

淬冷法研究PbO-SiO₂二元系统相平衡实验设计

尹玉成¹, 夏忠锋¹, 朱青友¹, 李亦韦¹, 周双清², 黄 奥², 鄢 文²

¹武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉

²武汉科技大学, 材料与冶金学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2022年6月8日; 录用日期: 2022年7月18日; 发布日期: 2022年7月25日

摘 要

相图在冶金、化工等工业生产领域及矿物、化学与材料科学研究领域具有重要的指导意义, 是解决一些实际问题不可或缺的工具。相平衡及相图是材料类专业的核心专业课程内容之一。在开展课堂理论教学过程中, 同步开展相关的实验教学是加深学生对理论知识理解与掌握的重要途径之一, 同时也有利于培养学生的工程实践能力。针对当前静态法研究相平衡实验教学存在的组成点单一所致的代表性差、样品量少引起的观察结果与相图时有不符及学生无动手操作机会等问题, 本文尝试将传统相平衡实验教学项目设计成为从组成设计、样品制备到显微分析与物相鉴定的全流程设计性实验, 为学生创造了多环节动手操作机会, 激发了学生积极性, 实验教学效果显著提升。

关键词

淬冷法, 相图, 相平衡, 设计性实验, 相组成

Experimental Design for the Investigation of the Equilibrium of PbO-SiO₂ Binary System by Static Quenching Method

Yucheng Yin¹, Zhongfeng Xia¹, Qingyou Zhu¹, Yiwei Li¹, Shuangqing Zhou², Ao Huang², Wen Yan²

¹The State Key Laboratory of Refractory and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan Hubei

²School of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan Hubei

Received: Jun. 8th, 2022; accepted: Jul. 18th, 2022; published: Jul. 25th, 2022

文章引用: 尹玉成, 夏忠锋, 朱青友, 李亦韦, 周双清, 黄奥, 鄢文. 淬冷法研究 PbO-SiO₂ 二元系统相平衡实验设计[J]. 创新教育研究, 2022, 10(7): 1679-1686. DOI: 10.12677/ces.2022.107267

Abstract

Phase diagram is of great significance in both industrial metallurgy, chemical engineering production process and minerals and materials scientific research areas. It is a necessary tool for resolving some practical problems. Equilibrium and phase diagram are essential contents of a core course for materials majors. Experimental teaching accompany with the class teaching is one of the most effective approaches to help students understand theoretical knowledge, and also is beneficial to train the students of their engineering practical ability. Regarding the drawbacks of the present experimental teaching item of equilibrium investigation by static method such as single chemical composition caused bad representativeness, less sample amount resulted adverse consistency with phase diagram and less opportunity for students to operate instruments, this paper intends to develop a designing experiment combined with the conventional phase diagram research experiment with another sample preparation experiment for micro-structure analysis. This designing experiment covers the composition design, sample preparation, micro-structure analysis and phase evaluation procedures. The development and application of this designing experiment provides much more opportunity for students to operate different related machines, stimulate the enthusiasm of students to learn and therefore have improved the experimental teaching effect.

Keywords

Quenching Method, Phase Diagram, Equilibrium, Designing Experiment, Phase Composition

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

相图是表示温度、压力、组分浓度之间平衡状态下相互关系的图形[1], 在冶金、化工等工业生产领域与矿物、化学及材料科学研究领域有着广泛的应用和指导意义, 是解决一些实际问题不可或缺的工具。因此, 相平衡及相图是材料类专业核心课程的主要内容之一[2]。为了帮助学生充分理解相平衡及相图知识, 在开展理论教学的同时, 通过实验教学, 让学生在实践中观察、测定和分析不同组成样品的平衡物相, 以加深对理论知识的理解和掌握; 同时培养学生正确使用仪器设备、设计实验方案、编写实验报告等能力[3]。很多高校材料类专业课程中都设置有“淬冷法研究相平衡”实验项目[4]。武汉科技大学无机非金属材料工程专业开设了淬冷法研究 PbO-SiO₂ 系统平衡相组成的实验项目[5]。由于受设备及时间限制, 实验教学将固定组成的 6 个样品分别加热至固相区、固液共存区及液相区对应的 3 个温度点, 经保温至少 1 h 后, 进行淬冷以保持其对应温度下的平衡相组成。然后, 采用透射光学显微镜对其粉末样品进行鉴定, 与相图进行对比。虽然淬冷法具有测试相变温度准确性高、方法简单可靠的优点[1] [6] [7], 但是以上实验设计也存在以下问题: 一是组成单一, 不具有较好的代表性, 不利于学生对整个 PbO-SiO₂ 系统的理解和认识; 二是粉末样品量少, 观察结果代表性差, 观察结果与相图不一致的情况时有发生, 容易给学生带来困惑; 三是整个实验过程学生几乎没有动手参与的环节, 学生兴趣不足, 学习积极性差。随着社会发展和对高素质工程素养人才需求的日益增加, 着重培养学生动手解决复杂工程问题的能力是当前工程教育对工科类专业提出的时代要求。为此, 本文拟对上述实验教学项目进行改革, 并借助不同试

验研究方法对实验过程及结果进行验证,以简化实验教学过程和缩短时间,既保证实验教学与理论知识的符合性和一致性,也保障教学过程的可行性,同时培养学生工程实践能力。

2. 实验

2.1. 实验设计

采用 Factsage8.1 软件计算并绘制出了 PbO-SiO₂ 二元相图中 $0 \leq m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) \leq 10$ 的部分,如图 1 所示。从图 1 可知,当 $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) < 2$ 时且加热温度高于 870℃ 时,其平衡相组成位于 SiO₂ (S4 这是鳞石英相吧)与液相共存区;而当 $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) > 2.5$ 时,只需加热至 800℃ 以上即可进入液相区。考虑到组成的代表性,在图 1 中选择了 $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 65:35$ 及 $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 90:10$ 两个组成点 a 和 b,并将实验温度设定为 900℃,即可保证组成点为 a 和 b 的样品能分别达到固-液共存和纯液相的平衡状态。同时,根据图 1 可知,在上述实验条件下,经过淬冷后 $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 65:35$ 组成对应于鳞石英和玻璃相,而 $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 90:10$ 则对应于纯玻璃相。具体实验流程设计如图 2 所示。

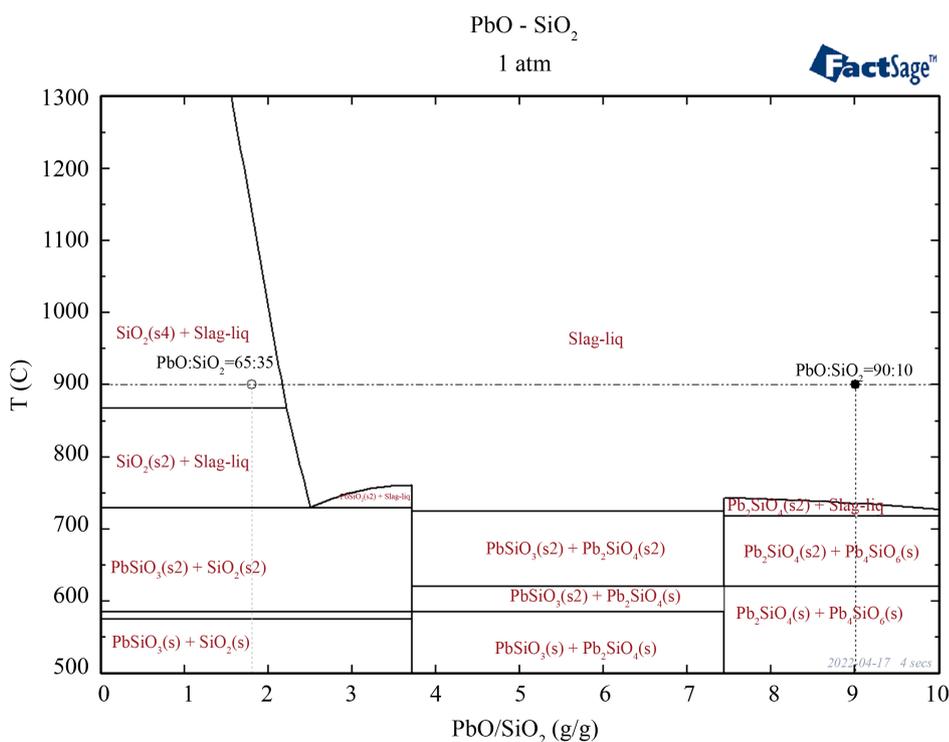


Figure 1. Phase diagram of PbO-SiO₂ (PbO rich part)

图 1. PbO-SiO₂ 相图(富 PbO 部分)

2.2. 实验材料

实验用试剂为国药集团化学试剂有限公司分析纯黄色氧化铅、二氧化硅,其化学组成见表 1,粒度 ≤ 0.088 mm。

2.3. 实验过程

按总量 30 g 及 $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 65:35$ 与 $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 90:10$,分别用电子天平(江苏汤姆斯衡器有限公司, TM-EXC30002, 精度 0.01 g)称取对应质量的氧化铅和二氧化硅粉末,用陶瓷研钵混合均匀,

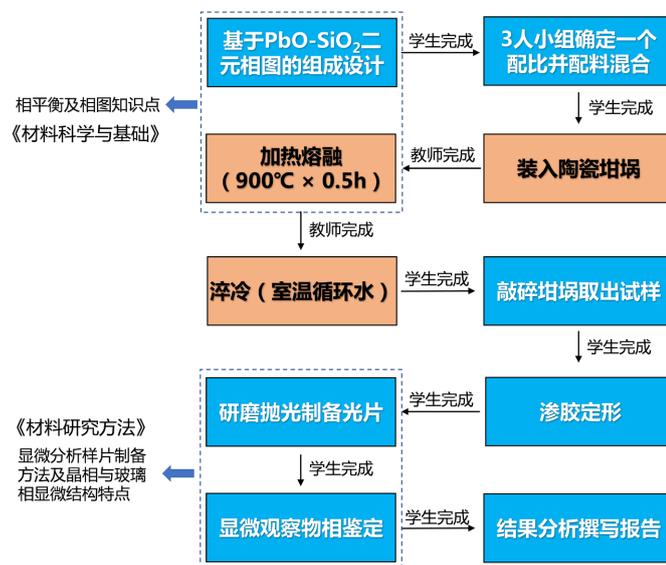


Figure 2. Experimental flow design

图 2. 实验流程设计图

Table 1. Main chemical compositions of reagents

表 1. 试剂的主要化学组成

试剂	w/%									
	PbO	SiO ₂	氯化物 (Cl)	干燥失重	Ca	Fe	K	Na	Cu	硝酸盐 (NO ₃)
二氧化硅	-	95.7	≤0.005	≤3.0	≤0.005	≤0.005	-	-	-	-
黄色氧化铅	≥99.0	-	≤0.003	-	≤0.005	≤0.001	≤0.005	≤0.02	≤0.002	≤0.002

将混合后的粉末装入陶瓷坩埚中。待加热炉升温至 900℃ 并保温 30 min 后，用坩埚钳将陶瓷坩埚放入加热炉内，保温 30 min。随后，打开炉门，将坩埚取出并迅速放入循环冷却水中进行淬冷，以保持试样在高温下的物相组成。待坩埚冷却后，将坩埚敲碎取出试样。挑选断面平整的颗粒，经干燥后用环氧树脂将其粘结并固定成型为直径 25 mm，厚度 20 mm 的圆柱形试样。用研磨抛光机(上海金相机械设备有限公司有限公司，YMP-2 金相试样抛光机)将固化后的试样底面依次研磨、抛光后，制得显微分析用光片。然后，用日本电子 JSM6610 型扫描电子显微镜(SEM)对试样进行显微分析，另取部分淬冷后的试样用研钵研磨至小于 0.088 mm，利用德国布鲁克公司 Advance D8 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析，结合 SEM 与 XRD 分析结果对淬冷后试样的物相组成进行鉴定。

2.4. 试验结果与讨论

实验用原料及淬冷后试样的 XRD 图谱见图 3 所示。从图 3 可见，实验用的黄色氧化铅及二氧化硅粉末的特征衍射峰明显，表明两种原料均结晶良好。对比而言， $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 65:35$ 的试样经熔融、淬冷后的 XRD 图谱中可观察到 SiO₂(石英)的特征衍射峰，但是衍射峰的强度也只有初始二氧化硅粉末的 2% 不及，表明该试样在高温下为固-液共存的平衡状态；而 $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 90:10$ 的试样淬冷后的 XRD 图谱中几乎观察不到任何衍射峰，表明其在高温下为均匀的液相。综上所述，可以初步验证实验所设计的 $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 65:35$ 与 $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 90:10$ 组成的试样在经过 900℃ 保温 30 min 熔融后，能够达到图 1 所示的对应平衡状态。

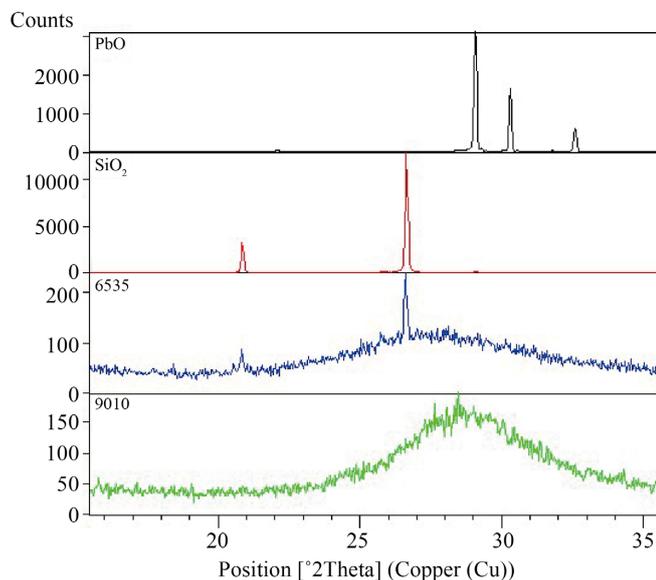


Figure 3. XRD pattern of quenched samples with different batches
图 3. 实验原料及不同配比试样淬冷后的 XRD 图谱

为了进一步确认以上实验结果，同时探索简化实验教学过程的途径，对制备的显微分析光片进行了 SEM 分析和元素分布面统计，见图 4 和图 5。从图 4 可以看出：组成为 $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 65:35$ 的样品中可观察到具有明显棱角的颗粒均匀分布在深灰色的基体中；根据图 5(b)~(d) 给出的 O、Si 及 Pb 元素分布，可知，这些黑色颗粒是组成为 SiO_2 的石英，深灰色的基体为富 PbO 的玻璃相。从图 5 可以看出：组成为 $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 90:10$ 的试样只有结构均匀的灰色物质。根据元素面分布，其 O、Si、Pb 元素分布均匀，为单一均匀的液相。上述结果与图 3 中的 XRD 分析结果也具有很好的一致性。综上结果，本实验的组成设计与实验条件下，可以得到与相图一致的实验结果。

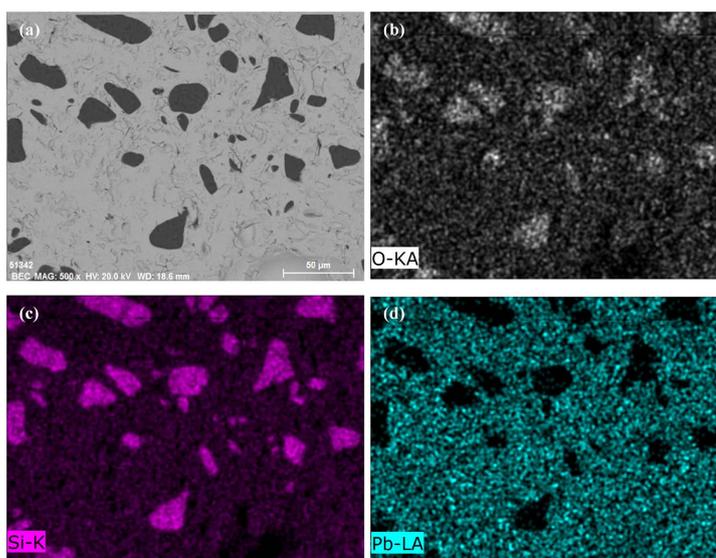


Figure 4. Elements mapping of sample with $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 65:35$. (a) SEM micro-structure graph, (b) O, (c) Si, (d) Pb

图 4. $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 65:35$ 组成试样中元素分布面统计。(a) SEM 显微结构图，(b) O 元素，(c) Si 元素，(d) Pb 元素

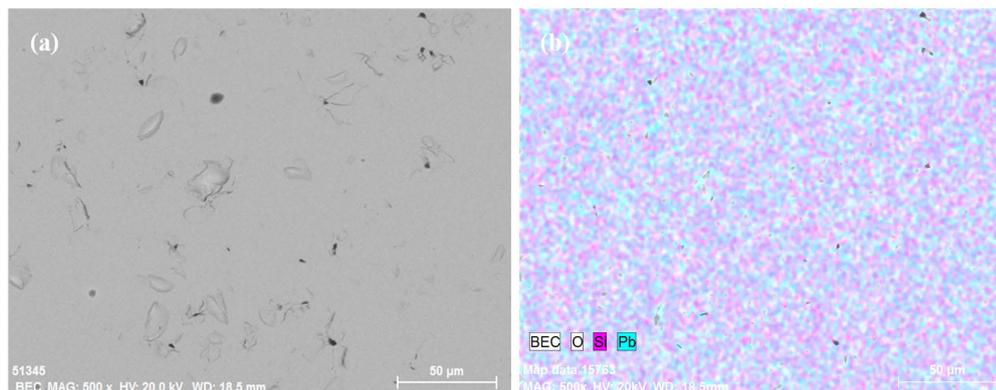


Figure 5. Elements mapping of sample with $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 90:10$. (a) SEM micro-structure graph, (b) O, Si, Pb mapping

图 5. $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 90:10$ 组成试样中元素分布面统计。(a) SEM 显微结构图, (b) O, Si, Pb 元素分布

3. 实验教学准备与实施效果

基于实验设计可行性实验研究,一方面验证了方案的可行性,同时也确定了该实验项目教学应准备的氧化铅和二氧化硅、环氧树脂与固化剂、陶瓷坩埚及研钵等材料,同时也要配备有电子天平、加热炉、镶样机、研磨抛光机、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜(配能谱仪)等称量、加热、样品制备及分析表征仪器。为了尽可能给学生创造动手操作的机会,培养学生实践能力,激发学生学习兴趣,根据材料类专业教学质量标准要求[8],所需仪器设备应至少保证 3 人一套。每次实验课按 18 人(6 组)安排,即各种仪器设备应配备 6 套,才能满足教学需求。但是,实现以上教学条件面临的主要难题是,对于 X 射线衍射仪及扫描电子显微镜两种大型仪器设备,按 6 台套配备是不现实的。因此,需根据实验设计验证结果,对该实验项目开展教学所需设备进行优化,在保障教学顺利进行的同时具有可行性。

基于 XRD 与 SEM 分析结果,从显微结构中的物相形貌特征对试样物相组成进行鉴定是可行的。同时,考虑到实验教学过程实践环节的设计及直观性,采用光学显微镜对 SEM 光片进行了对比观察,结果如图 6 所示。

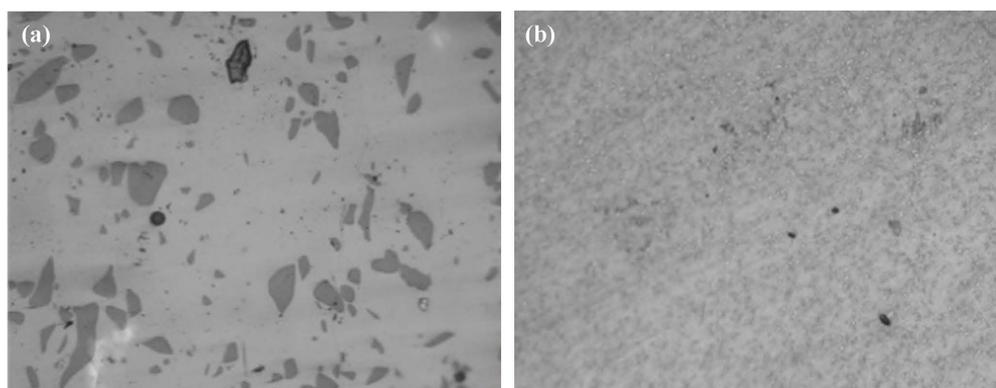


Figure 6. Optical micro-structure graphs of quenched samples. (a) $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 60:40$, (b) $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 80:20$

图 6. 熔融淬冷后试样的光学显微镜照片。(a) $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 60:40$, (b) $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 80:20$

经与图 4 相比发现, $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 65:35$ 组成的试样中石英颗粒形貌在光学显微镜下可以清晰呈现;在 $\text{PbO}:\text{SiO}_2 = 90:10$ 的试样中,其均匀一致的玻璃态结构也可以清楚地观察到。由此可见,光学显

显微镜观察得到的显微结构图片与 SEM 具有很好的一致性,同时也表明仅从显微结构中即可判断不同试样的物相组成,无需在实验教学过程中重复进行 XRD 分析。

因此,根据实验流程设计及改进实验结果,申请购置了所需仪器设备及实验材料。按照实验设计流程,将实验教学分为试样制备、光片加工和观察分析三个阶段共九个步骤,具体实验过程路线图见图 7 所示。在实验开始之前,由教师先向学生讲授相关理论知识,重点讲解实验原理、操作方法及显微镜使用及物相鉴定方法。

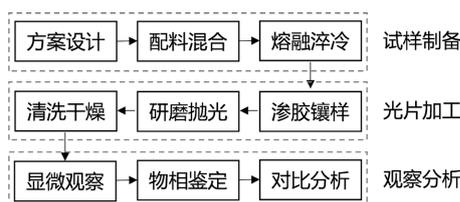


Figure 7. Experimental teaching process

图 7. 实验教学流程

图 7 所示的九个步骤中,不同组成试样的熔融及淬冷在一台加热炉内完成,考虑安全问题,由教师统一操作完成。其他所有步骤均由学生操作完成。每个 3 人小组分配一套全流程仪器设备,每个学生可以轮流参与整个实验的所有环节,为学生创造了充足的动手机会。有学生在实验报告中写到“实验只有动手才能收获,才能在尝试中学习进步”、“通过本实验,了解了淬冷法研究相平衡的实验方法、光片制备及显微镜操作方法,对无机非金属材料的组成和性质之间的关系有了更深入的认识”。可见,通过对实验教学的改革,为学生创造了亲身参与实验的机会,使得每个环节的实验现象都可以清楚地观察,特别是在光片样品的研磨、抛光和显微镜观察步骤中,不同组学生之间有相互比较的互动环节,教师也参与其中与学生分析产生差异的原因,学生的成就感增强,学习兴趣明显提升。在实验教学过程中通过教师讲解和过程指导,学生制备出了满足显微分析用光片,用光学显微镜观察到的图片中可以清晰地鉴别出晶相与非晶相,如图 8 所示。

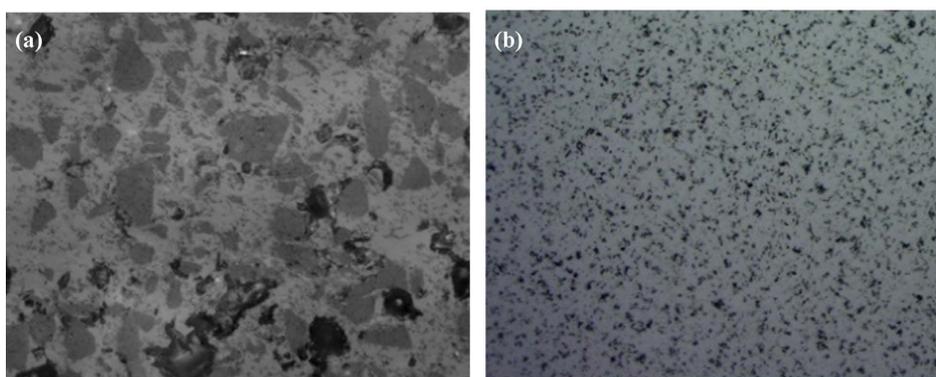


Figure 8. Results derived during experimental teaching. (a) $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 60:40$, (b) $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 80:20$

图 8. 实验教学过程中观察结果。(a) $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 60:40$, (b) $m(\text{PbO}):m(\text{SiO}_2) = 80:20$

4. 结论

实验研究表明,将单一组分的淬冷法相平衡实验及光片制备实验合并设计为设计性实验教学项目是

可行的。利用单台价值便宜的光学显微镜可以替代扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪,完成 PbO-SiO₂ 系统不同组成的物相鉴定,教学实现成本低。

本设计性实验项目为学生创造了更多的动手实践机会,能显著调动学生动手操作的积极性,激发学生学习的兴趣,通过动手操作强化了学生对实验过程的理解,在结果分析环节也让学生具有了成就感,师生互动增强,课题气氛活跃,实验教学效果提升明显。

基金项目

本文获得了国家第二批新工科研究与实践项目(E-CL20201928)与武汉科技大学 2021 年研究生教育教学改革研究项目(Yjg202103)的支持。

参考文献

- [1] 陈树江,田凤仁,李国华,张云.相图分析及应用[M].北京:冶金工业出版社,2007.
- [2] 张联盟,黄学辉,宋晓岚.材料科学基础[M].武汉:武汉理工大学出版社,2008.
- [3] 顾明远.教育大辞典[M].上海:上海教育出版社,1998.
- [4] 伍洪标,谢峻林,冯小平.无机非金属材料实验[M].北京:化学工业出版社,2011.
- [5] 葛山,尹玉成.无机非金属材料工程实验教程[M].北京:冶金工业出版社,2008.
- [6] 骆红春,王春堯,许新华,胡惠康,吴梅芬,王晓岗.SEM 在二元合金相图测定实验教学中的应用[J].实验室科学,2015,18(4): 111-114.
- [7] 董凌燕,陈登福,白晨光,邱贵宝,温良英.氧化物体系相图实验测定方法的研究[J].中国稀土学报,2002(20): 118-121.
- [8] 教育部高等学校教学指导委员会.普通高等学校本科专业类教学质量国家标准(上) [M].北京:高等教育出版社,2018.