

天大真题汇总（图片版）

天津大学 06 年硕士研究生入学试题

材料科学基础 (无机)

1. 斜方晶系于 \$x\$ 轴垂直的晶格常数 \$a, b, c\$ 且 \$b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ\$

2. 立方晶系中, \$(100), (10\bar{1}), (001)\$ 晶面属于 \$[100]\$ 晶带

高应力学状态是 _____

结晶缺陷的组成 _____

简答题

1. 解释空间群 \$Fd\bar{3}m\$ 国际符号中 \$F\$ 和 \$\bar{3}\$ 的含义及所属晶系: \$Fd\bar{3}m\$ 表示立方晶系, 面心立方, 垂直于 \$z\$ 轴方向上之滑移面 \$d\$, 沿 \$x, y, z\$ 轴方向上之滑移面 \$F\$, 垂直于 \$x, y\$ 轴分线方向为对称面 \$m\$

2. 面心立方晶胞 \$(100), (110)\$ 面间距 \$d\$ 与晶胞常数 \$a\$ 的关系

玻璃的性质

离子玻璃的定义

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$d_{100} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 0 + 0}} = a$$

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0}} = \frac{\sqrt{2}a}{2}$$

滑二.

位错类型 刃型位错, 螺型位错, 混合型位错

瑞达耳效应 电荷位打散机制来解释

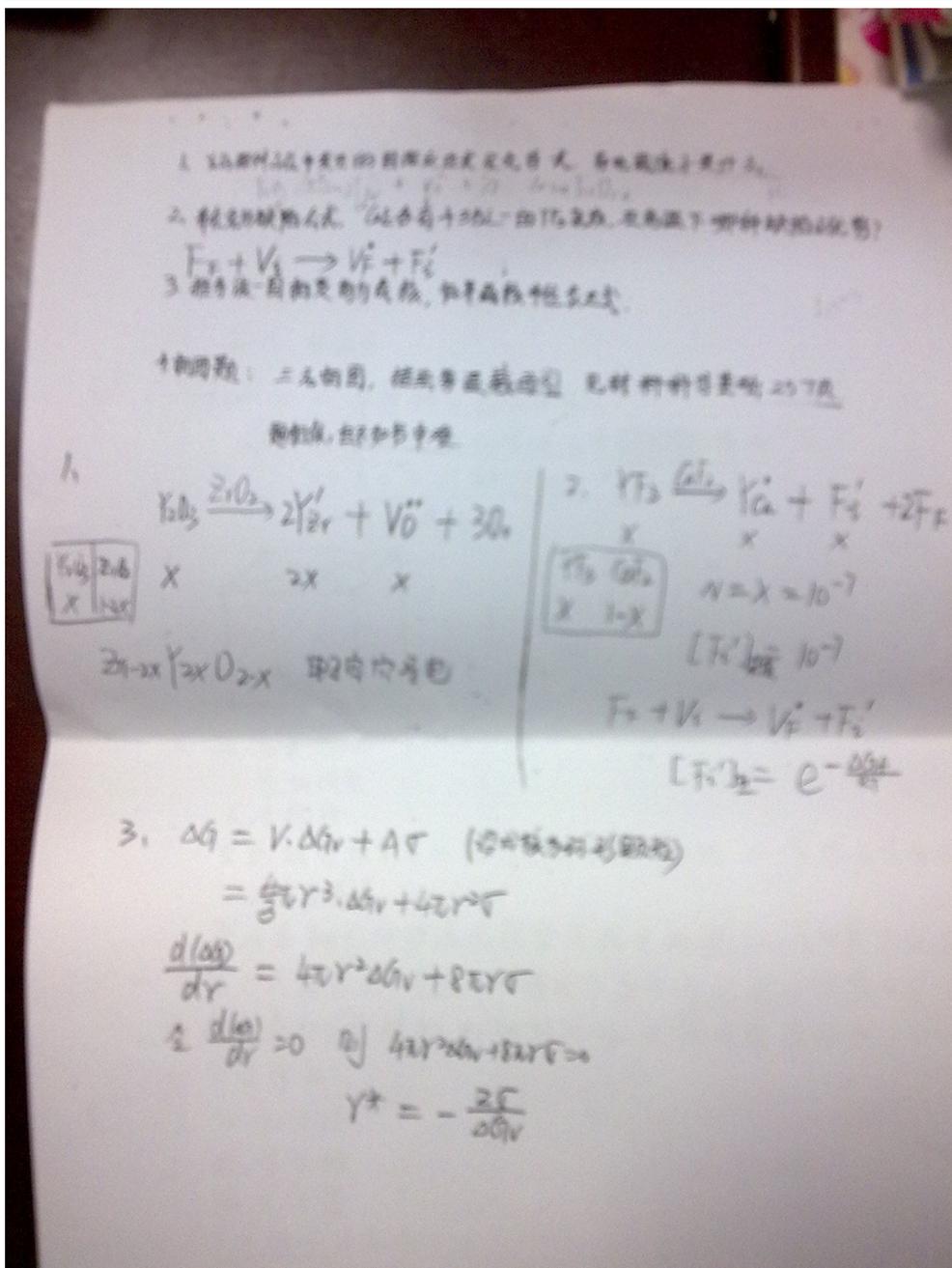
若液体表面张力为 \$T_1 \text{ J/m}^2\$, 液体 Fe 在真空表面张力为 \$T_2\$, 液态 Fe/Al₂O₃ 界面张力为 \$T_3\$, 求接触角

接触角

推导 = 维晶体颗粒 \$V_L = V_2 L_2\$

Wulff 法则

则 \$\frac{V_1}{L_1} = \frac{V_2}{L_2} = \frac{V_3}{L_3}\$



1. 由以下数据求取参数。

① 在 200°C 时 $\sigma = 100$ MPa 是弹性变形

② 在 300°C 时，在 100 MPa 中用厚度 500 μm 的板，在 10 分钟内应变为 0.01

③ 在 300°C 时， $\sigma = 100$ MPa 时 $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

④ 在 300°C 时，在 100 MPa 下用材料为 2024-T3 铝合金，计算其蠕变率

2. 在蠕变过程中， $\sigma = 100$ MPa 时 $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ，在 300°C 时 $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ，求蠕变率与 σ 的关系，求：

① 蠕变率与 σ 的关系， $\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp(-Q/RT)$ $n = -\frac{\ln \dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1}{\ln \sigma_2 / \sigma_1} = -\frac{\ln(10^{-4} / 10^{-3})}{\ln(100 / 100)} = -\frac{\ln(10^{-1})}{\ln(1)} = \dots$

② \dots 求 n 的值 \dots

3. 在蠕变过程中，求蠕变率与 σ 的关系，求蠕变率与 σ 的关系。

① $\dot{\epsilon} = A \sigma^n \exp(-Q/RT)$

② $\ln \dot{\epsilon} = \ln A + n \ln \sigma - Q/RT$

③ $\ln \dot{\epsilon}_2 - \ln \dot{\epsilon}_1 = n (\ln \sigma_2 - \ln \sigma_1) - Q/R (\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})$

④ $\ln \dot{\epsilon}_2 - \ln \dot{\epsilon}_1 = n (\ln \sigma_2 - \ln \sigma_1) + Q/R (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$

⑤ $\ln \dot{\epsilon}_2 - \ln \dot{\epsilon}_1 = n (\ln \sigma_2 - \ln \sigma_1) + Q/R (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$

⑥ $\ln \dot{\epsilon}_2 - \ln \dot{\epsilon}_1 = n (\ln \sigma_2 - \ln \sigma_1) + Q/R (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$

⑦ $\ln \dot{\epsilon}_2 - \ln \dot{\epsilon}_1 = n (\ln \sigma_2 - \ln \sigma_1) + Q/R (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$

⑧ $\ln \dot{\epsilon}_2 - \ln \dot{\epsilon}_1 = n (\ln \sigma_2 - \ln \sigma_1) + Q/R (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$

⑨ $\ln \dot{\epsilon}_2 - \ln \dot{\epsilon}_1 = n (\ln \sigma_2 - \ln \sigma_1) + Q/R (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$

⑩ $\ln \dot{\epsilon}_2 - \ln \dot{\epsilon}_1 = n (\ln \sigma_2 - \ln \sigma_1) + Q/R (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$

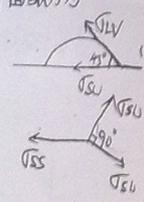
天 08

填空

1. 三晶面立方晶格常数 $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 属于 布拉维格子 立方原始格
2. 八面体单形为 $\{111\}$ 面的晶面符号
3. 在稳定的离子晶体结构中, 一个离子从所有相邻接的阳离子分配给该阴离子的静电键强度的总和, 等于 阳离子 电荷数
4. 推举 晶面
5. 纤维链构象的基本结构单元为
6. 高聚物聚集态结构
7. 非晶态合金的结构模型
8. 非晶态合金的性质

简答题: 1. 玻璃的四大通性

2. 熔体的表面张力为 0.5 J/m^2 , 与多晶氧化物表面接触, 并接触角 $\theta = 45^\circ$. 如果与该氧化物混合, 将在 两相交界 处形成液滴, 测得其两面角为 90° . 如果氧化物/氧化物的界面张力为 1 J/m^2 , 计算该氧化物的表面张力



$$\sigma_{LV} = 0.5$$

$$\sigma_{SL} = 1$$

$$\sigma_{SV} = \sigma_{LV} \cos 45^\circ + \sigma_{SL}$$

$$\sigma_{SS} = 2\sigma_{SL} \cos 45^\circ$$

$$\sigma_{SL} = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\sigma_{SV} = \frac{1}{2} \times \frac{\sqrt{2}}{2} + \frac{\sqrt{2}}{2} = \frac{3\sqrt{2}}{4}$$

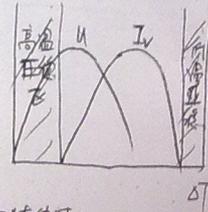
3. 由晶面 (121) 与 (100) 所决定的晶带指数

4. 非晶态合金的性质 $\begin{matrix} 1 & 1 & 2 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{matrix} [01\bar{2}]$

简答题:

1. 针对液态-固相相变过程, 画出自发成核速率、晶体生长速率与过冷温度的关系图

析析: 峰值对应温度不同值的原因
如何控制晶粒的大小

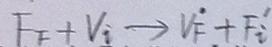


2. 液相态的结晶有什么优点, 产生液相的条件是什么?
由于液相结晶速率比固相快, 固相液相结晶的成核速率高, 可使液体在比固态结晶温度低得多的情况下, 得到致密的结晶体。
利: 结晶温度低, 速率快

1. 写出下列反应的反应式，导电离子是什么？



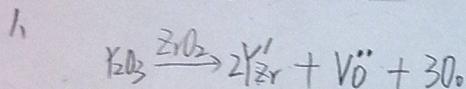
2. 写出缺陷公式，CaO含有5%的Y₂O₃杂质，在高温下哪种缺陷占优势？



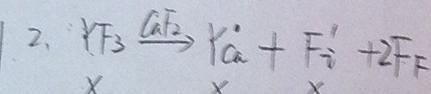
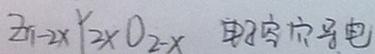
3. 推导第一自相变熵公式，低晶熵相变公式。

相似题：三元相图，插共晶等温截面图 见材料科学基础 257页

题相似，但不如书中难



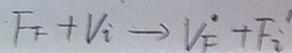
Y_2O_3	ZrO_2		
X		2X	X
X	1-2X		



YF_3	CaF_2		
X		X	X
X	1-X		

$$N = X = 10^{-7}$$

$$[F_i']_{eq} = 10^{-7}$$



$$[F_i']_{eq} = e^{-\frac{\Delta G_F}{kT}}$$

3. $\Delta G = V \cdot \Delta G_V + A \sigma$ (设晶核为球形颗粒)

$$= \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \sigma$$

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 4 \pi r^2 \Delta G_V + 8 \pi r \sigma$$

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0 \quad \text{则} \quad 4 \pi r^2 \Delta G_V + 8 \pi r \sigma = 0$$

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V}$$

天津大学 2007 年 硕士学位研究生 试题

材料科学基础 (无机方向)

简答题

1. 四方晶系平行于底面的晶格常数是 $a=b \neq c$ ，该晶系包括的布拉维格子有 P, I, C, F

2. 八面体单形 $\{111\}$ 包含晶面 $(1,1,1), (0,1,1), (1,1,0), (0,1,0), (1,1,-1), (0,1,-1), (1,-1,1), (0,-1,1), (1,-1,0), (0,-1,0)$

3. 面心立方结构，体心立方结构，密排立方结构中，每个晶胞所包含原子数分别为 $4, 2, 6$

4. 钙钛矿型高温时属于立方晶系，晶体结构中有 5 套等价位，基本格子是简单立方格子

5. 在一个稳定的离子晶体结构中，一个阳离子从所有相邻的阴离子分配给该阴离子的静电势能的总和，必须等于阴离子的 $\frac{1}{2}$ 静电势能的总和

高聚物的结构可分为 和

单体单元在高分子聚合物中的链接方式不同，二元共聚物可分为 和

简答题

点群 mm 组合型的推导 四方晶系 在 Z 轴方向有一个 L^4 和垂直于 Z 轴的一个对称面 $L^4 P_x = L^4 P_y = L^4 P_z$ 在垂直于 X 轴方向有一个对称面 P 即 $L^4 P_x = L^4 P_y = L^4 P_z$ 包含 L^4 的晶面是 $(100), (011)$ 晶面间距 d 与晶胞常数 a 的关系 $d_{100} = \frac{a}{1} = a$ 在垂直于 X, Y 轴方向有一个对称面 P $d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{3}a}{3}$ $L^4 4L^2 5PC$

比较高钙沸石和方沸石的不同

简答题

二相晶体内部有第二相粒子，粒子由平衡形状是矩形，若 X 轴有 (水平) 的界面就是 Y 轴的，矩形边长之比是多少 则 $V_1 = \frac{1}{2} V_2$ 由 $\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_1}{V_2}$ 得 $\frac{L_1}{L_2} = \frac{V_1}{V_2} = 2$

相律的定义表达式，二元系统中可能存在的平衡相数

上述与计算 $F = 3 - P + 2 = 5 - P$ 凝聚系统时 $F = 3 - P + 1 = 4 - P$ 平衡相数为 1, 2, 3, 4

$F = C - P + n$

相律，处于热力学平衡状态的系统自由度与组元和相数之间的关系定律。

1. 由以下条件画二元相图，

① A组元(500°C)与B(400°C)在液相为无限互溶

② 固相时，A在B中固溶度为30，浓度为0.1，B不溶于A

③ 300°C发生 $L \leftrightarrow A + \beta$

④ 分析 $w_B = 0.6$ ，在室温下的相组成物及组织组成物，计算相对含量

2. 纯A相变中， ΔG_V 在900°C时为 2 J/m^3 ，在700°C时为 12 J/m^3 ，A- β 界面能为 1 J/m^2

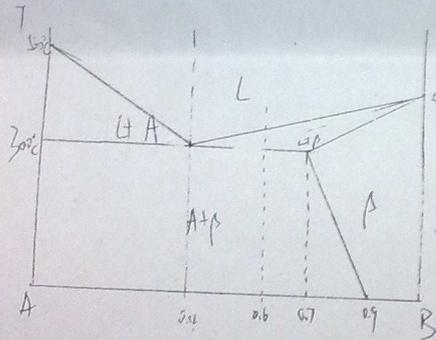
N_1, N_2 求：

1) 析出晶核为球状时，900°C和700°C临界晶核半径 $r_k = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V}$ $r_k(900^\circ\text{C}) = \frac{-2N_1}{2 \times 10^3}$

2) 为立方体时... 边长 $r_k(700^\circ\text{C}) = \frac{-2N_2}{12 \times 10^3}$

$r_k = -\frac{4\gamma}{\Delta G_V}$ $r_k(900^\circ\text{C}) = \frac{-4N_1}{2 \times 10^3}$ $r_k(700^\circ\text{C}) = \frac{-4N_2}{12 \times 10^3}$

3. 根据下列非化学计量化合物缺陷知识，写出缺陷反应式，推导并论述



3 $2Ti^{2+} + 4O_2 = 2Ti^{3+} + V_O + 2O_2 + 2e^-$
 析出 $O_2 = x + V_O + \frac{1}{2}O_2$
 与可控制氧分压为减小缺陷浓度
 空气中，晶体中氧就会逸出在晶体中
 析出氧空位 V_O 空位要释放正电子，这些正电
 荷与缺陷的电荷发生中和，使缺陷浓度降低

$$\begin{aligned} 2 \Delta G_V &= \Delta G_1 + \Delta G_2 \\ \gamma &= V \Delta G_V + A \cdot \gamma \\ &= \frac{1}{2} \cdot 2 \cdot 10^3 \cdot 0.1 + 1 \cdot N_1 \\ \frac{d(0.6)}{dV} &= \end{aligned}$$

④ 相组成物: $w_A = \frac{0.9 \cdot 0.6}{0.9} = 33\%$
 $w_B = \frac{0.6}{0.9} = 67\%$
 组织组成物 $w_A = 1 - w_B = 46\%$
 $w_B = 60\%$

(2)

天津大学研究生院一九九八年招收硕士生入学试题

593

考试科目: 硅酸盐物理化学

题号: 1804

页数: 2

- 一、(1) 简述 MgO 、 TiO_2 、 CaF_2 三种晶体结构特点 (如晶系、晶胞形状、 $CN_2=?$ 阳离子填充空隙及填充率等)。 (8分)
(2) 根据间隙型固溶体的形成条件, 比较三种晶体中形成间隙型固溶体可能性的。 (4分)
- 二、(1) 试举一例写出非化学计量缺陷反应表示式。 (4分)
(2) 说明该非化学计量化合物中导电载流子性质及其浓度与氧分压的关系。 (4分)
- 三、已知 CaF_2 晶体中弗仑克尔缺陷 (阴离子) 和肖特基缺陷形成自由能分别为 2.8eV 和 5.5eV。
(1) 试求 1000 °C 时晶体中热缺陷浓度。 (5分)
(2) 如果将百分之一的 YF_3 掺杂于 CaF_2 中, 则 1000 °C 下晶体中杂质缺陷和热缺陷哪个为主? (5分)
- 四、根据结构参数比较两种不同组成的玻璃在高温下粘度的大小。 (10分)

No	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	
1	62	34	120	(g)
2	62	113	180	(g)
mol 质量	62	102	60	

- 五、举例说明外加剂在烧结过程中的作用。 (10分)
- 六、试从热力学和动力学角度及新相变化特征比较液-液相变过程中亚稳分解与不稳分解的主要特点。 (12分)
- 七、(1) 简述陶瓷晶界概念。 (5分)
(2) 在什么情况下易产生晶界应力, 其大小主要取决于哪些因素? (5分)
- 八、图 1 为 $Al(OH)_3$ (可等同于 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) 加热过程中 TG - DTA 曲线。分析图 1 并简述热分析 TG - DTA 的实验原理。 (8分)
- 九、图 2 为含化合物 M 和 N 的三元系相图。试解答下列问题:
✓(1) 标出界线上温降方向 (共熔线用单箭头, 转熔线用双箭头) (2分)
(2) 写出 T3 和 T3 界线上的平衡反应式。 (2分)
(3) 写出 2、3、4 三元无变量点平衡反应式及类型。 (5分)
(4) 说明组成分别为 R_1 、 R_2 、 R_3 的熔体平衡冷却析晶的最终产物和析晶终点 (即液相最终消失点)。 (6分)
(5) 计算 R_3 平衡析晶最终产物的百分含量。 (2分)
(6) 以不同的线型 (或颜色) 描绘出 R_2 平衡析晶过程中液、固相组成点变化轨迹。 (2分)

天津大学研究生院一九九八年招收硕士生入学试题

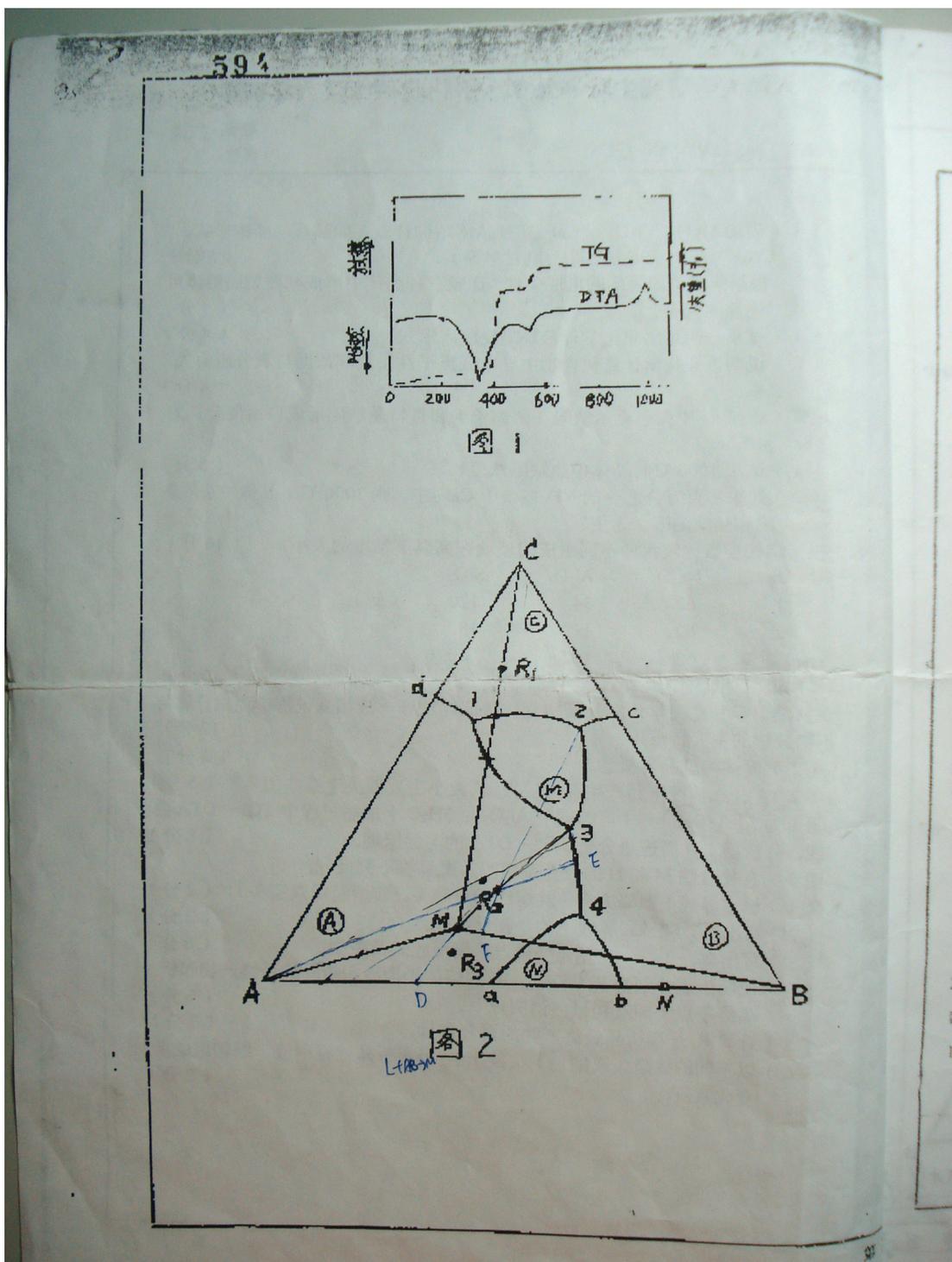
593

题号: 1804

页数: 2

试科目: 硅酸盐物理化学

- 一、(1) 简述 MgO 、 TiO_2 、 CaF_2 三种晶体结构特点 (如晶系、晶胞形状、 $CN_i=?$ 阳离子填充空隙及填充率等)。 (8分)
- (2) 根据间隙型固溶体的形成条件, 比较三种晶体中形成间隙型固溶体可能性的。 (4分)
- 二、(1) 试举一例写出非化学计量缺陷反应表示式。 (4分)
- (2) 说明该非化学计量化合物中导电载流子性质及其浓度与氧分压的关系。 (4分)
- 三、已知 CaF_2 晶体中弗仑克尔缺陷 (阴离子) 和肖特基缺陷形成自由能分别为 2.8eV 和 5.5eV 。
- (1) 试求 1000°C 时晶体中热缺陷浓度。 (5分)
- (2) 如果将百万分之一的 YF_3 掺杂于 CaF_2 中, 则 1000°C 下晶体中杂质缺陷和热缺陷哪个为主? (5分)
- 四、根据结构参数比较两种不同组成的玻璃在高温下粘度的大小。 (10分)
- | No | Na_2O | Al_2O_3 | SiO_2 | |
|--------|---------|-----------|---------|-----|
| 1 | 62 | 34 | 120 | (g) |
| 2 | 62 | 113 | 180 | (g) |
| mol 质量 | 62 | 102 | 60 | |
- 五、举例说明外加剂在烧结过程中的作用。 (10分)
- 六、试从热力学和动力学角度及新相变化特征比较液-液相变过程中亚稳分解与不稳分解的主要特点。 (12分)
- 七、(1) 简述陶瓷晶界概念。 (5分)
- (2) 在什么情况下易产生晶界应力, 其大小主要取决于哪些因素? (5分)
- 八、图 1 为 $Al(OH)_3$ (可等同于 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) 加热过程中 TG - DTA 曲线。分析图 1 并简述热分析 TG - DTA 的实验原理。 (8分)
- 九、图 2 为含化合物 M 和 N 的三元系相图。试解答下列问题:
- (1) 标出界线上温降方向 (共熔线用单箭头, 转熔线用双箭头) (2分)
- (2) 写出 T_3 和 T_3' 界线上的平衡反应式。 (2分)
- (3) 写出 2、3、4 三元无变量点平衡反应式及类型。 (6分)
- (4) 说明组成分别为 R_1 、 R_2 、 R_3 的熔体平衡冷却析晶的最终产物和析晶终止点 (即液相最终消失点)。 (6分)
- (5) 计算 R_3 平衡析晶最终产物的百分含量。 (2分)
- (6) 以不同的线型 (或颜色) 描绘出 R_2 平衡析晶过程中液、固相组成点变化轨迹。 (2分)



992699

天津大学研究生院一九九九年招收硕士生入学试题

考试科目: 硅酸盐物理化学(含课程实验)

题号: 1804

页数: 3

一、比较说明以下概念: (10分)

- 弗伦克尔缺陷与肖特基缺陷
- 有限固溶体与连续固溶体

二、下表内给出五种晶体, 试将其结构的主要特征和实例填写于表内相应的位置。 (10分)

晶体	SrTiO_3	CaF_2	MgO	MgAl_2O_4	Fe_3O_4
主要 晶体结构类型	钙钛矿型	萤石型	NaCl型	尖晶石型	反尖晶石型
结构 晶系	立方	立方	立方	立方	立方
特征 对应布拉维格子 ^{*1}	面立方	面立方	面立方	面立方	面立方
配位数比 $\text{CN}_1/\text{CN}_2/\text{CN}_3$ ^{*2}	$\text{CN}_{\text{Sr}^{2+}}=12$ $\text{CN}_{\text{Ti}^{4+}}=6$ $\text{CN}_{\text{O}^{2-}}=6$	$\text{CN}_{\text{Ca}^{2+}}=8$ $\text{CN}_{\text{F}^{-}}=4$	$\text{CN}_{\text{Mg}^{2+}}=6$ $\text{CN}_{\text{O}^{2-}}=6$	$\text{CN}_{\text{Mg}^{2+}}=6$ $\text{CN}_{\text{Al}^{3+}}=6$ $\text{CN}_{\text{O}^{2-}}=6$	
实例 列举2个实例	CaTiO_3 PbTiO_3 BaTiO_3	ZrO_2 ThO_2	NaCl CaO	FeAl_2O_4 ZnAl_2O_4	FeMgFeO_4

*1 指晶胞对应的布拉维格子; *2 $\text{CN}_1, \text{CN}_2, \text{CN}_3$ 分别为低价正离子、高价正离子、负离子的配位数。

三、试解答下列2个问题: (10分)

- 写出少量 CaO 加入到 ZrO_2 中和少量 YF_3 加入到 CaF_2 中的固溶方程式及其相应固溶体的分子式。
→ 互溶固溶体
- 试从晶体结构特征和固溶体形成条件分析上述方程的正确性。

四、相平衡分析

- 图1示意地表示出含有一个不一致熔化合物 A_2B_3 和形成固溶体 $S_B(A)$ 的二元系统的特征点。试完成该相图的草图, 并注明各相区的平衡相。 (6分)

992610

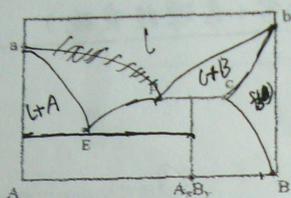


图 1
 a, b 分别为 A, B 的熔点
 p: 转熔点, E: 低共熔点
 c: 与 p 点液相组成平衡的固
 溶体组成点

2. 指出图 2 所示三元系统相图中的错误。(4分)

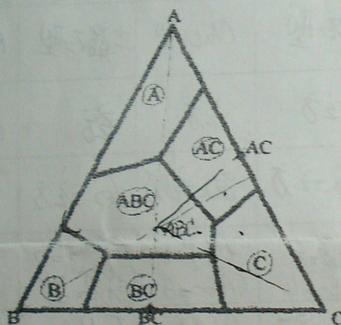


图 2

3. 分析图 3, 解答下面问题:(10分)

(10分)

(1) 写出三元无变量点 P, R 的平衡反应式。

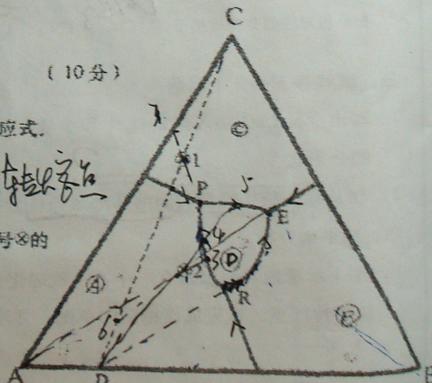
D: 固相溶解化合物 双液相

(2) 已知 1, 2 两个熔体的组成位于符号 8 的

中心处, 试写出两熔体平衡析晶终

了产物, 并简单表示 2 号熔体

平衡析晶路程。



液 2 $\xrightarrow{L \rightarrow A}$ 3 $\xrightarrow{L \rightarrow D}$ 4 $\xrightarrow{L \rightarrow D}$ 5 $\xrightarrow{L \rightarrow C}$
 (b) $A \rightarrow A \rightarrow A \rightarrow A \rightarrow D \rightarrow D \rightarrow D \rightarrow D$

第三章 晶体的生长与缺陷 992611

- 五、何谓二次再结晶？其推动力是什么？它主要发生在烧结的哪个阶段？与正常晶粒生长有何区别？工艺上的影响因素有哪些？分析其利弊及防止措施。（16分）
 ① 驱动力：① 降低表面能 ② 消除缺陷
 ③ 消除晶界 ④ 消除气孔
 ⑤ 消除杂质
 ⑥ 消除应力
- 六、化学键特性是决定物质结构的主要因素，对玻璃形成也有重要影响。试分析不同的键型对形成玻璃有何影响。（12分）
- 七、相变过程的推动力是什么？试根据热力学推导在什么条件下相变过程需要“过冷”及“过热”。（12分）
- 八、实验测得某一固相反应在温度T时反应的转化率数据，按照杨德方方程和金斯特林格方程计算动力学方程速度常数列于下表。试就这两个速度常数的变化规律性差异进行原因分析。（10分）

开始反应的时间 (min)	$K_g \times 10^4$	$K_s \times 10^4$	开始反应的时间 (min)	$K_g \times 10^4$	$K_s \times 10^4$
1	6.54	6.38	20	2.04	1.83
2	5.23	5.06	22	2.07	1.82
3	4.16	3.99	24	2.06	1.84
4	2.97	2.54	26	2.05	1.86
6	2.00	1.80	28	2.71	1.83
8	2.03	1.81	30	3.13	1.84
10	2.02	1.83	32	3.58	1.82
12	2.05	1.82	34	3.99	1.84
14	2.04	1.84	36	4.31	1.86
16	2.05	1.85	38	4.98	2.48
18	2.06	1.85	40	5.57	3.75

$$K_g t = 1 - \frac{2}{3} G - (1-G)^{3/2}$$

$$K_s t = [1 - (1-G)^{1/2}]^2$$

①: 杨德方方程
 ②: 金斯特林格方程
 化学动力学方程

064

天津大学研究生院 2000 年招收硕士生入学试题

题号: 448

考试科目: 硅酸盐物理化学(含实验)

页数: 2

1. 已知两种玻璃的化学组成 mol 比如下所示:

Na	Na ₂ O	CaO	SiO ₂
(1)	0.32	0	1.33
(2)	0.21	0.23	1.23

试计算它们的桥氧分数: 并比较其高温下熔体粘度大小。

高的是(1)桥氧分数低(2)桥氧分数高。混合体系是易熔的(2)比(1)易熔。对称性(1)比(2)对称。

2. 从结晶化学观点说明什么键型的氧化物容易形成玻璃, 并简述理由。

金属: 每键中加入半键电荷, 体系电荷平衡。如(1)桥氧分数高, 体系电荷平衡。如(2)桥氧分数低, 体系电荷不平衡。

结合实例, 说明陶瓷料浆稳定悬浮的方法和原理。

不可同性、饱和度、不对称性。桥氧形成电荷和加入电荷。

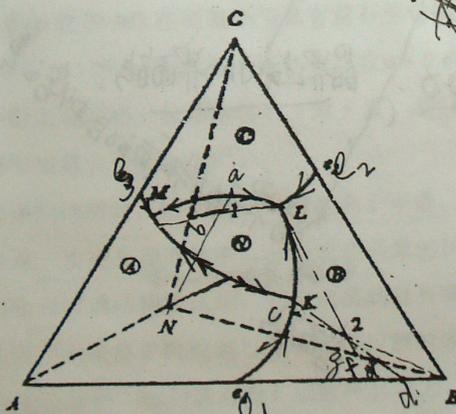
(10分)

4. 什么叫表面张力和表面能? 在固态下和液态下这两者有何差异?

(5分)

5. 下面绘制一三元系相图。试解答下面问题:

- 判断化合物 N 的性质: ? (2分)
- 标出边界曲线的温降方向 (转折线用双箭头): (3分)
- 写出无变点 K、L、M 性质及平衡反应式: (6分)
- 简单描述点 1、2 的平衡析晶路程, 计算点 2 析晶终了各相百分含量。 (9分)



A-B-C 三元系相图

0803

第 1 页

065

2000268

6、画出萤石晶体结构的(001)面投影图，对晶胞进行简要描述（至少应指出是什么格子、属哪个晶系、正负离子配位数、含有几套等同点、四面体空隙和八面体空隙的位置与数量等内容），这种晶体结构具有什么特点？ (8分)

7、按离子尺寸、离子电价、结构类型三个方面，从理论上分析预测下列二元系统是生成固溶体还是化合物？ (8分)

CaO-TiO₂ 系 Al₂O₃-TiO₂ 系
离子尺寸(nm): Ca²⁺ 0.100 Al³⁺ 0.054 Ti⁴⁺ 0.061

8、Al₂O₃-MgO 系在 1995°C 低共熔温度时将形成有限固溶体，约 8 mol% Al₂O₃ 溶于 MgO 中，假设固溶后晶体晶胞参数保持不变，你如何知道是生成了置换型固溶体还是填隙型固溶体？（不必计算，要求写出相关固溶反应式和相应的固溶体分子式，从方法上予以阐述） (12分)

9、根据你对本课程全面知识的掌握，请你叙述扩散现象在高温下对固相反应、固相烧结等过程有何作用？分析它为什么只有在足够高温下才发生显著作用。 (12分)

10、试对比分析下列过程推动力的来源： (10分)

烧结、晶粒生长、二次再结晶

烧结：
材料颗粒接触
界面能降低
晶粒尺寸减小
分布不均匀时，大颗粒向小颗粒生长。
二次：烧结后期晶粒在晶界处长大的过程。

高表面能

晶界过剩的界面能

晶界过剩的界面能
晶界过剩的界面能

晶界能

天津大学研究生院 2001 年招收硕士生入学试题

05

考试科目: 硅酸盐物理化学

题号: 448
页数: 3

注意事项:

- (1) 不必抄题，但要写清题号。
(2) 第 10 题全部答案直接写在试题纸上，试题纸随答题纸一起交回。

结构: 20 年前向心玻璃, 玻璃, 玻璃, 玻璃, 玻璃, 玻璃, 玻璃, 玻璃

1. 说明什么是点群、空间群? 按这样的晶体对称划分, 自然界中的所有晶体可分为多少种? (5分)

2. 在氧离子做立方密堆中, 问: (5分)

(1) 八面体和四面体间隙位置数与氧离子数之比分别为多少?

(2) 应用键强度及鲍林规则, 对于获得稳定的结构, 能满足下列条件需何种价的离子?

(a) 填充所有八面体间隙位置: 新四面体有 6 个, 四面体间隙

(b) 填充一半四面体间隙位置: 8 个四面体间隙

(c) 填充 2/3 八面体间隙位置。

3. 画出 CaTiO_3 晶胞(001)面的投影图, 简述该晶胞的结构与特点, 分别指出该晶胞中 O、Ti、Ca 三种质点排列各属于哪种基本格子。晶胞中有几套等同点? 分析哪些质点属于同一套等同点。 (10分)

4. 某二价氧化物 AO 在高温下与具有萤石型结构的 BO_2 发生固溶反应, 有 20mol% AO 溶入 BO_2 后, 测得晶胞参数 $a = 0.5\text{nm}$, 固溶体密度 5.9g/cm^3 , 试分析生成了哪一种固溶体? (原子量: A-60, B-90, O-16, 阿佛加德罗常数 $R = 6.02 \times 10^{23}$)

5. 陶瓷原料球磨时, 湿磨的效率往往高于干磨, 如果再加入表面活性剂, 则可进一步提高球磨效率, 分析这些现象的机理是什么? (10分)

6. 谈谈你对玻璃结构的认识, 并指出玻璃具有哪些通性? (8分)

7. 有人说“无论是扩散控制与化学反应控制的固相反应, 温度的升高都对反应进行有利”这句话对否? 试解释其原因。 (6分)

8. 在成核生长机理的液-固相变中, 什么时候需要过冷, 什么时候需要过

052

热才能发生相变？如果在过冷液态中形成边长为 a 的正方形晶核时，其临界边长 a_c 是多少？
 $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = V\Delta G_v + A\sigma$
 $= a^3n\Delta G_v + 6a^2n\gamma$ (8分)

9. 在液相参与的烧结中，溶解-沉淀传质的推动力、条件、特点各是什么？
 各传质方式 (8分)

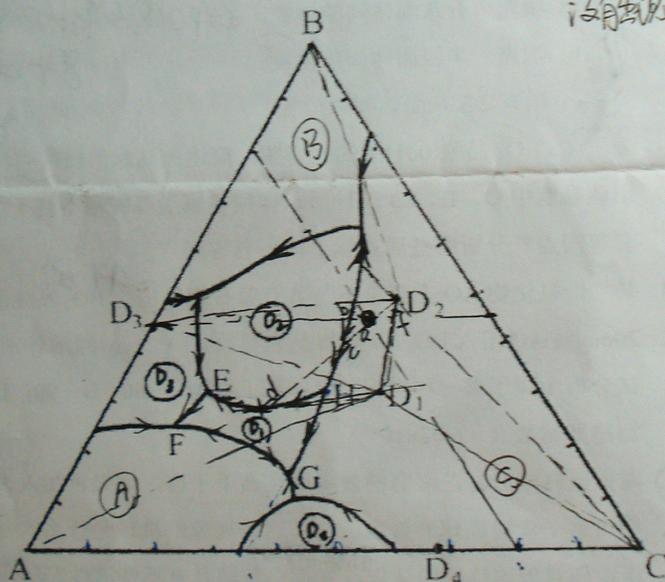
10. 有一个三元系相图如下图所示， $\triangle ABC$ 中有 D_1, D_2, D_3, D_4 四个化合物，解答以下问题：(25分)

(1) 画出连线，标注相界线降温方向（转熔线用双箭头表示）：(8分)

(2) 说明四个化合物的性质：
 \rightarrow 多相转变：晶型转变或同素异构体 (4分)
 固相分解：固溶体分解 (4分)

(3) 分析 E、F、G、H 点的性质，写出平衡反应式：(4分)

(4) 在 $\triangle ABC$ 内有一个组成为 20% A、45% B、35% C 的配料，试分析该配料从高温冷却到低温的平衡析晶过程。 (9分)



(答案写在下一页)

考试科目: **硅酸盐物理化学**

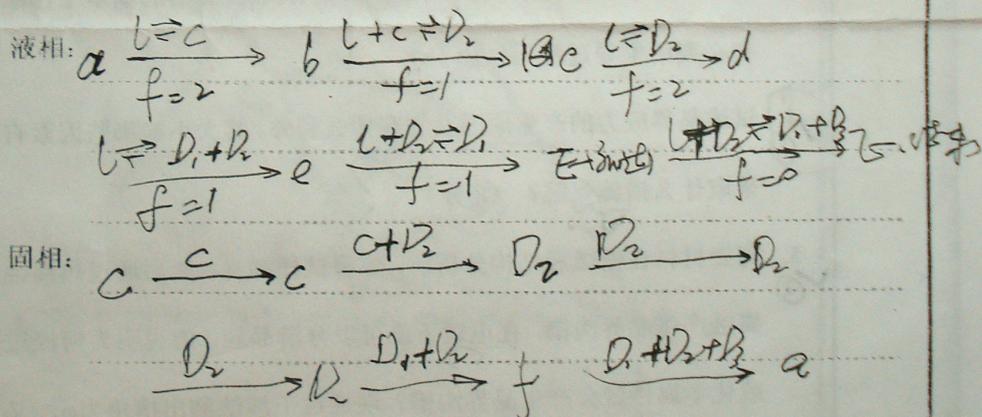
题号: 448
页数: 3

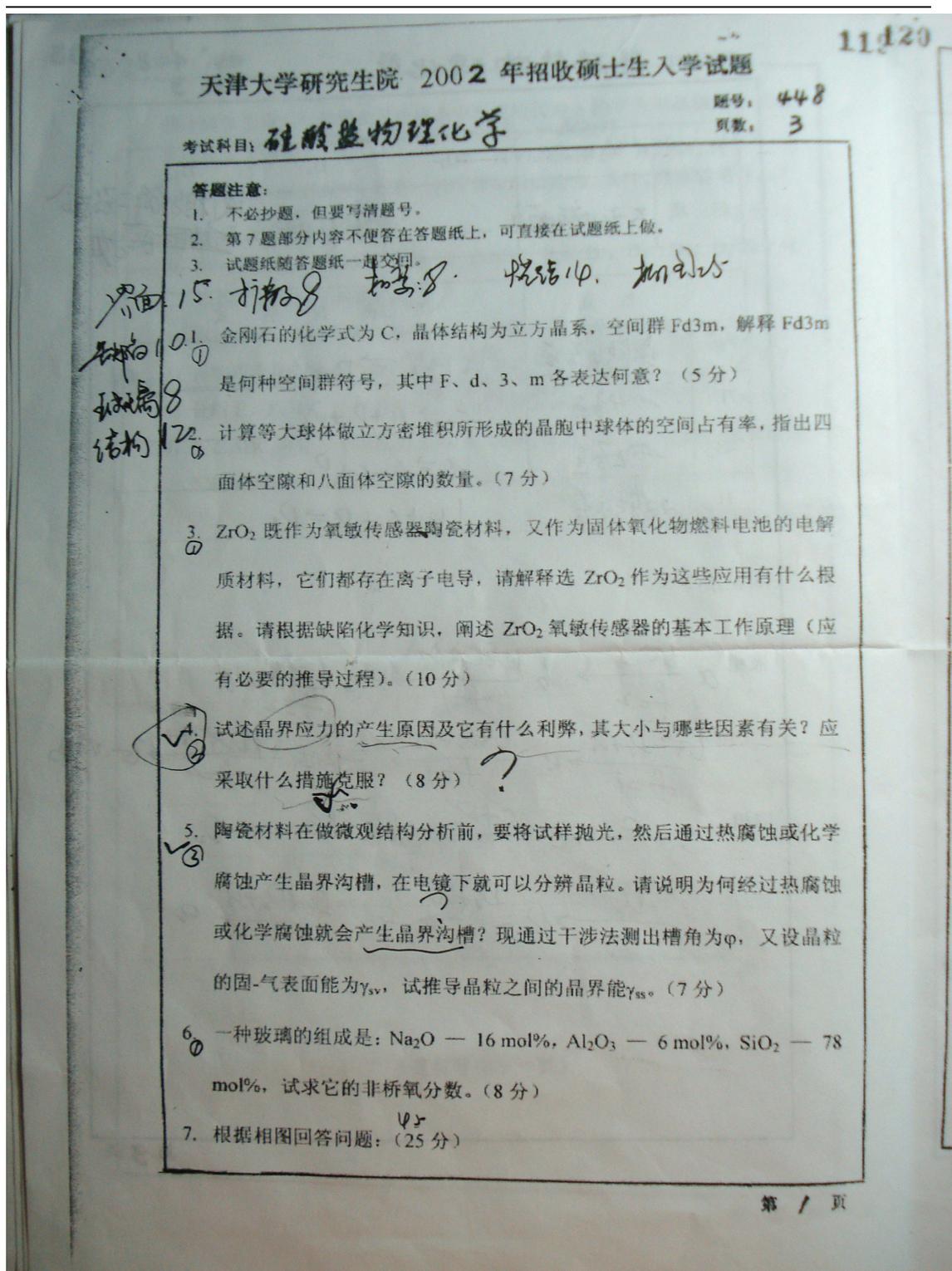
05

化合物	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄
性质	不致熔物质	—	—	固相分解产物 - 致熔物质

	性质	平衡反应式
E	单转熔点	$L_E + D_2 \rightleftharpoons D_1 + D_3$
F	共熔点	$L_F \rightleftharpoons A + D_1 + D_3$
G	共熔点	$L_G \rightleftharpoons A + C + D_1$
H	双转熔点	$L_H + C + D_2 \rightleftharpoons D_1$

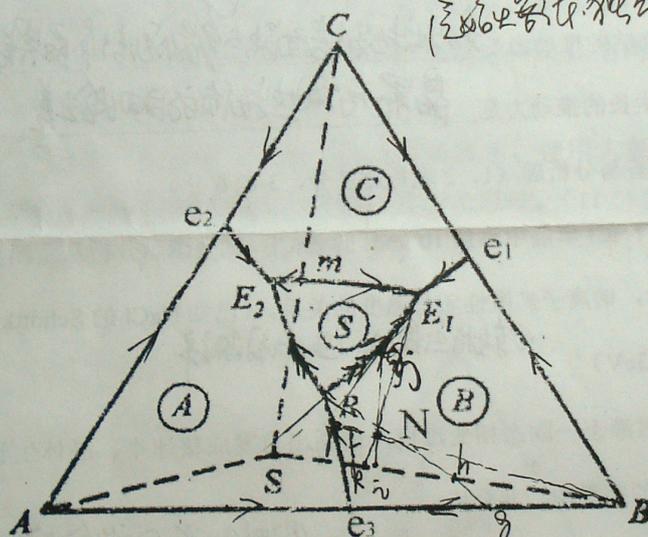
析晶路线





118120

- (1) 判断化合物 S 的性质。
- (2) 根据有关规则判断各条界线上温度下降的方向，界线的性质，并标在相图中的相应界线上。
- (3) 判断相图中无变量点 R、E₁、E₂ 的性质，并写出相应的平衡反应式。
- (4) 写出组成点 N 的平衡析晶过程。
- (5) 析晶过程处于 R 点的液相有没有发生液相独立析晶的可能？如有，写出其独立析晶过程



8. 填空 (每空 1 分, 共 10 分)

- (1) 在固体材料中，产生扩散主体（机构）的两个基本原因是_____
- 原子缺陷，离子缺陷

考试科目: 硅酸盐物理化学

题号: 448
页数: 3

- (2) 在以成核—生长机理的相变中，相变时浓度变化特点是 相变时浓度变化大，涉及范围小，相变后浓度随时间变化。
分相时=界面
- (3) 在双球模型的固态烧结过程中，扩散传质的扩散主体——原子或离子，要从颗粒表面迁移至两颗粒的颈部，迁移的路线主要有 气相转移、表面扩散 和 晶格扩散。最后空位主要消失在三个部位，它们分别是 自由表面、晶面 和 位错。
- (4) 烧结的推动力是 粉末物料表面能与多晶烧结中晶界能差，晶粒生长的推动力是 晶界两侧物质自由能之差。

9. 简答与分析题 (1, 2 题每题 7 分, 3 题 6 分)

- (1) 在 NaCl 单晶中添加 10^{-4} mol 的 $ZnCl_2$ ，试用图示分析从室温到熔融温度范围内，钠离子扩散性质与温度的关系。(已知 NaCl 的 Schottky 缺陷形成能为 2.3eV)
①转折温度 ②作用解释。
- (2) 针对液态—固态相变过程，请画出自发成核速率、晶体生长速率与过冷度的关系图，并分析：
①理论计算 ②经验计算。
- (a) 两曲线峰值对应温度不同值的原因：
①指向析晶区 ②指向管时 ③指向析晶区析 ④无指向
- (b) 指出析晶区及控制析晶尺寸的方法。
- (3) 液相烧结与固相烧结相比，有哪些优点？有哪些因素影响液相烧结过程？

结构: 24. 材料 10. 物理 8. 化学 12. 材料学 1

天津大学研究生院 2003 年招收硕士生入学试题

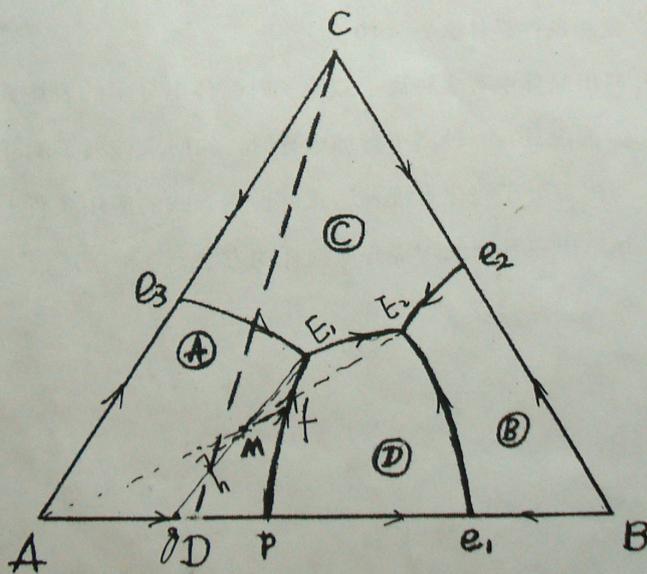
考试科目: 硅酸盐物理化学

题号: 448

页数: 2

注意: 不必抄题, 请写清题号。第 6 题部分内容应在原题上做。

1. 立方晶系的晶格常数有何特征? 画出该晶系包括的布拉维格子并用符号表示出格子类型。(6分)
2. 晶体中可能存在哪几种宏观对称要素, 分别是什么?(6分)
3. 分别计算八面体、立方体的配位多面体阴阳离子半径比 r_o/r_a 的值。(6分)
4. 试画出钙钛矿晶体单位晶胞图及其在 (001) 面的投影图, 指出该晶体所属的晶系、布拉维格子、有几套等同点、哪些质点属于同一套等同点、各种质点的配位数, 从结构角度说明这种晶体结构的材料为何具有介电和压电性能。(16分)
5. 注射成型是先进陶瓷的一种成型新技术, 使用大量有机树脂使先进陶瓷瘠性原料获得可塑性, 请叙述其塑化原理。(11分)
6. 如图所示为三元相图。(25分)



025

- 1) 用箭头标出界线上温度下降的方向，并在图上标明界线的性质；
- 2) 判断两个三元无变量点的性质，并写出平衡反应式；
- 3) 写出高温熔体 M 平衡析晶的过程；
- 4) 分析在该系统中是否有可能发生液相独立析晶现象。
7. 讨论杂质的掺杂对固相材料中扩散系数的影响。(10分)
 $I_v = B \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{RT}\right)$
8. 在液-固相变的熔体析晶过程中，为什么需要适当的过冷度？试画出晶体生长速率 非均匀成核速率与过冷度的关系曲线。(8分)
 $u = Bv \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right]$
9. 在烧结过程中，晶界有哪些作用？试分析伴随烧结过程的进行，何时晶界移动很快？何时晶界移动会停止？(12分)
10. 在材料强度测试中，为什么要进行强度的分布统计？韦伯模数的大小说明了什么？(10分)
11. 如何提高陶瓷材料的韧性？(5分)
12. 在抗热震断裂中， R 、 R' 、 R'' 三个热应力因子之间有什么关系？各适用的受热条件是什么？(10分)
13. 写出晶体中有多种离子载流子时晶体电导率的表达式，若该晶体在某温度范围内只有一种离子参加电导时，如何求该离子的迁移活化能？(10分)
14. 写出克分子极化方程表达式，说明该式的应用条件？(10分)
15. 试举出三种降低陶瓷介质损耗的方法？(5分)

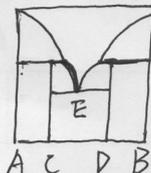
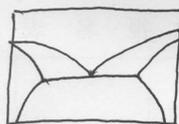
第 2 页

一. 填空(29分)

1. 单斜晶系平行六面体晶格常数特征, $a \neq b \neq c$, 布氏格类型 (4分)
2. CaTiO_3 结构特征 (5分)
3. 烧结推动力 ΔG , 晶粒生长推动力 ΔG (2分)
4. Fick 第二定律表达式 $J = -D \frac{dc}{dx}$, Bi_2O_3 掺杂到 CaO 中使 Ca^{2+} 离子扩散能力增强 (2分)
5. 介稳平衡是 $\Delta G < 0$ (2分)
6. 固相反应扩散过程中空位消失在 CaO 晶界 (2分)
7. 多晶转变分为 I 型和 II 型 (2分)
8. 固相反应 半径为 R_0 的球体, t 时间后, 反应了 x , 转化率为 $G = \frac{V_0 x^3}{V_0 - V_0 x^3}$ (3分)

二. 相图找错误两个图 (5分)

< 不一定都有错误 >



三. 简答: 6个36分

1. 晶的对称型推导. (5分)
2. 求两晶面确定的晶带指数. (5分)
3. 为什么过渡键型物质易形成玻璃? (6分)
4. ZrO_2 做电解质材料为什么需要掺杂? (6分)
5. 什么是均匀成核, 非均匀成核, 画生长速率, 成核速率与过冷度关系曲线, 指出非均匀成核区域 (7分)
6. $D = \frac{1}{6} f v^2$ 的物理意义是什么? D 与温度的关系式是什么? 并图示之. (7分)

四. 相图 (24分)

五. 分析: (56分)

1. 用鲍林规则分析氧做紧密堆积, 需填充几价离子.
 - ① 填满八面体空隙
 - ② 填满 $\frac{1}{2}$ 八面体空隙 (18')
2. $20\% \text{CaO}$, $15\% \text{Na}_2\text{O}$, $65\% \text{SiO}_2$ 组成的玻璃.
 - ① 求结构参数
 - ② 能否形成玻璃为什么? (18')
3. 课后题 5.7 (Fe_3O_4 的那个) (10')
4. 润湿的问题 (课后题) (10')
5. ① 固相反应中 MgCO_3 , MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 生成尖晶石, 选用何种原料为最好? 为什么?
 - ② 杨氏方程与金氏方程计算结果差异, 原因? (18')
6. 烧结过程, 分析外加剂的影响. (12')

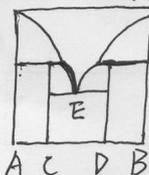
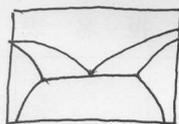
答案书上一般都能找到, 不会或不确定的问柏朝晖老师!
这题基本全, 都是考完后回忆的!

一. 填空(29分)

1. 单斜晶系平行六面体晶格常数特征, $a \neq b \neq c$, 布氏格类型 (4分)
2. CaTiO_3 结构特征 (5分)
3. 烧结推动力 ΔG , 晶粒生长推动力 ΔG (2分)
4. Fick 第二定律表达式 $\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C$, Li_2O 掺杂到 CaO 中使 Ca^{2+} 离子扩散能力增强 (2分)
5. 介稳平衡是 $\Delta G < 0$ (2分)
6. 固相反应扩散过程中空位消失在 CaO 晶界 (2分)
7. 多晶转变分为 I 型和 II 型 (2分)
8. 固相反应 半径为 R_0 的球体, t 时间后, 反应了 x , 转化率为 $G = \frac{V_0 x^3}{V_0 - V_0 x^3}$ (3分)

二. 相图找错误两个图 (5分)

< 不一定都有错误 >



三. 简答: 6个36分

1. 晶的对称型推导. (5分)
2. 求两晶面确定的晶带指数. (5分)
3. 为什么过渡键型物质易形成玻璃? (6分)
4. ZrO_2 做电解质材料为什么需要掺杂? (6分)
5. 什么是均匀成核, 非均匀成核, 画生长速率, 成核速率与过冷度关系曲线, 指出非均匀成核区域 (7分)
6. $D = \frac{1}{6} kT^2$ 的物理意义是什么? D 与温度的关系式是什么? 并图示之. (7分)

四. 相图 (24分)

三元相图; 画温降方向, 界线性质, 无变量点性质, 一点的平衡析晶过程

五. 分析: (16分)

1. 用鲍林规则分析氧做紧密堆积, 需填充几价离子.
 - ① 填满八面体空隙
 - ② 填满 $\frac{1}{2}$ 八面体空隙 (18')
2. $20\% \text{CaO}$, $15\% \text{Na}_2\text{O}$, $65\% \text{SiO}_2$ 组成的玻璃.
 - ① 求结构参数
 - ② 能否形成玻璃, 为什么? (18')
3. 课后题 5.7 (Fe_3O_4 的那个) (11')
4. 润湿的问题 (课后题) (11')
5. ① 固相反应中 MgCO_3 , MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 生成尖晶石, 选用何种原料为最好? 为什么?
 - ② 杨氏方程与金氏方程计算结果差异, 原因? (18')
6. 烧结过程, 分析外加剂的影响. (12')

答案书上一般都能找到, 不会或不确定的问柏朝辉老师!
这题基本全, 都是考完后回忆的!