

南京工业大学

试卷二十二

2003 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目：材料物理化学

适用专业：材料学、材料物理与化学

一、是非题（10 分）（正确的打“√”，错误的打“×”）

1. 在宏观晶体中所存在的对称要素都必定通过晶体的中心。
2. 等轴晶系的对称特点是具有 4 根 3 次轴。
3. 微观对称要素的核心是平移轴。
4. CVD 法制备的非晶态硅也具有玻璃的四个通性。
5. 有序-无序转变是指晶体与非晶体之间的转变。
6. 固溶体是一种溶解了杂质组分的非晶态固体。
7. 大多数固相反应是由扩散速度所控制的。
8. 在低温时，一般晶体中发生的扩散是本征扩散。
9. 在固液界面的润湿中，增加固体表面的粗糙度，就一定有利于润湿。
10. 烧结是一个包含了多种物理和化学变化的过程。

二、选择题（15 分）

1. 在等轴晶系中，可能存在的空间格子类型为_____。
(a) P, I, C (b) P, I, F (c) P, C, F (d) F, I, C
2. 晶体结构中一切对称要素的集合称为_____。
(a) 对称型 (b) 点群 (c) 微观对称的要素的集合 (d) 空间群
3. 在各种层状硅酸盐结构中，晶胞参数相近的是_____。
(a) a_0 和 b_0 (b) a_0 和 c_0 (c) c_0 和 b_0 (d) c_0
4. 在非化学计量化合物 ZrO_{2-x} 中存在的晶格缺陷是_____。
(a) 阴离子空位 (b) 阳离子空位 (c) 阴离子填隙 (d) 阳离子填隙
5. 在面心立方晶体结构中，密排面是_____。
(a) {001} 面 (b) {011} 面 (c) {111} 面

6. 离子晶体通常借助表面离子的极化变形和重排来降低其表面能, 对于下列离子晶体的表面能, 最小的是_____。

- (a) CaF_2 (b) PbF_2 (c) PbI_2 (d) BaSO_4 (e) SrSO_4

7. 在扩散系数的热力学关系中, $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i}\right)$ 称为扩散系数的热力学因子。在非理想混合体系中:

当扩散系数的热力学因子 > 0 时, 扩散结果使溶质 (A);

当扩散系数的热力学因子 < 0 时, 扩散结果使溶质 (B)。

- (a) 发生偏聚 (b) 浓度不改变 (c) 浓度趋于均匀

8. 在石英的相变中, 属于重建型相变的是_____。

- (a) α -石英 \rightleftharpoons α -鳞石英 (b) α -石英 \rightleftharpoons β -石英

- (c) α -鳞石英 \rightleftharpoons α -方石英 (d) α -方石英 \rightleftharpoons β -方石英

9. 在烧结过程中, 只改变气孔形状而不引起坯体收缩的传质方式_____。

- (a) 表面扩散 (b) 流动传质 (c) 蒸发-凝聚 (d) 晶界扩散

三、填空题 (20 分)

1. 晶胞是 (1)。

2. 空间群为 $\text{Fm}3\text{m}$ 的晶体结构属于 (2) 晶族, (3) 晶系。

3. 晶体结构与它的 (4)、(5) 和 (6) 有关。

4. 当有少量的 CaO 加入到 ThO_2 晶格中形成固溶体时, 试写出可能存在的缺陷反应方程式和固溶式:

缺陷反应方程式 (7) 和对应的固溶式 (8)。

缺陷反应方程式 (9) 和对应的固溶式 (10)。

5. 粘土荷电的主要原因有: (11)、(12) 和 (13)。

6. 熔体结构的聚合物理论认为熔体是 (14) 的混合物, 聚合物的 (15)、(16) 和 (17) 随熔体的组成和温度而变化。

7. 在玻璃性质随温度变化的曲线上有二个特征温度 (18) 和 (19), 与这两个特征温度相对应的粘度分别为 (20) 和 (21)。

8. 本征扩散是由 (22) 而引起的质点迁移, 本征扩散的活化能由 (23) 和 (24) 两部分组成, 扩散系数与温度的关系式为: (25)。

9. 马氏体相变具有以下的一些特征: (26)、(27)、(28) 和 (29) 等。

四、名词解释 (15 分) (任选五题, 如果全做只取前五题)

1. 网络形成体 2. 一级相变 3. 肖特基 (Schottky) 缺陷 4. 同质多晶 5. 润湿 6. 均匀成核 7. 非化学计量结构缺陷 8. 晶粒生长

五、论述题 (25 分) (1、2 题必做, 每题 8 分; 3、4 题中任选一题, 9 分)

1. 试计算 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 玻璃的四个结构参数 Z 、 R 、 X 和 Y 。

2. 固相烧结与液相烧结的主要传质方式? 固相烧结与液相烧结之间有何相同与不同之处?

3. 简述晶粒生长与二次再结晶的特点, 以及造成二次再结晶的原因和防止二次再结晶的方法。

4. 简述等大球体的二种最紧密堆积方式, 并说明其中的空隙的种类和数量关系。

六、相图分析 (15 分) (A-B-C 三元相图如图 22-1 所示, 本题作图部分直接画在图中)

1. 划分分三角形。
2. 标出界线的性质 (共熔界线用单箭头, 转熔界线用双箭头)。
3. 指出三元化合物 S 的性质。
4. 说明 E、F、H 点的性质, 并列相变式。

5. 分析 M 点的析晶路程 (表明液、固相组成点的变化, 并在液相变化的路径中注明各阶段的相变化和自由度数)。

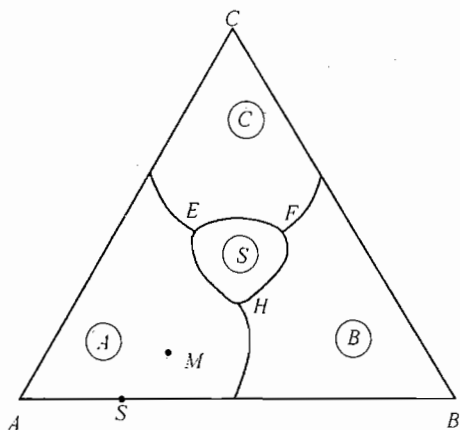


图 22-1 第六题图

标准答案

一、1.√; 2.√; 3.√; 4.×; 5.×; 6.×; 7.√; 8.×; 9.×; 10.×。

二、1. b; 2. d; 3. a; 4. a; 5. c; 6. c; 7. (A) c、(B) a; 8. a、c; 9. c。

三、(1) 能充分反映整个晶体结构特征的最小结构单元; (2) 高级; (3) 立方; (4) 化学组成; (5) 质点的相对大小; (6) 极化性质; (7) $\text{CaO} \xrightarrow{\text{ThO}_2} \text{CaTh}'' + \text{O}_0 + \text{V}_\text{O}''$; (8) $\text{Th}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$; (9) $2\text{CaO} \xrightarrow{\text{ThO}_2} \text{CaTh}'' + \text{Ca}_i'' + 2\text{O}_0$; (10) $\text{Th}_{1-x}\text{Ca}_{2x}\text{O}_2$; (11) 同晶置换; (12) 腐殖质离解; (13) 边面破键; (14) 是不同聚合程度的各种聚合物; (15) 种类; (16) 数量; (17) 大小; (18) T_g ; (19) T_f ; (20) $10^{13} \text{dPa}\cdot\text{s}$; (21) $10^8 \text{dPa}\cdot\text{s}$; (22) 本征热缺陷所产生的空位; (23) 空位形成能; (24) 质点迁移能; (25) $D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_f/2 + \Delta H_m}{RT}\right)$; (26) 存在习性平面; (27) 取向关系; (28) 无扩散性; (29) 速度快 (或没有特定的相变温度)。

四、

1. 网络形成体: 其单键能 $\geq 335 \text{kJ/mol}$, 能单独形成玻璃的物质。

2. 一级相变: 相变时两相的化学势相等, 但化学势的一阶偏微商不相等。发生一级相变时有相变潜热和体积的变化。

3. 肖特基 (Schottky) 缺陷: 当晶格热振动时, 一些能量足够大的原子离开其平衡位置, 跃迁到晶体的表面, 并在原正常格点上留下空位。

4. 同质多晶: 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。

5. 润湿: 固体与液体接触后, 体系的吉布斯自由能降低时称为润湿。

6. 均匀成核: 是指晶核从均匀的单相熔体中产生的几率处处相同的成核方式。

7. 非化学计量结构缺陷: 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, 而偏离其化学计量比, 这类化合物叫非化学计量化合物。由于组成偏离化学计量比而产生的缺陷叫非化学计量结构缺陷。

8. 晶粒生长: 是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、

1. $Z = 4$; $R = 9/4 = 2.25$; $X = 0.5$; $Y = 3.5$

2. 固相烧结有蒸发-凝聚传质和扩散传质; 液相烧结有流动传质和溶解-沉淀传质; 相同点: ①烧结推动力, ②烧结过程; 不同点: ①烧结速率, ②致密化过程, ③影响因素。

3. 晶粒生长的特点: 晶粒生长是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。在坯体内晶粒尺寸均匀地生长; 晶粒生长时气孔都维持在晶界上或晶界交汇处。

二次再结晶的特点: 是少数巨大晶粒在细晶消耗时的一种异常长大过程。是个别晶粒的异常生长; 二次再结晶时气孔被包裹到晶粒内部; 二次再结晶还与原料粒径有关。

造成二次再结晶的原因: 原料粒径不均匀, 烧结温度偏高, 烧结速率太快。

防止二次再结晶的方法: 控制烧结温度、烧结时间, 控制原料粒径的均匀性, 引入烧结添加剂。

4. 等大球体的二种最紧密堆积方式: 主要有立方最紧密堆积和六方最紧密堆积; 立方最紧密堆积方式是密排面按 $ABCABC \cdots$ 的方式排列, 六方最紧密堆积方式是密排面按 $ABAB \cdots$ 的方式排列。

空隙的种类和数量关系: 等大球体作最紧密堆积时, 空隙主要有八面体空隙和四面体空隙, 当有 n 个球作最紧密堆积时就会产生 n 个八面体空隙和 $2n$ 个四面体空隙。

六、

1. 2 个分三角形 ($\triangle ACS$, $\triangle BCS$)

2. 见图 22-2。

3. S 为低温和定高温分解的二元化合物。

4. E 单转熔点 $L_E + A \rightarrow C + S$

F 低共熔点 $L_F \rightarrow B + C + S$

H 双转熔点形式的无变量点 $L_H + A + B \rightarrow L_H + S(A + B \xrightarrow{L_H} S)$

5. M 点析晶路程见图 22-2。

液相: $M \xrightarrow[f=2]{L \rightarrow A} a \xrightarrow[f=1]{L \rightarrow A+B} H(A+B \xrightarrow[f=0]{L} S) \xrightarrow[f=1]{L+A \rightarrow S} c$
 $\xrightarrow[f=2]{L \rightarrow S} d \xrightarrow[f=1]{L \rightarrow C+S} F(L \xrightarrow[f=0]{} B+C+S)$

固相: $A \rightarrow b \rightarrow S \rightarrow e \rightarrow M$

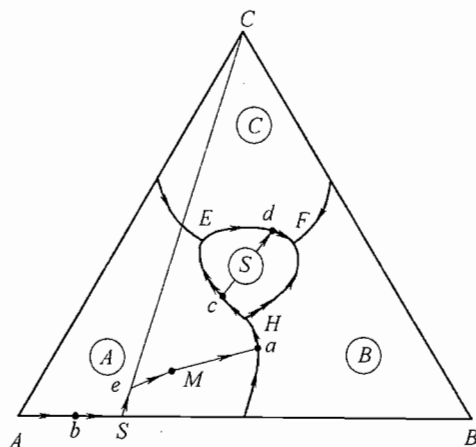


图 22-2 第六题解答图

试卷二十三

2004 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目：材料物理化学

适用专业：材料学、材料物理与化学、材料加工工程

一、是非题 (15 分) (正确的打“√”，错误的打“×”)

1. 在四方晶系中，(100) 面必定与 (110) 面相交成 45° 角。
2. 晶面在三个坐标轴上的截距之比一定为一简单的整数比。
3. 鲍林规则适用于所有的晶体结构。
4. 晶体结构中存在着无数多根平移轴。
5. 刃位错的位错线平行于滑移方向。
6. 非化学计量结构缺陷是由于掺杂而产生的一种杂质缺陷。
7. 长石是属于层状结构的硅酸盐晶体。
8. 对于有的材料来说，不管冷却速率多么快，都不可能形成玻璃。
9. 大多数固相反应是由扩散速度所控制的。
10. 粘土泥浆的流动属于塑性流动。
11. 一般来说，晶界是气孔通向烧结体外的主要扩散通道。
12. 在低温时，一般晶体中发生的扩散是非本征扩散。
13. 熔体在冷却过程中，过冷度越大总的析晶速率也越大。
14. 杨德尔方程比金斯特林格方程的适用范围大。
15. 狭义上讲，相变过程是一个物理变化过程。

二、选择题 (17 分)

1. 空间点阵是由_____在空间作有规律的重复排列。
(a) 原子 (b) 离子 (c) 几何点 (d) 分子
2. 在等轴晶系中，可能存在的空间格子类型为_____。
(a) P, I, C (b) P, I, F (c) P, C, F (d) F, I, C
3. 点群为 $Fm\bar{3}m$ 的晶体结构属于_____晶系。
(a) 等轴 (b) 六方 (c) 四方 (d) 正交
4. ABO_3 (钙铁矿) 型结构中，B 离子占有_____。
(a) 四面体空隙 (b) 八面体空隙
(c) 立方体空隙 (d) 三方柱空隙

5. 蒙脱石属于_____类型的硅酸盐结构。
 (a) 岛状硅酸盐结构 (b) 层状硅酸盐结构
 (c) 链状硅酸盐结构 (d) 架状硅酸盐结构
6. 在非化学计量化合物 $Cd_{1+x}O$ 中存在的晶格缺陷是_____。
 (a) 阴离子空位 (b) 阳离子空位 (c) 阴离子填隙 (d) 阳离子填隙
7. 泥浆胶溶必须使介质呈(A), 还必须有(B)价阳离子交换粘土中原来吸附的阳离子。
 (a) 酸性 (b) 碱性 (c) 中性 (d) 一价 (e) 二价 (f) 三价
8. 离子晶体通常借助表面离子的极化变形和重排来降低其表面能, 对于下列离子晶体的表面能, 最小的是_____。
 (a) CaF_2 (b) PbF_2 (c) PbI_2 (d) $BaSO_4$ (e) $SrSO_4$
9. 在下列几类晶体中, 形成间隙型固溶体的次序是_____。
 (a) 沸石 > CaF_2 > TiO_2 > MgO (b) MgO > TiO_2 > CaF_2 > 沸石
 (c) CaF_2 > TiO_2 > MgO > 沸石 (d) TiO_2 > MgO > CaF_2 > 沸石
10. 在 $RO-SiO_2$ 的系统中: (1) $MgO-SiO_2$; (2) $CaO-SiO_2$; (3) $SrO-SiO_2$; (4) $BaO-SiO_2$ 的分相区范围的大小次序为_____。
 (a) (1) > (2) > (3) > (4) (b) (4) > (3) > (2) > (1)
 (c) (2) > (1) > (3) > (4) (d) (3) > (4) > (2) > (1)

三、填充题: (30 分)

1. 晶体的本质(1)。
2. 在等大球体的最紧密堆积中有(2)和(3)二种排列方式, 前者的堆积方式是(4), 后者的堆积方式是(5)。
3. 硅酸盐晶体分类的依据是(6)。
4. 在面心立方晶体结构中, 密排面是(7)。
5. 水和粘土作用后, 在粘土胶粒周围随距离的增大可为:(8)、(9)和(10)。
6. 在玻璃性质随温度变化的曲线上有二个特征温度(11)和(12), 与这两个特征温度相对应的粘度分别为(13)和(14)。
7. 由于(15)的结果, 必然会在晶体结构中产生“组分缺陷”, 组分缺陷的浓度主要取决于:(16)和(17)。

8. 在扩散系数的热力学关系中, $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i}\right)$ 称为扩散系数的热力学因子。

在非理想混合体系中:

当扩散系数的热力学因子 > 0 时, 扩散结果使溶质(18);

当扩散系数的热力学因子 < 0 时, 扩散结果使溶质(19)。

9. 熔体中析晶的过程分二步完成, 首先是 (20), 然后就是 (21) 过程。均匀成核的成核速率是由 (22) 因子和 (23) 因子所决定的。

10. 烧结的主要传质方式有 (24)、(25)、(26) 和 (27) 四种。这四种传质过程的坯体线收缩 $\Delta L/L$ 与烧结时间的关系依次为 (28)、(29)、(30) 和 (31)。

11. 可逆多晶转变的特点是: (32)。

12. 在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系相图中, 有低共熔点 8 个、双升点 7 个、鞍形点 9 个, 按相平衡规律该三元系统可划分成 (33) 分三角形。(注: 鞍形点是界线与相应连线的交点)

四、名词解释: (20 分) (任选五题, 如果全做只取前五题)

- | | |
|----------------------|------------------------|
| 1. 网络变性体 | 2. 二级相变 |
| 3. 弗伦克尔 (Frenker) 缺陷 | 4. 热力学势函数 (ϕ 函数) |
| 5. 尖晶石结构 | 6. 同质多晶 |
| 7. 点群 | 8. 独立组分 |

五、计算题 (20 分) (任选三题, 如果全做只取前三题)

1. 试计算 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 玻璃的四个结构参数 Z 、 R 、 X 和 Y 。

2. 当有 10mol% 的 CaO 加入到 ThO_2 晶格中形成固溶体时, 试写出可能的缺陷反应方程式, 并求出其相应的固溶式。

3. 在制造 Al_2O_3 陶瓷材料时, 原料粉末的粒度为 $2\mu\text{m}$ 。在烧结温度下保温 30 分钟, 测得晶粒尺寸为 $10\mu\text{m}$, 则在同一烧结温度下保温 2 小时后, 晶粒尺寸为多少 μm ? 为抑制晶粒生长在原料粉末中加入 0.2% MgO , 并在同样的烧结温度下保温 2 小时, 则晶粒尺寸为多少 μm ?

4. 非化学计量化合物 Fe_xO 中, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.1$, 求 Fe_xO 中的 x 值和空位缺陷的浓度。

六、论述题 (30 分) (1、2 二题必做, 3、4 题中任选一题)

1. 简述晶粒生长与二次再结晶的特点, 以及造成二次再结晶的原因和防止二次再结晶的方法。

2. 何为本征扩散和非本征扩散? 本征扩散和非本征扩散各有什么特点?

3. 固相烧结与液相烧结之间有何相同与不同之处?

4. 简述形成连续置换型固溶体的条件是什么?

七、相图分析 (18 分) ($A-B-C$ 三元相图如图 23-1 所示, 本题作图部分直接画在图中)

1. 划分分三角形。

2. 标出界线的性质 (共熔界线用单箭头, 转熔界线用双箭头)。

3. 指出化合物 S_1 和 S_2 的性质。

4. 说明 E 、 F 、 H 点的性质，并列出相变式。

5. 分析 M 点的析晶路程（表明液、固相组成点的变化，并在液相变化的路径中注明各阶段的相变化和自由度数）。

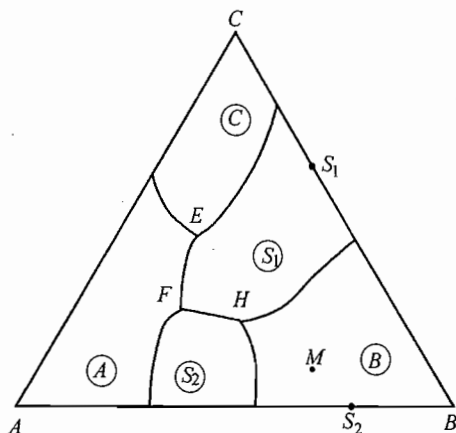


图 23-1 第七题图

标准答案

一、1. \checkmark ; 2. \checkmark ; 3. \times ; 4. \checkmark ; 5. \times ; 6. \times ; 7. \times ; 8. \times ; 9. \checkmark ; 10. \checkmark ; 11. \checkmark ; 12. \checkmark ; 13. \times ; 14. \times ; 15. \checkmark 。

二、1. c; 2. b; 3. a; 4. b; 5. b; 6. d; 7. b、d; 8. c; 9. a; 10. a。

三、(1) 是质点在三维空间成周期性重复排列; (2) 立方密堆; (3) 六方密堆; (4) $ABCABC\cdots$; (5) $ABAB\cdots$; (6) $[\text{SiO}_4]$ 之间的连接方式; (7) $\{111\}$ 面; (8) 牢固结合水; (9) 松结合水; (10) 自由水; (11) T_g ; (12) T_f ; (13) $10^{13} \text{dPa}\cdot\text{s}$; (14) $10^8 \text{dPa}\cdot\text{s}$; (15) 不等价离子的掺杂; (16) 掺杂量; (17) 固溶度; (18) 浓度趋于均匀化; (19) 发生偏聚; (20) 成核; (21) 晶体生长; (22) P ; (23) D ; (24) 蒸发-凝聚传质; (25) 扩散传质; (26) 流动传质; (27) 溶解-沉淀传质; (28) $\frac{\Delta L}{L_0} = 0$; (29) $\frac{\Delta L}{L_0} \propto t^{2/5}$; (30) $\frac{\Delta L}{L_0} \propto t$; (31) $\frac{\Delta L}{L_0} \propto t^{1/3}$; (32) 多晶转变的温度低于二个晶相的熔点; (33) 15 个。

四、

1. 网络变性体：其单键能 $\leq 250 \text{kJ/mol}$ ，不能单独形成玻璃的物质，但它能改变玻璃的结构，从而改变玻璃的性质。

2. 二级相变：相变时两相的化学势相等，其一阶偏微商也相等，但化学势的二阶偏微商不相等。发生二级相变时无相变潜热和体积的变化，只有热容量、膨胀系数和压缩系数的变化。

3. 弗仑克尔 (Frenkel) 缺陷: 当晶格热振动时, 一些能量足够大的原子离开其平衡位置, 而挤到晶格的间隙中, 形成间隙原子, 并在原正常格点上留下空位。

4. 热力学势函数 (ϕ 函数): 热力学势函数是热力学基本函数的一种组合, 热力学势函数也是一种连续的状态函数。

5. 尖晶石结构: 属于立方晶系, 其中氧离子可以看成是按立方紧密堆积排列, 二价阳离子 A 填充在八分之一的四面体空隙中, 三价阳离子 B 填充在二分之一的八面体空隙中。

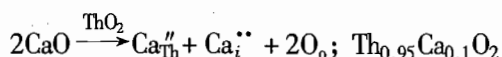
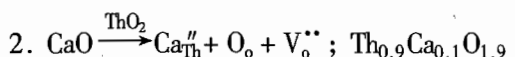
6. 同质多晶: 化学组成相同的物质, 在不同的热力学条件下会形成结构不同的晶体。

7. 点群: 宏观晶体中对称要素的集合。

8. 独立组分: 决定一个相平衡系统的成分所必须的最少物种 (组分) 数, 称为独立组分数。

五、

$$1. Z=4, R=2.2, Y=3.6, X=0.4。$$



$$3. d_1 = 20\mu\text{m} (D^2 = kt); d_2 = 16\mu\text{m} (D^3 = kt)$$

$$4. \text{Fe}_x\text{O} \xrightarrow{\text{FeO}} \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_{\text{Fe}}^\bullet + \text{V}_{\text{Fe}}'' + 3\text{O}_\text{o}; \text{Fe}_{1-3\gamma}^{2+}\text{Fe}_{2\gamma}^{3+}\text{O}; \frac{2\gamma}{1-3\gamma} = 1/10, \gamma = 1/23 = 0.043, \text{则 } x = 1 - \gamma = 0.957, \text{空位浓度为 } 0.043/(1 + 0.957) = 2.2\%$$

六、

1. 晶粒生长的特点: 晶粒生长是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。在坯体内晶粒尺寸均匀地生长; 晶粒生长时气孔都维持在晶界上或晶界交汇处。

二次再结晶的特点: 是少数巨大晶粒在细晶消耗时的一种异常长大过程。是个别晶粒的异常生长; 二次再结晶时气孔被包裹到晶粒内部; 二次再结晶还与原料粒径有关。

造成二次再结晶的原因: 原料粒径不均匀, 烧结温度偏高, 烧结速率太快。

防止二次再结晶的方法: 控制烧结温度、烧结时间, 控制原料粒径的均匀性, 引入烧结添加剂。

2. 本征扩散: 是指空位来源于晶体的本征热缺陷而引起的迁移现象。本征扩散的活化能由空位形成能和质点迁移能二部分组成, 高温时以本征扩散为主。

非本征扩散: 是由不等价杂质离子的掺杂造成空位, 由此而引起的迁移现

象。非本征扩散的活化能只包含质点迁移能，低温时以非本征扩散为主。

3. 固相烧结与液相烧结之间的相同之处：烧结的推动力都是表面能，烧结过程都是由颗粒重排、气孔填充和晶粒生长等阶段组成。

不同之处：由于流动传质速率比扩散速率快，因而液相烧结致密化速率高，烧结温度较低。此外，液相烧结过程的速率还与液相数量、性质（粘度、表面张力等）、液相与固相的润湿情况、固相在液相中的溶解度等因素有关。影响液相烧结的因素比固相烧结更为复杂。

4. 简述形成连续置换型固溶体的条件是：离子尺寸因素，相互替代的二种离子的半径差 $(r_1 - r_2)/r_1 < 15\%$ ；两个组分必需具有完全相同的晶体结构类型；只有离子价相同或复合取代离子价总和相同时，才能形成连续置换型固溶体；电负性与极化性质相近。

七、

1. 三个分三角形 ($\triangle ACS_1$ 、 $\triangle AS_1S_2$ 、 $\triangle BS_1S_2$)。

2. 见图 23-2。

3. S_1 为二元一致熔化合物； S_2 为二元不一致熔化合物。

4. H ：单转熔点 $L_H + B \rightarrow S_2 + S_1$

E ：低共熔点 $L_E \rightarrow A + C + S_1$

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

5. M 点析晶路程见图 23-2 (有穿 S_2 的相区)。

液相： $M \xrightarrow[f=2]{L \rightarrow B} a \xrightarrow[f=1]{L+B \rightarrow S_2} b \xrightarrow[f=2]{L \rightarrow S_2} c \xrightarrow[f=1]{L \rightarrow A+S_2} F (L \xrightarrow[f=0]{} A+S_1+S_2)$

固相： $B \rightarrow S_2 \rightarrow d \rightarrow M$

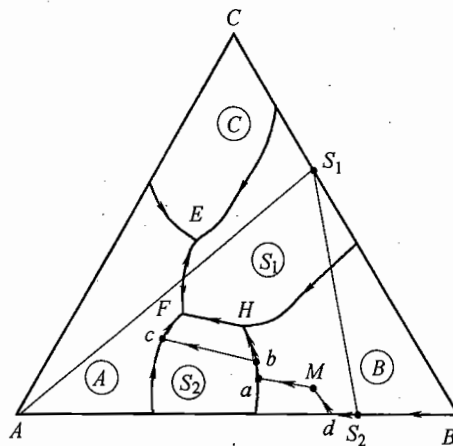


图 23-2 第七题解答图

试卷二十四

2005 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

考试科目：材料物理化学

适用专业：材料学、材料物理与化学、材料加工工程

一、是非题（15 分）（正确的打“√”，错误的打“×”）

1. 在正交晶系中，(001) 面必定与 (110) 面垂直。
2. 金刚石、石墨和纳米碳管是碳的同素异性体。
3. 在立方晶系中可能存在的空间格子类型有 F、I、C 三种。
4. 立方晶系的对称特点是具有 4 根 3 次轴。
5. 在宏观晶体中所存在的对称要素都必定通过晶体的中心。
6. 固溶体是一种溶解了杂质组分的非晶态固体。
7. 只要在 0K 以上晶体中总是存在着点缺陷。
8. CVD 法制备的非晶态硅也具有玻璃的四个通性。
9. 菲克第一定律适用于求解不稳定扩散问题。
10. 有序-无序转变是指晶体与非晶体之间的转变。
11. 晶胚的临界半径 r_k 随着 ΔT 的增大而减小，相变愈易进行。
12. 在固液界面的润湿中，增加固体表面的粗糙度，就一定有利于润湿。
13. 在晶体的生长过程中，必须要有过冷度存在。
14. 对于相同的体系，非均匀成核位垒 \leq 均匀成核位垒。
15. 液相烧结是指有液相存在的一种烧结过程。

二、选择题（15 分）

1. 晶体结构中一切对称要素的集合称为_____。
(a) 对称型 (b) 点群 (c) 微观对称的要素的集合 (d) 空间群
2. 螺位错的位错线与滑移方向之间_____。
(a) 相互平行 (b) 相互垂直 (c) 没有一定的关系
3. 高岭石属于层状硅酸盐结构，其结构特征是_____。
(a) 二层型三八面体结构 (b) 三层型三八面体结构
(c) 二层型二八面体结构 (d) 三层型二八面体结构
4. 在正尖晶石型结构中，二价阳离子占据_____。
(a) 四面体空隙 (b) 八面体空隙

- (c) 立方体空隙 (d) 三方柱空隙
5. 长石属于_____类型的硅酸盐结构。
- (a) 岛状硅酸盐结构 (b) 层状硅酸盐结构
(c) 链状硅酸盐结构 (d) 架状硅酸盐结构
6. 在非化学计量化合物 UO_{2+x} 中存在的晶格缺陷是_____。
- (a) 阴离子空位 (b) 阳离子空位 (c) 阴离子填隙 (d) 阳离子填隙
7. 在面心立方晶体结构中, 密排面是_____。
- (a) $\{001\}$ 面 (b) $\{011\}$ 面 (c) $\{111\}$ 面
8. 大多数固相反应处于_____。
- (a) 化学反应动力学范围 (b) 扩散动力学范围 (c) 过渡范围
9. 在 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系相图中有低共熔点 8 个、双升点 7 个、鞍形点 9 个, 按相平衡规律该系统可划分成_____分三角形。(鞍形点为界线与连线的交点)
- (a) 8 个 (b) 7 个 (c) 9 个 (d) 15 个 (e) 22 个
10. 当由 n 个球构成立方紧密堆积时, 在密堆结构中四面体空隙数为_____。
- (a) n 个 (b) $2n$ 个 (c) $4n$ 个 (d) $8n$ 个

三、填充题: (28 分)

1. 晶胞是 (1)。
2. 空间群为 $\text{Fm}3\text{m}$ 的晶体结构属于 (2) 晶族, (3) 晶系。
3. 硅酸盐晶体分类的依据是 (4)。按此分类法可将硅酸盐矿物分为: (5) 结构、(6) 结构、(7) 结构和 (8) 结构。
4. 在金红石晶体结构中, 所有的 O^{2-} 按 (9) 方式进行排列, 其中 Ti^{4+} 填充了 (10)。
5. 粘土荷电的主要原因有: (11)、(12) 和 (13)。
6. 粘土泥浆发生触变性的主要原因是: (14)。
7. 玻璃具有下列通性: (15)、(16)、(17) 和 (18)。
8. 本征扩散是由 (19) 而引起的质点迁移, 本征扩散的活化能由 (20) 和 (21) 两部分组成, 扩散系数与温度的关系式为: (22)。
9. 在 (1) MgO-SiO_2 ; (2) CaO-SiO_2 ; (3) SrO-SiO_2 ; (4) BaO-SiO_2 这四个系统中, 最容易分相、分相区范围较大的是 (23)。
10. 熔体中析晶的过程分二步完成, 首先是 (24), 然后就是 (25) 过程。均匀成核的成核速率是由 (26) 因子和 (27) 因子所决定的。
11. 在水的相图中, 与其他一元相图相比的特点是: (28)。
12. 马氏体相变具有以下的一些特征: (29)、(30)、(31) 和 (32) 等。
- 四、名词解释 (20 分) (任选五题, 如果全做只取前五题)

- | | |
|----------------------|----------|
| 1. 网络形成体 | 2. 一级相变 |
| 3. 肖特基 (Schottky) 缺陷 | 4. 二次再结晶 |
| 5. 反尖晶石结构 | 6. 同质多晶 |
| 7. 点间点阵 | 8. 烧结 |

五、计算题 (24 分) (任选三题, 如果全做只取前三题)

1. 试计算含 15.5wt% Na_2O 、14wt% CaO 、22.5wt% Al_2O_3 和 45wt% SiO_2 玻璃的四个结构参数 Z 、 R 、 X 和 Y 。(其中原子量分别为 $\text{Na}:23$, $\text{O}:16$, $\text{Ca}:40$, $\text{Al}:27$, $\text{Si}:28$)。

2. CeO_2 为萤石型的结构, 当在 CeO_2 中加入 15mol% 的 CaO 形成固溶体时, 测得固溶体的密度为 $6.54\text{g}/\text{cm}^3$, 这时的晶格参数为 $a = 0.5417\text{nm}$, 通过计算说明这种固溶体的类型。(其中相对原子质量分别为 $\text{O}:16$, $\text{Ca}:40$, $\text{Ce}:140$)。

3. 在 MgO 晶体中, 肖特基缺陷的生成能为 $9.612 \times 10^{-19}\text{J}$ 。如果在 MgO 晶体中含有百万分之一的 Al_2O_3 杂质, 则在 1600°C 时, MgO 晶体中是热缺陷占优势还是杂质缺陷占优势? ($k = 1.38 \times 10^{-23}$)。

4. 正硅酸铅 PbSiO_4 玻璃的密度为 $7.36\text{g}/\text{cm}^3$, 求这种铅玻璃中氧的密度为多少? 如果将它与熔融石英玻璃 (密度为 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$) 中的氧密度相比较, 试指出在这种铅玻璃中铅离子所在的位置。(其中相对原子质量分别为 $\text{O}:16$, $\text{Si}:28$, $\text{Pb}:207$)。

六、论述题 (30 分) (任选三题, 如果全做只取前三题)

1. 简述晶粒生长与二次再结晶的特点, 以及造成二次再结晶的原因和防止二次再结晶的方法。

2. 非化学计量化合物结构缺陷的浓度与周围气氛的性质、压力大小有关。试分析如果增大周围氧气的分压, 非化学计量化合物 Fe_{1-x}O 、 Zn_{1+x}O 的密度将发生怎么样的变化?

3. 简述固相烧结和液相烧结的主要类型与特点, 以及固相烧结与液相烧结之间有何相同与不同之处?

4. 简述无扩散型相变的特点是什么?

七、相图分析 (18 分) ($A-B-C$ 三元相图如图 24-1 所示, 本题作图部分直接画在图中)

1. 划分分三角形。
2. 标出界线的性质 (共熔界线用单箭头, 转熔界线用双箭头)。
3. 指出化合物 S_1 和 S_2 的性质。
4. 说明 E 、 F 、 H 点的性质, 并列相变式。
5. 分析 M 点的析晶路程 (表明液、固相组成点的变化, 并在液相变化的路径中注明各阶段的相变化和自由度数)。

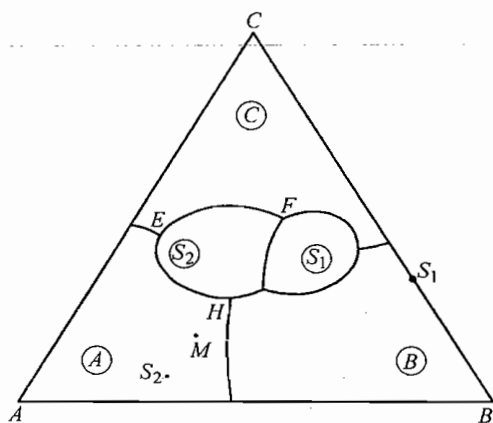


图 24-1 第七题图

标准答案

一、1.√; 2.√; 3.×; 4.√; 5.√; 6.×; 7.√; 8.×; 9.×; 10.×; 11.√; 12.×; 13.×; 14.√; 15.×。

二、1. d; 2. a; 3. c; 4. a; 5. d; 6. c; 7. c; 8. b; 9. d; 10. b。

三、(1) 能充分反映晶体结构特征的最小单位; (2) 高级; (3) 立方; (4) $[\text{SiO}_4]$ 连接方式; (5) 岛状; (6) 组群状; (7) 链状; (8) 层状或架状; (9) 立方密堆; (10) $1/2$ 的八面体空隙; (11) 同晶置换; (12) 腐殖质离解; (13) 边面破键; (14) 粘土泥浆的不完全胶溶; (15) 各向同性; (16) 介稳性; (17) 转换过程是可逆与渐变的; (18) 转化时性质变化连续; (19) 本征热缺陷所产生的空

位; (20) 空位形成能; (21) 质点迁移能; (22) $D = D_0 \exp \left(- \frac{-\frac{\Delta H_f}{2} + \Delta H_m}{RT} \right)$;

(23) MgO-SiO_2 ; (24) 成核; (25) 晶体生长; (26) P 因子; (27) D 因子; (28) 冰的熔化曲线的斜率 $\frac{\partial P}{\partial T} < 0$, 熔化时体积收缩; (29) 存在习性平面; (30) 取向关系; (31) 无扩散性; (32) 速度快。

四、

1. 网络形成体: 其单键能 $\geq 335 \text{ kJ/mol}$, 能单独形成玻璃的物质。

2. 一级相变: 相变时两相的化学势相等, 但化学势的一阶偏微商不相等。发生一级相变时有相变潜热和体积的变化。

3. 肖特基 (Schottky) 缺陷: 当晶格热振动时, 一些能量足够大的原子离开其平衡位置, 跃迁到晶体的表面, 并在原正常格点上留下空位。

4. 二次再结晶：是少数巨大晶粒在细晶消耗时的一种异常长大过程。

5. 反尖晶石结构：属于立方晶系，其中氧离子可以看成是按立方紧密堆积排列，二价阳离子 A 填充在八面体空隙中，三价阳离子 B 一半填充在八面体空隙中，一半填充在四面体空隙中。

6. 同质多晶：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. 空间点阵：从晶体结构中找出的一系列等同点，必定在三维空间成周期性重复排列，由一系列在三维空间按周期性重复排列的几何点称为一个空间点阵。

8. 烧结：一种或多种固体粉末经过成型，在加热到一定温度后开始收缩，在低于熔点温度下变成致密、坚硬的烧结体，这种过程称为烧结。

或：由于固体中分子（或原子）的相互吸引，通过加热，使粉末体产生颗粒粘结，经过物质的迁移、扩散使粉末体产生强度，并导致密化和再结晶的过程称为烧结。

五、

1. $wt\% \Rightarrow mol\%$; $\frac{1}{6}Na_2O \cdot \frac{1}{6}CaO \cdot \frac{1}{6}Al_2O_3 \cdot \frac{1}{6}SiO_2$; $Z=4$; $R=2.2$; $Y=3.6$; $X=0.4$ 。

2. $CaO \xrightarrow{CeO_2} Ca_{Ce}'' + O_o + V_o^{''}$; $Ce_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$;

$2CaO \xrightarrow{CeO_2} Ca_{Ce}'' + Ca_i^{''} + 2O_o$; $Ce_{0.925}Ca_{0.15}O_2$;

$\rho_{空} = 5.854g/cm^3$; $\rho_{间} = 6.350g/cm^3$; $\rho_{空}$ 与实测 ρ 相近; 为阳离子添隙型。

3. $\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right)$; $298K: n/N = 1.92 \times 10^{-51}$; $1873K: n/N = 8 \times 10^{-9}$;
 $[V_{Mg}^{''}]_{热} = 8 \times 10^{-9}$

$Al_2O_3 \xrightarrow{MgO} 2Al_{Mg}^{\bullet} + V_{Mg}^{''} + 3O_o$. $[V_{Mg}^{''}] = 10^{-6}$

在 $1600^\circ C$ 时杂质缺陷占优势。

4. $PbSiO_4$ 相对分子质量 = 283; SiO_2 相对分子质量 = 60;

$PbSiO_4$ 中氧密度 $\rho_1 = \rho_{PbSiO_4} \frac{16 \times 3}{283} = 1.25g/cm^3$;

SiO_2 中氧密度 $\rho_2 = \rho_{SiO_2} \frac{16 \times 2}{60} = 1.17g/cm^3$;

$\rho_1 > \rho_2$; $PbSiO_4$ 中的 Pb^{2+} 作为网络变性离子分布在网络间隙中。

六、

1. 晶粒生长的特点：晶粒生长是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。在坯体内晶粒尺寸均匀地生长；晶

粒生长时气孔都维持在晶界上或晶界交汇处。

二次再结晶的特点：是少数巨大晶粒在细晶消耗时的一种异常长大过程。是个别晶粒的异常生长；二次再结晶时气孔被包裹到晶粒内部；二次再结晶还与原料粒径有关。

造成二次再结晶的原因：原料粒径不均匀，烧结温度偏高，烧结速率太快。

防止二次再结晶的方法：控制烧结温度、烧结时间，控制原料粒径的均匀性，引入烧结添加剂。

2. 如果增大周围氧气氛的分压，非化学计量化合物 Fe_{1-x}O 中 x 增加，阳离子空位浓度就增加，这时非化学计量化合物 Fe_{1-x}O 的密度将变小；如果增大周围氧气氛的分压，非化学计量化合物 Zn_{1+x}O 中 x 减小，阳离子间隙浓度就减小，这样非化学计量化合物 Zn_{1+x}O 的密度将变小。

3. 固相烧结的主要类型与特点：蒸发-凝聚传质，原因是不同部位的蒸气压差，蒸发-凝聚传质的烧结过程坯体不发生收缩。扩散传质，原因是颗粒不同部位的空位浓度差，扩散传质是大多数固体材料烧结传质的主要方式。

液相烧结的主要类型与特点：流动传质，是大多数硅酸盐材料烧结的主要传质方式，可分为粘性流动和塑性流动。溶解-沉淀传质，存在有固、液二相，固相在液相中有可溶性。

固相烧结与液相烧结之间的相同之处：烧结的推动力都是表面能，烧结过程都是由颗粒重排、气孔填充和晶粒生长等阶段组成。

不同之处：由于流动传质速率比扩散速率快，因而液相烧结致密化速率高，烧结温度较低。此外，液相烧结过程的速率还与液相数量、性质（粘度、表面张力等）、液相与固相的润湿情况、固相在液相中的溶解度等因素有关。影响液相烧结的因素比固相烧结更为复杂。

4. 无扩散型相变的特点：存在均匀切变而引起的形状变化（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、

1. 划分成 4 个分三角形 ($\triangle \text{ACS}_2$ 、 $\triangle \text{CS}_1\text{S}_2$ 、 $\triangle \text{BS}_1\text{S}_2$ 、 $\triangle \text{ABS}_2$)。

2. 见图 24-2。

3. S_1 ：固相分解二元化合物； S_2 ：不一致熔三元化合物。

4. H ：双转熔点 $L_H + A + B \rightarrow S_2$

E ：低共熔点 $L_E \rightarrow A + C + S_2$

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

5. M 点析晶路程见图 24-2。

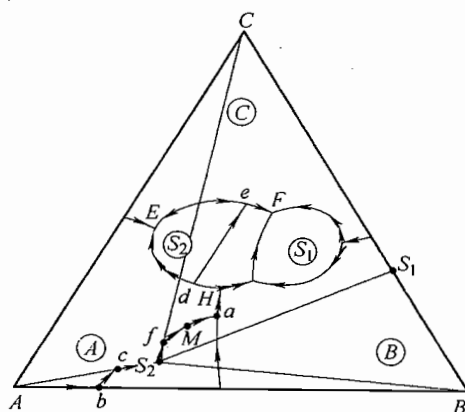
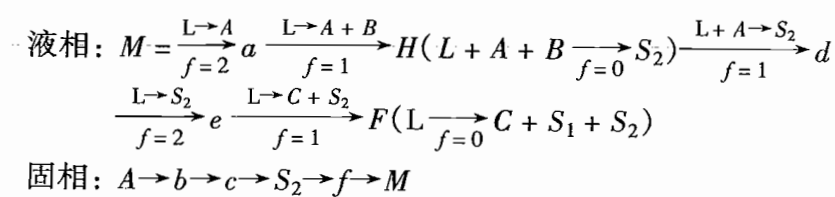


图 24-2 第七题解答图