

武汉理工大学

武汉理工大学 2011 年研究生入学考试试题

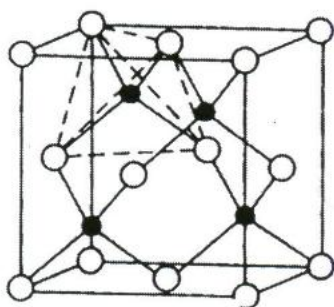
课程代码 833 课程名称 材料科学基础

(共 3 页, 共十题, 答题时不必抄题, 标明题目序号即可;

相平衡题目直接做在试卷上, 不必另外画图!!!)

一、(30 分) 立方 ZnS 是立方晶系, 根据其晶胞图 (图 1) 回答下列问题:

- 1、画出 ZnS 晶胞在(001)面上的投影图; 在晶胞图上画出(111)晶面和[111]晶向 (建立坐标系);
- 2、何种离子做何种密堆积? 晶胞中有哪几种空隙, 空隙利用率分别是多少? 何种离子填何种空隙?
- 3、晶胞分子数是多少? 结构中各离子的配位数为多少, 写出其配位多面体;
- 4、结构中 S^{2-} 电价是否饱和, 为什么?
- 5、对于大多数晶体来说, 结合力的性质是属于综合性的, 请指出 Zn-S 键的键性并说明原因;
- 6、像立方 ZnS 这类晶体 (质点的堆积可以近似地认为是刚性球体的堆积, 服从最紧密堆积原理), 如何揭示、理解晶体的微观结构及其与晶体性质的关系?



●: 阳离子; ○: 阴离子

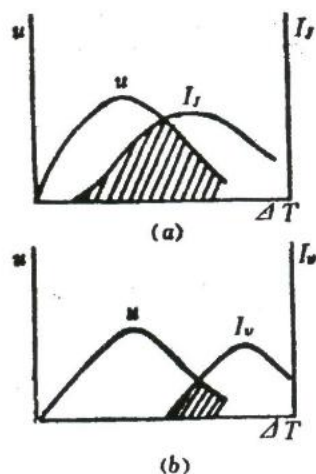


图 1 立方 ZnS 晶胞结构

图 2 成核速率和生长速率与过冷度的关系

二、(10 分) 图 2 为晶体的成核速率和生长速率与过冷度的关系, 请根据图解释玻璃形成的动力学条件。并针对成核速率 u 解释 $u-T$ 之间的关系, 说明为何会有极值的出现。

三、(15 分) 比较 PbF_2 , PbI_2 和 CaF_2 的表面能大小, 当用 Ca^{2+} 和 F^- 依次置换 PbI_2 中的 Pb^{2+} 和 I^- 离子时, 相应的表面能和硬度及表面双电层的厚度该如何变化, 为什么?

四、(10 分) 在 A-B 二元系中, 组元 A 具有体心立方结构, 熔点为 $1000^\circ C$; 组元 B 具有面心立方结构, 熔点为 $800^\circ C$ 。在 $500^\circ C$ 存在一个恒温转变:

$$L(75\%B) \Leftrightarrow S_{A(B)}(20\%) + S_{B(A)}(90\%B)$$

设室温下 A、B 二个组元互不溶解, 试回答:

九、(15 分) MgO 和 Al_2O_3 反应制备 MgAl_2O_4 时, 预先在界面上埋入标志物然后让其进行反应。

已知 $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.057 \text{ nm}$, $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.078 \text{ nm}$ 。

- 1、如果反应是由 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 互扩散进行的, 而氧离子不发生迁移, 标志物的位置将如何变化?
- 2、当只有 Al^{3+} 向 MgO 扩散时, 情况又如何?
- 3、假设热力学条件允许, 在哪些情况下标志物将向 MgO 移动? (至少答出一种)

十、(10 分) 对于 MX 型离子晶体 (大球为 X 离子, 1 价), 由于热起伏可能产生如图 4 所示的 2 种缺陷, 请指出这 2 种缺陷分别是何种缺陷, 各自的特征是什么? 写出缺陷反应方程式。

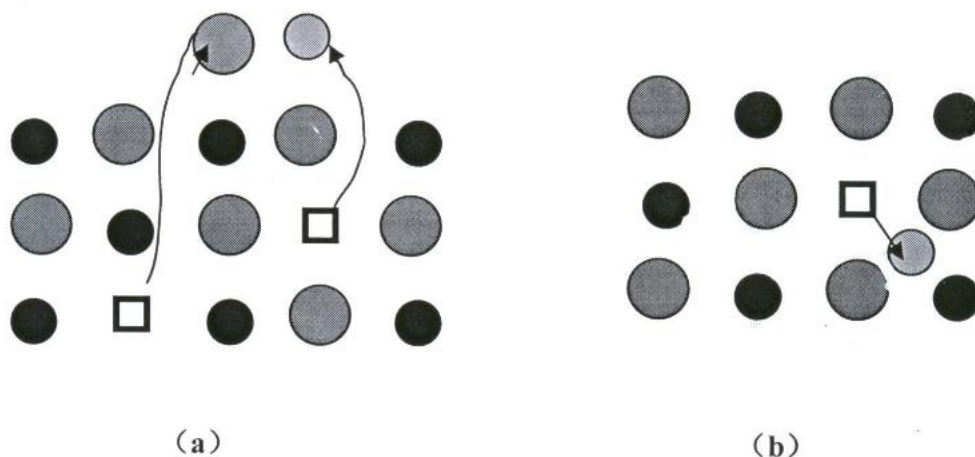


图 4 热缺陷产生示意图

武汉理工大学

武汉理工大学 2011 年研究生入学考试试题

课程代码 833 课程名称 材料科学基础

(共 3 页, 共十题, 答题时不必抄题, 标明题目序号即可;

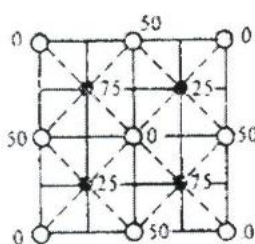
相平衡题目直接做在试卷上, 不必另外画图!!!)

参考答案:

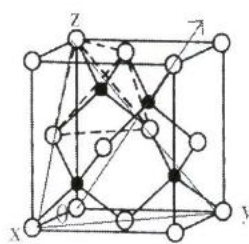
一、(30 分)

1、投影图

(111)晶面和[111]晶向



●: 阳离子; ○: 阴离子



●: 阳离子; ○: 阴离子

2、S 离子做面心立方密堆积; 有四面体空隙和八面体空隙, 四面体空隙利用率是 50%, 八面体空隙利用率是 0; Zn 离子填四面体空隙;

3、4; Zn 离子和 S 离子的配位数都是 4; $[\text{ZnS}_4][\text{SZn}_4]$;

4、 S^{2-} 电价饱和, S^{2-} 离子的电荷数 $\frac{2}{4} \times 4 = 2$, 与 S^{2-} 离子的电价相等;

5、Zn-S 键以离子键为主, 但是带有相当程度的共价键性质, 因为 Zn 离子具有 18 电子构型, S 离子又易于极化变形。

6、通常从离子的堆积方式、配位数与配位多面体及其连接方式、晶胞分子数、空隙填充情况、空间格子构造、同晶取代等方面理解。

二、(10 分)

玻璃形成的动力学条件: 玻璃的形成是由于过冷熔体中晶核生成的最大速率对应的温度低于晶体生长最大速率对应的温度所致。

u - T 之间的关系: 由于晶核的形成速度 $I=PD$, 温度升高, D 增大, 扩散速度加大。但是温度升高, 晶核的形成势垒增大, P 降低。因此受控于相变和扩散的晶核形成速率会有极值出现。

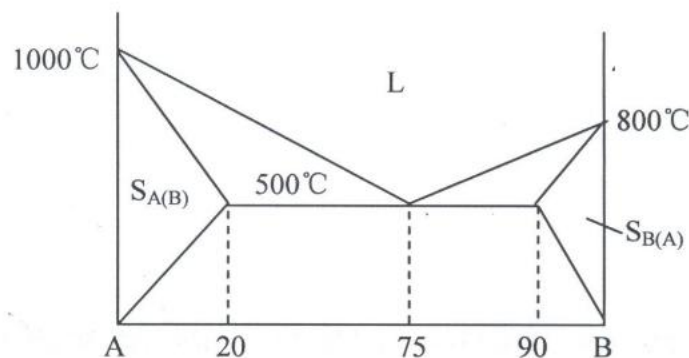
三、(15 分)

PbI_2 的表面能最小 ($1.3 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$), PbF_2 次之 ($9.0 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$), CaF_2 最大 ($2.5 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$)。这正因为 Pb^{2+} 与 I^- 都具有大的极化性能所致。

当用极化性能较小的 Ca^{2+} 和 F^- 依次置换 PbI_2 中的 Pb^{2+} 和 I^- 离子时, 相应的表面能和硬度迅速增加。可以预料相应的表面双电层厚度将减小。

四、(10 分)

1、



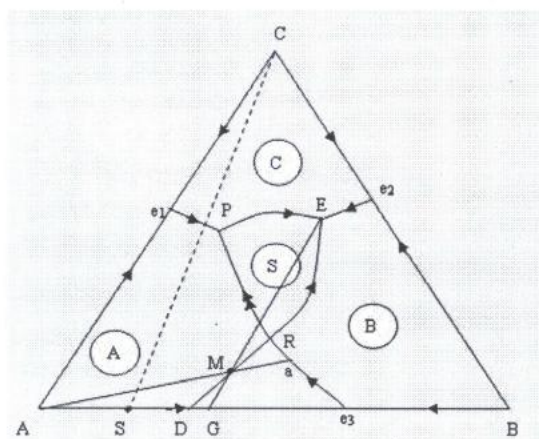
2、 $S_{A(B)}$ 固溶体具有体心立方结构

$S_{B(A)}$ 固溶体具有面心立方结构

五、(20 分)

1、低温稳定、高温分解的二元化合物

2、

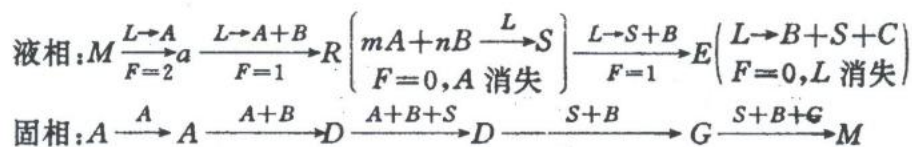


3、P 点：单转熔转变 $L_P + A \leftrightarrow B + S$

E 点：低共熔转变 $L_E \leftrightarrow B + C + S$

R 点：双降点形式的过渡点 $A + B \xrightarrow{L} S$

4、

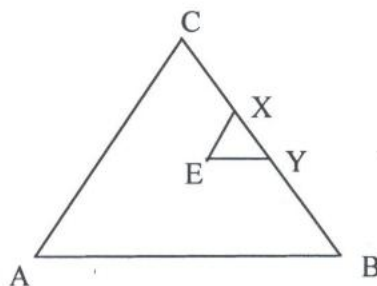


5、

$$E \text{ 点, } A\% = \frac{XY}{BC} \times 100\%$$

$$B\% = \frac{CX}{BC} \times 100\%$$

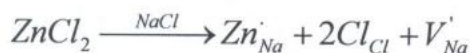
$$C\% = \frac{BY}{BC} \times 100\%$$



六、(15 分)

当 NaCl 中溶有少量 $ZnCl_2$ 时, Na^+ 的扩散一方面受本征缺陷浓度的影响, 另一方面受引入 Zn^{2+} 而形成的 $[V_{Na}']$ 的影响。当温度较低时, 由引入 Zn^{2+} 而形成的杂质缺陷 $[V_{Na}']$ 对 Na^+ 的扩散影响是主要的; 当温度较高时, Na^+ 的本征扩散将占优势。

在整个温度范围内, Cl^- 的扩散均以本征扩散为主。因为 Zn^{2+} 的引入并不改变 Cl^- 的点阵分布情况。



$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E}{2KT}\right)$$

$$10^{-6} = \exp\left(-\frac{2.3 \times 1.6 \times 10^{-19}}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} T_C}\right)$$

$$T_C = 966K$$

当温度高于 966K, Na^+ 的本征扩散占优。

七、(10 分)

$$1、T_m = 1083^\circ C = 1356K \quad \Delta T = 1356 - (853 + 273) = 230K$$

$$r^* = -\frac{2 \cdot \gamma \cdot T_m}{\Delta H \cdot \Delta T} = \frac{2 \times 1.77 \times 10^{-5} \times 1356}{1628 \times 230} = 1.28 \times 10^{-7} cm$$

$$n = \frac{\frac{4}{3} \pi \cdot r^{*3}}{a^3} \times 4 = \frac{\frac{4}{3} \pi \times (1.28 \times 10^{-7})^3}{(0.3615 \times 10^{-7})^3} \times 4 = 744 \quad (\text{个})$$

$$2、R^* = r^* = 1.28 \times 10^{-7} cm$$

$$h = 0.2R^* = 0.2 \times 1.28 \times 10^{-7} = 0.256 \times 10^{-7} cm$$

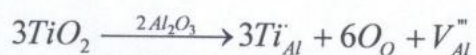
$$V = \frac{\pi h^2}{3} (3R^* - h) = \frac{\pi \times (0.256 \times 10^{-7})^2}{3} \times (3 \times 1.28 \times 10^{-7} - 0.256 \times 10^{-7}) = 0.24 \times 10^{-21} cm^3$$

$$n = \frac{V}{a^3} \times 4 = \frac{0.24 \times 10^{-21}}{(0.3615 \times 10^{-7})^3} \times 4 = 20 \quad (\text{个})$$

八、(10 分)

当添加物能与烧结物形成固溶体时, 将使晶格畸变而得到活化, 故可降低烧结温度, 使扩散和烧结速度增大。

当加入 TiO_2 时, 烧结温度可以更低, 是因为 Ti^{4+} 与 Al^{3+} 电价不同, 置换后将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+} , 缺陷浓度增加, 加剧晶格畸变, 使活性更高, 更有效地促进烧结。



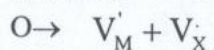
九、(15 分)

- 1、如果反应是由 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 互扩散进行的，而氧离子不发生迁移，由于电中性的要求，每两个 Al^{3+} 扩散对应三个 Mg^{2+} 扩散，标志物的位置应向 MgO 移动。
- 2、当只有 Al^{3+} 向 MgO 扩散时，标志物的位置应向 Al_2O_3 移动。
- 3、反应是由 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 互扩散进行的，而氧离子不发生迁移。或者只有 Mg^{2+} 向 Al_2O_3 扩散。

十、(10 分)

肖特基缺陷和弗仑克尔缺陷

肖特基缺陷：质点由表面位置迁移到新表面位置，正负离子空位成比例出现。



弗仑克尔缺陷：质点离开正常格点后进入到晶格间隙位置，空位和间隙质点成对出现。

