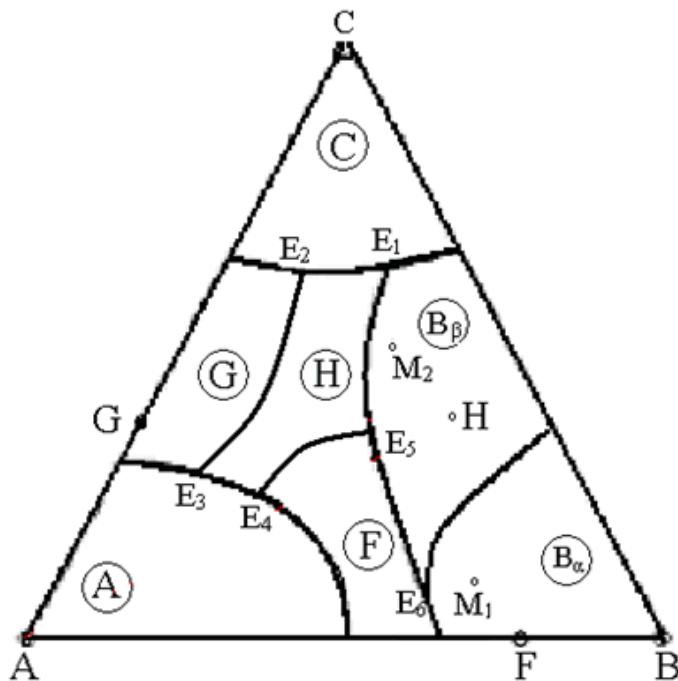
- (1)  $\text{MgO}$  加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中;
- (2)  $\text{TiO}_2$  加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中。

2、据此总结书写杂质缺陷反应方程式的规律性。

3、烧结  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷时经常加入  $\text{MgO}$  或  $\text{TiO}_2$  以降低烧结温度, 根据缺陷化学原理说明加入哪种外加剂更能促进烧结。

六、如图 A-B-C 三元系统相图, 根据相图回答下列问题 (25 分):

1. 在图上划分副三角形、用箭头表示各条界线上温度下降方向及界线的性质 (包括各二元系统);
2. 判断化合物 F、G、H 的性质;
3. 写出各三元无变量点的性质及其对应的平衡关系式;
4. 写出组成点  $M_1$  在完全平衡条件下的冷却结晶过程;
5. 写出组成点  $M_2$  在完全平衡条件下进行加热时, 开始出现液相的温度; 写出完全平衡条件下进行冷却, 组成点  $M_2$  结晶结束时各物质的百分含量 (用线段比表示)。



## 标准答案（A 卷）

### 一、解释下列基本概念：（20 分）

**压电效应：**某些晶体在机械力作用下发生变形，使晶体内正负电荷中心相对位移而极化，致使晶体两端表面出现符号相反的束缚电荷，其电荷密度与应力成比例。由“压力”产生“电”的现象称为正压电效应，由“电”产生“机械形变”的现象称为逆压电效应。

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

**弛豫表面：**表面上的原子产生相对于正常位置的上、下位移，使得表面相中原子层的间距偏离体相内原子层的间距，产生压缩或膨胀。

**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。

**扩散通量：**单位时间通过单位面积的原子个数。

**克肯达尔效应：**由于多元系统中各组元扩散速率不同而引起的扩散偶原始界面向扩散速率快的一侧移动的现象。

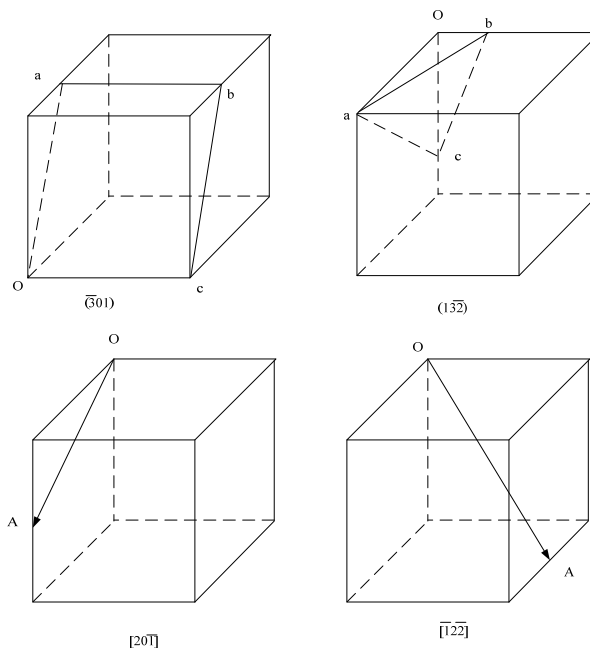
**一级相变：**在临界温度、临界压力时，两相化学位相等，但化学位的一阶偏导数不相等的相变。

**二级相变：**相变时化学位及一阶偏导数相等，而二阶偏导数不相等的相变。

**烧结：**压制成型后的粉状物料在低于熔点的高温作用下，通过坯体间颗粒相互粘结和物质传递，使气孔排除、体积收缩、强度提高，逐渐变成具有一定的几何形状和强度的过程。

**固相烧结：**烧结温度下基本无液相出现的烧结。

### 二、画出立方晶系中 $(\bar{3}01)$ 、 $(1\bar{3}\bar{2})$ 晶面和 $[20\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}\bar{2}\bar{2}]$ 晶向。（8 分）



### 三、问答题（共 54 分）

1、BaTiO<sub>3</sub> 和 CaTiO<sub>3</sub> 都属于钙钛矿结构，其中 BaTiO<sub>3</sub> 晶体具有铁电效应而 CaTiO<sub>3</sub> 没有，请从结构方面予以解释。（9 分）

铁电性能的出现与晶体内的自发极化有关，要产生自发极化就必须满足：离子位移后固定在新位置上的力大于位移后的恢复力。

在 BaTiO<sub>3</sub> 结构中，Ti<sup>4+</sup>离子比氧八面体空隙小，由于 Ti<sup>4+</sup>离子电价高，它与 O<sup>2-</sup>离子之间的相互作用非常强烈。当 Ti<sup>4+</sup>离子发生位移向某一 O<sup>2-</sup>离子靠近时，使 O<sup>2-</sup>离子的电子云变形，也向 Ti<sup>4+</sup>离子靠拢并发生强烈的电子位移极化，O<sup>2-</sup>离子极化所产生的电场会促使 Ti<sup>4+</sup>离子进一步位移，这样相互作用直到外层电子云相互渗透后产生的排斥力（恢复力）与内电场力（极化力）相平衡为止。Ti<sup>4+</sup>离子、O<sup>2-</sup>离子相互作用所形成的内电场很大，完全可能超过 Ti<sup>4+</sup>离子位移不大时所产生的恢复力，因此，在一定条件下就有可能使 Ti<sup>4+</sup>离子在新位置上固定下来，使单位晶胞中正负电荷中心不重合，产生电偶极矩。

在 CaTiO<sub>3</sub> 结构中，氧八面体空隙比钛离子小很多，钛离子位移后恢复力很大，无法在新位置上固定下来，因此不会出现自发极化。

2、根据原子的滑移方向和位错线取向的几何特征不同，位错可以分为哪几种类型？各自的几何特征是什么？（9 分）

根据原子的滑移方向和位错线取向的几何特征不同，位错可以分为刃位错、螺位错和混合位错。

刃位错的几何特征：位错线与原子滑移方向相垂直；滑移面上部位错线周围原子受压应力作用，原子间距小于正常晶格间距；滑移面下部位错线周围原子受张应力作用，原子间距大于正常晶格间距。

螺位错的几何特征：位错线与原子滑移方向相平行，位错线周围原子的配置是螺旋状的，即形成螺位错后，原来与位错线垂直的晶面，变成以位错线为中心轴的螺旋面。

混合位错的几何特征：位错线与原子滑移方向既不平行也不垂直，位错线上任意一点经矢量分解后，可分解为刃位错和螺位错。

3、写出 Young 方程的表达式，并说明根据接触角如何判断一种液体对一种固体的润湿性能？（9 分）

$$\text{Young 方程的表达式为 } \cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$$

当  $\theta \leq 180^\circ$  时为沾湿，当  $\theta \leq 90^\circ$  时为浸湿，当  $\theta = 0^\circ$  或不存在平衡接触角时为铺展。

4、什么是克肯达尔效应？请用扩散理论加以解释。若 Cu-Al 组成的互扩散偶发生扩散时，界面标志物会向哪个方向移动？（Cu 的熔点为 1357.6K，Al 的熔点为 933.25K）（9 分）

克肯达尔效应是指由于多元系统中各组元扩散速率不同而引起的扩散偶原始界面向扩散速率快的一侧移动的现象。

在扩散过程中，标志物总是向着含低熔点组元较多的一侧移动。相对而言，低熔点组元扩散快，高熔点组元扩散慢。正是这种不等量的原子交换造成了克肯达尔效应。

若 Cu-Al 组成的互扩散偶发生扩散时，界面标志物会向 Al 方向移动。

5、为什么在成核-生长机理相变中，要有一点过冷或过热才能发生相变？什么情况下需过冷，

什么情况下需过热，试证明之。(9分)

在等温、等压下有  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ，当系统平衡时  $\Delta G = 0$ ，则有

$$\Delta H - T\Delta S = 0, \text{ 得 } \Delta S = \frac{\Delta H}{T_0}$$

$$\text{若 } \Delta H \text{ 与 } \Delta S \text{ 不随温度而变化, 则有 } \Delta G = \Delta H - \frac{T\Delta H}{T_0} = \Delta H \frac{T_0 - T}{T_0} = \Delta H \frac{\Delta T}{T_0}$$

相变过程要自发进行, 必须有  $\Delta G < 0$ , 则  $\Delta H \frac{\Delta T}{T_0} < 0$ 。若相变过程

放热  $\Delta H < 0$ , 要使  $\Delta G < 0$ , 必须有  $\Delta T > 0$ ,  $T_0 > T$ , 这表明系统必须“过冷”, 即系统实际温度比理论相变温度要低, 才能使相变过程自发进行; 若相变过程吸热  $\Delta H > 0$ , 要使  $\Delta G < 0$ , 必须有  $\Delta T < 0$ ,  $T_0 < T$ , 这表明系统必须“过热”。

6、初次再结晶、晶粒长大和二次再结晶的定义是什么? 推动力的来源分别是什么? 工艺上如何防止或延缓二次再结晶的发生? (9分)

1) 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。推动力是基质塑性变形所增加的能量。

晶粒长大: 在烧结中、后期, 细小晶粒逐渐长大, 而一些晶粒的长大过程也是另一部分晶粒的缩小或消失过程, 其结果是平均晶粒尺寸增加。推动力是晶界过剩的自由能。

二次再结晶: 坯体中少数大晶粒尺寸的异常增加, 其结果是个别晶粒的尺寸增加。推动力是晶界过剩的自由能。

2) 防止或延缓二次再结晶的发生: 原始物料粒度均匀、烧结温度不能过高、成型压力均匀、引入适当的添加剂。

四、计算题 (共 28 分)

1、(8分)

1) 晶面 BCGF (010), HAC ( $11\bar{1}$ )

晶向 DF[ $11\bar{1}$ ], AH[101]

2) 晶胞分子数为 1,  $Ti^{4+}$  占据八面体空隙, 空隙利用率为 25%

$$3) \frac{2}{12} \times 4 + \frac{4}{6} \times 2 = 2$$

$O^{2-}$  电价是饱和的

4) 不存在, 因为中心原子与配位原子之间依靠纯粹的静电力结合, 不能算作络合离子。

2、(10分)

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = -4 \times 10^{-7} \times \frac{5 \times 10^{18} - 5 \times 10^{19}}{0.001} = 1.8 \times 10^{16} \text{ 个 } N \text{ 原子 } / (cm^2 \cdot s)$$

$$\text{总原子数}/s = JA = J \left( \frac{\pi d^2}{4} \right) = 1.8 \times 10^{16} \times \frac{3.14 \times 2^2}{4} = 5.65 \times 10^{16} \text{ 个 } N \text{ 原子} / s$$

3、(10分)

$$1) \left[ 1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}} \right]^2 = Kt$$

当  $G=20\%$ ,  $t=1\text{h}$  时,  $K=0.00514$

当  $G=1$  时,  $t=194.5\text{h}$

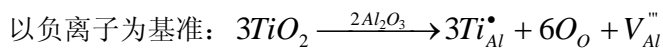
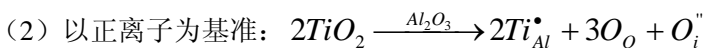
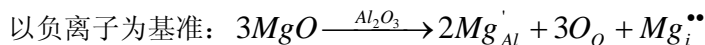
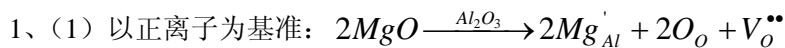
$$2) 1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{\frac{2}{3}} = Kt$$

当  $G=20\%$ ,  $t=1\text{h}$  时,  $K=0.0489$

当  $G=1$  时,  $t=68.1\text{h}$

3) 产生差异的原因在于杨德方程仅适用于反应初期转化率较小的情况, 而金斯特林格方程对整个反应期都适用。

五、(15分)



2、可以总结 2 条基本规律:

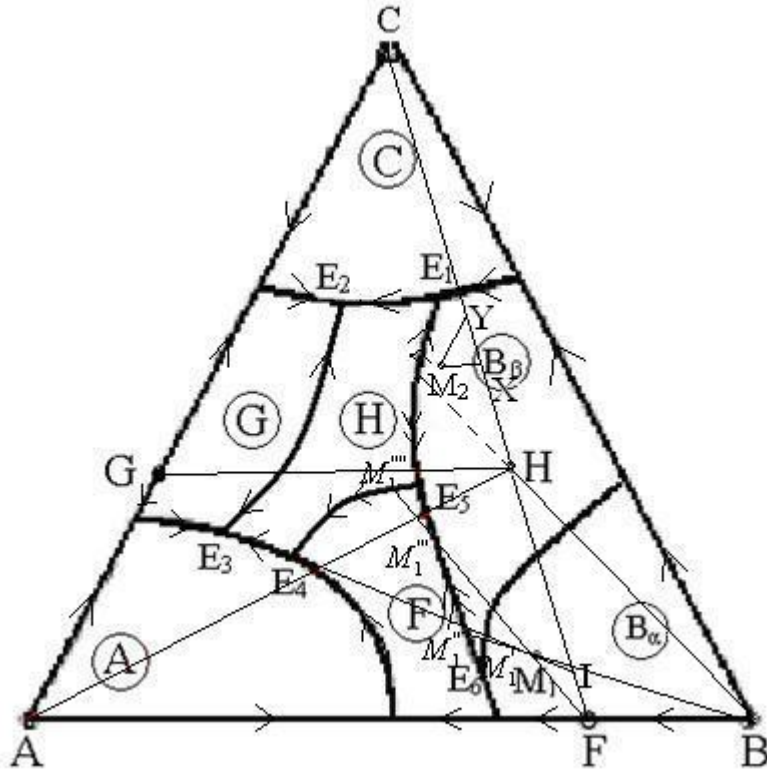
1) 低价正离子占据高价正离子位置时, 该位置带有负电荷, 为了保持电中性, 会产生负离子空位和间隙正离子;

2) 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, 会产生正离子空位或间隙负离子。

3、加入  $TiO_2$  更能促进  $Al_2O_3$  的烧结, 因为  $Ti^{4+}$  与  $Al^{3+}$  半径相近, 能形成连续固溶体; 且在高温下  $Ti^{4+}$  可能转变为半径较大的  $Ti^{3+}$ , 从而加剧晶格畸变, 使活性更高, 能更有效的促进烧结。

六、根据相图回答下列问题 (25分):

1. 在图上划分副三角形、用箭头表示各条界线上温度下降方向及界线的性质;
2. 判断化合物 F、G、H 的性质;
3. 写出各三元无变量点的性质及其对应的平衡关系式;
4. 写出组成点  $M_1$  在完全平衡条件下的冷却结晶过程;
5. 写出组成点  $M_2$  在完全平衡条件下进行加热时, 开始出现液相的温度; 写出完全平衡条件下进行冷却, 组成点  $M_2$  结晶结束时各物质的百分含量 (用线段比表示)。



1) 见图，五个副三角形 (6')

2) F: 不一致熔融二元化合物

G: 一致熔融二元化合物

H: 不一致熔融三元化合物 (3')

3) E<sub>1</sub>: 双升点 (单转熔点)  $L_{E_1} + B \leftrightarrow C + H$

E<sub>2</sub>: 低共熔点  $L_{E_2} \leftrightarrow C + G + H$

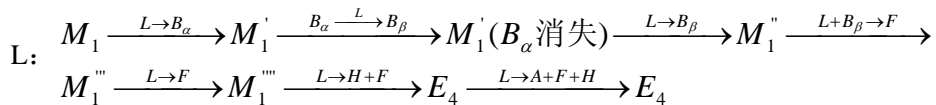
E<sub>3</sub>: 低共熔点  $L_{E_3} \leftrightarrow A + G + H$

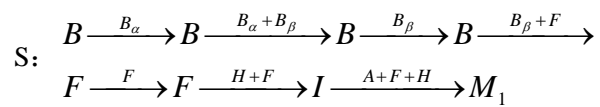
E<sub>4</sub>: 双升点 (单转熔点)  $L_{E_4} + F \leftrightarrow A + H$

E<sub>5</sub>: 双升点 (单转熔点)  $L_{E_5} + B \leftrightarrow F + H$

E<sub>6</sub>: 多晶转变点  $B_\alpha \xrightleftharpoons{L_{E_6}, F} B_\beta$  (6')

4) M<sub>1</sub> 点: (4')





5) 组成为  $M_2$  的熔体在  $E_2$  点温度开始出现液相。

完全平衡条件下进行冷却，结晶结束时各物质的百分含量：

$$C\% = \frac{HX}{CH}$$

$$G\% = \frac{XY}{CH}$$

$$H\% = \frac{CY}{CH}$$

(6')