

2002 年硕士研究生入学考试初试试题答案

一、是非题

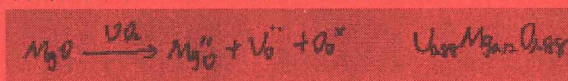
- 1、× 2、× 3、× 4、√ 5、×
6、× 7、× 8、√ 9、√ 10、√

二、选择题

- 1、c 2、be 3、d 4、c 5、bd
6、b 7、b 8、ca

三、填充题

- 1、立方最密堆积 六方最密堆积 ABCABC... ABABAB...



2、

3、牢固结合水 松结合水 自由水

4、空位来源于晶体的本征热缺陷 空位形成能 质点迁移能

$$D = D_0 \exp[-(\Delta H_f/2 + \Delta H_m)/(RT)]$$

5、晶核形成 晶体生长 P D

6、玻璃的脆性温度 T_g 玻璃的软化温度 T_f 10^{12}PaS 10^8PaS

7、各向同性 介稳性 由熔融态向玻璃态转化是渐变的、可逆的 由熔融态向玻璃态转化时性质随温度、成分的变化是连续的

8、蒸发—凝聚传质 扩散传质 流动传质 溶解—沉淀传质

四、名词解释

1、网络形成体：正离子是网络形成离子，其单键强度 $\geq 335\text{kJ/mol}$ ，这类氧化物可以单独形成玻璃。

网络变性体：正离子是网络改变离子，其单键强度 $\leq 250\text{kJ/mol}$ ，这类氧化物不可以单独形成玻璃，可以改变玻璃的网络结构。

2、一级相变：体系由一相变为另一相时，两相的化学势相等，化学势的一级偏微熵不相等的相变，并伴随着相变热和相变体积的变化。

二级相变：化学势相等，化学势的一级偏微熵相等，化学势的二级偏微熵不相等的相变。

3、肖特基缺陷：如果正常格点上的原子，在热起伏过程中获得能量离开平衡位且迁移到晶体的表面，在晶体内正常格点上留下一套空位。

弗伦克尔缺陷：如果在晶格热振动时，一些能量足够大的原子离开平衡位置后，挤到晶格的间隙中，形成间隙原子，而原来位置上形成空位。

4、菲克第一定律：在稳定扩散中，单位时间内通过垂直于扩散方向的单位体积的物质流量与该处物质的浓度梯度成正比。

菲克第二定律：在不稳定扩散体系中，物质的流量随时间的变化而变化。

5、正扩散：扩散系数热力学因子大于零的扩散。

逆扩散：扩散系数热力学因子小于零的扩散。

6、均匀成核：晶核从均匀的单相熔体中产生的概率处处是相同的。

非均匀成核：指借助于表面、界面、微裂纹、器壁以及各种催化位置等而形成晶核的过程。

7、热力学函数是热力学基本函数的一种组合，热力学函数也是一种连续的状态函数。

8、烧结：固态中分子（或原子）的相互吸引，通过加热，使粉末体产生颗粒黏结，经过物质迁移使粉末体产生强度并导致致密化和再结晶的过程。

烧成：把一定温度范围内烧制成为致密化的一系列物理、化学变化过程，人们把完成这

样一个烧结工艺称为烧成。

五、论述题

1、存在习性平面；马氏体相变的无扩散性；马氏体相变往往以很高的速度进行，有时高达声速；马氏体相变没有特定的温度，而是在一个温度范围内进行的。

Handwritten calculations showing the relationship between dislocation density ρ and Burgers vector b :

$$\rho = \frac{b^2 - a^2}{b^2} = \frac{b^2 - a^2}{b^2} = 192$$

$$a^2 - a^2 = kb$$

$$b_0 = \sqrt{a^2 + kb} = \sqrt{4 + 192 \times 2} = 20 \text{ nm}$$

$$a_0^2 - a_0^2 = kb$$

$$k = \frac{a_0^2 - a_0^2}{b} = 1984$$

$$a_0^2 - a_0^2 = kb$$

$$a_0 = \sqrt{a^2 + kb} = 16 \text{ nm}$$

2、

3、①在晶体中，硅氧骨架按一定的对称规律排列；在玻璃中则是无序的

②在晶体中，骨架外的 M^+ 或 M^{2+} 金属阳离子占据了点阵的固定位置；在玻璃中，它们统计均匀地分布在骨架的空腔内，并起着平衡氧负离子的作用。

③在晶体中，只有当骨架外阳离子半径相近时，才能发生同晶置换；在玻璃中则不论半径如何，只要遵守静电价规则，骨架外阳离子均能发生同晶置换。

④在晶体中（除固溶体外），氧化物之间有固定的化学计量；在玻璃中氧化物可以以非化学计量任意比例混合。

4、机理：泥浆胶溶过程实际上是拆开泥浆的内部结构，使边一边、边一面结合转变为面一面排列的过程。这种转变进行的愈彻底，泥浆愈稳定，黏度降低也愈显著。

条件：①介质呈碱性；

②必须有一价碱金属阳离子交换粘土中原来吸附的高价离子；

③阴离子的聚合作用

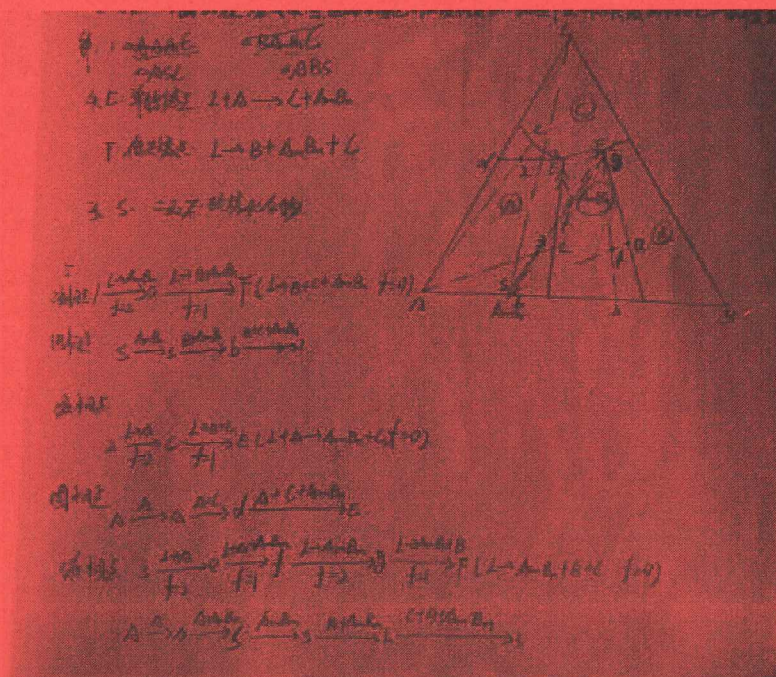
5、①离子尺寸因素： $|(r_1 - r_2)/r_1| < 15\%$ ，符合上式形成连续型固溶体。

②组分必须具有相同的晶体结构类型才能形成连续固溶体

③只有离子价相同或者离子价总和相等复合掺杂时才能生成连续置换型固溶体

④电负性相近，有利于固溶体的生成

七、相图分析



2003 年硕士研究生入学考试初试试题答案

一、是非题

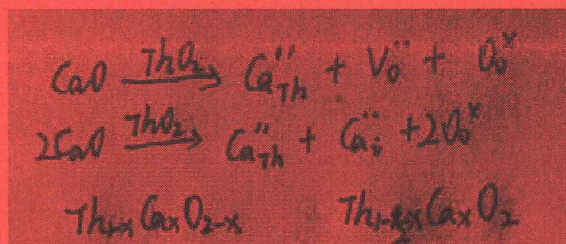
- 1、√ 2、√ 3、√ 4、× 5、×
6、× 7、√ 8、× 9、× 10、×

二、选择题

- 1、b 2、d 3、a 4、a 5、c
6、c 7、ca 8、ac 9、c

三、填充题

- 1、指能够充分反映整个晶体结构特征的最小结构单元
2、高级 立方
3、化学组成 质点相对大小 极化性质



- 4、
5、同晶置换 边面断裂 腐蚀质的离解
6、不同聚合程度的各种聚合物 种类 数量 大小
7、玻璃的脆性温度 T_g 玻璃的软化温度 T_f 10^{12}PaS 10^8PaS
8、空位来源于晶体的本征热缺陷 空位形成能 质点迁移能

$$D = D_0 \exp[-(\Delta H_f/2 + \Delta H_m)/(RT)]$$

- 9、存在习性平面 取向关系 无扩散性 速度快

四、名词解释

- 1、其正离子是网络形成离子，其单键强度大于 335kJ/mol ，这类氧化物可以单独形成玻璃。
2、体系由一相变为另一相时，如果两相的化学势相等，化学势的一级偏微熵不相等的相变，发生一级相变时有相变潜热和体积的变化。
3、如果正常格点上的原子，在热起伏过程中获得能量离开平衡位且迁移到晶体的表面，在晶体内部正常格点上留下一套空位。
4、化学组成相同，在不同的热力学条件下结晶成不同晶体的现象。
5、固相和液相相互接触时，体系的吉布斯自由能降低时，就称为润湿。
6、晶核从均匀的单相熔体中产生的概率处处是相同的。
7、某些化合物的组成会随着周围气氛的性质和压力大小的变化而偏离化学计量比，这类化合物叫非化学计量化合物，由于偏离化学计量比而产生的缺陷叫非化学计量的结构缺陷。
8、无应变的材料在热处理时，平均晶粒尺寸在不改变其分布的情况下连续增大的过程。

五、论述题

1、

$$\begin{aligned} 1. \quad \frac{R_{2O} + R_O}{\Delta_{2O} \Delta_2} &= \frac{1+1}{1} = 2 > 1 \quad \text{Al}^{3+} \text{ 是网络形成离子} \\ z &= 4 \quad R = \frac{1+1+3+9}{4} = \frac{14}{4} = 3.5 \\ \begin{cases} x+y=4 \\ x+y+z=2.25 \end{cases} &\quad \begin{cases} x=0.5 \\ y=3.5 \end{cases} \quad \therefore z=4 \quad R=3.5 \quad x=0.5 \quad y=3.5 \end{aligned}$$

2004 年硕士研究生入学考试初试试题答案

一、是非题

- 1、√ 2、√ 3、× 4、√ 5、×
6、× 7、× 8、× 9、√ 10、√
11、√ 12、√ 13、× 14、× 15、√

二、选择题

- 1、c 2、b 3、a 4、b 5、b
6、d 7、bd 8、c 9、a 10、a

三、填充题

- 质点在三维空间周期性重复排列
- 立方最密堆积 六方最密堆积 ABCABC... ABAB...
- [SiO₄]-之间的连接方式
- (111)
- 牢固结合水 松结合水 自由水
- 玻璃的脆性温度 T_g 玻璃的软化温度 T_f 1012PaS 108PaS
- 不等价离子的掺杂 固溶度 掺杂量
- 浓度趋于均匀化 发生偏聚
- 成核 晶体生长 P D
- 蒸发—凝聚传质 扩散传质 流动传质 溶解—沉淀传质
 $\Delta L/L=0$ $\Delta L/L \propto t^{3/5}$ $\Delta L/L \propto t$ $\Delta L/L \propto t^{1/3}$
- 晶型转变温度低于两个晶相的熔点，晶型温度转变点在稳定相区内
- 15 个

四、名词解释

- 正离子是网络改变离子，其单键强度 $\leq 250\text{kJ/mol}$ ，这类氧化物不可以单独形成玻璃，可以改变玻璃的网络结构。
- 化学势相等，化学势的一级偏微熵相等，化学势的二级偏微熵不相等的相变。
- 如果在晶格热振动时，一些能量足够大的原子离开平衡位置后，挤到晶格的间隙中，形成间隙原子，而原来位置上形成空位。
- 热力学函数是热力学基本函数的一种组合，热力学函数也是一种连续的状态函数。
- 属于立方晶系，其中氧离子可以看成是按紧密堆积排列，二价阳离子 A 填充在八分之一四面体空隙中，三价阳离子 B 填充在二分之一八面体空隙中。
- 化学组成相同的物质，在不同的热力学条件下会形成结构不同的晶体。
- 一个晶体所有的宏观对称要素的集合。
- 决定一个相平衡系统的成分所必须的最少物种。

五、计算题

1. $\frac{Al_2O_3 + 2RO}{Al_2O_3} = \frac{1+1}{1} = 2 > 1$ Al^{3+} 是网络形成离子
 $Z=4$ $R = \frac{1+1+2+2 \times 2}{2+3} = 2.2$
 $\begin{cases} x+y=4 \\ x+y=2.2 \end{cases} \therefore \begin{cases} x=0.4 \\ y=2.6 \end{cases} \therefore Z=4 \quad R=2.2 \quad x=0.4 \quad y=2.6$

2. $CaO \xrightarrow{ThO_2} Ca_{Th}^{2+} + V_O^{2-} + O^{2-}$ $2CaO \xrightarrow{ThO_2} Ca_{Th}^{2+} + Ca_i^{2+} + 2O^{2-}$
 固溶式为 $Th_{0.9}Ca_{0.1}O_2$ 萤石型固溶体 $Th_{0.9}Ca_{0.1}O_2$ 萤石型固溶体

$$\begin{aligned}
 4. \quad a^3 - a^2 &= k t_1 & k &= \frac{a^3 - a^2}{t_1} = \frac{8^3 - 2^3}{\frac{1}{2}} = 192 \\
 a^3 - a^2 &= k t_2 & a &= \sqrt[3]{a^2 + k t_2} = \sqrt[3]{4 + 192 \times 3} = 10 \text{ mm} \\
 a_0^3 - a^2 &= k t_1 & k &= \frac{a_0^3 - a^2}{t_1} = 1984 \\
 a_0^3 - a^2 &= k t_2 & a_0 &= \sqrt[3]{a^2 + k t_2} = 16 \text{ mm}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 4. \quad \text{Fe}_2\text{O}_3 &\xrightarrow{\text{FeO}} 2\text{Fe}^{\text{Fe}} + \text{V}_{\text{Fe}}^{\text{Fe}} + 3\text{O}^{\text{O}} \\
 \text{设 } n(\text{Fe}_2\text{O}_3) &= y \quad \text{则铁式为 } \text{Fe}_{1-2y}^{\text{Fe}} \text{Fe}_{2y}^{\text{Fe}^{3+}} \text{O} \\
 x &= 1 - 2y + 2y = 1 - y \\
 \frac{2y}{1-2y} &= 0.1 \quad y = \frac{1}{23} \quad x = 1 - \frac{1}{23} = \frac{22}{23} \approx 0.957 \\
 [\text{V}_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}] &= \frac{y}{1-x} = \frac{1}{43} = 2.2\%
 \end{aligned}$$

六、论述题

1、晶粒生长：无应变的材料在热处理时，平均晶粒尺寸在不改变其分布的情况下连续长大的过程。

特点：晶粒均匀生长；晶粒尺寸分布不变；晶粒生长时，气孔维持在晶界上或晶界交汇处。

二次再结晶：少数巨大晶粒在细晶消耗时一种异常长大的过程。

特点：个别晶粒异常长大；晶粒尺寸分布改变；气孔包裹在晶粒内；晶界上有应力。

造成二次再结晶的原因：原料粒径的不均匀性；烧结温度偏高；烧结速度过快；成型压力不均匀；局部有液相。

防止二次再结晶的方法：控制烧结温度、烧结速率；控制原料粒径的均匀性；引入适当的烧结添加剂。

2、本征扩散：指空位来源于晶体的本征热缺陷而引起的质点迁移现象。

本征扩散系数 $D = D_0 \exp[-(\Delta H_f/2 + \Delta H_m)/RT]$

特点：本征扩散的活化能由空位形成能和质点迁移能组成，一般发生在高温时。

非本征扩散：由不等价杂质离子的掺杂造成空位，由此引起的质点迁移现象。

非本征扩散系数 $D = D_0 \exp[-\Delta H_m/(RT)]$

特点：非本征扩散的活化能由质点迁移能组成，一般发生在低温时。

3、相同点：烧结推动力都是表面能；烧结过程也是由颗粒重排、气孔填充和晶粒生长等阶段组成。

不同点：由于流动传质的速度比扩散快，因而液相烧结的致密化速率高，可使坯体在比固态烧结温度低得多的情况下获得致密的烧结体。液相烧结过程的速率与液相的数量、液相的性质，液相与固相的润湿情况、固相在液相中的溶解度等有密切的关系。

4、①离子尺寸因素： $|(r_1 - r_2)/r_1| < 15\%$ ，符合上式形成连续型固溶体。

②组分必须具有相同的晶体结构类型才能形成连续固溶体

③只有离子价相同或者离子价总和相等复合掺杂时才能生成连续置换型固溶体

④电负性相近，有利于固溶体的生成

七、相图分析

1、 ΔASiC ΔASiS_2 ΔBSiS_2

2、如图所示

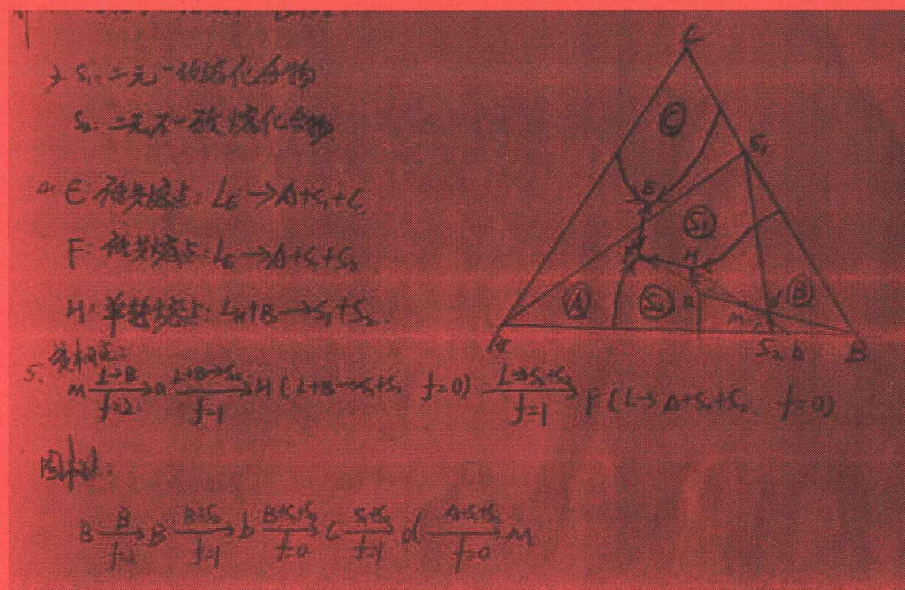
3、Si：一致熔二元化合物

S2: 不一致二元熔化合物

4、E: 低共熔点 $LE \rightarrow A+S_1+C$

F: 低共熔点 $LF \rightarrow A+S_1+S_2$

H: 单转熔点 $LH+B \rightarrow S_1+S_2$



2005 年硕士研究生入学考试初试试题答案

一、是非题

- 1、√ 2、√ 3、× 4、√ 5、√
6、× 7、√ 8、× 9、× 10、×
11、√ 12、× 13、√ 14、× 15、×

二、选择题

- 1、d 2、a 3、c 4、a 5、d
6、c 7、c 8、b 9、d 10、b

三、填充题

- 1、能充分反映整个晶体结构特征的最小结构单元
2、高级 立方
3、[SiO₄]的连接方式 岛状硅酸盐 链状硅酸盐 架状硅酸盐 层状硅酸盐
4、立方密堆 1/2 八面体空隙
5、粘土颗粒间的同晶置换 颗粒边面的断裂 粘土中腐蚀质的分解
6、泥浆的不完全胶溶
7、各向同性 介稳性 由熔融态向玻璃态转化是可逆的、渐变的 由熔融态向玻璃态转化时性质随温度的变化是连续的
8、空位来源于晶体的本征热缺陷 空位形成能 质点迁移能
$$D = D_0 \exp[-(\Delta H_f/2 + \Delta H_m)/(RT)]$$

9、MgO-SiO₂

- 10、晶核形成 晶体生长 P D
11、水的熔化曲线斜率小于零，熔化时体积收缩
12、存在习性平面 马氏体相变的无扩散性 马氏体相变的速率很快，有时高达声速 马氏体相变没有特定的温度，而是在一定的温度范围内进行的

四、名词解释

- 1、正离子是网络形成离子，其单键强度 $\geq 335 \text{ kJ/mol}$ ，这类氧化物可以单独形成玻璃。
2、体系由一相变为另一相时，两相的化学势相等，化学势的一级偏微熵不相等的相变，并伴随着相变热和相变体积的变化。
3、如果正常格点上的原子，在热起伏过程中获得能量离开平衡位且迁移到晶体的表面，在晶体内部正常格点上留下一套空位。
4、少数巨大颗粒在细晶消耗时一种异常长大的过程。
5、属于立方晶系，其中氧离子可以看成是按紧密堆积排列，二价阳离子填充在八面体空隙，三价阳离子一半填充在四面体空隙，一半填充在八面体空隙的尖晶石。
6、化学组成相同的物质，在不同的热力学条件下会形成结构不同的晶体。
7、晶体结构中质点呈周期性重复排列的几何图形。
8、固态中分子（或原子）的相互吸引，通过加热，使粉末体产生颗粒黏结，经过物质迁移使粉末体产生强度并导致致密化和再结晶的过程。

五、计算题

1. 解: 假设取 100g 玻璃

$$m_{Na_2O} = 15.5g \quad m_{CaO} = 22.5g \quad m_{SiO_2} = 41.5g \quad m_{Al_2O_3} = 14.8g$$

$$n_{Na_2O} = \frac{1}{4} \text{ mol} \quad n_{CaO} = \frac{1}{4} \text{ mol} \quad n_{Al_2O_3} = \frac{1}{4} \text{ mol} \quad n_{SiO_2} = \frac{3}{4} \text{ mol}$$

$$\therefore \text{分子式为 } \frac{1}{4} Na_2O \cdot \frac{1}{4} CaO \cdot \frac{1}{4} Al_2O_3 \cdot \frac{3}{4} SiO_2 \quad \frac{\frac{1}{4} + \frac{1}{4}}{\frac{3}{4}} = 2 > 1 \quad Al^{3+} \text{ 是网络形成离子}$$

$$Z=4 \quad R = \frac{\frac{1}{4} + \frac{1}{4} + 3 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{3}{4}}{2 \times \frac{1}{4} + \frac{3}{4}} = 2.2$$

$$X+Y=4$$

$$X=0.4$$

$$X + \frac{1}{2}Y = 2.2$$

$$Y=3.6$$

$$\therefore Z=4 \quad R=2.2 \quad X=0.4 \quad Y=3.6$$



$$M_1 = 148.6g/mol$$

$$\rho_1 = \frac{m}{V} = \frac{N \cdot M_1}{N_A \cdot a^3} = \frac{4 \times 148.6}{6.02 \times 10^{23} \times (0.597 \times 10^{-7})^3} = 6.212g/cm^3$$

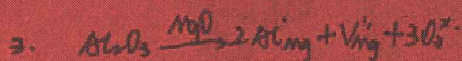


$$M_2 = 167.5g/mol$$

$$\rho_2 = \frac{m}{V} = \frac{N \cdot M_2}{N_A \cdot a^3} = 7.002g/cm^3$$

$$\therefore D = 6.54g/cm^3$$

\therefore 固溶体的类型是置换型固溶体



$$\frac{n_{V_{Al}^{3+}}}{N} = \exp\left(-\frac{Q_f}{2kT}\right) = \exp\left(-\frac{90.12 \times 10^{-19}}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times (1600+273)}\right) = 8.42 \times 10^{-9}$$

$$[V_{Al}^{3+}] = 10^{-6} \quad \therefore 10^{-6} > 8.42 \times 10^{-9} \quad \therefore \text{实际缺陷占优势}$$

$$3. \quad \rho_1 = 7.36 \times \frac{16 \times 3}{207 + 28 + 16 \times 3} = 1.25g/cm^3$$

$$\rho_2 = 2.2 \times \frac{16 \times 2}{28 + 16 \times 2} = 1.17g/cm^3$$

$\therefore \rho_1 > \rho_2$ 玻璃中锂离子分布在网络间隙中

六、论述题

1、晶粒生长：无应变的材料在热处理时，平均晶粒尺寸在不改变其分布的情况下连续长大的过程。

特点：晶粒均匀生长；晶粒尺寸分布不变；晶粒生长时，气孔维持在晶界上或晶界交汇处。

二次再结晶：少数巨大晶粒在细晶消耗时一种异常长大的过程。

特点：个别晶粒异常长大；晶粒尺寸分布改变；气孔包裹在晶粒内；晶界上有应力。

造成二次再结晶的原因：原料粒径的不均匀性；烧结温度偏高；烧结速度过快；成型压力不均匀；局部有液相。

防止二次再结晶的方法：控制烧结温度、烧结速率；控制原料粒径的均匀性；引入适当的烧结添加剂。

2、 Fe_{1-x}O ：增大周围氧气氛的分压，则空位浓度增大，即非化学计量数 x 增大，它的电导率也相应的增加，这时非化学计量化合物 Fe_{1-x}O 的密度减小。

Zn_{1+x}O ：增大周围氧气氛的分压，非化学计量数 x 减小，非化学计量化合物 Zn_{1+x}O 密度减小。

3、固相烧结类型：

蒸发—凝聚传质 特点：坯体的中心距不变，即坯体不发生收缩

扩散传质 特点：坯体的中心距缩短

液相烧结类型：

流动传质 特点：流动并引起颗粒重排，致密化速率高

溶解—沉淀传质 特点：在颗粒的接触点溶解到平面上沉积，传质的同时又是晶粒生长的过程。

固相烧结和液相烧结的异同点：

相同点：烧结推动力都是表面能；烧结过程也是由颗粒重排、气孔填充和晶粒生长等阶段组成。

不同点：由于流动传质的速度比扩散快，因而液相烧结的致密化速率高，可使坯体在比固态烧结温度低得多的情况下获得致密的烧结体。液相烧结过程的速率与液相的数量、液相的性质，液相与固相的润湿情况、固相在液相中的溶解度等有密切的关系。

4、存在均匀切变而引起形状变化（晶体外形的变化）；新相与母相的化学成分相同；可以在低温下进行，相变速度快；新相与母相之间有一定的位向关系。

七、相图分析

1、 $\triangle\text{AS}_2\text{C}$ $\triangle\text{ABS}_2$ $\triangle\text{CS}_1\text{S}_2$ $\triangle\text{BS}_1\text{S}_2$

2、如图所示

3、 S_1 ：低温稳定高温分解的二元化合物

S_2 ：不一致熔三元化合物

4、E：低共熔点 $\text{LE} \rightarrow \text{A} + \text{C} + \text{S}_2$

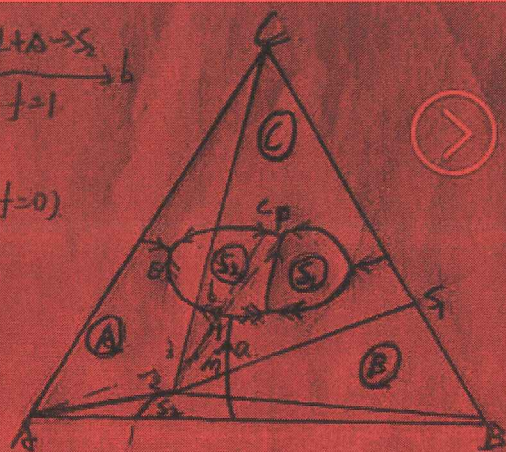
F：低共熔点 $\text{LF} \rightarrow \text{C} + \text{S}_1 + \text{S}_2$

H：双转熔点 $\text{LH} + \text{A} + \text{B} \rightarrow \text{S}_2$

$$1. \quad M \xrightarrow[f=2]{L \rightarrow A} Q \xrightarrow[f=1]{L \rightarrow A+B} H (L+A+B \xrightarrow[f=0]{S_2}) \xrightarrow[f=1]{L+A \rightarrow S_2} b$$

$$\xrightarrow[f=2]{L \rightarrow S_2} C \xrightarrow[f=1]{L \rightarrow C+S_2} F. (L \rightarrow C+S_2+S_1, f=0)$$

$$A \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow S_2 \rightarrow 3 \rightarrow M$$



2007 年硕士研究生入学考试初试试题答案

一、是非题

- 1、√ 2、√ 3、× 4、× 5、√
6、√ 7、√ 8、× 9、× 10、×
11、√ 12、× 13、√ 14、× 15、×
16、×

二、选择题

- 1、d 2、b 3、ad 4、a 5、d
6、b 7、b 8、c 9、c 10、c
11、ca 12、b

三、填充题

- 1、14
2、是指能够充分反映晶体结构特征的最小结构单元 形状 大小
3、ABCABC... (111) $2n$ n
4、底心格子不符合立方晶系的对称特点
5、化学组成 质点相对大小 极化性质
6、 $\text{MgO} \xrightarrow{\text{VO}_2} \text{Mg}^{2+} + \text{V}^{5+} + \text{O}^{2-}$ VO_2/MgO $\text{O}_{1/4}$

- 7、是其内部质点无序排列而呈现统计均质结构的外在表现
8、玻璃的脆性温度 T_g 玻璃的软化温度 T_f 10^{12}PaS 10^8PaS
9、降低固液界面能 改变表面粗糙度 去除表面吸附膜
10、连续置换
11、相变时新相与母相之间有严格的取向关系 靠切变维持共格关系 存在习性平面
12、蒸发—凝聚传质 扩散传质 流动传质 溶解—沉淀传质

四、名词解释

- 1、化学组成相同的物质，在不同的热力学条件下会形成结构不同的晶体。
2、体系由一相变为另一相时，两相的化学势相等，化学势的一级偏微熵不相等的相变，并伴随着相变热和相变体积的变化。
3、在不等价置换型固溶体中，为了保持晶体的电中性，必然会在晶体结构中产生“补偿缺陷”。
4、吸附层与扩散层各带着相反的电荷，相对移动时两者之间就存在着电位差，这个电位差就称电动电位
5、属于立方晶系，其中氧离子可以看成是按紧密堆积排列，二价阳离子填充在八面体空隙，三价阳离子一半填充在四面体空隙，一半填充在八面体空隙的尖晶石。
6、在温度、压力、组分浓度等可能影响系统平衡状态的变量中，可以在一定范围内任意改变而不会引起旧相消失或新相产生的独立变量的数目。

五、计算题

$$1. \frac{R_2O + 2O}{Al_2O_3} = \frac{24\%}{12\%} = 2 > 0 \therefore Al^{3+} \text{ 是网络形成离子}$$

$$Z=4 \quad R = \frac{0.24 + 3 \times 0.12 + 3 \times 0.64}{2 \times 0.12 + 0.64} = 2.17$$

$$\begin{cases} X+Y=4 \\ X+\frac{1}{2}Y=2.17 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} X=0.34 \\ Y=3.66 \end{cases}$$

$$\therefore Z=4 \quad R=2.17 \quad X=0.34 \quad Y=3.66$$

$$2. \quad V = a^3 = (2\sqrt{2}r)^3 = (2\sqrt{2} \times 0.1750 \times 10^{-7})^3 =$$

3. $ZnO \rightleftharpoons Zn^{2+} + O^{2-} + \frac{1}{2}O_2$ $Zn_{1-x}O$: 锌的间隙离子浓度与氧分压成正比, 氧分压增加时, $Zn_{1-x}O$ 的 x 值减小, 则其密度降低; 同理 $Ti_{1-x}O_2$ 中的 x 值增大, 则其密度也同样降低

$$4. \quad D^2 - D_0^2 = Kt_1 \quad K = \frac{D^2 - D_0^2}{t_1} = \frac{0^2 - 2^2}{1} = -192$$

$$D_2^2 - D_0^2 = Kt_2 \quad D_2 = \sqrt{D_0^2 + Kt_2} = \sqrt{4 + 192 \times 2} = 19.6 \mu m$$

$$d_1^2 - d_0^2 = Kt_1 \quad K = \frac{d_1^2 - d_0^2}{t_1} = 1984$$

$$d_2^2 - d_0^2 = Kt_2 \quad d_2 = \sqrt{d_0^2 + Kt_2} = 16 \mu m$$

六、论述题

1、机理：泥浆胶溶过程实际上是拆开泥浆的内部结构，使边一边、边一面结合转变为面一面排列的过程。这种转变进行的愈彻底，泥浆愈稳定，黏度降低也愈显著。

条件：①介质呈碱性；

②必须有一价碱金属阳离子交换粘土中原来吸附的高价离子；

③阴离子的聚合作用

2、①在晶体中，硅氧骨架按一定的对称规律排列；在玻璃中则是无序的

②在晶体中，骨架外的 M^+ 或 M^{2+} 金属阳离子占据了点阵的固定位置；在玻璃中，它们统计均匀地分布在骨架的空腔内，并起着平衡氧负离子的作用。

③在晶体中，只有当骨架外阳离子半径相近时，才能发生同晶置换；在玻璃中则不论半径如何，只要遵守静电价规则，骨架外阳离子均能发生同晶置换。

④在晶体中（除固溶体外），氧化物之间有固定的化学计量；在玻璃中氧化物可以以非化学计量任意比例混合。

3、本征扩散：指空位来源于晶体的本征热缺陷而引起的质点迁移现象。

本征扩散系数 $D = D_0 \exp[-(\Delta H_f/2 + \Delta H_m)/RT]$

特点：本征扩散的活化能由空位形成能和质点迁移能组成，一般发生在高温时。

非本征扩散：由不等价杂质离子的掺杂造成空位，由此引起的质点迁移现象。

非本征扩散系数 $D = D_0 \exp[-\Delta H_m/(RT)]$

特点：非本征扩散的活化能由质点迁移能组成，一般发生在低温时。

4、晶粒生长：无应变的材料在热处理时，平均晶粒尺寸在不改变其分布的情况下连续长大的过程。晶粒均匀生长；晶粒尺寸分布不变；晶粒生长时，气孔维持在晶界上或晶界交汇处。

二次再结晶：少数巨大晶粒在细晶消耗时一种异常长大的过程。个别晶粒异常长大；晶粒尺寸分布改变；气孔包裹在晶粒内；晶界上有应力。

晶粒生长与二次再结晶过程在时间与烧结中后期的传质过程是同时进行的。在晶粒生长过程中，由于未熔物对晶界移动力的牵制而使晶粒大小不能超过某一极限尺寸。晶粒正常生长时的极限尺寸 D_1 由下式决定

$$D_1 = \frac{d}{4}$$

烧结初期坯体内有许多小数量多的气孔，因 d 相当大，此时晶粒的起始尺寸 D_0 远大于 D_1 ，这时晶粒不会长大。随着烧结的进行，小气孔不断沿晶界聚集或排除， d 变小， d 变小， D_1 也随之增大，当烧结到了中后期时， $D_0 > D_1$ ，晶粒开始均匀生长。

2008 年硕士研究生入学考试初试试题答案

一、是非题

- 1、√ 2、√ 3、√ 4、√ 5、×
6、× 7、√ 8、× 9、× 10、×
11、× 12、× 13、× 14、× 15、×

二、选择题

- 1、c 2、d 3、c 4、d 5、a
6、c 7、b 8、d 9、ca 10、c
11、c 12、c

三、填充题

- 1、离子
2、质点在三维空间呈周期性重复排列
3、选取的平行六面体能包含空间点阵的对称特征
4、化学组成相同，在不同的热力学条件下结晶成不同晶体的现象。
5、立方面心
6、介质呈碱性 必须有一价碱金属阳离子用来交换粘土中吸附的高价离子 阴离子的聚合作用
7、稳定扩散 不稳定扩散
8、以空位迁移作为媒介的质点扩散方式
9、各向同性 介稳性 由熔融态向玻璃态转化是渐变的、可逆的 由熔融态向玻璃态转化时性质随温度、成分的变化是连续的
10、本征热缺陷产生的空位 空位形成能 质点迁移能
$$D = D_0 \exp[-(\Delta H_f/2 + \Delta H_m)/RT]$$

11、不等价离子掺杂 固溶度 掺杂量
12、蒸发—凝聚传质 扩散传质 流动传质 溶解—沉淀传质
$$\Delta L/L = 0 \quad \Delta L/L \propto t^{3/5} \quad \Delta L/L \propto t \quad \Delta L/L = t^{1/3}$$

四、名词解释

- 1、指能够充分反映晶体结构特征的最小结构单元
2、体系由一相变为另一相时，两相的化学势相等，化学势的一级偏微熵不相等的相变，并伴随着相变热和相变体积的变化。
3、如果在晶格热振动时，一些能量足够大的原子离开平衡位置后，挤到晶格的间隙中，形成间隙原子，而原来位置上形成空位。
4、是用来判断界线的温度走向的。将一条界线（或其延长线）与相应的连线（或其延长线）相交，其交点是该界线上的温度最高点
5、晶核从均匀的单相熔体中产生的概率处处是相同的。
6、固态中分子（或原子）的相互吸引，通过加热，使粉末体产生颗粒黏结，经过物质迁移使粉末体产生强度并导致致密化和再结晶的过程。

五、计算题

$$1. \frac{RQ+PQ}{Al_2O_3} = \frac{1+1}{1} = 2 > 1 \quad Al^{3+} \text{ 是网络形成离子.}$$

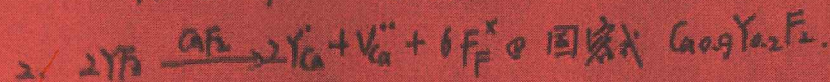
$$z=4 \quad R = \frac{14+3+4}{2+2} = \frac{9}{4}$$

$$\begin{cases} x+y=4 \\ x+\frac{y}{2}=\frac{9}{4} \end{cases}$$

$$x=0.5$$

$$y=3.5$$

$$\text{AlVX } z=4 \quad R=2.25 \quad x=0.5 \quad y=3.5$$



上述式均符合鲍林第二规则，在式式两边质量平衡，电荷守恒，位置关系正确。但是上述式①最合理，由于情况②中氟离子半径大，离子晶体的密堆积一般不可能进入间隙氟离子。

$$3. \quad \rho a^3 = \frac{N}{N_0} \cdot M \quad a^3 = \frac{NM}{\rho N_0}$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{NM}{\rho N_0}} = 4.05 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.405 \text{ nm}$$

$$\begin{aligned} 4. \quad a^2 - a_1^2 &= kL_1 & k &= \frac{a^2 - a_1^2}{L_1} = \frac{6^2 - 2^2}{15} = 192 \\ a^2 - a_2^2 &= kL_2 & a_2 &= \sqrt{a^2 - kL_2} = \sqrt{4 + 192 \times 2} = 20 \text{ nm} \\ a_1^2 - a_3^2 &= kL_3 & k &= \frac{a_1^2 - a_3^2}{L_3} = 1984 \\ a_2^2 - a_4^2 &= kL_4 & a_4 &= \sqrt{a_2^2 - kL_4} = 16 \text{ nm} \end{aligned}$$

六、论述题

1、①离子尺寸因素： $|(r_1 - r_2)/r_1| < 15\%$ ，符合上式形成连续型固溶体。

②组分必须具有相同的晶体结构类型才能形成连续固溶体

③只有离子价相同或者离子价总和相等复合掺杂时才能生成连续置换型固溶体

④电负性相近，有利于固溶体的生成

如：MgO-NiO Al_2O_3 - Cr_2O_3 钙长石 $Ca(Al_2Si_2O_8)$ 和钠长石 $Na(AlSi_3O_8)$

1、在 NaCl 结构中，Cl- 为面心立方堆积，Na+ 处于全部的八面体空隙中。如 NaCl 晶胞中心的 Na+ 处于 6 个 Cl- 的八面体中心。

NaCl 晶胞中全部的八面体的位置和数量：晶胞中心 1 个，每条棱的中点也处于八面体空隙的位置，共 12 个，属于该晶胞的这种空隙数为 $12 \times 1/4 = 3$ 个。因此，NaCl 晶胞中共有 4 个八面体空隙。

NaCl 晶胞中全部四面体的位置和数量：NaCl 晶胞中的四面体空隙处于晶胞的体对角线上，由角顶的 Cl- 和相邻三条棱中点的 Cl- 构成四面体空隙，也就是 8 个小立方体的中心，共有 8 个四面体空隙。

3、马氏体相变：一个晶体在外加应力的作用下，通过晶体的分立体积的剪切作用以极其迅速的速率进行的相变。

马氏体相变的结晶学特征：相变时新相与母相之间有严格的取向关系；靠切变维持共格关系，并存在一个习性平面；在相变前后保持既不扭曲变形也不旋转的状态，在宏观上是连续的。

4、晶粒生长：无应变的材料在热处理时，平均晶粒尺寸在不改变其分布的情况下连续长大的过程。

特点：晶粒均匀生长；晶粒尺寸分布不变；晶粒生长时，气孔维持在晶界上或晶界交汇处。

二次再结晶：少数巨大晶粒在细晶消耗时一种异常长大的过程。

特点：个别晶粒异常长大；晶粒尺寸分布改变；气孔包裹在晶粒内；晶界上有应力。

造成二次再结晶的原因：原料粒径的不均匀性；烧结温度偏高；烧结速度过快；成型压力不均匀；局部有液相。

防止二次再结晶的方法：控制烧结温度、烧结速率；控制原料粒径的均匀性；引入适当的烧结添加剂。

2009 年硕士研究生入学考试初试试题答案

一、是非题

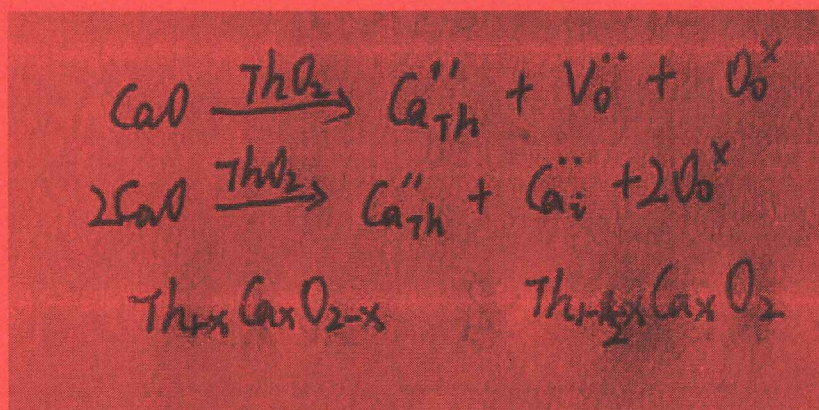
- 1、√ 2、√ 3、× 4、× 5、√ 6、×
7、√ 8、× 9、× 10、√ 11、√ 12、×

二、选择题

- 1、a 2、b 3、ae 4、b 5、a
6、b 7、b 8、b 9、b 10、c
11、a 12、a

三、填充题

- 1、各向异性 结晶均一性 对称性 最小内能性
2、空间无限图形所具有的各种对称要素的集合 230



3、

- 4、结晶化 玻璃化 分相
5、化学位梯度 扩散系数热力学因子小于零
6、去除表面吸附膜 改变表面粗糙度 降低固液界面能
7、存在一习性平面 马氏体相变的无扩散性 马氏体相变往往以很高的速率进行，有时高达声速 马氏体相变没有特定的温度，而是在一个温度范围内进行的
8、晶型转变温度低于两个晶相的熔点，晶相的温度转折点在稳定相区内
9、少数巨大晶粒在细晶消耗时一种异常长大的过程 原料粒径不均匀 烧结温度偏高 烧结速率太快
10、蒸发—凝聚传质 扩散传质 流动传质 溶解—沉淀传质
 $\Delta L/L=0$ $\Delta L/L \propto t^{2/5}$ $\Delta L/L \propto t$ $\Delta L/L \propto t^{1/3}$

四、名词解释

- 1、在空间点阵中按照选取原则选取的平行六面体
2、由于不等价离子的掺杂，为了保持晶体结构的电中性而产生的缺陷
3、一个均匀的玻璃相，在一定的温度和组成范围内，可能分成两个互不混溶或者部分溶解的玻璃相，并相互共存的现象。
4、用来判断界线性质的，在界线上某一点所作的切线与相应的连线相交，若交点在连线上，则表示界线该处具有共熔性质；若交点在连线的延长线上，则表示界线上该处具有转熔性质。
5、属于立方晶系，其中氧离子可以看成是按紧密堆积排列，二价阳离子 A 填充在八分之一四面体空隙中，三价阳离子 B 填充在二分之一八面体空隙中。
6、正离子是网络形成离子，其单键强度 $\geq 335 \text{ kJ/mol}$ ，这类氧化物可以单独形成玻璃。

五、计算题

1. 判断 Al_2O_3 中 Al^{3+} 的性质 $(R_0 + R_0') / R_0 = \frac{1.1}{1} = 2.2$

Al_2O_3 中 Al^{3+} 是网络形成离子。

$Z=4$ $R = \frac{4(1+3 \times 1.6)}{3 \times 2} = 2.2$

$\begin{cases} X+Y=4 \\ X+1/2 Y=2.2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} X=0.4 \\ Y=3.6 \end{cases}$

$\therefore Z=4$ $R=2.2$ $X=0.4$ $Y=3.6$

$X\% = \frac{0.4}{3.6} \times 100\% = 10.2\%$

2. $2\text{Fe} \xrightarrow{\text{Ga}} 2\text{Fe}' + \text{V}_\text{Fe}'' + 6\text{F}_\text{Fe}^\times$ 固溶式为 $\text{Ga}_2\text{Fe}_{10}\text{Fe}_2$ $M_1 = 91.75 \text{ g/mol}$

$\rho_1 = \frac{M_1}{V} = \frac{N_A M_1}{N_A V} = \frac{N_A}{N_A} \cdot \frac{M_1}{a^3} = \frac{1}{6.02 \times 10^{23}} \cdot \frac{91.75}{(0.357 \times 10^{-9})^3} = 3.654 \text{ g/cm}^3$

$\text{Fe} \xrightarrow{\text{Ga}} \text{Fe}' + \text{F}_\text{Fe}^\times + 2\text{F}_\text{Fe}^\times$ 固溶式为 GaFeFe_2 $M_2 = 91.56 \text{ g/mol}$

$\rho_2 = \frac{N_A}{N_A} \cdot \frac{M_2}{a^3} = 3.657 \text{ g/cm}^3$

$\therefore D = 3.64 \text{ g/cm}^3$ 这种固溶体的类型是置换型固溶体。

3. $2\text{Al} \xrightarrow{\text{Ga}} 2\text{Fe}' + \text{V}_\text{Fe}'' + 2\text{O}_\text{Fe}^\times$ $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0.1$ $\therefore \frac{2}{5-2} = 0.1$ $\beta = \pi$

点空位数为 $\frac{1}{11} = 0.091$

$X = \frac{1 \times \frac{2}{5-2}}{3 \times \frac{1}{11}} = \frac{1 \times \frac{2}{3}}{3 \times \frac{1}{11}} = \frac{2}{9} = 0.2222$

4. 扩散系数: $X_\text{Fe} = k t^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}$ $\frac{0.1}{t_1} = \left(\frac{t_1}{t_2}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2}{t_2}\right)^{\frac{1}{2}}$ $t_2 = 64 \text{ 小时}$

流动系数: $X_\text{Fe} = k t^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}$ $\frac{0.1}{t_1} = \left(\frac{t_1}{t_2}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2}{t_2}\right)^{\frac{1}{2}}$ $t_2 = 8 \text{ 小时}$

六、论述题

1、产生原因：含有变价元素，周围气氛的性质发生变化

阴离子空位型：在还原性气氛下，高价态变为低价态，n型半导体

阳离子填隙型：在还原性气氛下，高价态变为低价态，n型半导体

阴离子填隙型：在氧化性气氛下，低价态变为高价态，p型半导体

阳离子空位型：在氧化性气氛下，低价态变为高价态，p型半导体

2、立方晶系的底心格子中 4L3 轴不可能存在，因此底心格子不符合立方晶系的对称特点，它不可能存在于立方晶系中。

3、本征扩散：指空位来源于晶体的本征热缺陷而引起的质点迁移现象。

非本征扩散：由不等价杂质离子的掺杂造成空位，由此引起的质点迁移现象。

区别：本征扩散系数 $D = D_0 \exp[-(\Delta H_f/2 + \Delta H_m)/RT]$ ，本征扩散的活化能由空位形成能和质点迁移能组成，一般发生在高温时。非本征扩散系数 $D = D_0 \exp[-\Delta H_m/(RT)]$ ，非本征扩散的活化能由质点迁移能组成，一般发生在低温时。

4、相同点：烧结推动力都是表面能；烧结过程也是由颗粒重排、气孔填充和晶粒生长等阶段组成。

不同点：由于流动传质的速度比扩散快，因而液相烧结的致密化速率高，可使坯体在比固态烧结温度低得多的情况下获得致密的烧结体。液相烧结过程的速率与液相的数量、液相的性质，液相与固相的润湿情况、固相在液相中的溶解度等有密切的关系。

溶解—沉淀传质的条件：显著数量的液相；固相在液相内有显著的可溶性；液相润湿固

相。

溶解—沉淀传质的特点：在颗粒的接触点溶解到平面上沉积，传质的同时又是晶粒的生长过程。

七、相图分析

1、 $\triangle ASC$ $\triangle BSC$

2、如图所示

3、S：不一致熔三元化合物

D：一致熔二元化合物

4、E：低共熔点 $LE \rightarrow B+S+C$

R：单转熔点 $LR+A \rightarrow B+S$

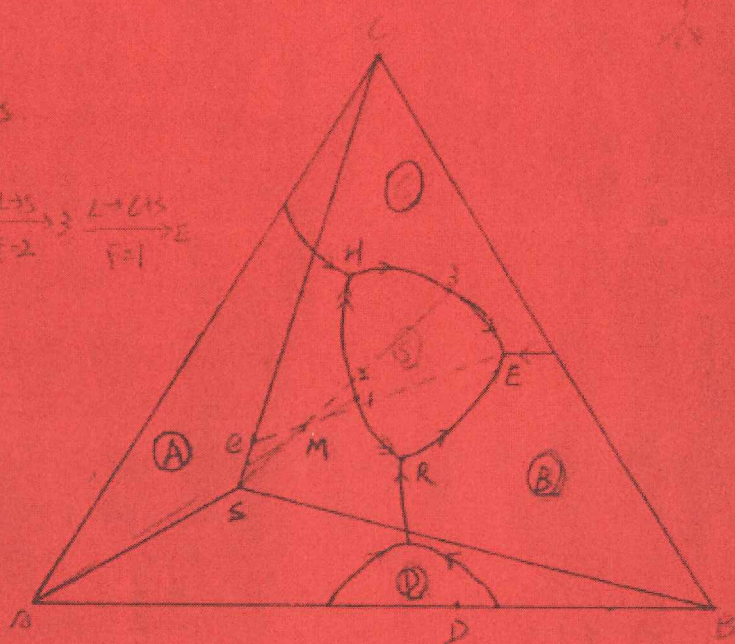
H：单转熔点 $LH+A \rightarrow C+S$

E 低共熔点 $L \rightarrow B+S+C$
R 单转熔点 $L+A \rightarrow B+S$
H 单转熔点 $L+A \rightarrow C+S$

析晶过程：
 $M \xrightarrow{L+A} 1 \xrightarrow{L+A \rightarrow S} 2 \xrightarrow{L+S} 3 \xrightarrow{L \rightarrow C+S} E$
 $(L \rightarrow B+S+C \quad F=0)$

溶解过程：

$M \xrightarrow{A} M \xrightarrow{A+S} S \xrightarrow{S} S$
 $C+S \rightarrow E \xrightarrow{B+C+S} M$



2010 年硕士研究生入学考试初试试题答案

一、是非题

- 1、× 2、√ 3、× 4、× 5、√
6、× 7、× 8、√ 9、× 10、×
11、× 12、×

二、选择题

- 1、c 2、b 3、c 4、cb 5、c
6、b 7、d 8、~~C~~ 9、d 10、b
11、c 12、c

三、填充题

- 1、14 4
2、(111) (110)

3、
$$\frac{2Y_F \cdot \frac{G_F}{2} \cdot 2Y_{Ca}'' + V_{Ca}'' + \delta F_F}{Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}} \quad Y_F \xrightarrow{G_F} Y_{Ca}'' + F_i'' + 2F_F''$$

- 4、晶体的离子半径 晶体的结构类型相同 离子电价相同或电价总和相同 电负性相近
5、各向同性 介稳性 由熔融态向玻璃态转化是渐变的、可逆的 由熔融态向玻璃态转化时性质随温度和成分的变化是连续的
6、表面张力 夹角
7、介质呈碱性 必须有一价碱金属阳离子用来吸附粘土中的高价离子 阴离子的聚合作用
8、水型物质在熔融成液体时体积是收缩的
9、晶体本身热缺陷产生空位 空位形成能 质点迁移能
10、晶核形成 晶体生长 P D
11、4 11/5 2/5 18/5

四、论述题

- 1、晶胞是指能够充分反映晶体结构的最小结构单元。单位平行六面体是指在空间点阵中按照选取原则选取的平行六面体。晶胞的形状和大小与对应的单位平行六面体一致。
2、热缺陷产生的原因：当晶体温度高于 0K 时，由于晶格内原子热振动，原子的能量是涨落的，总会有一部分原子获得足够的能量偏离平衡位置，造成原子缺陷。

基本形式：

肖特基缺陷：如果正常格点上的原子，在热起伏过程中获得能量离开平衡位且迁移到晶体的表面，在晶体内正常格点上留下一套空位。

弗伦克尔缺陷：如果在晶格热振动时，一些能量足够大的原子离开平衡位置后，挤到晶格的间隙中，形成间隙原子，而原来位置上形成空位。

特点：

肖特基缺陷：空位成套出现；晶体的体积增大

弗伦克尔缺陷：空位和原子填隙成对出现；缺陷前后晶体体积不变。

3、固相烧结类型：

蒸发—凝聚传质 特点：坯体的中心距不变，即坯体不发生收缩

扩散传质 特点：坯体的中心距缩短

液相烧结类型：

流动传质 特点：流动并引起颗粒重排，致密化速率高

溶解—沉淀传质 特点：在颗粒的接触点溶解到平面上沉积，传质的同时又是晶粒生长

的过程。

固相烧结和液相烧结的异同点：

相同点：烧结推动力都是表面能；烧结过程也是由颗粒重排、气孔填充和晶粒生长等阶段组成。

不同点：由于流动传质的速度比扩散快，因而液相烧结的致密化速率高，可使坯体在比固态烧结温度低得多的情况下获得致密的烧结体。液相烧结过程的速率与液相的数量、液相的性质，液相与固相的润湿情况、固相在液相中的溶解度等有密切的关系。

4、晶粒生长：无应变的材料在热处理时，平均晶粒尺寸在不改变其分布的情况下连续长大的过程。

二次再结晶：少数巨大晶粒在细晶消耗时一种异常长大的过程。

造成二次再结晶的原因：原料粒径的不均匀性；烧结温度偏高；烧结速度过快；成型压力不均匀；局部有液相。

防止二次再结晶的方法：控制烧结温度、烧结速率；控制原料粒径的均匀性；引入适当的烧结添加剂。

五、计算题

金刚石晶胞是面心立方结构，空间群为 $Fd\bar{3}m$ ，晶胞中有 8 个碳原子，碳原子位于面心立方格子所有结点位置交替分布在立方体内的四个小立方体的中心。所以相邻的两个碳原子在体对角线上是角顶位置的碳原子与体对角线中点的碳原子之间，则：

$$\frac{\sqrt{3}}{4}a = 0.154 \text{ nm}$$
$$a = b = c = 0.356 \text{ nm}$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$2. \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{Q_f}{2RT}\right)$$
$$\frac{(\frac{n}{N})_1}{(\frac{n}{N})_2} = \frac{1}{10^{-2}} \quad \frac{\exp(-\frac{Q_f}{2RT_1})}{\exp(-\frac{Q_f}{2RT_2})} = \frac{1}{10^{-2}}$$
$$Q_f = 3.832 \times 10^5 \text{ J/mol} = 383.2 \text{ kJ/mol}$$

$$3. \rho_1 = 7.36 \times \frac{16 \times 3}{207 + 28 + 16 \times 3} = 1.259 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_2 = 2.2 \times \frac{16 \times 2}{28 + 16 \times 2} = 1.179 \text{ g/cm}^3$$

$\therefore \rho_1 > \rho_2$ 玻璃中铅离子分布在网络间隙中。

$$4. \quad D^2 - D_0^2 = kt_1 \quad k = \frac{D^2 - D_0^2}{t_1} = \frac{0^2 - 2^2}{\frac{1}{2}} = -192$$

$$D_2^2 - D_0^2 = kt_2 \quad D_2 = \sqrt{D_0^2 + kt_2} = \sqrt{4 + 192 \times 2} = 20 \text{ km}$$

$$G_0^2 - G_2^2 = k't_1 \quad k' = \frac{G_0^2 - G_2^2}{t_1} = 1984$$

$$G_2^2 - G_0^2 = k't_2 \quad G_2 = \sqrt{G_0^2 + k't_2} = 16 \text{ km}$$

2012 年硕士研究生入学考试初试试题答案

一、是非题

1、√ 2、× 3、× 4、× 5、×

6、√ 7、√ 8、√ 9、× 10、√

11、√ 12、×

二、选择题

1、d 2、b 3、d 4、b 5、c

6、b 7、c 8、d 9、b 10、c

11、c 12、c

三、填充题

1、化学组成 质点相对大小 极化性质

2、八面体 四面体

3、介质呈碱性 必须有一价碱金属阳离子置换泥浆中吸附的高价离子 阴离子的聚合作用

4、自由度 独立组分数

5、晶体本身热缺陷产生空位 空位形成能 质点迁移能 $D = D_0 \exp[-(\Delta H_f/2 + \Delta H_m)/RT]$

6、4 2.2 0.4 3.6

7、倾侧小角度晶界 扭转小角度晶界 刃 螺

8、 Mg^{2+} Fe^{2+} Fe^{3+} Al^{3+} Mn^{3+}

9、~~固溶度~~ ~~掺杂量~~ ~~周围气氛的性质~~ ~~压力的大小~~

10、有效跃迁频率 f 迁移自由行程 r

四、名词解释

1、体系由一相变为另一相时，两相的化学势相等，化学势的一级偏微熵不相等的相变，并伴随着相变热和相变体积的变化。

2、发生在不等价离子置换，为了保证晶体结构的电中性而形成的缺陷。

3、在硼酸盐玻璃中加入碱金属或者碱土金属，其性能与相同条件下的硅酸盐玻璃的性能相反。

4、正离子是网络改变离子，其单键强度 $<250\text{kJ/mol}$ ，这类氧化物不可以单独形成玻璃，可以改变玻璃的网络结构。

五、论述题

1、原因：在不等价置换的固溶体中，为了保持晶体结构的电中性，必然就在晶体结构中产生“补偿缺陷”，即可在原来的结构的格点上产生空位，也可能在原来的填隙位置上填隙新的质点，还可能填隙补偿电子缺陷。

类型：阴离子空位型；阴离子填隙型；阳离子空位型；阳离子填隙型

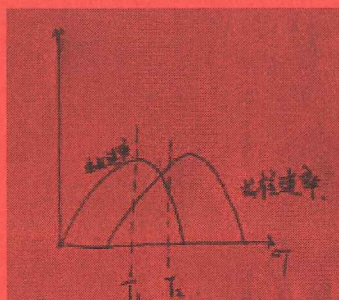
区别：热缺陷是由晶格的热振动引起的，而组分缺陷仅发生在不等价置换固溶体中，其浓度取决于掺杂量和固溶度。

2、当过冷度 ΔT 小的情况，控制在生长速率较大处析晶，获得晶粒少而尺寸大的粗晶

当过冷度 ΔT 大的情况，控制在成核速率较大处析晶，获得晶粒多而尺寸小的细晶

如下图所示：在温度为 T_1 下，控制在生长速率较大处析晶，获得晶粒少而尺寸大的粗晶

在温度为 T_2 下，控制在成核速率较大处析晶，获得晶粒多而尺寸小的细晶



3、杨德尔方程适用于讨论固相反应扩散动力学方程，适用于反应初期、转化率较小的情况。将圆球模型的转化率公式带入平板模型的抛物线速度方程的积分式就限制了杨德尔方程只适用于反应初期。

4、当温度低时，受原子扩散影响的成核因子抑制了成核速率的增长；当温度高时，受原子核化位垒影响的成核因子抑制了成核速率的增长。所以只有在合适的过冷度下才能达到最大值。

六、计算题

1、条件：①离子尺寸因素： $|(r_1 - r_2)/r_1| < 15\%$ ，符合上式形成连续型固溶体。

②组分必须具有相同的晶体结构类型才能形成连续固溶体

③只有离子价相同或者离子价总和相等复合掺杂时才能生成连续置换型固溶体

④电负性相近，有利于固溶体的生成

$$|(r_1 - r_2)/r_1| = |(0.1 - 0.072)/0.1| = 28\%$$

该值介于 15%~30% 之间，所以 CaO-MgO 可能形成有限型置换固溶体。

$$\begin{aligned} \text{2. 蒸发-凝聚传质 } \frac{dx}{dt} &= k_1 t^{-\frac{1}{2}} & \frac{dx}{dt} &= \left(\frac{x}{t_0}\right)^{-\frac{1}{2}} & \frac{x}{t_0} &= \frac{1}{4} & t_0 &= 16 \text{ 小时} \\ \text{扩散传质 } \frac{dx}{dt} &= k_2 t^{-\frac{3}{2}} & \frac{dx}{dt} &= \left(\frac{x}{t_0}\right)^{-\frac{3}{2}} & t_0 &= 2 \times 2^2 = 8 \text{ 小时} \\ \text{溶解-沉淀传质 } \frac{dx}{dt} &= k_3 t^{-\frac{2}{3}} & \frac{dx}{dt} &= \left(\frac{x}{t_0}\right)^{-\frac{2}{3}} & t_0 &= 2 \times 2^3 = 16 \text{ 小时} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{3. } 2\text{YFe} &\xrightarrow{\text{GaF}_3} 2\text{Y}_{\text{Ga}}' + V_{\text{Fe}}'' + 3\text{F}_\text{Fe}^\times \\ 0.01 \text{ mol} & \quad 0.01 \text{ mol} \quad \frac{0.01}{2} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\text{固溶式为 } \text{Ga}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{F}_2$$

$$\begin{aligned} \text{NaF} &\xrightarrow{\text{GaF}_3} \text{Na}_{\text{Ga}}' + V_{\text{F}}^\times + \text{F}_\text{F}^\times \\ 0.05 & \quad 0.05 \quad 0.05 \end{aligned}$$

$$\text{固溶式为 } \text{Ga}_{0.05}\text{Na}_{0.05}\text{F}_{1.95}$$

$$\text{A. (1) } \alpha = 2 \times (0.074 + 0.140) = 0.428 \text{ nm}$$

$$\text{(2) } \rho = \frac{m}{V} = \frac{N \cdot M}{N_A \cdot \alpha^3} = \frac{4 \times (65.55 + 16.0)}{6.02 \times 10^{23} \times (0.428 \times 10^{-9})^3} = 6.085 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{(3) } \alpha = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi (0.074^3 + 0.140^3)}{0.428^3} = 0.6730$$

七、相图分析

1、 $\triangle ASC$ $\triangle BSC$ $\triangle ASB$

2、切线规则

3、S: 不一致熔三元化合物

4、E: 低共熔点 $L_E \rightarrow A+S+C$

F: 低共熔点 $L_F \rightarrow B+S+C$

R: 双转熔点 $L_R+A+B \rightarrow S$

5、液相点先后经过相区 A, 相区 A 和相区 B 的界线, 无变量点 R 点, 界线 RE, 相区 S, 界线 EF, 无变量点 F 点, 析晶结束。液相最后在 F 点结束析晶。

6、首先出现的固相是 A。固相先后经过 A 点, 连线 AB, $\triangle ASB$, 连线 AS, S 点, 连线 SC, $\triangle BSC$, 最后到达 M 点, 结束析晶。析晶结束时固相点在 M 点。析晶结束时系统中平衡共存的晶相有 B、C、S 三相

2013 年硕士研究生入学考试初试试题答案

一、是非题

- 1、√ 2、√ 3、× 4、× 5、√
6、× 7、√ 8、√ 9、× 10、×

二、选择题

1—5 acbca

6—10 cbbbc

三、填充题

1、(111) (110) (0001)

2、具有相同的化学组成，在不同的热力学条件下可以结晶成两种不同的晶体

3、不完全胶溶

4、当界面两侧的晶体具有非常相似的结构和类似的取向，越过界面的原子排列是连续的

5、晶相转变温度高于晶体的熔点，但温度转变点在稳定相区内

6、 $\text{Y}_2\text{O}_3 \xrightarrow{2\text{Y}^{3+} + 6\text{O}^{2-}} \text{Zr}_{1-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_{2-x}$

7、空位机制 间隙机制 直接易位机制 环易位机制

8、4 2.4 0.8 3.2

9、立方晶系 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群 立方紧密堆积 1/8 四面体空隙 1/2 八面体空隙

10、晶核从均匀的单相熔体中产生的概率处处是相同的

11、少数巨大颗粒在细晶消耗时一种异常长大的过程 后期

12、蒸发—凝聚传质 扩散传质

四、名词解释

1、固体与固体间发生化学反应生成新的固体产物的过程

2、拆开泥浆的内部结构，使边—边、边—面结合转变为面—面排列的过程。

3、是用来判断界线的温度走向的。将一条界线（或其延长线）与相应的连线（或其延长线）相交，其交点是该界线上的温度最高点

4、在不等价置换的固溶体中，为了保持晶体结构的电中性，必然会在晶体结构中产生“补偿缺陷”。

五、论述题

1、晶体的对称性指物体中的相同的部分作有规律的重复

对称面 m ；对称中心 i ；对称轴 1、2、3、4、6

对称反轴： $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$

由于一次对称反轴相当于对称中心，二次对称反轴相当于对称面，三次对称反轴相当于三次旋转轴加上对称中心，六次对称反轴相当于三次旋转轴加上对称面，四次对称反轴是独立的对称元素

即宏观基本对称要素： $1, 2, 3, 4, 6, i, m, \bar{4}$

2、各向同性：是其内部质点无序排列而呈现统计均质结构的外在表现

介稳性：热力学—高能状态，有析晶趋势

动力学—高粘度，析晶不可能，长时间保持介稳态

可逆渐变性：熔融态向玻璃态转化是可逆和渐变的

连续性：熔融态向玻璃态转化时性质随温度、成分的变化是连续的

3、 $n = \cos\theta_n / \cos\theta$ 当真实接触角 θ 小于 90° 时，粗糙度愈大，表观接触角愈小，就容易润湿；当 θ 大于 90° 时，则粗糙度愈大，愈不利于润湿。

4、本征扩散：指空位来源于晶体的本征热缺陷而引起的迁移现象。

本征扩散系数 $D = D_0 \exp[-(\Delta H_f/2 + \Delta H_m)/RT]$

特点：本征扩散的活化能由空位形成能和质点迁移能组成，一般发生在高温时。

非本征扩散：由不等价杂质离子的掺杂造成空位，由此引起的迁移现象。

非本征扩散系数 $D = D_0 \exp[-\Delta H_m/(RT)]$

特点：非本征扩散的活化能由质点迁移能组成，一般发生在低温时。

六、计算题

$$\begin{aligned}
 1. \quad \frac{N}{N_A} \cdot M &= \rho V \quad N=2 \quad \rho=7.88 \text{ g/cm}^3 \quad V=a^3 \\
 a &= 0.281 \text{ nm} \quad N_A = 6.02 \times 10^{23} \\
 M &= \frac{\rho V \cdot N_A}{N} = 55.49 \text{ g/mol} \\
 \text{该金属的相对原子质量为 } 55.49 \\
 2. \quad a^2 - a_0^2 &= K \varepsilon_1 \quad K = \frac{a^2 - a_0^2}{\varepsilon_1} = \frac{0.2^2}{1/2} = 192 \\
 a_2^2 - a_0^2 &= K \varepsilon_2 \quad a_2 = \sqrt{a_0^2 + K \varepsilon_2} = \sqrt{4 + 192 \times 2} = 19.8 \text{ nm} \\
 a_1^2 - a_0^2 &= K \varepsilon_1 \quad K = \frac{a_1^2 - a_0^2}{\varepsilon_1} = 1984 \\
 a_2^2 - a_0^2 &= K \varepsilon_2 \quad a_2 = \sqrt{a_0^2 + K \varepsilon_2} = 16 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

3解：



即生成固溶体的固溶式 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_{2x/3})\text{O}$

$$\frac{1}{1-x+2x/3+1} = 52\%$$

$$x = 0.23077$$

$$\text{则 } \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} = \frac{1-0.23077}{2 \times 0.23077 \div 3} = 5$$

$$\rho = \frac{[55.8 \times (1-0.23077) + 2 \times 0.23077 \times \frac{1}{3}] \times 4}{(0.429 \times 10^{-7})^3 \times 6.02 \times 10^{23}}$$

$$= 5.6813 \text{ g/cm}^3$$

答： $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的离子比是 5。其密度是 5.6813 g/cm^3

$$4. \quad \rho_1 = 7.31 \times \frac{16 \times 3}{207 + 28 + 16 \times 3} = 1.259 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_2 = 2.2 \times \frac{16 \times 2}{28 + 16 \times 2} = 1.179 \text{ g/cm}^3$$

$\therefore \rho_1 > \rho_2$ 玻璃中铅离子分布在网络间隙中。

七、相图分析

1、 $\triangle AS_1C$ $\triangle BS_1C$ $\triangle AS_1B$

2、 S_1 : 不一致熔三元化合物

S_2 : 不一致熔二元化合物

3、重心规则

4、E: 低共熔点 $L_E \rightarrow A + S_1 + C$

F: 低共熔点 $L_F \rightarrow B + S_1 + C$

R: 双转熔点 $L_R + A + B \rightarrow S_1$

P: 单转熔点 $L_P + S_2 \rightarrow A + B$

5、液相点先后经过相区④，相区④和相区⑤的界线，无变量点 P 点，界线 PR，无变量点 R 点，界线 RE，相区⑤，界线 EF，最后到达无变量点 F 点，析晶结束。液相最后在 F 点结束析晶

6、首相出现的固相是 A。固相点先后经过组成点 A 点，连线 AB， $\triangle AS_1B$ ，连线 AS_1 ，组成点 S_1 点，连线 S_1C ， $\triangle BS_1C$ ，最后到达 M 点。析晶结束时固相点在 M 点。析晶结束时系统中平衡共存晶相是 B、 S_1 、C。

2014 年硕士研究生入学考试初试试题答案

一、是非题

- 1、√ 2、√ 3、× 4、× 5、√
6、× 7、× 8、× 9、√ 10、×

二、选择题

1—5 ccbab

6—10 abbbc

三、填空题

1、质点在三维空间呈周期性重复排列

2、 $1, 2, 3, 4, 6, 8, m, \frac{m}{2}$

3、高级 立方

4、不等价离子掺杂 阴离子空位型 阴离子填隙型 阳离子空位型 阳离子填隙型

5、 $MgO \xrightarrow{1/2O_2} Mg^{2+} + V_O^{''} + O_2^x$ $U_{1-x}Mg_xO_{2-x}$

6、独立组分数

7、 Li_2O-SiO_2

8、方向不同 倾侧小角度晶界 扭转小角度晶界 刃 螺

9、成核过程 晶体生长 受核化位垒影响的成核（或者填 P）

受原子扩散影响的成核（或者填 D）

10、少数巨大颗粒在细晶消耗时一种异常长大的过程

原料粒径不均匀、烧结速率太快、烧结温度太高

引入烧结添加剂、控制烧结温度烧结时间、控制原料粒径的均匀性

四、名词解释

1、在空间点阵中按照选取原则选取的平行六面体。

2、如果正常格点上的原子。在热起伏过程中获得能量离开平衡位且迁移到晶体的表面，在晶体内部正常格点上留下一套空位，这就是肖特基缺陷。

3、一个晶体在外加应力的作用下通过晶体的一个分立体积的剪切作用以极迅速的速率而进行的相变称为马氏体相变。

4、由于固态中分子（或原子）的相互吸引，通过加热，是粉末体产生颗粒黏结，经过物质迁移使粉末体产生强度并导致致密化和再结晶的过程称为烧结。

五、论述题

1、①离子尺寸因素： $|(r_1-r_2)/r_1| < 15\%$ ，符合上式形成连续型固溶体。

②组分必须具有相同的晶体结构类型才能形成连续固溶体

③只有离子价相同或者离子价总和相等复合掺杂时才能生成连续置换型固溶体

④电负性相近，有利于固溶体的生成

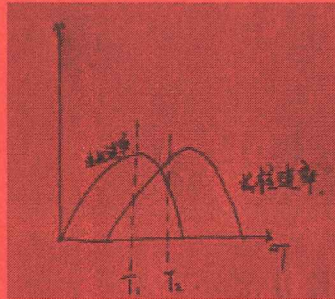
如： $MgO-NiO$ $Al_2O_3-Cr_2O_3$ 钙长石 $Ca(Al_2Si_2O_8)$ 和钠长石 $Na(AlSi_3O_8)$

2、当过冷度 ΔT 小的情况，控制在生长速率较大处析晶，获得晶粒少而尺寸大的粗晶

当过冷度 ΔT 大的情况，控制在成核速率较大处析晶，获得晶粒多而尺寸小的细晶

如下图所示：在温度为 T_1 下，控制在生长速率较大处析晶，获得晶粒少而尺寸大的粗晶

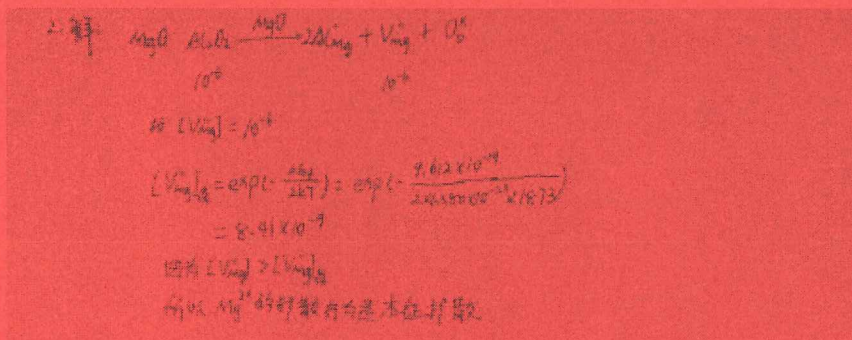
在温度为 T_2 下，控制在成核速率较大处析晶，获得晶粒多而尺寸小的细晶



3. 金红石结构为四方晶系。金红石为四方原始格子， Ti^{4+} 离子位于四方原始格子的结点位置，体中心的 Ti^{4+} 离子不属于这个四方原始格子，而自成另一套四方原始格子，因为这两个 Ti^{4+} 离子周围的环境是不相同的，所以，不能成为一个四方体心格子。 O^{2-} 离子在晶胞中处于一些特定位置上。 Ti^{4+} 离子的配位数是 6， TO^{2-} 离子的配位数是 3。如果以 $\text{Ti}-\text{O}$ 八面体的排列看，金红石结构有 $\text{Ti}-\text{O}$ 八面体以共棱的方式排列成链状，晶胞中心的八面体共棱方向和四角的 $\text{Ti}-\text{O}$ 八面体共棱方向相差 90° ，链与链之间是 $\text{Ti}-\text{O}$ 八面体共顶相连。此外，还可以把 O^{2-} 离子看成近似于六方紧密堆积，而 Ti^{4+} 离子位于二分之一的八面体空隙中。
4. 对于晶体来说，存在着热起伏。当温度一定时，热起伏将使一部分粒子获得能量得以扩散。扩散系数与单位时间内原子跃迁次数有关，与扩散机制有关，还和原子跃迁到邻近空位的跃迁频率以及和原子相邻的可供跃迁结点数有关。

六、计算题

$$\begin{aligned} \lambda &= 4r = \sqrt{2}a \\ a &= 2\sqrt{2}r = 2\sqrt{2} \times 0.143 = 0.404 \text{ nm} \\ \rho &= \frac{m}{V} = \frac{N \cdot M}{N_A V} = \frac{4 \times 22.97}{6.02 \times 10^{23} \times (0.404 \times 10^{-9})^3} \\ &= 2.708 \text{ g/cm}^3 \\ d_{\text{晶胞}} &= \frac{0.404}{\sqrt{2} \times 10^9} = \frac{0.404}{1.414} \text{ nm} = 0.285 \text{ nm} \end{aligned}$$



二解: 扩散-凝聚传质 扩散传质
 $\rho_1 \propto t^{\frac{1}{2}}$ $\rho_2 \propto t^{\frac{1}{2}}$
 因为经2小时凝固后, 颈部增长率 $\rho_1 = 0.1$
 若颈部增长率 $\rho_2 = 0.2$ 时

$$\text{所以 } \frac{0.1}{0.2} = \frac{\frac{2}{t_1^{\frac{1}{2}}}}{\frac{2}{t_2^{\frac{1}{2}}}} \quad t_1 = 16 \text{ 小时}$$

$$\frac{0.1}{0.2} = \frac{\frac{2}{t_1^{\frac{1}{2}}}}{\frac{2}{t_2^{\frac{1}{2}}}} \quad t_2 = 64 \text{ 小时}$$
 若扩散-凝聚传质系数为16小时, 扩散传质需要64小时

4. 解: $\frac{R(A_1B_1)}{R(A_2B_2)} = \frac{0.12}{0.24} = \frac{1}{2} < 1$ Al^{3+} 作为网络形成离子

$$R = \frac{0.24 + 3 \times 0.12 + 3 \times 0.64}{2 \times 0.12 + 0.64} = \frac{2.2}{2.2} = 1$$

$$X + Y = 4$$

$$X + \frac{1}{2}Y = \frac{47}{22}$$

 所以 $X = \frac{3}{11}$ $Y = \frac{41}{11}$
 综上 $Z = 4$ $R = \frac{47}{22}$ $X = \frac{3}{11}$ $Y = \frac{41}{11}$

七、相图分析

1、 $\triangle AS_1C$ $\triangle CS_1S_2$ $\triangle BS_1S_2$ $\triangle BS_1C$ $\triangle AS_1B$

2、 S_1 : 三元不一致熔化合物

S_2 : 二元不一致熔化合物

2、E: 低共熔点 $L_E \rightarrow A + S_1 + C$

F: 低共熔点 $L_F \rightarrow B + S_1 + S_2$

R: 双转熔点 $L_R + A + B \rightarrow S_1$

P: 单转熔点 $L_P + C \rightarrow S_1 + S_2$

3、先在相区④, 后到达相区④与相区⑤的界线, 沿该界线到达无变量点 R 点, 沿相区④和相区⑤的界线 RE 移动, 到达某出处, 进入相区⑤, 继续移动, 越过相区⑤, 到达相区⑤和相区⑥的界线 PF, 最后沿该界线运动到无变量点 F 点, 析晶结束。

所以, M 点在冷却析晶过程中, 液相点先后经过的相区有④, ⑤。相区④和相区⑤的界线, 界线 RE。界线 PF。无变量点 R, F。最后在 F 点结束析晶。

5、首先出现的固相是 A 相, 固相点先后经过组成点 A, 连线 AB, $\triangle ABS_1$, 连线 AS_1 , 组成点 S_1 , 连线 S_1S_2 , $\triangle BS_1S_2$, 最后到达 M 点结束。结束点在 M 点, 结束时有 B、 S_1 、 S_2 三相。