

天 08

填空

1. 三晶系立方晶格常数 $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 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. 推导 晶面
5. 纤维状晶体的基本结构单元为
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 , 与一多晶氧化物表面接触, 其接触角 $\theta = 45^\circ$. 如果与该氧化物混合, 将在 晶界处 形成液滴, 测得其接触角为 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

$$\sigma_{SV} = 1$$

$$\sigma_{LV} = 0.5$$

$$\sigma_{SV} = 1$$

3. 由晶面 (121) 与 (100) 所决定的晶带指数

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

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

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

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

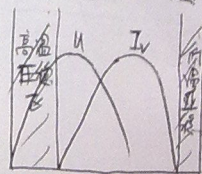
4. 非晶合金的性质: $\begin{matrix} 1 & 1 & 2 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & \end{matrix} [01\bar{2}]$

简答题:

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

析析: 峰值对应温度不同的原因

如何控制晶粒的大小



2. 液相法的优点

液相法的优点: 操作简单, 设备简单, 成本低, 效率高, 可获得致密的陶瓷体。

由于液相法速率比固相法快, 固相法相变慢, 故液相法速率高, 可使坯体在比固态烧结温度低得多的温度下, 即可获得致密的陶瓷体。

利: 烧结温度低, 速率快

2004年12月

三、五、七、九

總共二十三名和四老彈，有三名和

- ① 判断此物是酸还是碱，并找出它在水中的电离式
- ② 酸或碱是否，经加热后干燥，或是否
- ③ 将中轴建基一点，由干燥，然后物性。

長和町

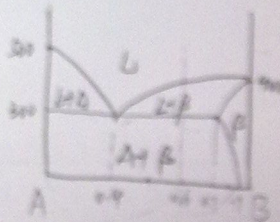
- ⑤ A (2012) 与 B (1402) 在戊戌年干支相冲
⑥ 国运时, A 在 BD 国运年为 12 子, 寅运为 12, B 不得子 A
⑦ 子比生金 $L_{24} \Rightarrow A+B_{27}$
⑧ 分析 $W_B = 0.6$ 在卦区下 10 相国成物大组, 成物, 计算相对关系

相傳： $W_A = \frac{0.9 - 0.6}{0.9} = \frac{1}{3}$

$$w_p = \frac{0.1}{0.9} = \frac{2}{3}$$

例 10 例 9 中 $W_A = 49\%$

$w_B = 60\%$



1. ZrO_2 中掺杂 Y_2O_3 的固溶体反应式，导电载流子是什么？
 $\text{Y}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{ZrO}_2} 2\text{Y}'_{\text{Zr}} + \text{V}_\text{O} + 3\text{O}_2$

2. 补充缺陷公式， CaF_2 含有 10^{-3} 的 YF_3 杂质，在高温下哪种缺陷占优势？
 $\text{F}_\text{F} + \text{V}_\text{i} \rightarrow \text{V}_\text{F} + \text{F}_\text{i}'$

3. 推导液-固相变驱动力公式，恒压晶核半径公式。

4. 相图题：三元相图，画出等温截面图 见材料科学基础 257页。
 题相似，但不如书中难。

1. $\text{Y}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{ZrO}_2} 2\text{Y}'_{\text{Zr}} + \text{V}_\text{O} + 3\text{O}_2$

Y_2O_3	ZrO_2
X	1-2X

$\text{Zr}_{1-2X}\text{Y}_{2X}\text{O}_{2X}$ 氧空位导电

2. $\text{YF}_3 \xrightarrow{\text{CaF}_2} \text{Y}'_{\text{Ca}} + \text{F}_\text{i}' + 2\text{F}_\text{F}$

YF_3	CaF_2
X	1-X

$N = X = 10^{-7}$
 $[\text{F}_\text{i}']_{\text{Ca}} = 10^{-7}$
 $\text{F}_\text{F} + \text{V}_\text{i} \rightarrow \text{V}_\text{F} + \text{F}_\text{i}'$
 $[\text{F}_\text{i}']_{\text{Ca}} = e^{-\frac{\Delta G_\text{F}}{kT}}$

3. $\Delta G = V \cdot \Delta G_\text{V} + A \sigma$ (设晶核为球形颗粒)
 $= \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_\text{V} + 4\pi r^2 \sigma$
 $\frac{d(\Delta G)}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_\text{V} + 8\pi r \sigma$
 $\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$ 则 $4\pi r^2 \Delta G_\text{V} + 8\pi r \sigma = 0$
 $r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_\text{V}}$

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不溶于固相A

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

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. 在A相变中， ΔG_V 在900°C时为 0.1 J/m^3 ，在700°C时为 1 J/m^3 ，A-B界面能为 0.1 J/m^2 ，求：

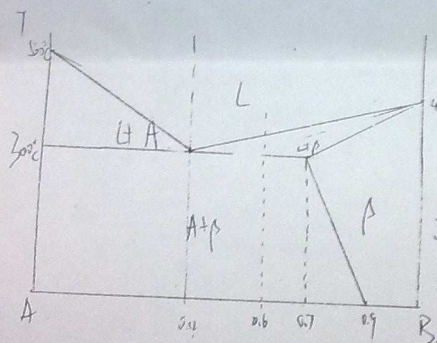
N_1, N_2 求：

1) 析出晶核为球状时，900°C和700°C临界晶核半径 $r_k = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V}$ $r_k(900^\circ\text{C}) = \frac{-2 \times 0.1}{0.1 \times 10^3}$

2) 为立方体时，边长 $r_k(700^\circ\text{C}) = \frac{-2 \times 0.1}{1 \times 10^3}$

$r_k = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V}$ $r_k(700^\circ\text{C}) = \frac{-2 \times 0.1}{1 \times 10^3}$ $r_k(700^\circ\text{C}) = \frac{-4 \times 10^{-4}}{1}$

3. 根据下2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. $2\text{Ti}^{3+} + 4\text{O}^{2-} = 2\text{Ti}^{2+} + \text{V}_\text{O} + 2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$

析出: $\text{O}_2 = \text{V}_\text{O} + 2\text{e}^-$

与可溶性氧含量为减小，氧在晶格中

气态中，晶格中氧会逸出在晶格中

析出氧空位，晶格中氧空位会逸出在晶格中

析出氧空位，晶格中氧空位会逸出在晶格中

2. $\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S$

$\Delta G = V \Delta G_V + A \cdot \gamma$

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

$\frac{d\Delta G}{dr} = 0$

④ 相组成物: $w_A = \frac{0.9-0.6}{0.9} = 33\%$

$w_B = \frac{0.6}{0.9} = 67\%$

组织组成物: $w_A = 1 - w_B = 44\%$

$w_B = 60\%$

(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 2.8 eV 和 5.5 eV。
 - (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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (可等同于 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 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 23 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了点 (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

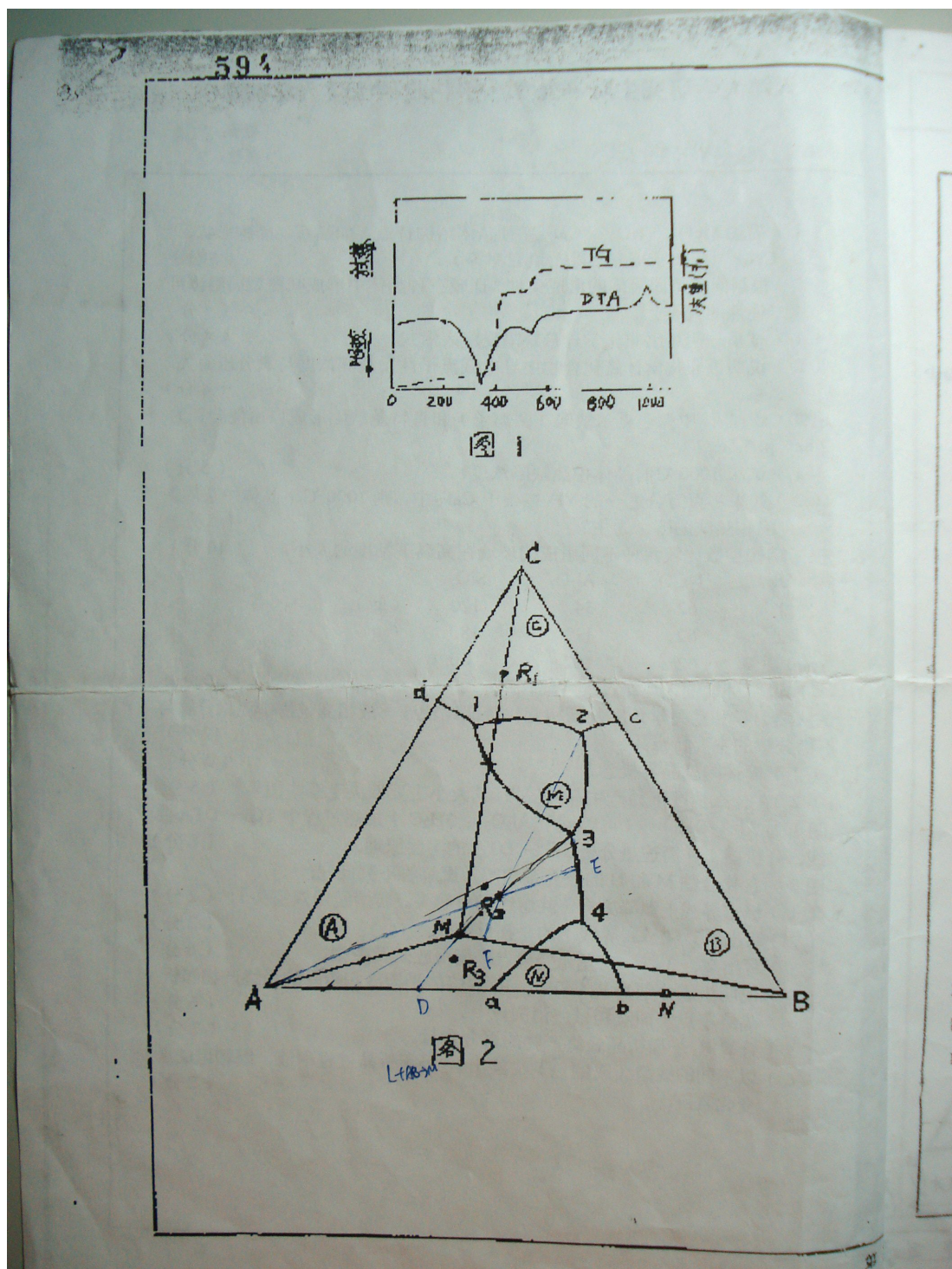
页数: 2

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。 (5分)
- (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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (可等同于 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 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: (2分)
- (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。 (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 (10分)

$\alpha\text{-ZnS}$, $\beta\text{-ZnS}$

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 氏格子 ^{*1}	面立方	面立方	面立方	面立方	
配 配位数比 $\text{CN}_{\text{M}^{+}}/\text{CN}_{\text{O}^{2-}}/\text{CN}_{\text{F}^{-}}$ ^{*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} 指晶包对应的布拉维格子; ^{*2} $\text{CN}_{\text{M}^{+}}$, $\text{CN}_{\text{O}^{2-}}$, $\text{CN}_{\text{F}^{-}}$ 分别为低价正离子、高价正离子、负离子的配位数。

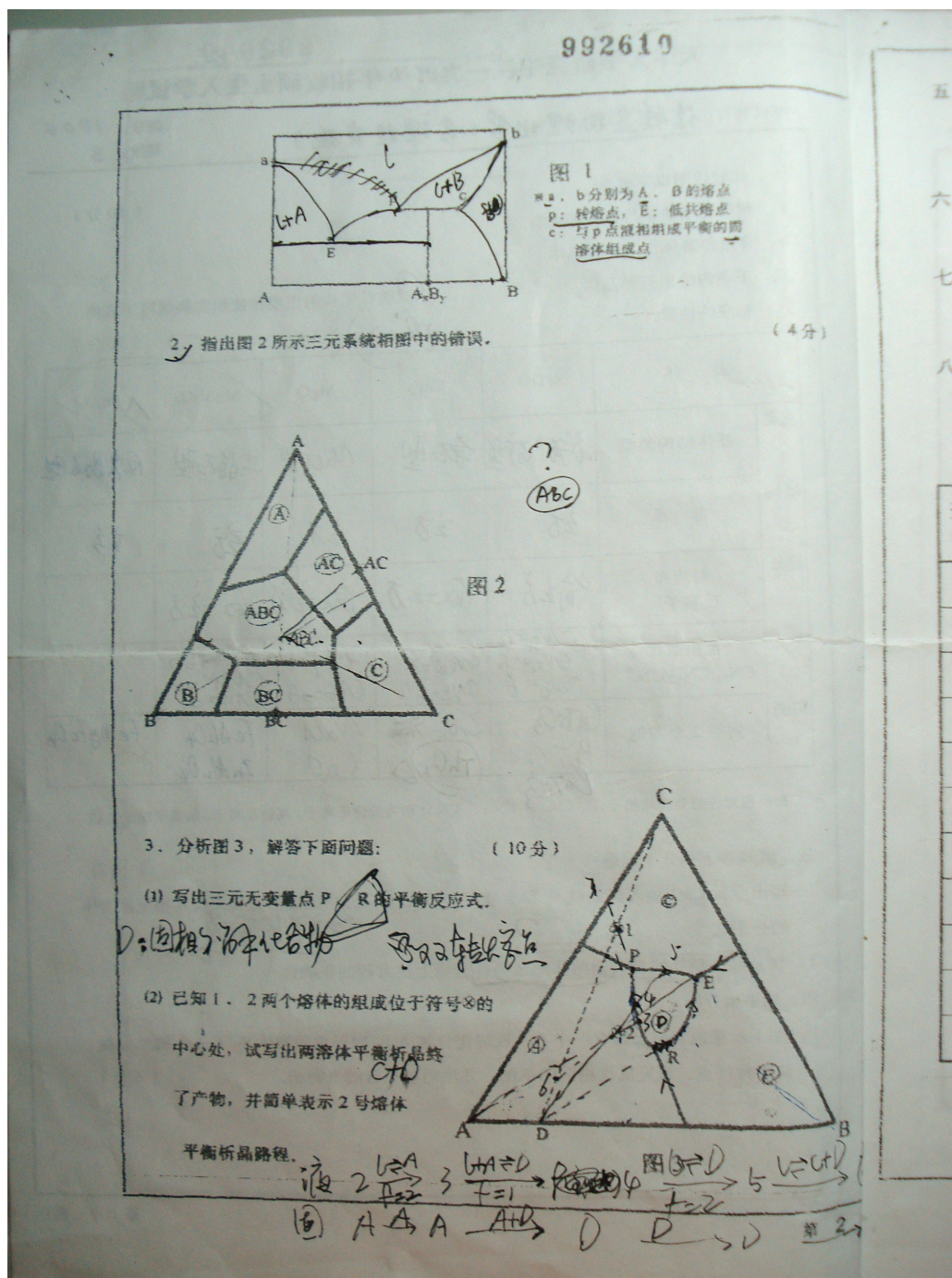
三、试解答下列 2 个问题: (10分)

- 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。
 \rightarrow 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 $\text{S}_B(\text{A})$ 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)

第 1 页



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）

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

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

①：金 杨德方程
②：金斯特林格方程

第 3 页

天津大学研究生院 2000 年招收硕士生入学试题

064

考试科目: 硅酸盐物理化学(含实验)

题号: 448

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。

高硅: 易形成桥氧, 粘度大; 低硅: 易形成非桥氧, 粘度小。

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。

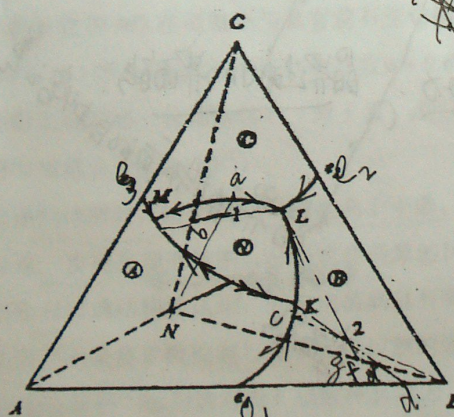
金属: 每原子加入非桥氧电荷平衡, 易形成玻璃; 非金属: 易形成桥氧, 难形成玻璃。

结合实例, 说明陶瓷料浆稳定悬浮的方法和原理。

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. 下面绘制一三元系相图。试解答下面问题:

- (1) 判断化合物 N 的性质: ? (2 分)
- (2) 标出边界曲线的温降方向 (转溶线用双箭头): (3 分)
- (3) 写出无变点 K、L、M 性质及平衡反应式: (6 分)
- (4) 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：
颗粒接触点处
的原子扩散
使晶粒尺寸减小
分布的情况不连续地生长。
二次：烧结晶粒在田
晶界处时长大的过程。

表面能

晶界过剩的界面能
晶界两侧物质的自由能之差
表面能

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。
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 0 周围有 6 个, 四面体间隙 8 个, 四面体间隙
 - (b) 填充一半四面体间隙位置:
 - (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

第 1 页

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)

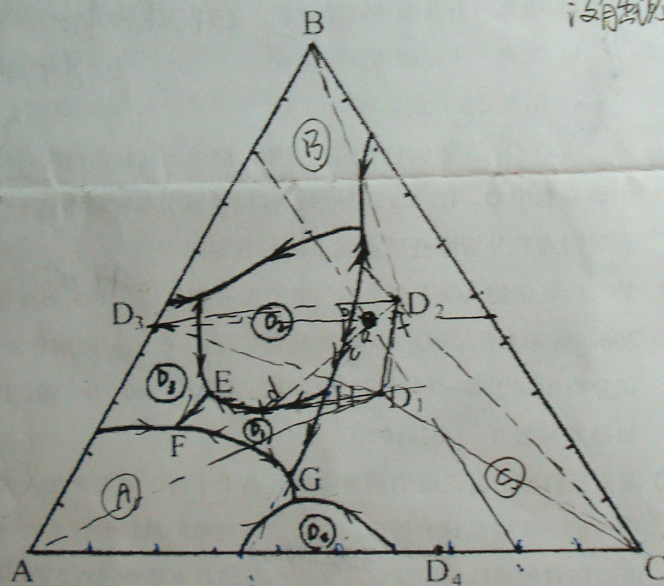
10. 有一个三元系相图如下图所示， $\triangle ABC$ 中有 D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_4 四个化合物，解答以下问题：(15分)

(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 多晶型：晶型转变与温度有关 (4分)
 固相分解：固相分解与温度有关 (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。
 二元系固溶体 (9分)
 没有析出四相平衡



(答案写在下一页)

考试科目: **硅酸盐物理化学**

题号: 448
页数: 3

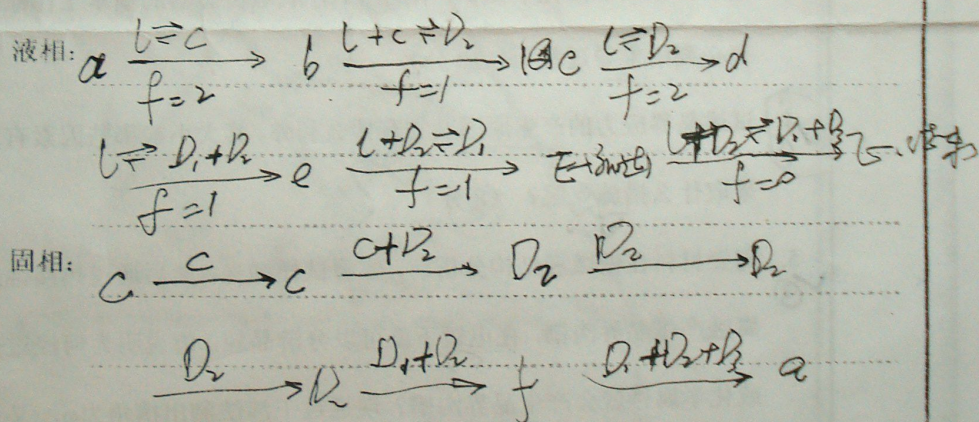
05

化合物	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄
性质	不熔融 —		- 3 熔点 = 2 熔点 = 熔点	

固相分解 = 3 熔点

	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



11120

天津大学研究生院 2002 年招收硕士生入学试题

题号: 448
页数: 3

考试科目: **硅酸盐物理化学**

答题注意:

1. 不必抄题, 但要写清题号。
2. 第 7 题部分内容不便答在答题纸上, 可直接在试题纸上做。
3. 试题纸随答题纸一起交回。

15. 金刚石 10. 金刚石 12. 金刚石

10. ① 金刚石的化学式为 C, 晶体结构为立方晶系, 空间群 Fd3m, 解释 Fd3m 是何种空间群符号, 其中 F、d、3、m 各表达何意? (5 分)

12. ② 计算等大球体做立方密堆积所形成的晶胞中球体的空间占有率, 指出四面体空隙和八面体空隙的数量。(7 分)

3. ③ ZrO_2 既作为氧敏传感器陶瓷材料, 又作为固体氧化物燃料电池的电解质材料, 它们都存在离子电导, 请解释选 ZrO_2 作为这些应用有什么根据。请根据缺陷化学知识, 阐述 ZrO_2 氧敏传感器的基本工作原理 (应有必要的推导过程)。(10 分)

4. ④ 试述晶界应力的产生原因及它有什么利弊, 其大小与哪些因素有关? 应采取什么措施克服? (8 分)

5. ⑤ 陶瓷材料在做微观结构分析前, 要将试样抛光, 然后通过热腐蚀或化学腐蚀产生晶界沟槽, 在电镜下就可以分辨晶粒。请说明为何经过热腐蚀或化学腐蚀就会产生晶界沟槽? 现通过干涉法测出槽角为 ϕ , 又设晶粒的固-气表面能为 γ_{sv} , 试推导晶粒之间的晶界能 γ_{ss} 。(7 分)

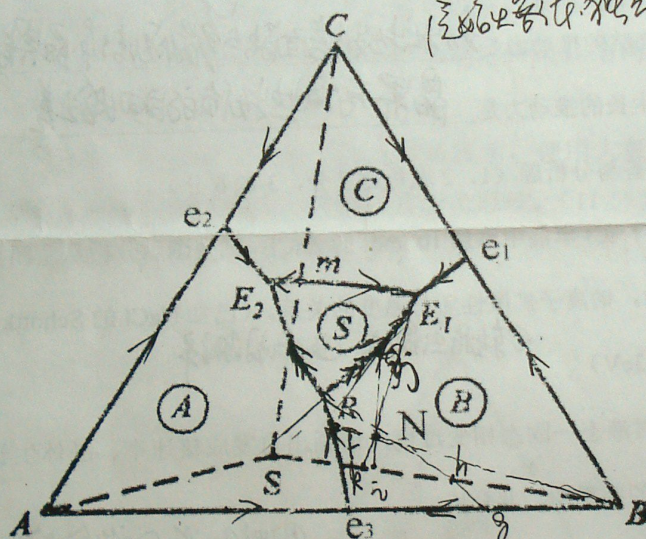
6. ⑥ 一种玻璃的组成是: Na_2O — 16 mol%, Al_2O_3 — 6 mol%, SiO_2 — 78 mol%, 试求它的非桥氧分数。(8 分)

7. ⑦ 根据相图回答问题: (25 分)

第 / 页

118 120

- (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

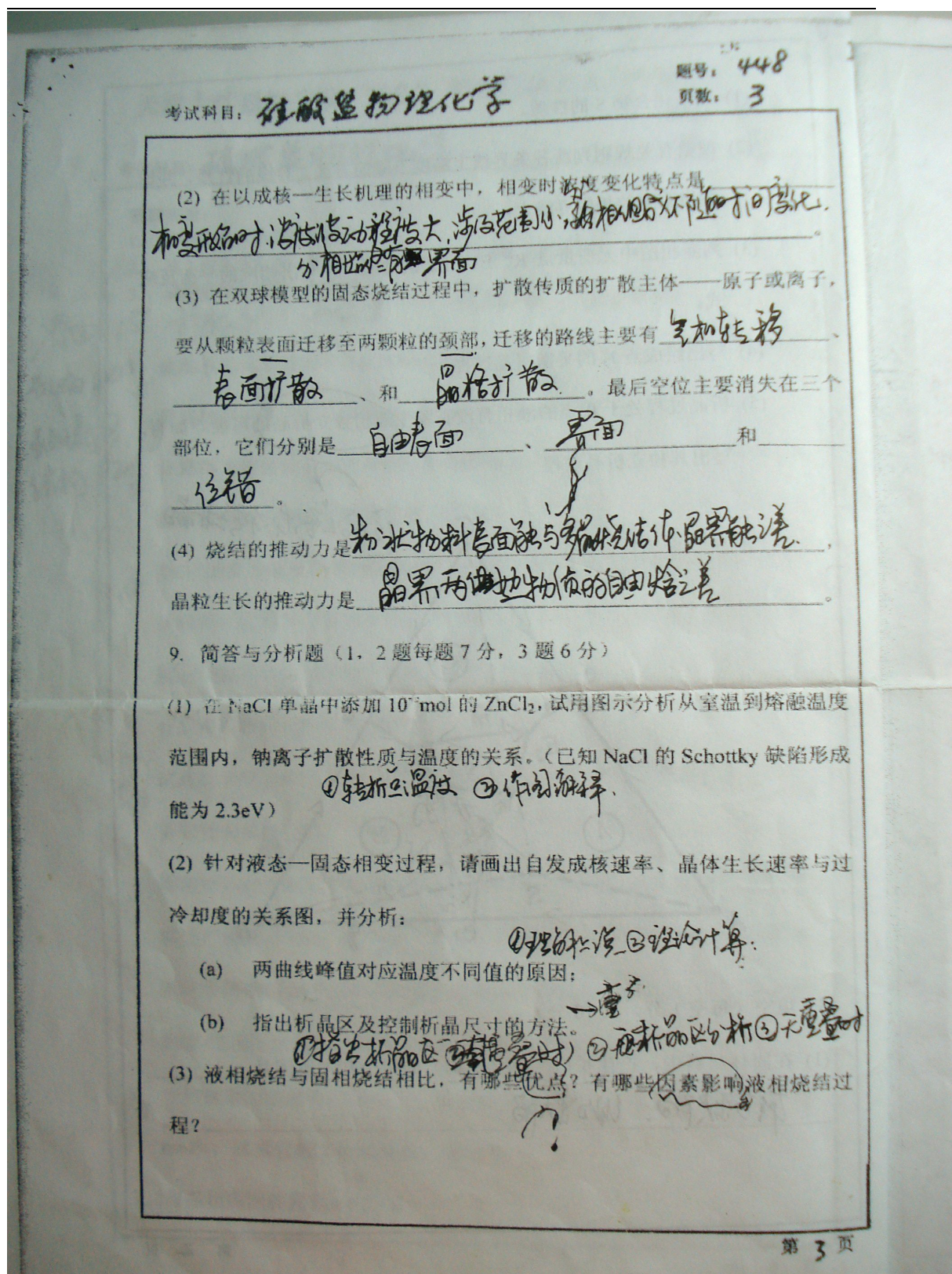


8. 填空（每空 1 分，共 10 分）

- (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

第 2 页



结构: 34. 材料: 10. 材料: 8. 材料: 12. 材料: 1

天津大学研究生院 2003 年招收硕士生入学试题

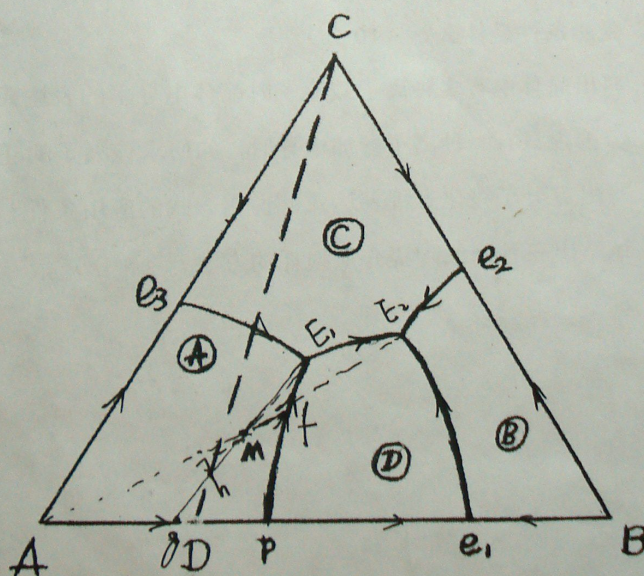
考试科目: 硅酸盐物理化学

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)
 $I_v = B \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{RT}\right)$
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)

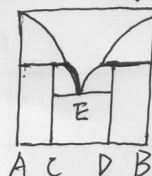
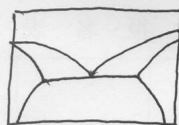
第 2 页

一. 填空(29分)

1. 单斜晶系平行六面体晶格常数特征, —, 布氏格类型 — (4分)
2. CaTiO_3 结构特征 (5分)
3. 烧结推动力 —, 晶粒生长推动力 — (2分)
4. Fick 第二定律表达式 —, Li^+ 掺杂到 CaO 中使 — 离子扩散能力增强 (2分)
5. 介稳平衡是 — (2分)
6. 固相反应扩散过程中空位消失在 — (1分)
7. 多晶转变分为 — 型和 — 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 $G =$ — (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, 指出非均匀成核区或 (7分)
6. $D = \frac{1}{t} \ln \frac{V_0}{V}$ 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: (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) (11')
4. 润湿的问题 (课后题) (11')
5. ① 固相反应中 MgCO_3 , MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 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')

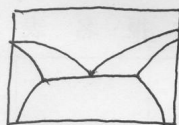
答案书上一般都能找到, 不会或不确定的问柏朝辉老师!
这题基本全, 都是考完后回忆的!

一. 填空(29分)

1. 单斜晶系平行六面体晶格常数特征, —, 布氏格类型 — (4分)
2. CaTiO_3 结构特征 (5分)
3. 烧结推动力 —, 晶粒生长推动力 — (2分)
4. Fick 第二定律表达式 —, Li^+ 掺杂到 CaO 中使 — 离子扩散能力增强 (2分)
5. 介稳平衡是 — (2分)
6. 固相反应扩散过程中空位消失在 — (2分)
7. 多晶转变为 — 型和 — 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 $G =$ — (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. $D = \frac{1}{t} \ln \frac{V_0}{V}$ 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: (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 5.9 (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 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 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辉老师!
这题基本全, 都是考完后回忆的!