

材料的析晶温度测定

一、实验目的意义

对材料的晶相进行控制与调节就能够得到许多新的产品,各种微晶玻璃(陶瓷)已经在实际的生产中得到了应用。材料的析晶能够对其性能产生重大影响,过去,无机材料的析晶常常被认为是一种缺陷,因此在其成形工艺的制定中大多数均以抑制晶体的析出为引导方向。现在人们往往根据实际需要,对材料的晶相进行合理的控制与调节,即控制与调节材料的核化与晶化,以此得到性能优良的材料。

本实验的目的:

- 1、了解材料析晶的基本原理。
- 2、掌握材料析晶的测试方法。

二、实验基本原理

固体材料经室温到高温的变化过程中除了体态发生改变以外,其结构也会发生相应变化。反之,材料从高温到低温变化的过程里,其体态与结构也会改变。

1、熔融态与玻璃态:

X-线衍射分析以及红外光谱分析结果证明无机材料的熔融态(熔体)与玻璃态(体)的结构基本相近。与其他熔体(有机熔体)不同,无机材料的熔体结构主要取决于形成无机材料熔体的条件。无机材料的熔体倾向于形成相当大的,形状不规则的,短程有序的离子聚集体。这是由于 Si^{4+} 离子电荷高,半径小,使它具有被尽可能多的氧离子包围的能力;而且硅氧键的成分以共价键为主,使硅氧键具有一定的方向性。

(1) 熔体的基本特征:

- a、粘度:无机材料熔体的粘度范围很宽,从十分之几泊至 1016 泊。
- b、电导:无机材料熔体的一个重要特征是电导,通常无机材料熔体的电导率大约为 $0.3\sim 1.1 \text{ 欧姆}^{-1} \cdot \text{厘米}^{-1}$ 。
- c、表面张力:无机材料熔体的表面张力比普通液体大,约为 250~300 达因/厘米。

(2) 玻璃态(体)的基本特征:

- a、各向同性:除非有应力存在,均质玻璃不存在双折射现象,也没有解理,各个方向性质相同。
- b、介稳性:无机材料从高温到低温变化的过程中,材料的结构变化是熔融态完全转变为玻璃态(体)或者转变成晶体,间或部分玻璃态(体)部分晶体。上述现象必须满足对应的动力学条件。
- c、熔融态转变为玻璃态(体)的过程是渐变的,是在一定的温度范围内进行的,没有固定的熔点。

2、熔体与玻璃体(含晶体)的结构转变:

熔体在冷却时释放出热量,熔体内的质点(原子、离子、分子)在冷却到一定的温度时,其结构进行相应的调整与重排,以达到该温度下的平衡结构,同时释放能量,这一过程被称为结构松弛。结构的调整与重排能否达到该温度下的平衡取决于结构的调整速度,即由结构松弛所需时间的长短来决定。结构松弛时间的快慢与熔体的粘度相关,粘度越小结构松弛时间就短,结构的调整速度越快。所以熔体在冷却时如果结构的调整速度大于冷却速度,熔体冷却时就能够达到平衡结构,所得材料呈现晶体。反之,如果结构的调整速度小于冷却速度,熔体结构来不及进行调整,结构失去平衡,结果所得材料呈现玻璃体。

3、析晶过程:

根据动力学原理,熔体的能量与晶体的能量之差越大,则析晶倾向越大。无机材料熔体的析晶过程包含晶核的生成与晶体的生长。析晶过程见图 5.1:

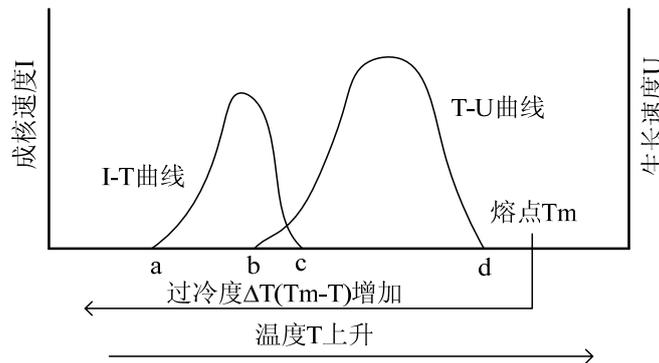


图5.1 晶核的生成与晶体的生长

析晶速度(u):

$$u = \frac{L(T_m - T)}{3\pi a^2 \eta T_m}$$

式中: T_m : 熔点(K); $\Delta T = T_m - T$: 过冷度; a : 晶格间距; η : T_m 附近的粘度;
 L : T_m 时的熔融热。

均态核化速度(I):

$$I = k \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

$$\Delta G = -\left\{ \frac{16\pi\gamma^3 V^2 T_m^2}{3L^2 (\Delta T)^2} \right\}$$

式中: I : 均态核化速度(单位时间内成核数目); k : 取决于温度的系数; ΔG : 形成临界晶核的功; ΔT : 过冷度; γ : 表面张力; V : 熔体(液体)的分子体积; L : T_m 时的熔融热。

无机材料熔体的析晶速度(晶化速度)与核化速度这两者均与过冷度有关,说明可以通过控制熔体的冷却速度对无机材料进行晶化控制与调节。

4、影响析晶因素:

(1) 无机材料的基本化合物组成

在无机材料的化合物组成中通常包含 Si、Zr、Al、B、Ca、K、Na……等基本元素，其中以 Si 为主的硅酸盐类占大多数。由上述基本元素组合的晶相(参考相关的矿物岩相资料)大都被绘制成相图，因此在无机材料的研究与生产中相图是控制与调节晶化的重要依据之一。

(2) 材料的分子结构

材料的分子结构对析晶能产生重大影响。以硅酸盐材料为例，Si 的分子结构就存在多种，在 Na-Si 二元系统里材料的析晶能力见下表：

材料组成	SiO_2	$\text{NaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{NaO} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{NaO} \cdot \text{SiO}_2$
Si/O	0.5	0.4	0.333	0.25
晶体结构	骨架结构	层状结构	链状结构	岛状结构
析晶程度	不易析晶	易析晶	极易析晶	不成玻璃

(3) 材料的分相

分相(参考相关的矿物岩相资料)为均匀液相提供界面，为晶相的成核提供条件，有利于材料的析晶。分相使均匀的液相分解为二种互不溶解(或者部分溶解)液相，由于二者的折射率不同，由光散射形成乳浊或失去透明。

(4) 制备方法、工程技术

好的生产工艺、工程技术是控制与调节晶化的前提条件。无机材料的制备涉及到多种学科，各个学科之间的协调与合作必不可少，同时在生产制备过程中水、电、气不能够突然中断，不然将得不到优良的产品。

三、实验仪器及装置

实验仪器设备采用管式梯温炉，炉内温度呈梯度分布，见图 5.1：

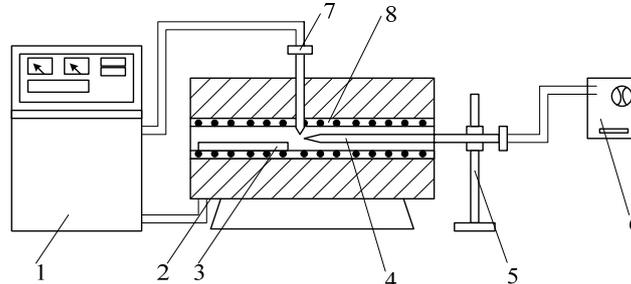


图5.1 管式梯温炉

图中：1. 温度控制器；2. 管式梯温炉；3. 瓷舟；4. 测温元件(热电偶)；5. 导管与支架；6. 电位差计；7. 控温元件(热电偶)；8. 夹套。

四、实验样品的要求及制备

- 1、选择样品(A) 玻璃棒，(B) 透明陶瓷棒(或表面施釉)。
- 2、样品的制作(大小尺寸由实验指导教师规定)。
- 3、样品的数量(由实验指导教师规定)。

- 4、样品的质量检查(a 应力状况; b 表面裂纹状况)。
- 5、样品的保存(由实验指导教师规定)。

五、实验步骤

- 1、检查管式梯温炉的工作状态。
- 2、检查电源控制器的工作状态。
- 3、按照实验要求正确放置热电偶()。
- 4、按照实验要求正确放置待测样品。
- 5、各项准备工作完成后启动电源。
- 6、设定加热温度(通常为 1000 ~ 1150°C)，电炉加热。
- 7、到达设定温度后保温 30 min，然后开始测定温度。
- 8、测定温度时首先测定梯温炉炉心温度(梯温炉炉膛中心温度)。
- 9、将热电偶外移 10mm，停留 5min，稳定温度后进行电位差计测定温度。
- 10、重复上述(9)过程依次测定温度。

操作注意点:

操作该仪器设备由于涉及高温必须在实验教师指导下进行，严格执行操作程序，安全防护措施必须到位。

该仪器涉及陶瓷管道等脆性物体，操作时必须小心，避免仪器损坏。

六、实验结果与数据处理

- 1、记录温度恒定曲线。
- 2、测定温度值与材料析晶状态的对应关系，确定材料析晶温度范围。

七、实验结果与讨论

- 1、影响材料析晶的因素?
- 2、材料析晶程度与温度、时间之间关系?
- 3、控制材料析晶有哪些措施?