

湖北工业大学

二〇〇九年招收硕士学位研究生试卷

试卷代号 914 试卷名称 材料科学基础(B)

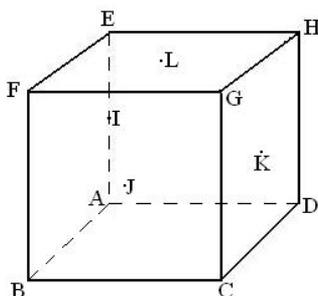
① 试题内容不得超过画线范围，试题必须打印，图表清晰，标注准确。

② 考生请注意：答题一律做在答题纸上，做在试卷上一律无效。

一、解释下列基本概念（4×5分）

热缺陷；介稳相；非稳态扩散；二次再结晶。

二、下图是立方晶胞示意图，其中 I 位于 EA 的中点，J、K、L 分别是 BCGF、CDHG、EFGH 三个面的中心。（8分）



1、请写出 BCGF、CDHG、EFGH、BCI、BDHF、ACH 六个晶面的晶面指数。

2、写出 AB、AC、AF、AG、AJ、AK、AL、KL 八个晶向的晶向指数。

三、问答题（共 54 分）

1、硅酸盐晶体滑石的化学式为 $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ ，判断其结构类型，用氧化物写法表征滑石的分子式，分析其结构和解理特性。（9分）

2、固溶体是如何分类的？形成连续固溶体的充分必要条件是什么？（9分）

3、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。（9分）

Cu SiO_2 $Na_2O \cdot SiO_2$ $Na_2O \cdot 2SiO_2$ NaCl

4、菲克第一定律和菲克第二定律的表达式是什么？两个定律之间有什么区别和联系？（9分）

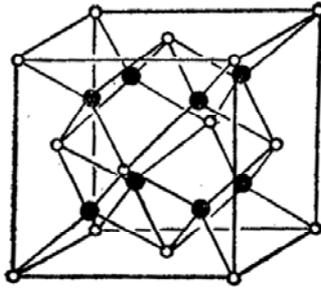
5、相变的含义是什么？从热力学角度来划分，相变可以分为哪几类？从相变的机理来划分，可以分为哪几类？（9分）

6、在烧结过程中，少量添加物常会明显改变烧结速度，请解释这种现象的可能原因。（9分）

湖北工业大学二〇〇九年招收硕士学位研究生试卷

四、计算题（共 28 分）

1、图中是 Na_2O 的理想晶胞结构示意图，试回答：（8 分）



- 1) 晶胞分子数是多少；
- 2) 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) 计算说明 O^{2-} 的电价是否饱和；
- 4) 画出 Na_2O 结构在 (001) 面上的投影图。

2、在成核—生长相变中，当形成半径为 r 的球形新相时，整个系统自由焓的变化 ΔG_r 应为体积的自由焓变化、界面能变化和应变能的代数和，即

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

式中： r 为球形新相的半径， γ_{LS} 为液—固界面能， ΔG_V 、 ΔG_E 分别为除去界面能外单位体积的自由焓和应变能的变化。（10 分）

- 1) 对于液—固相变，确定新相可以稳定成长的临界半径 r^* 及相变势垒 ΔG_r^* 。
- 2) 晶核剂对熔体结晶过程的临界晶核半径有何影响。
- 3、由 Al_2O_3 和 SiO_2 粉末形成莫来石反应，由扩散控制并符合杨德方程，实验在温度保持不变的条件下，当反应进行 1h 的时候，测知已有 20% 的反应物发生了反应。（1）将在多少时间内全部反应完全？（2）为了加速莫来石的生成，应采取什么有效措施？（10 分）

五、（15 分）

1、写出下列杂质缺陷反应方程式，并总结书写杂质缺陷反应方程式的规律性。

- （1） NaCl 溶入 CaCl_2 中；
- （2） CaCl_2 溶入 NaCl 中。

2、写出下列热缺陷的反应方程式，并说明弗伦克尔缺陷和肖特基缺陷的特征。

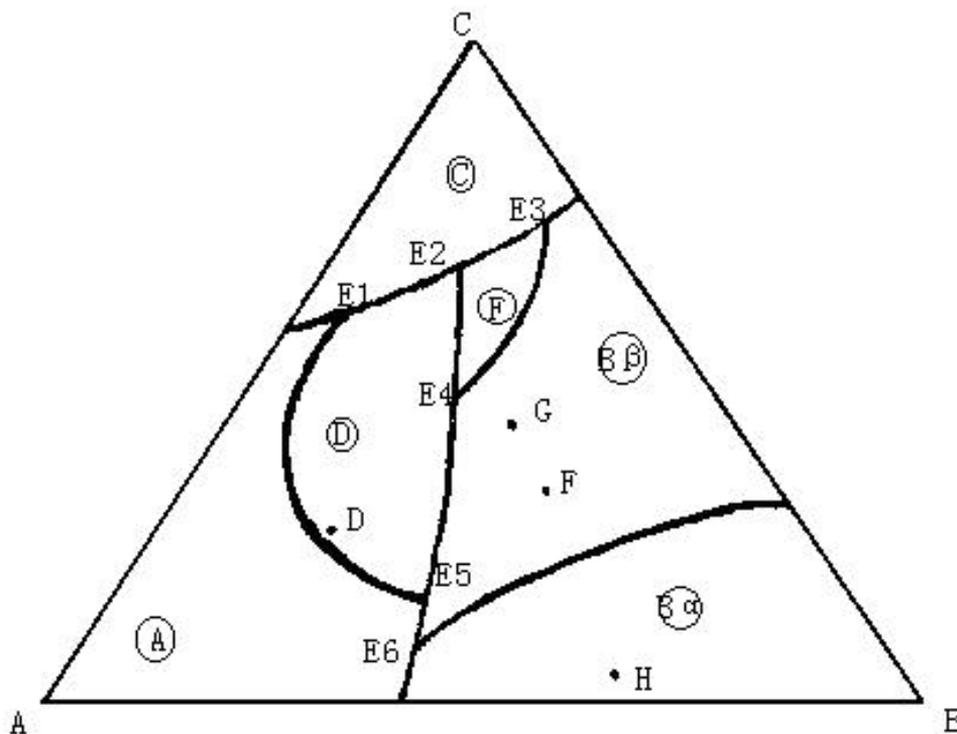
- （1） NaCl 形成肖脱基缺陷；
- （2） AgI 形成弗伦克尔缺陷。

六、根据相图回答下列问题（25 分）

1. 在图上划分副三角形、用箭头表示各条线上温度下降方向及界线的性质（包括各二元系统）；
2. 判断化合物 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；

湖北工业大学二〇〇九年招收硕士学位研究生试卷

5. 写出组成点 **H** 在完全平衡条件下的冷却结晶过程，写出当液相组成点刚刚到达 E_5 点时各物质的百分含量（用线段比表示）。



标答 (B 卷)

一、解释下列基本概念 (20 分)

热缺陷：也称为本征缺陷，是指由热起伏的原因所产生的空位和（或）间隙质点（原子或离子）。包括弗伦克尔缺陷和肖特基缺陷。

杂质缺陷：也称为组成缺陷，是由外加杂质的引入所产生的缺陷。

介稳相：当系统处于能从一个相转变为另一相的条件下，由于某种原因（例如快速加热或快速冷却），这种转变并不发生而出现了延滞转变的现象，从而使某一相在它稳定存在的范围之外并不转变成新条件下的稳定相而继续保持了原有状态，这样的相称为介稳相。

凝聚系统：没有气相或虽有气相但其影响可忽略不计的系统。

稳态扩散：空间任意一点的浓度不随时间变化，扩散通量不随位置变化。

非稳态扩散：空间任意一点的浓度随时间变化，扩散通量随位置变化。

重构型相变：相变前后有旧键破坏和新键形成，相变需要的能量高、速度慢。

位移型相变：相变时只是原子间键长、键角的调整，没有旧键破坏和新键形成，相变需要的能量低、速度快。

初次再结晶：从塑性变形的、具有应变的基质中，生长出新的无应变晶粒的成核和长大过程。

二次再结晶：坯体中少数大晶粒尺寸的异常增加，其结果是个别晶粒的尺寸增加。

二、(8 分)

BCGF (100)、CDHG (010)、EFGH (001)、BCI (102)、BDHF (110)、ACH ($1\bar{1}1$)

AB[100]、AC[110]、AF[101]、AG[111]、AJ[211]、AK[121]、AL[112]、KL[$0\bar{1}1$]

三、问答题 (共 54 分)

1、硅酸盐晶体滑石的化学式为 $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ ，判断其结构类型，用氧化物写法表征滑石的分子式，分析其结构和解理特性。(9 分)

滑石的 Si/O 比为 4:10，属于层状结构类型。用氧化物写法表征滑石的分子式 $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ 。

硅氧六节环构成层状结构， OH^- 位于六节环中心， Mg^{2+} 位于 Si^{4+} 与 OH^- 形成的三角形的中心，但高度不同。两个硅氧层的活性氧指向相反，中间通过镁氢氧层（即水镁石层）连接，形成滑石结构的复网层。复网层中活性氧的电价饱和， OH^- 中的氧的电价也是饱和的，所以复网层呈电中性。层与层之间只能依靠较弱的分子间力来结合，致使层间易相对滑动，所以滑石晶体具有良好的片状解理特性，并具有滑腻感。

2、固溶体是如何分类的？形成连续固溶体的充分必要条件是什么？(9 分)

根据外来组元在基质晶体中所处位置不同，可分为置换固溶体和间隙固溶体。按外来组元在基质晶体中的固溶度，可分为连续型（无限型）固溶体和有限型固溶体。

形成连续固溶体的充分必要条件：1) 满足经验规则 $\Delta r = \frac{r_1 - r_2}{r_1} < 15\%$ ，其中 r_1 和 r_2 分

别代表半径大和半径小的溶剂（基质晶体）或溶质（杂质）原子（或离子）的半径；2）溶质与溶剂晶体结构类型相同。

3、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。（9分）

Cu SiO₂ Na₂O · SiO₂ Na₂O · 2SiO₂ NaCl

按照形成玻璃的难易程度排序： $Cu < NaCl < Na_2O \cdot SiO_2 < Na_2O \cdot 2SiO_2 < SiO_2$

Cu 为金属键物质，在熔融是失去联系较弱的电子后，以正离子状态存在，金属键无方向性并在金属晶格内出现晶体的最高配位数（12），原子相遇组成晶格的几率最大，因此最不易形成玻璃。

NaCl 为离子键化合物，形成的熔体其结构质点是正、负离子，在熔融状态以单独离子存在，流动性很大，在凝固温度靠静电引力组成晶格。离子键作用范围大，又无方向性，并且一般离子键化合物具有较高的配位数（6、8），离子相遇组成晶格的几率也较高。所以一般离子键化合物在凝固点粘度很低，很难形成玻璃。

Na₂O · SiO₂、Na₂O · 2SiO₂ 和 SiO₂ 按照 O/Si 比值大小排列，Na₂O · SiO₂ < Na₂O · 2SiO₂ < SiO₂，O/Si 比越小的负离子团的聚合程度越高，越容易形成玻璃。

4、菲克第一定律和菲克第二定律的表达式是什么？两个定律之间有什么区别和联系？（9分）

$$\text{菲克第一定律： } J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$\text{菲克第二定律： } \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

菲克第一定律表示扩散方向与浓度降低的方向相一致。

菲克第二定律表示在扩散过程中某点浓度随时间的变化率与浓度

分布曲线在该点的二阶导数成正比。若曲线在该点的二阶导数 $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} > 0$ ，即曲线为凹形，则

该点的浓度会随时间的增加而增加，即 $\frac{\partial C}{\partial t} > 0$ ；若曲线在该点的二阶导数 $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} < 0$ ，即曲

线为凸形，则该点的浓度会随时间的增加而增加，即 $\frac{\partial C}{\partial t} < 0$ 。

从上述意义讲，菲克第一、第二定律本质上是一个定律，均表明扩散的结果总是使不均匀体系均匀化，由非平衡逐渐达到平衡。

5、相变的含义是什么？从热力学角度来划分，相变可以分为哪几类？从相变的机理来划分，可以分为哪几类？（9分）

1) 相变的含义：指再外界条件发生变化的过程中，物相于某一种特定的条件下（或临界值时）发生突变。

2) 从热力学角度：按照转变方向可分为可逆与不可逆相变，按化学位偏导数的连续性可分为一级相变、二级相变和高级相变。

3) 从相变的机理：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。

6、在烧结过程中，少量添加物常会明显改变烧结速度，请解释这种现象的可能原因。(9分)

- 1) 与烧结物形成固溶体，使晶格畸变而得到活化，可降低烧结温度，使扩散和烧结速度增大；
- 2) 阻止晶型转变。有些氧化物在烧结时发生晶型转变并伴有较大体积效应，会使烧结致密化发生困难，并容易引起坯体开裂，选用适宜的添加物加以抑制，可促进烧结；
- 3) 抑制二次再结晶引起的异常晶粒长大；
- 4) 产生液相，大大尺寸金颗粒重排和传质过程。

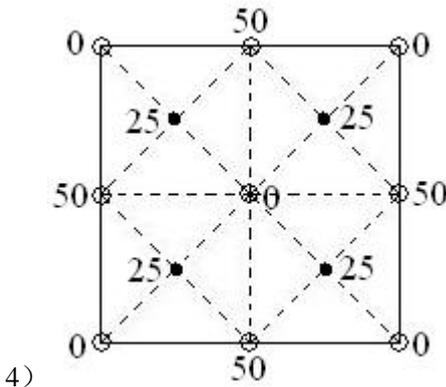
四、计算题 (共 28 分)

1、(8分)

1) 晶胞分子数是 4

2) 结构中 O^{2-} 位于晶胞的顶点及面心位置，形成面心立方堆积， Na^+ 填充八个四面体空隙，所占比例为 100%。

3) 由分子式 Na_2O ，1 个 O 得到 2 个来自 Na 的电子，由于 O 的最外层电子数为 6，得到连个电子后形成稳定结构。 O^{2-} 电价饱和。



2、(10分)

1) 对于液-固相变，由于母相具有流动性，结构容易调整，可不考虑新相与母相之间的应变能。故 $\Delta G_r = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{LS}$ (1)

$$\Delta G_r = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{LS} \quad (1)$$

自由焓的变化对 r 微分， $\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi r \gamma_{LS} + \frac{12}{3}\pi r^2 \Delta G_v = 0$ (2)

得 $r^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_v}$ (3)

将 (3) 带入 (1) 中，可得到 $\Delta G_r^* = \frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3\Delta G_v^2}$

2) 晶核剂的加入会在熔体中引入大量液-液分相，使得 γ_{LS} 减小，则

r^* 减小，更有利于成核的进行。

3、(10分)

1) 由杨德方程: $\left[1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = Kt$

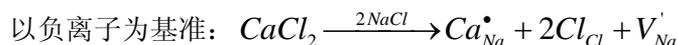
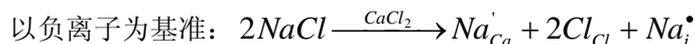
当 $t=1$ 时, $G=20\%$, 带入方程

$$\left[1 - (1 - 20\%)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = K \Rightarrow K = 0.0051$$

当 $G=100\%$ 时, $1 = Kt \Rightarrow t = 194.6h$

2) 为了加速莫来石的生成, 可以: 减小物料颗粒尺寸、提高反应温度、加压、使用活性较高的原料、加入适当的矿化剂。

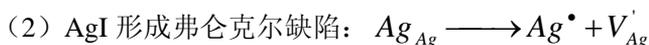
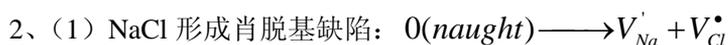
五、(15分)



可以总结 2 条基本规律:

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

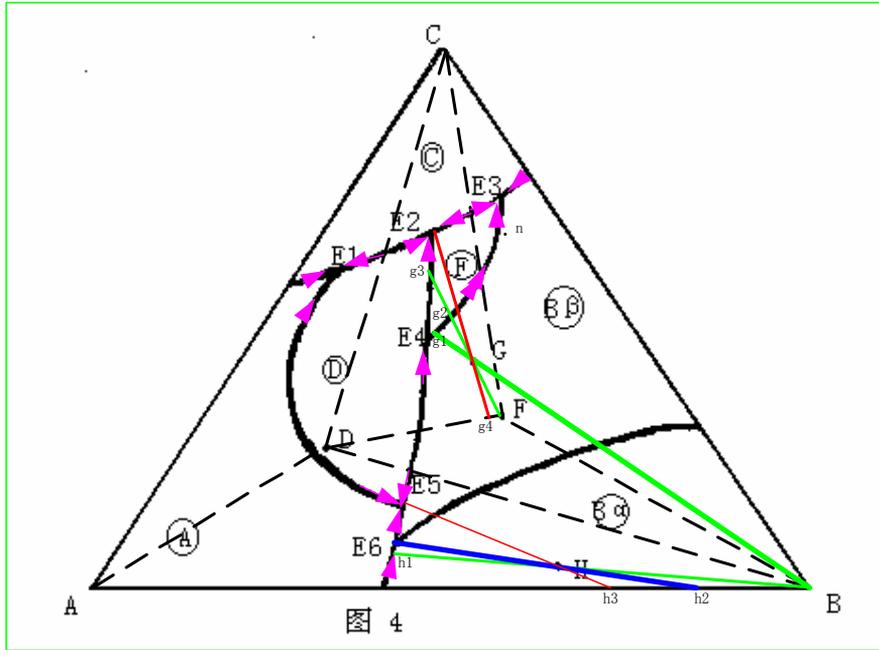
2) 高价正离子占据低价正离子位置时, 该位置带有正电荷, 为了保持电中性, 会产生正离子空位或间隙负离子。



弗伦克尔缺陷的特征是空位和间隙质点成对出现, 肖特基缺陷的特征是正负离子空位成比例出现。

六、根据相图回答下列问题 (25分):

1. 在图上划分副三角形、用箭头表示各条线上温度下降方向及界线的性质(包括各二元系统);
2. 判断化合物 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结晶过程, 写出当液相组成点刚刚到达 E5 点时各物质的百分含量(用线段比表示)。



1) 见图，五个副三角型 (6')

2) D: 一致熔融三元化合物

F: 不一致熔融三元化合物 (3')

3) E₁: 低共熔点 $L_{E_1} \leftrightarrow A + C + D$

E₂: 低共熔点 $L_{E_2} \leftrightarrow C + D + F$

E₃: 低共熔点 $L_{E_3} \leftrightarrow C + F + B_\beta$

E₄: 双降点 (双转熔点) $L_{E_4} + D + B_\beta \leftrightarrow F$

E₅: 低共熔点 $L_{E_5} \leftrightarrow A + D + B_\beta$

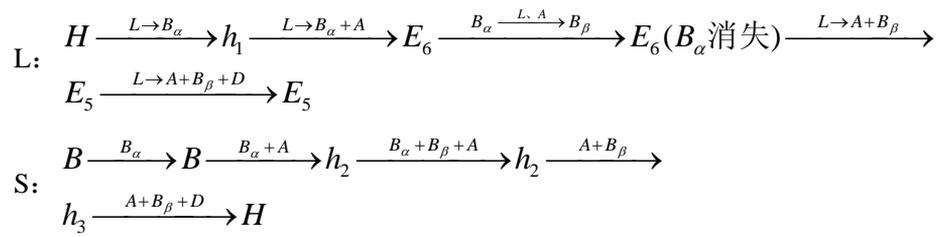
E₆: 多晶转变点 $B_\alpha \xleftarrow{L_{E_6}, A} B_\beta$ (6')

4) G 点: (4')

L: $G \xrightarrow{L \rightarrow B_\beta} e_1 \xrightarrow{L + B_\beta \rightarrow F} e_2 (B_\beta \text{消失}) \xrightarrow{L \rightarrow F} e_3 \xrightarrow{L \rightarrow F + D} E_2 \xrightarrow{L \rightarrow F + D + C} E_2$

S: $B \xrightarrow{B_\beta} B \xrightarrow{B_\beta + F} F \xrightarrow{F} F \xrightarrow{F + D} G$
 $e_4 \xrightarrow{F + D + C} G$

5) H 点: (6')



当液相组成点刚刚到达 E5 点时各物质的百分含量:

$$L\% = \frac{h_3 H}{h_3 E_5}$$

$$(A + B_\beta)\% = \frac{E_5 H}{h_3 E_5}$$

$$A\% = \frac{E_5 H}{h_3 E_5} \times \frac{h_3 B}{AB}$$

$$B_\beta\% = \frac{E_5 H}{h_3 E_5} \times \frac{h_3 A}{AB}$$