

武汉理工大学考试试卷

时间 120 分钟, 80 学时, 4 学分, 总分 100 分, 占总评成绩 80 %

题号	一	二	三	四	五	六	七	八	九	十	合计
满分	20	10	6	14	6	9	10	10	15		100
得分											

专注理工材料考研

得分

一、 填空题 (共 20 分, 每个空 1 分)

- 1、材料按其化学作用或基本组成可分为 ()、()、高分子材料、复合材料四大类。
- 2、晶胞是从晶体结构中取出来的反应晶体 () 和 () 的重复单元。
- 3、热缺陷形成的一般规律是：当晶体中剩余空隙比较小，如 NaCl 型结构，容易形成 () 缺陷；当晶体中剩余空隙较大时，如萤石 CaF₂ 型结构等，容易产生 () 缺陷。
- 4、根据外来组元在基质晶体中所处的位置不同，可分为 () 固溶体和间隙型固溶体；按照外来组元在基质晶体中的固溶度，可分为 () 固溶体和有限固溶体。
- 5、硅酸盐熔体中，随着 Na₂O 含量的增加，熔体中聚合物的聚合度 ()，熔体的粘度 ()
- 6、当熔体冷却速度很快时，() 增加很快，质点来不及进行有规则排列，晶核形成和晶体长大难以实现，从而形成了 ()
- 7、粉体在制备过程中，由于反复地破碎，所以不断形成新的表面，而表面例子的极化变形和重排，使表面晶格 ()，有序性 ()
- 8、非稳态扩散的特征是空间任意一点的 () 随时间变化，() 随位置变化。
- 9、动力学上描述成核-生长相变，通常以 ()、()、总结晶速率等来描述。
- 10、温度是影响固相反应的重要外部条件。一般随温度升高，质点热运动动能 ()，反应能力和扩散能力 ()。

得分

二、 判断题 (共 10 分, 每个题 1 分)

- 1、() 位错的滑移模型解释了晶体的实际切变应力与晶体的理论切变强度相差悬殊的内在原因。
- 2、() 空位扩散机制适用于置换型固溶体的扩散。
- 3、() 一般来说在均匀晶体中引入杂质，都将使扩算系数增加。
- 4、() 一般来说，扩散粒子性质与扩散戒指性质间差异越大，扩散系数也越大。
- 5、() 成核生长相变中晶体的生长速率与界面结构和原子迁移密切相关，当析出晶体和熔体组成相同时，晶体长大由扩散控制。

试卷装订线
装订线内不要答题，不要填写考生信息
试卷装订线

- 6、() 对于许多物理或化学步骤综合而成的在固相反应中，反应速度由反应速度最快的步骤控制。
- 7、() 在烧结过程中，发生的初次再结晶使大晶粒长大而小晶粒消失，气孔进入晶粒内部不易排出，烧结速率降低甚至停止。
- 8、() 产生表面现象的根本原因在于材料表面质点的排列不同于内部，材料表面处于高能量状态。
专注理工材料考研 QQ 704513912
- 9、() 当熔体的组成在界线或低共熔点上时，较其他组成容易形成玻璃。
- 10、() 间隙性固溶体有可能是连续型固溶体。

得分

三、作图题 (共 6 分)

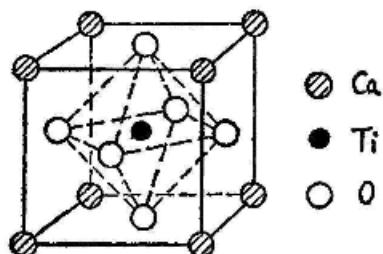
1、作图表示立方晶系的晶体中 (221) 晶面和 [121] 晶向 (标出坐标系)。

2、做出成核-生长相变中，成核速率 I 和晶体生长速度 U 随温度变化图。

得分

四、根据 CaTiO_3 晶胞图 (见图 2) 回答下列问题 (14 分):

- 1、结构中何种离子做密堆积，何种离子填何种空隙，两种空隙的利用率是多少？
- 2、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；
- 3、结构中 O^{2-} 电价是否饱和，为什么？
- 4、已知 Ti^{4+} 和 O^{2-} 离子半径之和是 0.196nm 。室温下， CaTiO_3 晶体结构中， $a=0.38\text{nm}$ ，钛、氧离子中心间距为 0.19nm ，那么，钛酸钙存在自发极化现象吗，为什么？



得分

五、写出下列缺陷反应方程式 (共 6 分)

- 1、 AgBr 形成弗伦克尔缺陷;
- 2、非化学计量化合物 TiO_{2-x} 由于环境中缺氧, 晶体中出现氧空位缺陷;
- 3、 MgCl_2 溶入 LiCl 基质中形成置换型固溶体。

得分

六、简答题 (共 9 分, 每个题 3 分)

- 1、在硅酸盐熔体中加入 B_2O_3 , 对熔体的粘度和表面张力有何影响? 为什么?
- 2、根据相变的机理可以将相变划分成哪些类型? 相变的推动力是什么?
- 3、为什么固相反应和烧结都需要在高温下才能进行?

得分

七、推导及说明 (10 分)

- 1、推导出成核生长相变过程中, 均态核化临界晶核半径、相变势垒与过冷度的函数关系式;
- 2、根据式子分析, 其他条件相同时, 随着过冷度的增加临界晶核半径的变化趋势如何?

得分

八、计算及讨论 (10 分)

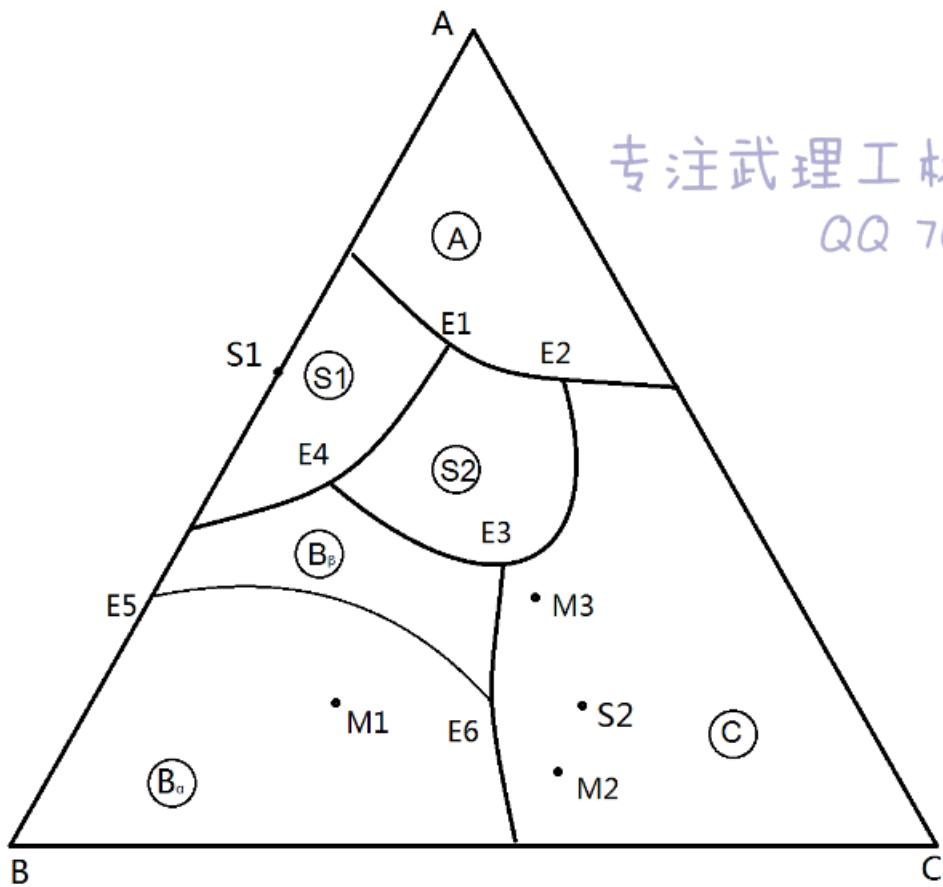
用 Al_2O_3 和 SiO_2 粉磨反应生成莫来石, 过程由扩散控制, 扩散活化能为 209KJ/mol , 1400°C 下, 1h 完成了 10% 。

- 1、用杨德方程计算在 1500°C 下反应时, 1h 和 4h 各能完成多少?
- 3、为了加快莫来石的形成, 可以采取哪些措施?

得分

八、相图题 (15 分)

- 1、判断化合物 S1 和 S2 的性质;
- 2、划分副三角形并用箭头标出各界线的温度下降方向及性质;
- 3、指出各无变量点的性质, 写出其平衡关系式;
- 4、写出熔体 M1、M2 在平衡条件下的冷却结晶过程;
- 5、写出组成点 M3 在完全平衡条件下进行加热时, 开始出现液相的温度和完全熔融的温度; 写出完全平衡条件下进行冷却, 结晶结束时各物质的百分含量 (用线段比表示)



专注武理工材料考研

QQ 704513912

试卷装订线

装订线内不要答题，不要填写考生信息

试卷

武汉理工大学考试试题答案

一、填空题（共 20 分，每个空 1 分）

1、金属材料，无机非金属材料

2、周期性，对称性

3、肖特基，弗伦克尔

4、置换型，连续（或无限）

5、降低，降低

6、粘度，玻璃

7、畸变，降低

8、浓度，扩散通量

9、成核速率，生长速度

10、增强（或增加），增大

二、判断题（共 10 分，每题 1 分） ✓ ×

1、✓ 2、✓ 3、✗ 4、✓ 5、✗ 6、✗ 7、✗ 8、✓ 9、✓ 10、✗

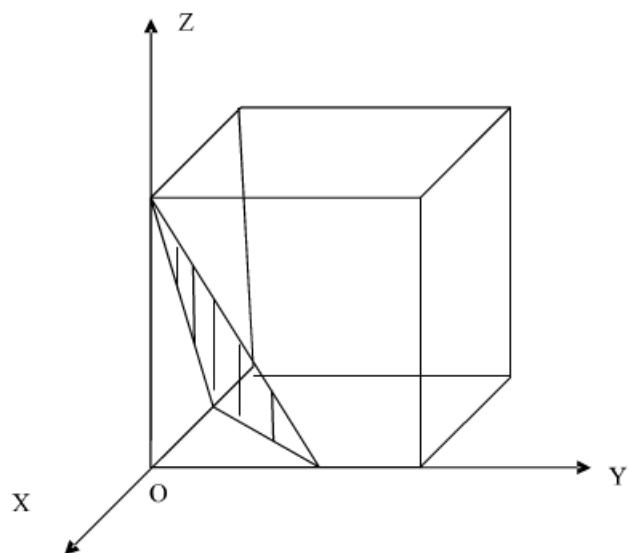
专注武理工材料考研

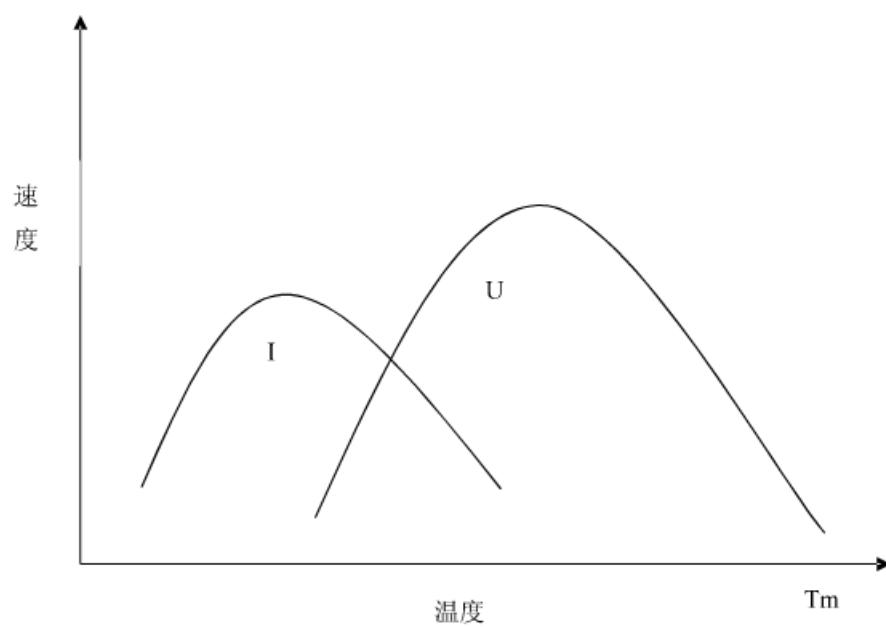
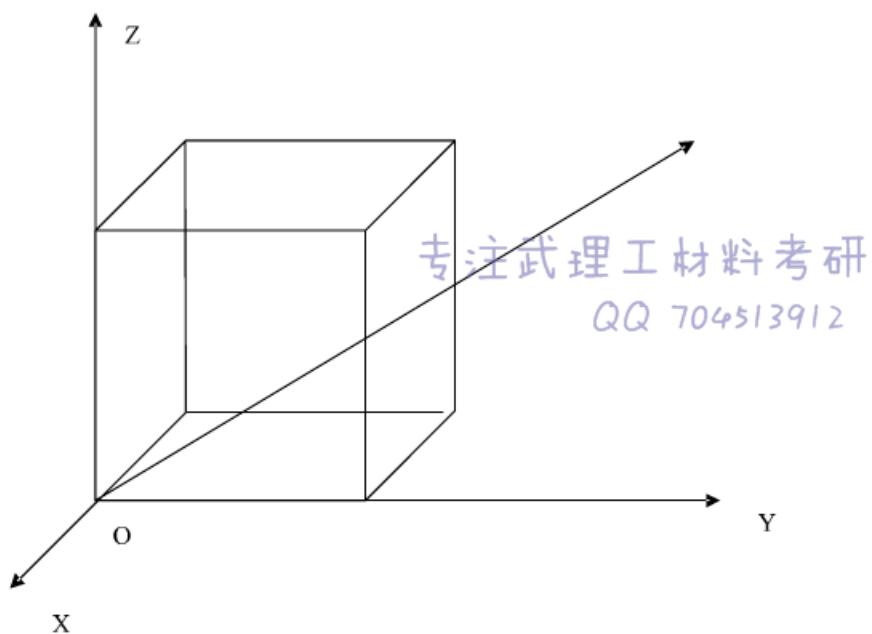
QQ 704513912

装订线
装订线内不要答题，不要填写信息
装订线

三、作图题(共 6 分，每个图 2 分)

1、





四、晶体结构 (14 分)

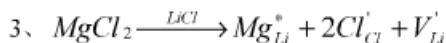
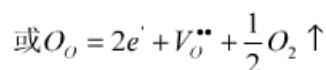
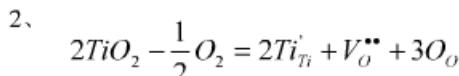
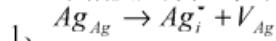
1、结构中 Ca^{2+} 和 O^{2-} 离子一起构成 FCC 堆积, Ti^{4+} 位于体心填八面体空隙, 八面体空隙的利用率是 25%, 四面体空隙利用率 0。(3 分)

2、4; Ca^{2+} 、 Ti^{4+} 和 O^{2-} 的配位数分别为 12、6 和 6; $[\text{CaO}_{12}]$ $[\text{TiO}_6]$ $[\text{OCa}_4\text{Ti}_2]$ (3 分)

3、饱和, O^{2-} 离子的电荷数 $Z^- = \frac{2}{1.5} \cdot 4 + \frac{4}{2} \cdot 2 = 2$, 与 O^{2-} 离子的电价相等。(3 分)

4、不存在。钛酸钙的晶胞参数 $a=0.38\text{nm}$, 钛、氧离子中心间距为 0.19nm , 比钛、氧离子半径之和小 0.006nm 。这说明氧八面体空隙比钛离子小得多, 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。(5 分)

五、缺陷反应方程式 (共 6 分, 每个 2 分)



六、问答题 (共 9 分, 每题 3 分)

1、在 $\text{N}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 玻璃中加入 B_2O_3 , 粘度先随着 B_2O_3 的含量先增加, 达到最大值后粘度随着含量的增加降低, 这是因为当 B_2O_3 含量较少时, 结构中游离氧充足, B^{3+} 以 $[\text{BO}_4]$ 四面体状态进入 $[\text{SiO}_4]$ 网络, 使结构紧密, 粘度随含量升高而增加; 当 B_2O_3 含量和 N_2O 比例约为 1 时, B^{3+} 形成的四面体最多, 粘度达到最大, 在继续增加 B_2O_3 含量, 粘度逐步下降这是因为游离氧不足, B^{3+} 处于 $[\text{BO}_3]$ 中, 结构趋于疏松, 粘度下降。

在硅酸盐熔体中引入 B_2O_3 使熔体的表面张力减小, 这是因为 B^{3+} 在熔体表面形成 $[\text{BO}_3]$ 基团, 所以使表面张力下降。

2、根据相变的机理不同, 可将相变分成成核-生长相变、连续型相变、有序-无序转变和马氏体相变, 相变的推动力是系统过冷(过热)或过饱和, 系统温度、浓度和压力与相平衡时温度、浓度和压力差即为相变的推动力。

3、在较低温度下，固相中质量热运动动能较小，扩散能力速度慢，固体质点间的作用键力很大，化学活性比较低，随着温度升高，质点热运动动能增大，反应能力和扩散能力增强，因此温度是影响固态反应的重要外部条件，固相反应一般需要在较高温度下才能进行。

烧结是基于颗粒间的接触和键合，以及在表面张力推动下物质的传递完成的，温度升高后传质明显加快，因此烧结需要在较高温度下进行。

专注武理工材料考研

QQ 704513912

七、推导 (10 分)

1、均态核化时，临界晶核半径 $r^* = -\frac{2\gamma_{ls}}{\Delta G_v}$ (2 分)

均态核化时，相变势垒 $\Delta G_r^* = \frac{16\pi r_{ls}^3}{3(\Delta G_v)^2}$ (2 分)

而 $\Delta G_v = \Delta H - T\Delta S = \Delta H - \frac{T\Delta H}{T_0} = \left(\frac{\Delta H}{T_0}\right)\Delta T$ (2 分)

因此可得 $r^* = -\frac{2\gamma_{ls}}{\left(\frac{\Delta H}{T_0}\right)\Delta T} = -\frac{2\gamma_{ls}T_0}{\Delta H} * \frac{1}{\Delta T}$ (1 分)

$\Delta G^* = \frac{16\pi r^3 T_0^2}{3(\Delta H)^2} \times \frac{1}{(\Delta T)^2}$ (1 分)

2、由上式可以看出，临界晶核半径与过冷度成反比关系，核化势垒与过冷度平方成反比，因此随着温度降低，过冷度增加，临界晶核半径减小，核化势垒降低。(2 分)

八、计算题 (10 分)

1、由杨德方程 $[1 - (1-G)^{1/3}]^2 = Kt$ ，其中 $K = c \exp(-\frac{Q}{RT})$ (2 分)

所以 $c = \frac{[1 - (1-G)^{1/3}]^2}{\exp(-Q/RT)}$

由题已知 $T=1400+273=1673K$ 时， $t=1h$ ， $G=20\%$ ，带入上式 $C = \frac{(1-(1-0.2)^{1/3})^2}{\exp(-\frac{209}{8.31*1673})} = 0.001209$

(1分)

$$K = c \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) = 0.001209 \times \exp\left(-\frac{209}{8.31 \times 1773}\right) = 0.001191$$

在 1500 时,

反应 1h 时, t=1h, K=0.001191, 代入杨德方程得 G=10%

反应 4h 时, t=4, K=0.001191 代入杨德方程 G=19.3%

2. 为了提高反应速度, 可以采用以下措施: 提高反应温度; 降低原料粒径, 提高反应物料的比表面积和混合均匀程度; 采用 Al(OH)₃、MgCO₃ 等活性原料; 掺入少量矿化剂。

九、相图题

1、化合物 S₁ 是一致熔融的二元化合物 (1 分), 化合物 S₂ 是不一致熔融的三元化合物 (1 分)

2、可划分成 4 个副三角形 ΔAS₁S₂、ΔBS₁S₂、ΔBS₂C、ΔAS₂C, 界线和温度下降方向如图 (15 个箭头) (3 分)

3、无变量点为 E₁ 共融点: L→S₁+S₂+A_β;

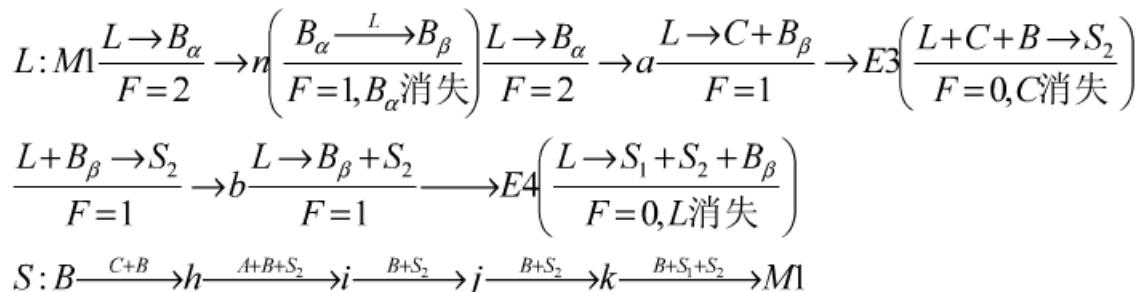
E₂ 为共熔点 L→A+S₂+C

E₃ 为转熔点 L+A+C→S₂

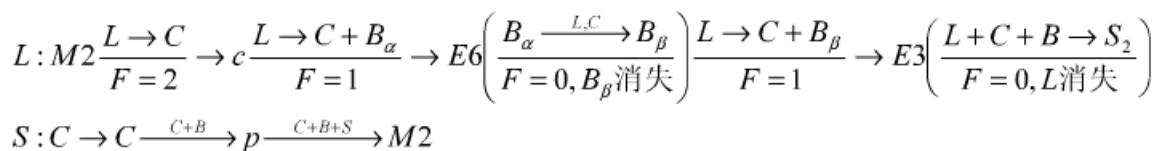
E₄ 为共熔点 L→B+S₂+S₁

E₅ 和 E₆ 是多晶转变点 B_α→B_β

4、M₁ 冷却过程为 (3 分, 液相 2 分固相 1 分)

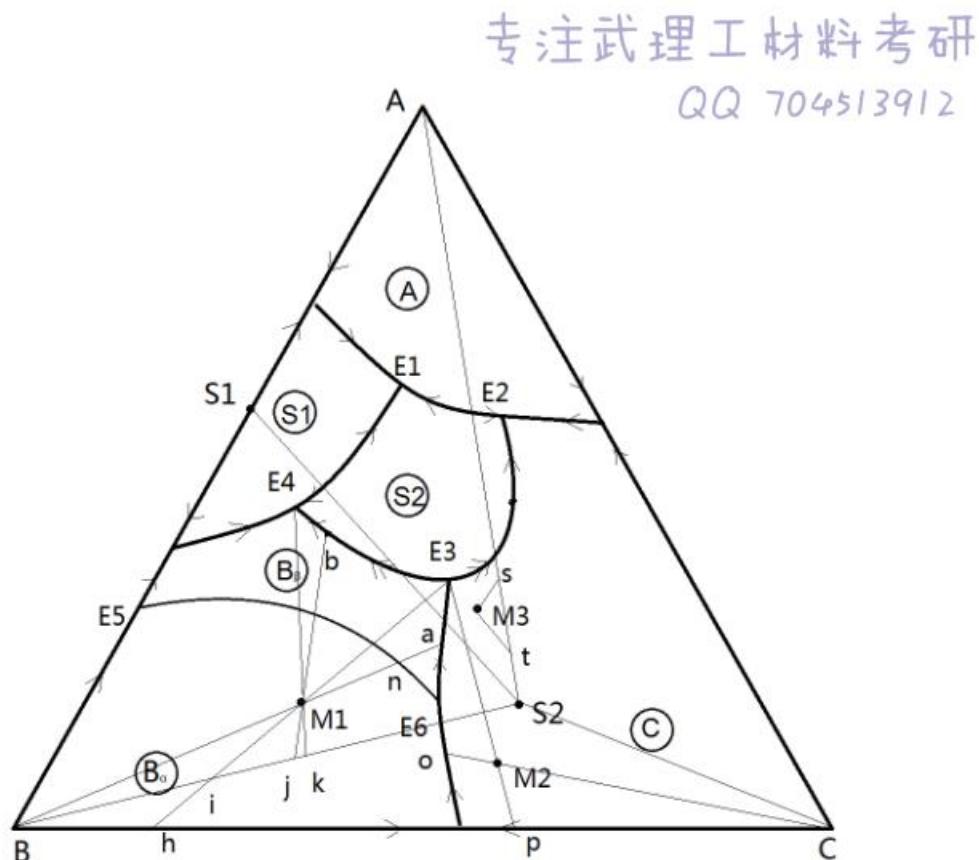


熔体 M₂ 的冷却过程为 (3 分, 液相 2 分, 固相 1 分)



M₃ 加热时出现液相温度为 E₁ 点温度, 完全熔融温度为 M₃ 点温度; 冷却结晶结束后, 含 A、

S1、S2 三种晶体，所占比例分别为：A=tS2/AS2, S2=As/AS2, S1=st/AS2 (3 分)



武汉理工大学考试试卷

 学时, 学分, 闭卷, 总分 100 分, 占总评成绩 80 %

试卷装订线

装订线内不要答题, 不要填写考生信息

试卷装订线

	学院
	专业 班级
	学号
	姓名

题号	一	二	三	四	五	六	七	八	九	十	合计
满分	14	11	12	13	10	10	10	20			100
得分											

得分	
----	--

—. 金红石是四方晶系, 其单胞结构如图 1 所示。单胞中各离子坐标如下: Ti^{4+} : (0,0,0) 和 (0.5,0.5,0.5), O^{2-} 的坐标则是: (0.3,0.3,0); (0.7,0.7,0); (0.8,0.2,0.5); (0.2,0.8,0.5)。回答下列问题:

1. 画出金红石单胞在(001)面上的投影图;
2. 阴离子若视作准六方最密堆积, 指出阳离子填入空隙的种类和空隙填充率;
3. 阳离子配位数为多少? 这与按离子半径比预测的结构是否相符? 已知阴离子半径 0.132nm, 阳离子半径 0.068nm;
4. 计算氧离子电价是否饱和。

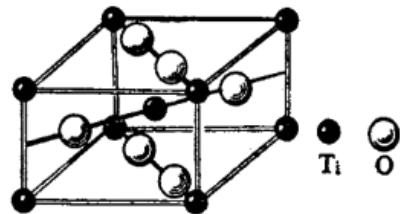


图 1 金红石单胞

得分

二. 1. 在一个立方单胞内画出指数为(011)的晶面以及指数为[011]的晶向。

2. 下列硅酸盐矿物按照硅氧四面体连接方式分类，各属何种结构类型：

$Mg_2[SiO_4]$, $Na[AlSi_3O_8]$, $Be_3Al_2Mg[Si_6O_{18}]$, $Ca_2Al[AlSiO_7]$, $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]_2(OH)_2$

专注武理工材料考研
QQ 704513912

得分

三. 写出下列缺陷反应式：

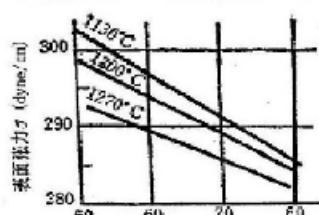
1. $NaCl$ 形成肖脱基缺陷。 2. AgI 形成弗伦克尔缺陷

3. TiO_2 摊入到 Nb_2O_3 中，请写出二个合理的方程，指出各得到什么类型的固溶体，写出两种固溶体的化学式

得分

四. 简单回答下列问题： 1. Na_2O-SiO_2 系统熔体组成对表面张力的影响如图所示，请解释其产生原因。

2. 三种物质表面能按由小到大的顺序为： $PbI_2 > PbF_2 > CaF_2$ ，试用清洁表面的离子重排及表面双电层模型解释之。



专注武理工材料考研
QQ 704513912

得分

五. 简单回答下列问题 1. 扩散是否总是从高浓度处向低浓度处进行？为什么？ 2. 烧结的推动力是什么？烧结过程分为几个阶段，各阶段的特征是什么？

得分

六. 金属铜为面心立方晶体， $a=0.3615\text{nm}$ 。已知铜的熔点 $T_m = 1385\text{k}$ ， $\Delta H = 1628\text{J/cm}^3$ 、 $\gamma = 1.77 \times 10^5 \text{J/cm}^2$ ，在过冷度 $\Delta T = 0.2T_m$ 的温度下，通过均相成核得到晶体铜。
1. 计算该温度下的临界核胚半径； 2. 计算临界核胚中的原子数。

得分

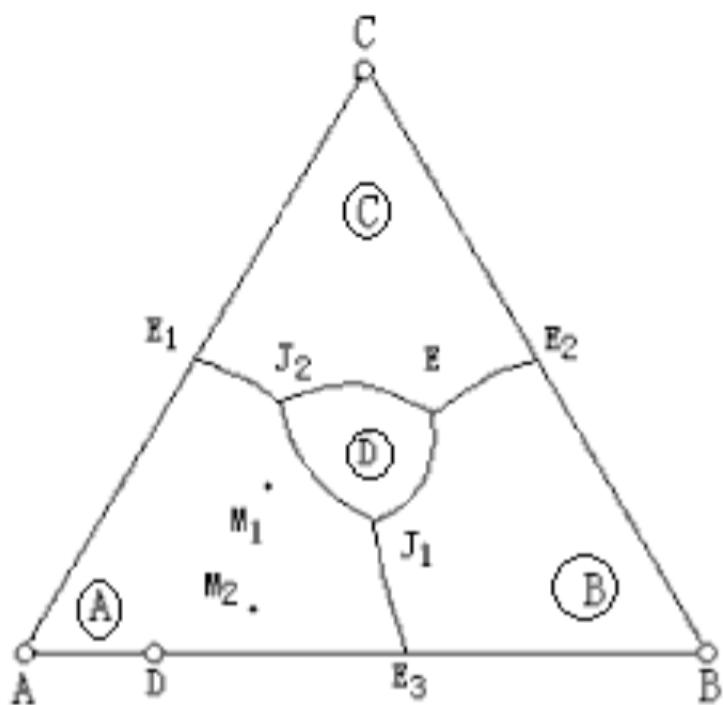
- 七. 粒径为 1μ 球状 Al_2O_3 由过量的 MgO 微粒包围, 观察尖晶石的形成, 在恒定温度下, 第一个小时有 15% 的 Al_2O_3 起了反应, 计算完全反应的时间。1. 用扬德方程计算;
2. 用金斯待林格方程计算, 对计算结果进行比较并说明为什么?

专注武理工材料考研

QQ 704513912

得分

八.



如图 A-B-C 三元系统相图, 根据相图回答下列问题:

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 D 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 M₁在完全平衡条件下的冷却结晶过程, 结晶结束时各物质的百分含量(用线段比表示);
5. 写出组成点 M₂在完全平衡条件下的冷却结晶过程, 在 M₂熔体的液相组成点刚刚到达 J₁ 时, 求其相组成(用线段比表示)。在 J₁ 的反应哪个晶相先消失, 为什么?

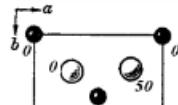
专注武汉理工材料考研

试卷装订线

装订线内不要答题, 不要填写考生信息

试卷装订线

武汉理工大学考试试题答案



一. 答案: (14 分)

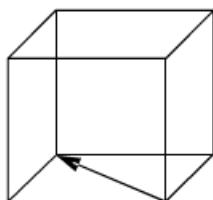
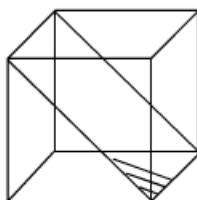
1. 投影图如右图所示 (6 分)

2. 阳离子填入的是八面体空隙 (1 分) 按照阴离子与八面体空隙的 1:1 数量关系, 以及 $Ti:O=1:2$ 的关系知, 八面体空隙填充率是三分之一。(2 分)

3. 阳离子配位数为 6 (1 分), 与阳离子/阴离子半径比 $0.068/0.132=0.515$ 介于 0.414 和 0.732 之间, 与离子半径比对应的配位数规律相符。(2 分)

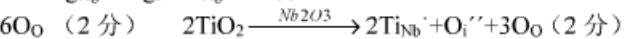
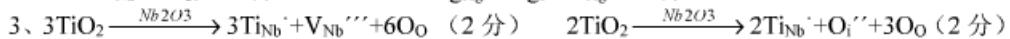
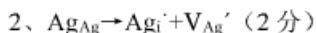
4. 氧的电价是平衡的: $\frac{4}{6} \times 3 = 2$ (2 分)

二. (9 分) 1. (晶面 3 分, 晶向 3 分)



2. 依题目顺序 这些硅酸盐化合物的结构分别是: 岛状、架状、组群状、组群状、链状 (5 分)

三. (12 分) 写出下列缺陷反应式:



化学式分别为 置换型 $Nb_{2-x}Ti_{3x}O_3$ (2 分) 和 填隙型 $Nb_{2-2x}Ti_{2x}O_{3+x}$ (2 分)

四. (10 分) 1 对硅酸盐熔体, 随着成分的变化, 特别是 O/Si 比值的变化, 其复合阳离子团的大小、形态和相互作用力矩 e/r 大小也发生变化 (e 是复合阴离子团所带的电荷, r 是复合阴离子团的半径)。一般说 O/Si 愈小, 熔体中复合阴离子团愈大, e/r 值变小, 相互间作用力愈小, 因此这些复合阴离子团就部分地被排挤到熔体表面层, 使表面张力降低。所以图中随着 SiO_2 含量的增加, e/r 的值减小, 表面张力也下降。一价金属阳离子以断网为主, 它的加入能使复合阴离子团离解, 由于复合阳离子团的 r 减小使 e/r 的值增大, 相互间作用力增加, 所以随 SiO_2 含量减小, 表面张力增大。(8 分)

装订线
不要答题,
不要填写信息
装订线

2. 离子化合物的清洁表面由于表面力场不均,会产生离子重排从而形成表面双电层,例如NaCl会形成阴离子在外阳离子在内的双电层,阳离子被阴离子所屏蔽以降低表面能。这种双电层的形成与离子的极化能力有关,极化性能强的离子形成的双电层厚度较大,表面能低。题中所给三种物质按照PbI₂、PbF₂、CaF₂的顺序,离子的半径减小,离子极化性能下降,因此,形成的双电层越来越薄,表面能升高,表明硬度也顺序增加。(5分)

五. 1. 扩散并非总是从高浓度向低浓度处进行,也存在从低浓度处向高浓度处的扩散即上坡扩散,因为扩散的真正驱动力不是浓差而是吉布斯函数差(或者说是化学位差)。(2分)

2. 烧结的推动力是体系表面自由能的降低。烧结分为初期中期和后期三个阶段,其特征分别是:烧结初期,坯体中颗粒重排,接触处产生键合,空隙变形、缩小(即大气孔消失),固-气总表面积没有变化;烧结中期,传质开始,粒界增大,空隙进一步变形、缩小,但仍然连通,形如隧道;烧结后期,传质继续进行,粒子长大,气孔变成孤立闭气孔,密度达到95%以上,制品强度提高。(8分)

六. 1 (5分). $\Delta G_v = \Delta H_v - T_m \Delta S_v = -325.6 \text{ J/cm}^3$, $r^* = -2\gamma/\Delta G_v = 1.09 \text{ nm}$

2 (5分). 临界晶核的体积: $4\pi r^{*3}/3 = 5.41 \text{ nm}^3$,

密堆时一个原子占有的体积(含空隙体积): $a^3/4 = 0.01181 \text{ nm}^3$,

临界核胚中的原子数: $5.41/0.01181 = 458$ 个

七. 扬德方程 $[1 - (1-G)^{1/3}]^2 = K_4 t$ $t = 194.6 \text{ h}$ (3分)

金斯汀格方程 $1 - 2/3G - (1-G)^{2/3} = K_6 t$ $t = 68.1 \text{ h}$ (3分)

扬德方程假设反应过程中扩散截面不变,而金斯汀格方程考虑了反应中扩散截面的变化。随反应的进行,反应物体积减小,扩散截面变小,所需反应时间要比扬德假设所计算出的时间短。(4分)

八、

1. 见图。三个副三角形,各0.5分,计1.5分;温降箭头和性质各0.5分,计3分。合计4.5分;

2. 不一致熔融二元、低温稳定高温分解的化合物,各0.5分,合计1.5分;

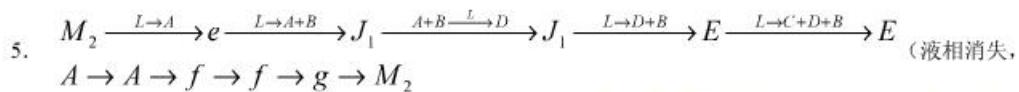
3. E: 三元低共熔点 $L \Leftrightarrow C + B + D$

J_1 : 过渡点 $A + B \xrightleftharpoons{L} D$

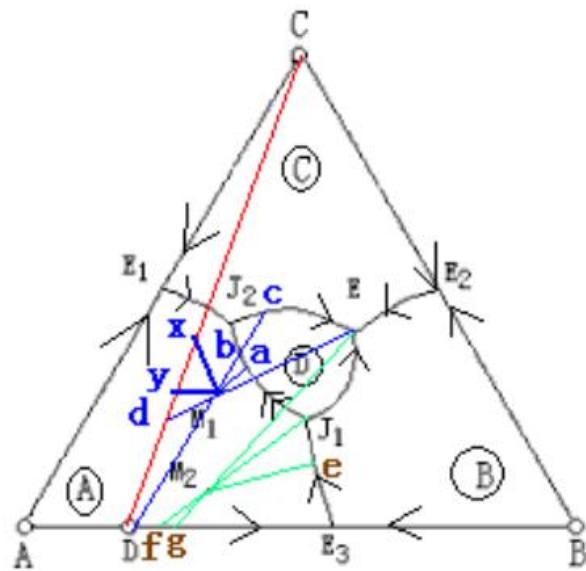
J_2 : 单转熔点 $L + A \Leftrightarrow C + D$ 各1分,合计3分;

4. $M_1 \xrightarrow{L \rightarrow A} a \xrightarrow{L+A \rightarrow D} b \xrightarrow{L \rightarrow D} c \xrightarrow{L \rightarrow C+B+D} E \xrightarrow{L \rightarrow C+B+D} E$ (液相消失,结晶结
 $A \rightarrow A \rightarrow D \rightarrow D \rightarrow d \rightarrow M_1$

束,产物C+B+D),3分。B% = xy/CD, C% = yD/CD, B% = Cx/CD, 1.5分。合计4.5分



结晶结束, 产物 C+B+D), 3 分。
 $L\% = fM_2/fJ_1$, $A\% = J_1M_2/fJ_1*B/AB$, $B\% = J_1M_2/fJ_1*A/AB$, 1.5 分
 因为此时系统中 A 与 B 的比小于化合物 D 中 A 与 B 的比, 2 分。合计 6.5 分
 QQ 704513912



武汉理工大学考试试卷

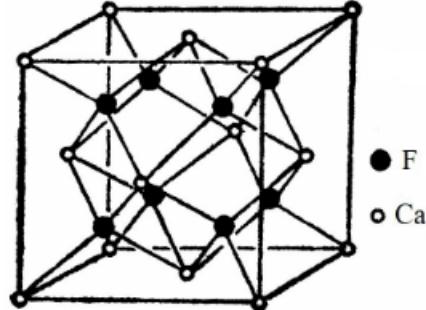
____学时, ____学分, 闭卷, 总分 100 分, 占总评成绩 80 %

题号	一	二	三	四	五	六	七	八	九	十	合计
满分	15	15	10	10	10	10	10	20			100
得分									QQ 704513912		

一得分

一. 右图是 CaF₂的理想晶胞结构示意图, 试回答:

1. 画出其投影示意图。
2. 晶胞分子数是多少? 结构中何种离子做何种密堆积? 何种离子填充何种空隙, 所占比例是多少?
3. 结构中正负离子的配位数是多少?
4. 萤石的结构决定了其具有哪种特殊的性能? 请说明。



.....
试卷装订线
.....

.....
装订线内不要答题,
不要填写考生信息
.....

.....
试卷装订线
.....

学院

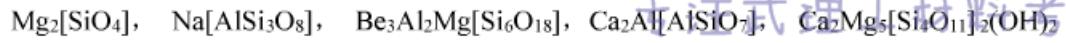
专业
班级

学 号

姓 名

得分

- 二. 1. α -Fe 为体心立方结构, 试画出晶胞中质点在 (001) 晶面上的投影图。
2. 在立方单胞内画出指数为 (112) 的晶面及指数为 [112] 的晶向。
3. 下列硅酸盐矿物按照硅氧四面体连接方式分类, 各属何种结构类型:



武汉理工大学考研

QQ 704513912

得分

三. 1 写出下列缺陷方应方程式:

- 1) TiO_2 加入到 Al_2O_3 中 (写出两种);
2) AgI 形成弗伦克尔缺陷 (Ag^+ 进入间隙)
2 实验室要合成镁铝尖晶石, 可供选择的原料为 $Mg(OH)_2$ 、 MgO 、 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 、 $\gamma-Al_2O_3$ 、 $\alpha-Al_2O_3$ 。从提高反应速率的角度出发, 选择什么原料较好? 请说明原因。

得分

四. Al_2O_3 和过量 MgO 粉末进行反应形成尖晶石, 反应在温度保持不变的条件下进行且由扩散控制。反应进行 1h 时测得有 20% 的反应物发生了反应。分别用杨德方程和金斯待林格方程计算完全反应的时间, 并说明两者产生差异的原因。

专注武理工材料考研

QQ 704513912

得分

五. 简单回答下列问题

1. Al/Au 焊接接头处克肯达尔效应造成的紫灾可以用什么方法延缓或消除? 为什么?
2. 烧结的推动力是什么? 烧结过程分为几个阶段, 各阶段的特征是什么?

得分

六. 在熔融态的 R_2O-SiO_2 中, 增加 SiO_2 的含量, 熔体的粘度和表面张力将如何变化? 为什么?

专注武理工材料考研

QQ 704513912

得分

七. 按相变机理不同可将相变分为四类, 最常见的是成核-生长相变, 另外三类分别是什么? 对于成核-生长相变, 假定在恒温恒压下, 从过冷液体形成的新相呈球形, 且不考虑应变能, 请推导均态核化情况下形成的临界晶核的半径及相变势垒。

得分

八. 如图 A-B-C 三元系统相图, 根据相图回答下列问题:

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 D_1 、 D_2 、 D_3 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 在完全平衡条件下的冷却结晶过程。

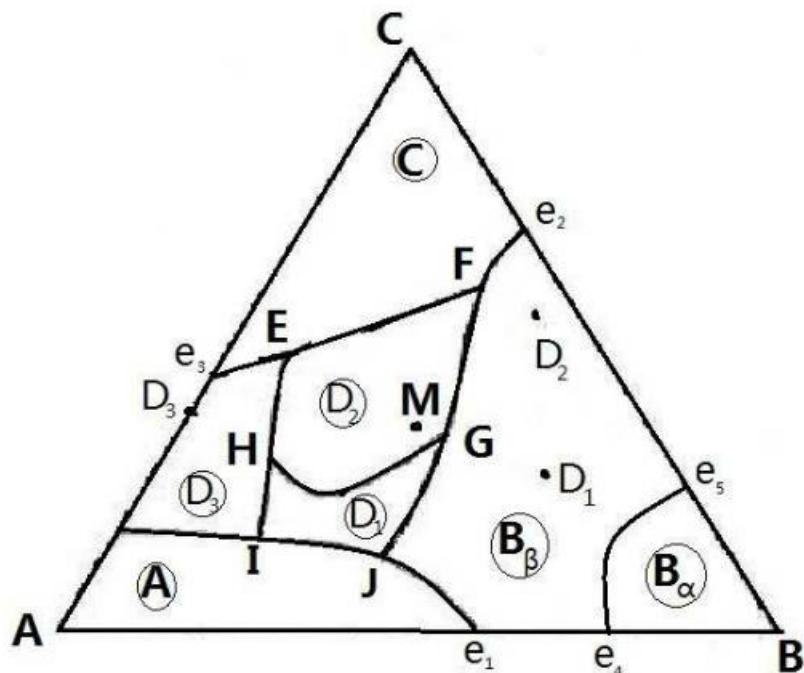
专注武理工材料考研

QQ 704513912

试卷装订线

装订线内不要答题, 不要填写考生信息

试卷装订线



武汉理工大学考试试题答案

一. 1. 投影图如右图所示 (4 分) 黑点为 F, 白点为 Ca

2. 晶胞分子数为 4。钙离子做面心立方堆积, 氟离子填 100% 四面体空隙。(或者氟离子做简单立方堆积, 钙离子填充 50% 立方体空隙) (4 分)

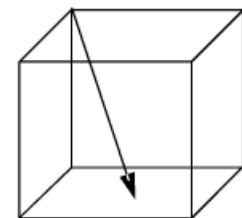
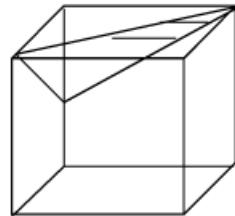
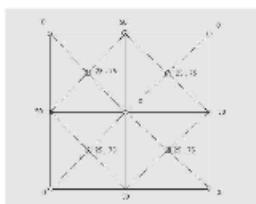
3. 氟离子配位数为 4, $[FCa_4]$, 钙离子配位数为 8, $[CaF_8]$ (4 分)

4. 结构中有一半的立方体空隙没被填充, 在 {111} 面网上存在相互毗邻的同号离子层, 呈八面体解理。(3 分)

专注理工材料考研

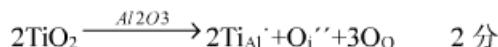
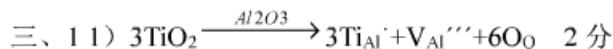
QQ 704513912

二. 1. (4 分)



2. (晶面 3 分 晶向 3 分)

3. 依题目顺序 这些硅酸盐化合物的结构分别是: 岛状、架状、组群状、组群状、链状 (5 分)



2 选择 $Mg(OH)_2$ 、 $\gamma-Al_2O_3$; 因为反应活性高, 结构不稳定。(3+2)

四、杨德方程 $[1 - (1-G)^{1/3}]^2 = K_r t$ $t=194.6$

金斯特定律方程 $1-2/3G - (1-G)^{2/3}=K_j t$ $t=71.4$ (5 分)

杨德方程假设反应过程中扩散面积恒定, 而实际上随着反应的不断进行, 扩散面积缩小得较多, 杨德方程只在转化程度较小时适用。当转化率较大时, K_j 将随 G 的增大而增大, 金斯特定律方程在一定程度上克服了杨德方程的局限。在扩散物质的总量基本不变的情况下, 扩散面积减小, 扩散通量增加, 实际的化学反应速度加快, 因此反应时间比假设扩散通量保持不变的杨德模型要短。 (5 分)

装订线内不要答题, 不要填写信息

装订线

五. 1. 紫灾可以将焊好的接头放在氢气中进行处理而得以延缓或消除，因为氢气可以溶解在铝中填充其中的空位，从而阻止铝原子的扩散，也降低了铝原子向金中的扩散（2分）

2. 烧结的推动力是体系表面自由能的降低。烧结分为初期中期和后期三个阶段，其特征分别是：烧结初期，坯体中颗粒重排，接触处产生键合，空隙变形、缩小（即大气孔消失），固-气总表面积没有变化；烧结中期，传质开始，粒界增大，空隙进一步变形、缩小，但仍然连通，形如隧道；烧结后期，传质继续进行，粒子长大，气孔变成孤立闭气孔，密度达到95%以上，制品强度提高。（8分）

专注理工材料考研

六. 增加 SiO_2 的含量，熔体的 O/Si 比下降，聚合阴离子团等效半径增大，体积增大， e/r 值减小，导致阴离子团之间的相互作用力减小，容易排挤到熔体的表面，使整个体系的能量降低，因而表面能下降，表面张力降低；（5分）由于 O/Si 比下降，熔体中的桥氧数增多，非桥氧含量下降，粘度升高。（5分）

七、按相变机理不同可将相变分为成核-生长相变、连续型相变（spinodal 分解）、有序-无序转变和马氏体相变。（3分）

$$\Delta G_r = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{LS}$$

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi r \gamma_{LS} + \frac{12}{3} \pi r^2 \Delta G_V = 0$$

$$r^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_V} \quad \Delta G_r^* = \frac{16\pi r^3 \gamma_{LS}^3}{3(\Delta G)^2} \quad (7 \text{分})$$

八. (20分) 1. (6分) 见图

2. (3分) D1 不一致熔融三元化合物 D2 不一致熔融三元化合物 D3 一致熔融二元化合物

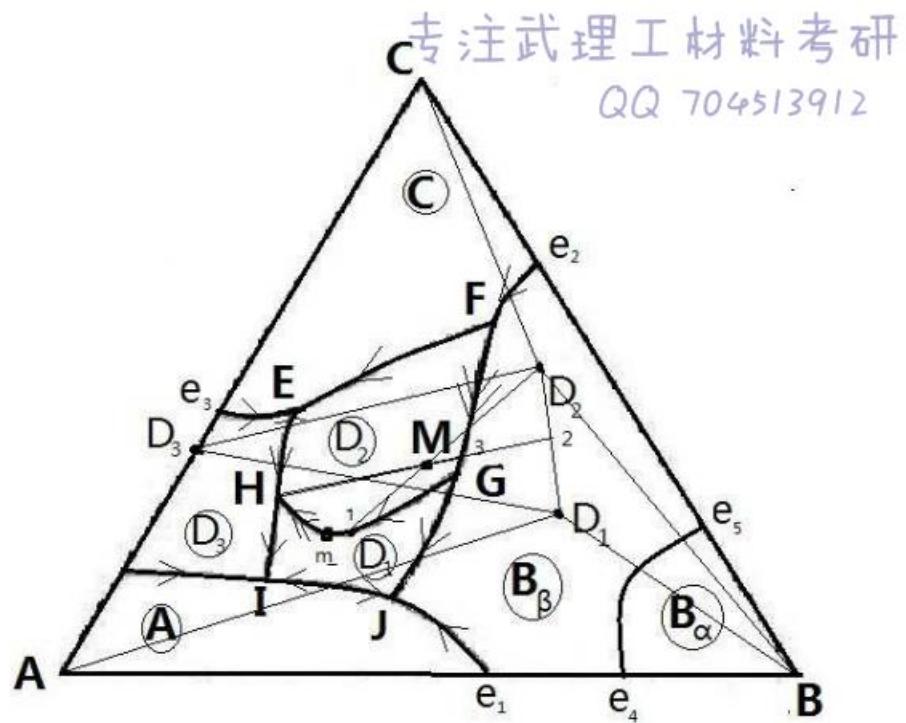
3.(6分) E, 低共熔点, $L \leftrightarrow D_2 + C + D_3$ F, 双转熔点, $L + B = C \leftrightarrow D_2$

G, 双转熔点, $L + B + D_2 \leftrightarrow D_1$ H, 单转熔点, $L + D_2 \leftrightarrow D_1 + D_3$

I, 低共熔点, $L \leftrightarrow D_1 + D_3 + A$ J, 低共熔点, $L \leftrightarrow D_1 + B + A$

4.(5分) L $M \xrightarrow{L \rightarrow D} 1 \xrightarrow{L \rightarrow D1+D2} m \xrightarrow{L+D2 \rightarrow D} H \xrightarrow{L+D2 \rightarrow D1+D3} H$ (结晶结束)

S $D_2 \rightarrow D_2 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow M$ (产物 D1+D2+D3)



武汉理工大学考试试卷

 学时, 学分, 闭卷, 总分 100 分, 占总评成绩 80 %

题号	一	二	三	四	五	六	七	八	九	十	合计
满分	14	11	12	13	10	10	10	20			100
得分									QG	704513912	

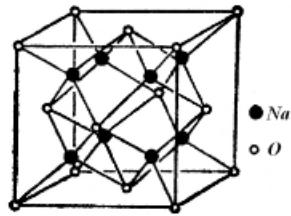
.....试卷装订线.....
.....装订线内不要答题，不要填写考生信息.....
.....试卷装订线.....

	学院
	专业 班级
	学 号
	姓 名

得分

一. 根据 Na_2O 晶胞图 (见右图) 回答下列问题:

1. 画出 Na_2O 晶胞图 {100} 面族的投影图。
2. 根据晶胞结构指出正、负离子的配位数?
3. 阴离子作何种堆积, 阳离子作何种填隙, 填隙率是多少?
4. 计算说明 O^{2-} 的电价是否饱和。



得分

二. 1. 在立方单胞内画出指数为 $(11\bar{2})$ 的晶面及指数为 $[11\bar{2}]$ 的晶向。

2. 下列硅酸盐矿物按照硅氧四面体连接方式分类, 各属何种结构类型:

$\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$, $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Mg}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$, $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$

得分

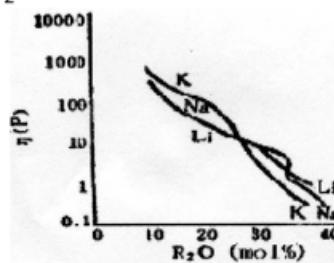
三. 写出缺陷反应方程式, 每组写两个合理方程, 并写出相应的固溶体化学式。1. Al_2O_3 加入到 MgO 中 2. TiO_2 加入到 Nb_2O_5 中

专注武理工材料考研
QQ 704513912

得分

四. 1. 在简单碱金属硅酸盐系统 ($\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$) 中, 碱金属离子 R^+ 对系统粘度的影响如图所示。说明为什么产生这种现象。

2. 三种物质表面能按由小到大的顺序为: $\text{PbI}_2 > \text{PbF}_2 > \text{CaF}_2$, 试用清洁表面的离子重排及表面双电层模型解释之。



专注武理工材料考研
QQ 704513912

得分

六. 在液-固相变时, 产生球形固相粒子, 系统自由焓的变化为
 $\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma$ 。设 ΔG_K 为临界自由焓, V_K 为临界晶核的体积。试证明:

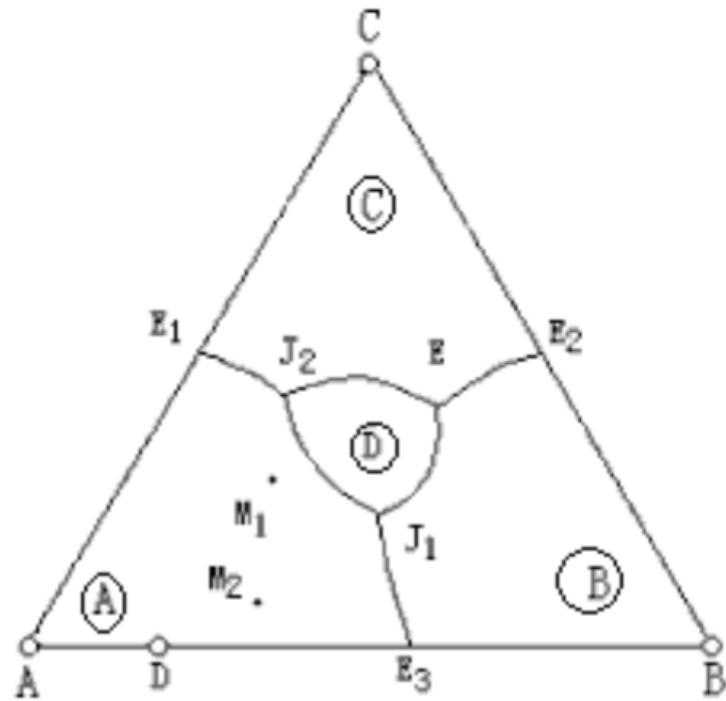
$$|\Delta G_K| = \left| \frac{1}{2} V_K \Delta G_V \right| \text{ (只证明在均匀成核的条件下)}.$$

得分

专注武理工材料考研

八. 如图 A-B-C 三元系统相图, 根据相图回答下列问题:

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 D 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 M₁在完全平衡条件下的冷却结晶过程，结晶结束时各物质的百分含量（用线段比表示）；
 5. 写出组成点 M₂在完全平衡条件下的冷却结晶过程，在 M₂熔体的液相组成点刚刚到达 J₁时，求其相组成（用线段比表示）。在 J₁的反应哪个晶相先消失，为什么？



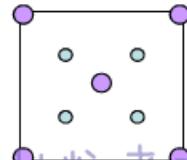
武汉理工大学考试试题答案

装订线
.....
装订线内不要答题，不要填写信息
.....
装订线

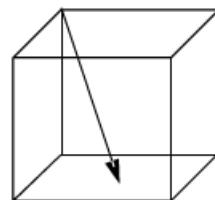
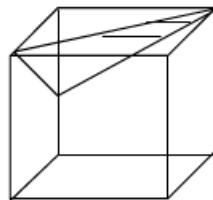
一、1. 投影图如右图所示 (4 分) 氧标高为 0 钠标高为 25 75

2. 阳离子配位数为 4, $[\text{NaO}_4]$

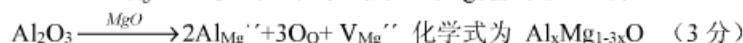
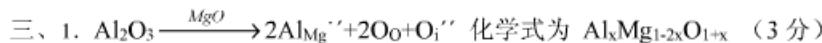
阴离子配位数为 8, $[\text{ONa}_8]$ (4 分)
 3. 阴离子做面心立方堆积, 阳离子填四面体空隙,
 填隙率为 1。 (3 分)
 4. 每个钠离子周围有 4 个氧离子, 因此钠的正电荷分配到每个氧上的静电键强度为 $1/4$,
 每个钠离子周围有 8 个氧, 因此氧离子的电价为 $Z_{\text{O}^{2-}} = \frac{1}{4} \times 8 = 2$ 所以电价是饱和的。
 (3 分)



二、1. (晶面 3 分 晶向 3 分)



2. 依题目顺序 这些硅酸盐化合物的结构分别是：岛状、架状、组群状、组群状、链状 (5 分)



四、在简单碱金属硅酸盐系统 ($\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$) 中, 碱金属离子 R^+ 对粘度的影响与本身含量有关。当 R_2O 含量较低时 (O/Si 较低, 架状), 则熔体中硅氧负离子团较大, 对粘度起主要作用的是四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 间的键力。这时, 加入的正离子的半径越小, 降低粘度的作用越大, 其次序是 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$, 熔体的粘度按 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ (5 分); 但当熔体中 R_2O 含量较高 (O/Si 较高, 岛状) 时, 则熔体中硅氧负离子团接近最简单的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 形式, 同时熔体中有大量 O^{2-} 存在, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体之间主要依靠 $\text{R}-\text{O}$ 键力连接, 这时作用力矩最大的 Li^+ 就具有较大的粘度了, 因此, 在这种情况下, R_2O 对粘度影响的次序是 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, 熔体粘度按: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ (8 分)

2. 离子化合物的清洁表面由于表面力场不均，会产生离子重排从而形成表面双电层，例如 NaCl 会形成阴离子在外阳离子在内的双电层，阳离子被阴离子所屏蔽以降低表面能。这种双电层的形成与离子的极化能力有关，极化性能强的离子形成的双电层厚度较大，表面能低。题中所给三种物质按照 PbI_2 、 PbF_2 、 CaF_2 的顺序，离子的半径减小，离子极化性能下降，因此，形成的双电层越来越薄，表面能升高，表明硬度也顺序增加。(5分)

五. 1. 紫炎可以将焊好的接头放在氢气中进行处理而得以延缓或消除，因为氢气可以溶解在铝中填充其中的空位，从而阻止铝原子的扩散，也降低了铝原子向金中的扩散。(2分)

2. 烧结的推动力是体系表面自由能的降低。烧结分为初期中期和后期三个阶段，其特征分别是：烧结初期，坯体中颗粒重排，接触处产生键合，空隙变形、缩小（即大气孔消失），固-气总表面积没有变化；烧结中期，传质开始，粒界增大，空隙进一步变形、缩小，但仍然连通，形如隧道；烧结后期，传质继续进行，粒子长大，气孔变成孤立闭气孔，密度达到 95% 以上，制品强度提高。(8分)

六. 由 $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ 得 $r_k = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V}$ 及 $\Delta G_K = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V^2}$ (5分)

则 $\left| \frac{1}{2} V_k \Delta G_V \right| = \left| \frac{1}{2} \left(\frac{4}{3} \pi r_k^3 \right) \Delta G_V \right| = \Delta G_K = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V^2}$ (5分)

七、扬德方程 $[1 - (1-G)^{1/3}]^2 = K_4 t$ $t=194.6\text{h}$ (3分)

金斯特定林格方程 $1 - 2/3G - (1-G)^{2/3} = K_6 t$ $t=68.1$ (3分)

扬德方程假设反应过程中扩散截面不变，而金斯特定林格方程考虑了反应中扩散截面的变化。随反应的进行，反应物体积减小，扩散截面变小，所需反应时间要比扬德假设所计算出的时间短。(4分)

八.

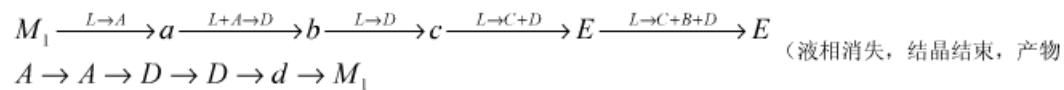
1. 见图。三个副三角形，各 0.5 分，计 1.5 分；温降箭头和性质各 0.5 分，计 3 分。合计 4.5 分；

2. 不一致熔融二元、低温稳定高温分解的化合物，各 0.5 分，合计 1.5 分；

3. E: 三元低共熔点 $L \Leftrightarrow C + B + D$

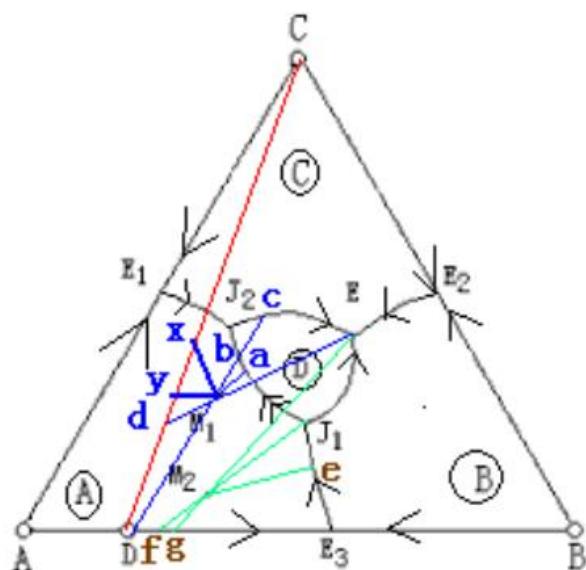
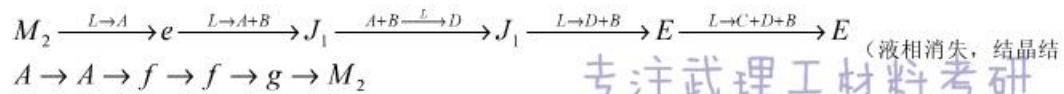
J_1 : 过渡点 $A + B \xrightleftharpoons{L} D$

J_2 : 单转熔点 $L + A \Leftrightarrow C + D$ 各 1 分，合计 3 分；



$C+B+D$ ，3 分。 $B\% = xy/CD$, $C\% = yD/CD$, $B\% = Cx/CD$, 1.5 分。合计 4.5 分

5.



武汉理工大学考试试卷

72 学时, 4.5 学分, 闭卷, 总分 100 分, 占总评成绩 80 %

题号	一	二	三	四	五	六	七	八	九	十	合计
满分	14	20	12	7	7	10	10	20	QQ 704513912	100	
得分											

得分

一. 钙钛矿 ABO_3 型结构属于立方晶系, 其中 2 价正离子位于立方晶胞顶点, 4 价正离子位于立方晶胞体心位置, 2 价负离子位于立方晶胞面心位置。请回答下列问题:

1. 画出钙钛矿型结构的晶胞立体图;
2. 根据晶胞结构指出晶胞中各离子的配位数;
3. 根据鲍林规则计算负离子电价是否平衡;
4. $BaTiO_3$ 属钙钛矿型结构, 是典型的铁电材料。请给出铁电晶体的定义, 铁电性能出现的根本原因是什么?

学院
专业 班级
学号
姓名

试卷装订线

装订线内不要答题, 不要填写考生信息

试卷装订线

得分

- 二. 1. Au 为面心立方结构, 试画出晶胞中质点在 (001) 晶面上的投影图。
2. 三种物质表面能按由小到大的顺序为: $PbI_2 > PbF_2 > CaF_2$, 试用清洁表面的离子重排及表面双电层模型解释之。
3. 硅酸盐晶体的分类原则是什么?
4. 烧结推动力是什么? 它可凭哪些方式推动物质的迁移(至少写出两种具体的方式)?
5. 从热力学角度来划分, 相变可以分为哪几类?

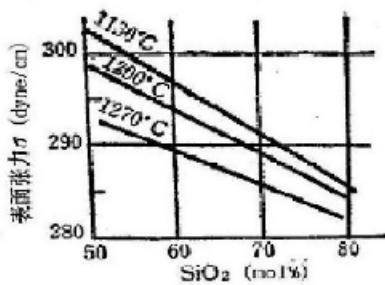
专注武汉理工材料考研
QQ 704513912

得分

- 三. 写出缺陷反应方程式, 每组写两个合理方程, 并写出相应的固溶体化学式。
1. Al_2O_3 加入到 MgO 中 2. TiO_2 加入到 Nb_2O_3 中

得分

四. $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统熔体组成对表面张力的影响如图所示, 请解释其产生的原因。



专注武理工材料考研
QQ 704513912

得分

五. 下表列出少量 NaCl 可使不同颗粒尺寸 Na_2CO_3 与 Fe_2O_3 反应的加速作用。请给出至少三种合理的解释。

NaCl 添加量 (相对于 Na_2CO_3 的%)	不同颗粒尺寸的 Na_2CO_3 转化率百分率		
	0.06~0.088mm	0.27~0.35mm	0.6~2mm
0	53.2	18.9	9.2
0.8	88.6	36.8	22.9
2.2	38.6	73.8	60.1

得分

六. 设有以直径为 3cm 的厚壁管道, 被厚度为 0.001cm 的铁膜片隔开, 在膜片的一边, 每 1cm^3 中含有 5×10^3 个氮原子, 该气体不断地通过管道。在膜片的另一边的气体中, 每 1cm^3 中含有 2×10^3 个氮原子。假设 700°C 时氮在 α -Fe (体心立方) 中的扩散系数是 $4 \times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$, 在 γ -Fe (面心立方) 中的扩散系数是 $3 \times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$, 试分别计算通过两种铁膜片的氮原子总数。根据计算结果, 试讨论影响扩散的因素

专注武理工材料考研
QQ 704513912

得分

七. 在液-固相变时, 产生球形固相粒子, 系统自由焓的变化为
$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma$$
。设 ΔG_K 为临界自由焓, V_K 为临界晶核的体积。试证明:

$$|\Delta G_K| = \left| \frac{1}{2} V_K \Delta G_V \right| \quad (\text{只证明在均匀成核的条件下})$$

得分

八. 如图 A-B-C 三元系统相图, 根据相图回答下列问题:

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 D_1 、 D_2 、 D_3 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 在完全平衡条件下的冷却结晶过程.

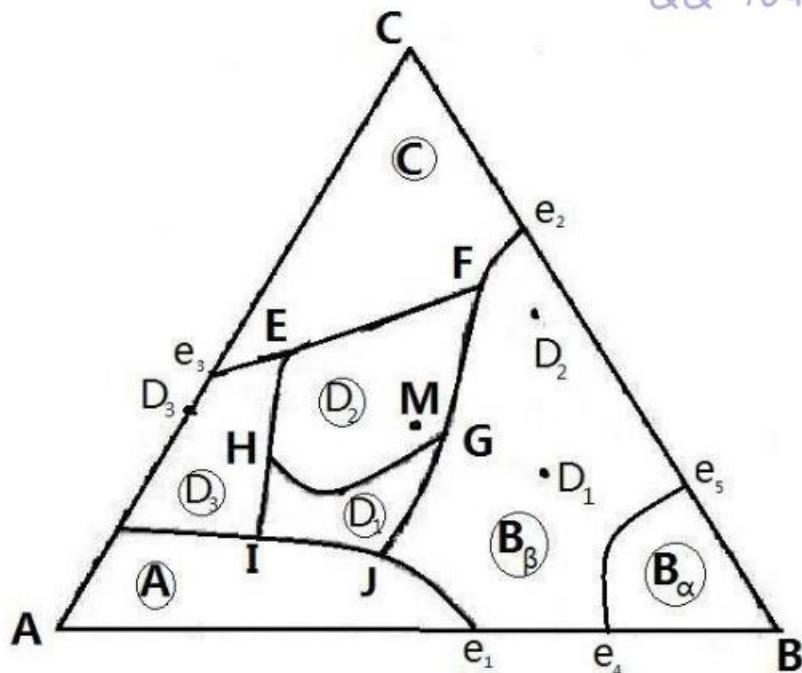
专注武理工材料考研

QQ 704513912

试卷装订线

装订线内不要答题, 不要填写考生信息

试卷装订线



武汉理工大学考试试题答案

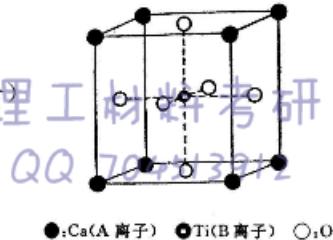
一. 答案: (14 分)

1. 立体图如右图所示 (4 分)

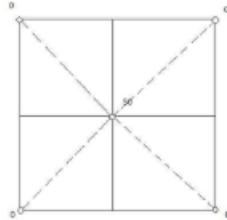
2. 2 价正离子、4 价正离子和 O²⁻的配位数分别为 12、6 和 6。(3 分)

3. 氧的电价是平衡的: $\frac{4}{6} \times 2 + \frac{2}{12} \times 4 = 2$ (3 分)

4. 铁电晶体是指具有自发极化且在外电场作用下具有电滞回线的晶体。铁电性能与晶体内的自发极化有关。(4 分)



二. (4 分*5) 1.



2. 离子化合物的清洁表面由于表面力场不均, 会产生离子重排从而形成表面双电层, 这种双电层的形成与离子的极化能力有关, 极化性能强的离子形成的双电层厚度较大, 表面能低。题中所给三种物质按照 PbI₂、PbF₂、CaF₂ 的顺序, 离子的半径减小, 离子极化性能下降, 因此, 形成的双电层越来越薄, 表面能升高, 表明硬度也顺序增加。

3. 按硅氧比值分类或按硅氧聚和体的大小分类。

4. 表面能的降低, 流动传质、扩散传质、气相传质和溶解-沉淀传质;

5. 一级相变、二级相变和三级相变。

三. (12 分) 1. $\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{MgO}} 2\text{Al}_{\text{Mg}}^{++} + 2\text{O}_0 + \text{O}_i^{--}$ 化学式为 $\text{Al}_x\text{Mg}_{1-2x}\text{O}_{1+x}$ (3 分)

$\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{MgO}} 2\text{Al}_{\text{Mg}}^{++} + 3\text{O}_0 + \text{V}_{\text{Mg}}^{--}$ 化学式为 $\text{Al}_x\text{Mg}_{1-3x}\text{O}$ (3 分)

2. $3\text{TiO}_2 \xrightarrow{\text{Nb}_2\text{O}_5} +\text{V}_{\text{Nb}}^{---} + 6\text{O}_0$ 化学式为 $\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_{3x}\text{O}_3$ (3 分)

$2\text{TiO}_2 \xrightarrow{\text{Nb}_2\text{O}_5} 2\text{Ti}_{\text{Nb}}^{+} + \text{O}_i^{--} + 3\text{O}_0$ 化学式为 $\text{Nb}_{2-2x}\text{Ti}_{2x}\text{O}_{3+x}$ (3 分)

四、(7 分) O/Si 愈小, 熔体中复合阴离子团愈大, e/r 值变小, 相互间作用力愈小, 复合阴离子团就部分地被排挤到熔体表面层, 使表面张力降低。一价金属阳离子以断网为主, 使复合阴离子团离解, 相互间作用力增加, 所以随 SiO₂ 含量减小, 表面张力增大。

装订线内不要答题, 不要填写信息

装订线

- 五. (7分) 1. 可以通过与反应物形成固溶体而使其晶格活化, 反应能力增强;
 2. 与反应物形成低共熔物, 使物系在较低温度下出现液相加速扩散和对固相的溶解作用;
 3. 与反应物形成某种活性中间体而处于活化状态;
 4. 通过矿化剂离子对反应物离子的极化作用, 促使其晶格畸变和活化等等。

专注武理工材料考研

QQ 704513912

六. (10分) 先根据菲克定律计算扩散通量:

$$\alpha\text{-Fe: } J = -D \frac{\Delta c}{\Delta x} = 4 \times 10^{-7} \times \frac{5 \times 10^{19} - 1 \times 10^{18}}{0.001} = 1.96 \times 10^{16} \text{ 个 N 原子/(cm}^2 \cdot \text{s})$$

$$\gamma\text{-Fe: } J = -D \frac{\Delta c}{\Delta x} = 3 \times 10^{-8} \times \frac{5 \times 10^{19} - 1 \times 10^{18}}{0.001} = 1.47 \times 10^{15} \text{ 个 N 原子/(cm}^2 \cdot \text{s})$$

再计算流量:

$$\alpha\text{-Fe: 总原子数/s} = JA = J\left(\frac{\pi d^2}{4}\right) = 1.96 \times 10^{16} \times \frac{3.14 \times 3^2}{4} = 1.39 \times 10^{17} \text{ 个原子/s}$$

$$\gamma\text{-Fe: 总原子数/s} = JA = J\left(\frac{\pi d^2}{4}\right) = 1.47 \times 10^{15} \times \frac{3.14 \times 3^2}{4} = 1.04 \times 10^{16} \text{ 个原子/s}$$

影响因素: 晶体结构反映了原子在空间的排列情况, 原子排列越紧密, 原子间的结合力越强, 扩散激活能越高, 扩散系数越小。面心立方点阵比体心立方点阵紧密, 因此氮在体心立方铁中的扩散速率也远大于在面心立方铁中的扩散速率。

七. (10分)

$$\text{由 } \frac{d\Delta G}{dr} = 0 \quad \text{得 } r_k = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad \text{及 } \Delta G_K = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V^2} \quad (5 \text{ 分})$$

$$\text{则 } \left| \frac{1}{2} V_K \Delta G_V \right| = \left| \frac{1}{2} \left(\frac{4}{3} \pi r_K^3 \right) \Delta G_V \right| = \Delta G_K = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V^2} \quad (5 \text{ 分})$$

八、(20分) 1.(6分) 见图

2.(3分) D1 不一致熔融三元化合物 D2 不一致熔融三元化合物 D3 一致熔融二元化合物

3.(6分) E, 低共熔点, $L \leftrightarrow D_2 + C + D_3$ F, 双转熔点, $L + B = C \leftrightarrow D_2$

G, 双转熔点, $L + B + D_2 \leftrightarrow D_1$

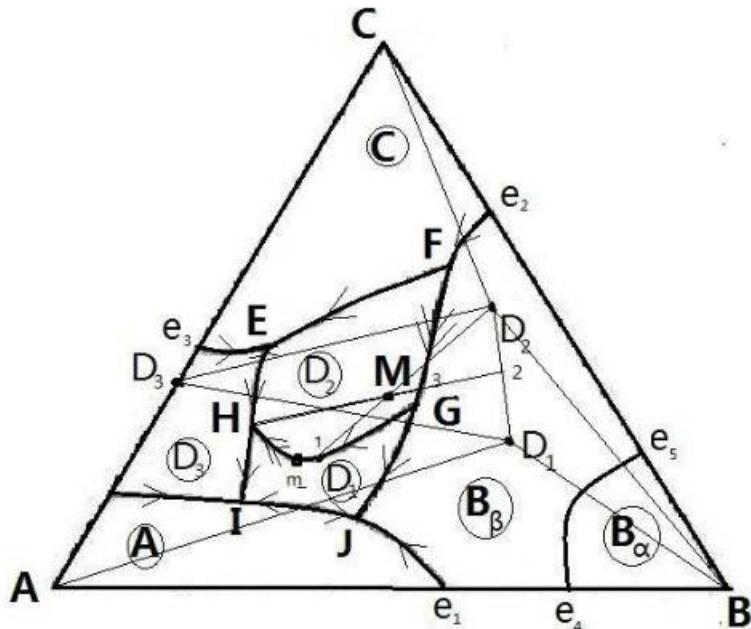
H, 单转熔点, $L + D_2 \leftrightarrow D_1 + D_3$

I, 低共熔点, $L \leftrightarrow D_1 + D_3 + A$

J, 低共熔点, $L \leftrightarrow D_1 + B + A$

4.(5分) L $M \xrightarrow{L \rightarrow D} 1 \xrightarrow{L \rightarrow D_1 + D_2} m \xrightarrow{L + D_2 \rightarrow D} H \xrightarrow{L + D_2 \rightarrow D_1 + D_3} H$ (结晶结束)

S $D_2 \rightarrow D_2 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow M$ (产物 D1+D2+D3)



武汉理工大学考试试题(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, 相图不必重画, 直接做在试题纸上)

一、判断下列叙述是否正确? 若不正确, 请改正 (30分)

1. 结晶学晶胞是反映晶体结构周期性的最小重复单元。
2. 热缺陷是温度高于绝对零度时, 由于晶体组成上的不纯净性所产生的一种缺陷。
3. 晶面指数通常用晶面上截距的互质整数比来表示。
4. 固溶体是在固态条件下, 一种物质以原子尺寸溶解在另一种物质中所形成的单相均匀的固体。
5. 扩散的推动力是浓度梯度, 所有扩散系统中, 物质都是由高浓度处向低浓度处扩散。
6. 初次再结晶的推动力是晶界过剩的自由焓。
7. 在热力学平衡条件下, 二元凝聚系统最多可以3相平衡共存, 它们是一个固相、一个液相和一个气相。
8. 临界冷却速率是形成玻璃所需要的最小冷却速率, 临界冷却速率越大越容易形成非晶体。
9. 马氏体相变是一种无扩散性相变, 相变时成分发生变化但结构不变。
10. 在临界温度、临界压力时, 化学势及其一阶偏导数连续, 二阶偏导数不连续的相变为二级相变, 发生二级相变时, 体系的体积和热焓发生突变。
11. 驰豫表面是指在平行于表面的方向上原子间距不同于该方向上晶格内部原子间距的表面。
12. 固态反应包括界面化学反应和反应物通过产物层的扩散等过程, 若化学反应速率远大于扩散速率, 则动力学上处于化学动力学范围。

二、ZnS 的一种结构为闪锌矿型结构, 已知锌离子和硫离子半径分别为 $r_{Zn^{2+}} = 0.068\text{nm}$,

$$r_{S^{2-}} = 0.156\text{nm}, \text{ 原子质量分别为 } 65.38 \text{ 和 } 32.06.$$

1. 画出其晶胞结构投影图;
2. 计算 ZnS 的晶格常数;
3. 试计算 ZnS 的晶体的理论密度。(15分)

三、 FeO 结构属于 NaCl 型结构，其中氧的摩尔分数 $x_O = 0.52$ ，晶格常数为 0.429nm ，由于存在正离子缺位，所以对应地存在一部分 Fe^{3+} 离子。试计算

1. 这种氧化铁中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 离子比值

2. 这种氧化铁的密度。(10 分)

四、陶瓷材料制成的器件在外界温度发生急剧变化时为什么容易发生开裂或破碎？如何提高陶瓷材料抗热震性能？(8 分)

五、试述高分子材料老化的类型及原因。(12 分)

六、金属材料、陶瓷材料中晶粒的大小与什么有关？晶粒大小对材料的宏观性质有何影响？工艺上如何控制晶粒尺寸？(15 分)

七、根据玻璃的形成条件，对下列几种物质形成玻璃的难易程度进行排序，并说明理由。(10 分)

Cu SiO_2 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ NaCl

八、从材料科学角度分析晶体的实际强度为什么远低于理论强度。(10 分)

九、已知 Zn^{2+} 和 Cr^{3+} 在尖晶石 ZnCr_2O_4 中的自扩散系数与温度的关系分别为

$$D_{\text{Zn/ZnCr}_2\text{O}_4} = 6.0 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{357732 \times 4.18\text{J/mol}}{RT}\right) \text{m}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{Cr/ZnCr}_2\text{O}_4} = 8.5 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{338904 \times 4.18\text{J/mol}}{RT}\right) \text{m}^2/\text{s}$$

1. 试求 1403K 时 Zn^{2+} 和 Cr^{3+} 在 ZnCr_2O_4 中的扩散系数。

2. 如将细铂丝涂在两种氧化物 ZnO 和 Cr_2O_3 的分界线上，然后将这些压制成型的样品进行扩散退火。(标记物铂丝非常细，不影响离子在不同氧化物之间的扩散)。根据所得数据判断铂丝将向哪一方向移动？

3. 画出 ZnO 和 Cr_2O_3 接触、反应并形成 ZnCr_2O_4 的反应模型，并写出接触界面上的化学反应。(16 分)

十、下图是 A-B-C 三元系统相图，根据相图回答下列问题：

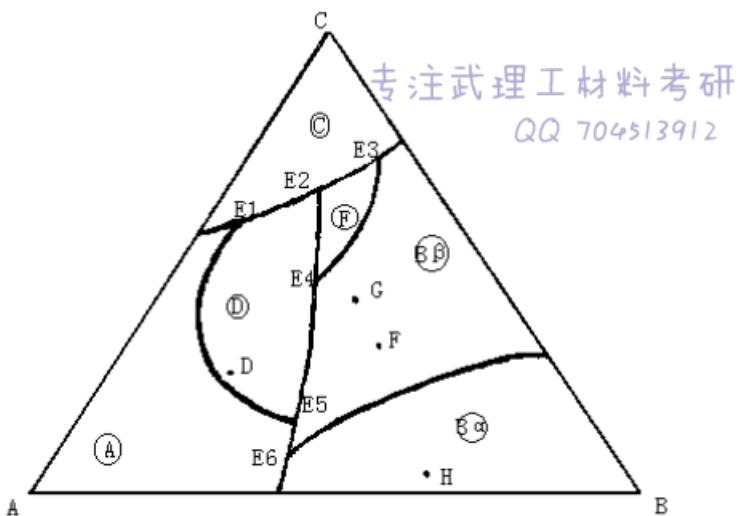
1. 在图上划分副三角形、用箭头表示各条线上温度下降方向及界线的性质；

2. 判断化合物 D、F 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 G 在完全平衡条件下的冷却结晶过程；

5. 写出组成点 H 在完全平衡条件下的冷却时，液相组成点刚到达 E₄ 点和结晶结束时各相的百分含量（用线段比表示）。(24 分)



第十题图

参考答案及评分标准

一、 $2.5 \times 12 = 30$

1. 不正确。结晶学晶胞是反映晶体结构周期性和对称性的最小重复单元。
2. 不正确。热缺陷是温度高于绝对零度时，由于晶体晶格热振动（或热起伏或温度波动）所产生的一种缺陷。
3. 不正确。晶面指数通常用晶面在晶轴上截距倒数的互质整数比来表示。
4. 不正确。固溶体是在固态条件下，一种物质以原子尺寸溶解在另一种物质中所形成的单相均匀的晶体。
5. 不正确。扩散的推动力是化学位梯度，在大多数扩散系统中，物质是由高浓度处向低浓度处扩散。
6. 不正确。初次再结晶的推动力是基体塑性变形所增加的能量。
7. 不正确。在热力学平衡条件下，二元凝聚系统最多可以3相平衡共存，它们是2个固相、1个液相。
8. 不正确。临界冷却速率是形成玻璃所需要的最小冷却速率，临界冷却速率越大（小）越难（易）形成非晶体。
9. 不正确。马氏体相变是一种无扩散性相变，相变时成分不变化但结构变化。
10. 不正确。在临界温度、临界压力时，化学势及其一阶偏导数连续，二阶偏导数不连续的相变为二级相变，发生二级相变时，热容、膨胀系数、压缩系数等发生突变。
11. 不正确。驰豫表面是指在垂直于表面的方向上原子间距不同于该方向上晶格内部原子间距的表面。
12. 不正确。固态反应包括界面化学反应和反应物通过产物层的扩散等过程，若化学反应速率远大于扩散速率，则动力学上处于扩散动力学范围。

二、

1. 投影图如下

2. ZnS 的晶格常数计算

$$\sqrt{3}a = 4(r_{Zn^{2+}} + r_{S^{2-}})$$

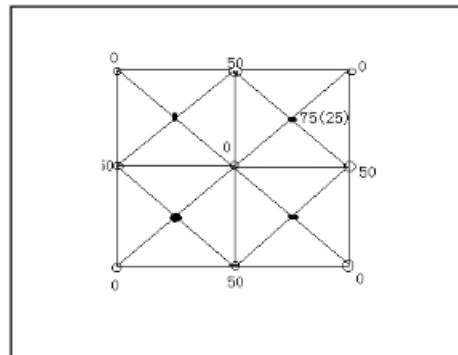
$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}(r_{Zn^{2+}} + r_{S^{2-}})$$

$$= \frac{4}{\sqrt{3}}(0.068 + 0.156)$$

$$= 0.517 nm$$

3. ZnS 的晶体的理论密度计算

$$\rho = \frac{4(65.38 + 32.06)}{6.02 \times 10^{23} \times (0.517 \times 10^{-7})^3} = 4.69 g/cm^3$$



三、

解 (1) 选 100 个原子作为计算基准, 则
100 个原子中有 52 个 O^{2-} 和 48 个铁离子。

设有 Fe^{3+} 离子数为 $Y_{Fe^{3+}}$, 则 Fe^{2+} 的离子数有 $X_{Fe^{2+}} = (48 - Y_{Fe^{3+}})$ 。构成氧化物时, 总电荷应为零。由电荷平衡知

$$52 \times (-2) + Y(+3) + (48 - Y)(+2) = 0$$

得

$$Y_{Fe^{3+}} = 8, X_{Fe^{2+}} = 48 - Y_{Fe^{3+}} = 40$$

$$X_{Fe^{2+}}/Y_{Fe^{3+}} = 5$$

(2) 由氧化铁的结构知道, 52 个 O^{2-} 离子需要 13 个单位晶胞, 但只存在 48 个铁离子(和 4 个空位)

$$\rho = \frac{(48 \times 55.8 + 52 \times 16)/13 \text{ 单位晶胞}}{(6.02 \times 10^{23}/\text{g})(0.429 \times 10^{-9} \text{ m})^3/\text{单位晶胞}} = \\ 5.7 \text{ Mg/m}^3 (= 5.7 \text{ g/cm}^3)$$

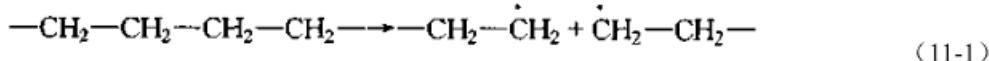
四、

因为大多数陶瓷主要由晶相和玻璃相组成, 这两种相的热膨胀系数相差较大, 由高温很快冷却时, 每种相的收缩不同, 所造成的内应力足以使陶瓷器件开裂或破碎。

可以从改变膨胀系数、弹性模量、强度等方面入手来改善材料抗热震性能。

五、

从本质上讲, 高聚物的老化可分为化学老化与物理老化两类。化学老化是指化学介质或化学介质与其他因素(如力、光、热等)共同作用下所发生的高分子材料被破坏现象, 主要发生主链的断裂, 有时次价键的破坏也属化学老化。因此, 化学老化又可分为化学过程和物理过程引起的两种老化形式。前者发生了化学反应, 所导致的主链断裂是不可逆的, 如:



物理过程引起的化学老化没有化学反应发生, 多数是次价键被破坏, 主要有溶胀与溶解, 环境应力开裂, 渗透破坏等。

高聚物的物理老化仅指由于物理作用而发生的可逆性的变化, 不涉及分子结构的改变。由于玻璃态高聚物多数处于非平衡态, 其凝聚态结构是不稳定的。这种不稳定结构在玻璃化转变温度 T_g 以下存放过程中会逐渐趋向稳定的平衡态, 从而引起高聚物材料的物理力学性能随存放或使用时间而变化, 这种现象被称为物理老化或“存放效应”。

六、

粉末冶金制品、陶瓷材料中晶粒的大小与烧结温度、时间、烧结助剂的种类及含量等

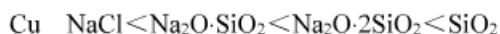
因素有关。金属中晶粒的大小与热处理工艺有关。

晶粒的大小主要影响材料的力学性能，对光学性能也有较大影响。金属、陶瓷材料的细晶强化就是利用控制晶粒大小提高强度和韧性的。

通过控制烧结温度、时间、加入适当外加剂等途径控制晶粒大小。

七、

形成玻璃的能力由小到大序列如下：



可从组成、化学键、结构基团校等方面解释。

八、

金属材料中有位错，陶瓷材料中有晶界，多晶，缺陷等原因。

九、

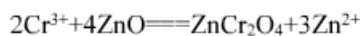
1. $D_{Zn/ZnCr_2O_4} = 6 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{357732}{RT}\right) = 1.12 \times 10^{-58} \text{ m}^2/\text{s}$

$$D_{Cr/ZnCr_2O_4} = 8.5 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{338904}{RT}\right) = 1.37 \times 10^{-55} \text{ m}^2/\text{s}$$

2. 因为 $D_{Zn/ZnCr_2O_4} < D_{Cr/ZnCr_2O_4}$ ，所以铂丝向 ZnCr_2O_4 方向移动。

3.

在界面 S_1 上由于 Cr^{3+} 扩散通过 S_1 反应如下



S_1		S_2
ZnO	ZnCr_2O_4	Cr_2O_3
$\text{Zn}^{2+} \rightarrow$		$\leftarrow \text{Cr}^{3+}$

在界面 S_2 上由于 Mg^{2+} 扩散通过 S_2 反应如下：



十、

1. 副三角形、温度下降方向及界线的性质见图
2. D、F 分别为一致熔融三元化合物和不一致熔融三元化合物
3. 三元无变量点的性质及其对应的平衡关系式见图
4. 组成点 G 在完全平衡条件下的冷却结晶过程，略
5. 当液相组成点刚到达 E₄ 点和结晶结束时各相的百分含量，略。