

西南大学材料与能源学院

本科课程实验报告



课程名称：材料物理性能学

授课专业：材料物理

班级年级：2023 级 3 班

学生姓名：黄德勇

课程成绩：

教师姓名：唐剑锋

20 25 - 20 26 学年第 二 学期



实验报告

姓名:黄德勇 学号:222023319210132 专业班级:材料物理3班 成绩:

实验课程	材料物理性能学		
实验名称	热压制备 Cr ³⁺ 掺杂镁铝尖晶石陶瓷		
实验时间		实验地点	

一、实验预习

1. 实验目的

- 了解制备瓷器(陶瓷)的基本工艺流程.
- 能够通过基本的材料分析方法对材料进行评估.

2. 实验原理

MgAl₂O₄尖晶石与 Cr³⁺的置换机制

MgAl₂O₄属于立方尖晶石结构(空间群Fd $\bar{3}m$), O²⁻形成近似面心立方堆积, 阳离子分布于两类间隙位置:

格位	Wyckoff位置	面配数	占位离子	数量/单元胞
A位(四面体)	8a	4	Mg ²⁺	8
B位(八面体)	16d	6	Al ³⁺	16

Cr³⁺作为掺杂元素, 会优先取代B位的Al³⁺, 形成连续固溶体 MgAl_{2(1-x)}Cr_xO₄, 驱动力有两点:

① 离子半径匹配:

$$r(\text{Cr}^{3+}, \text{oct}) = 0.615 \text{ \AA} \approx r(\text{Al}^{3+}, \text{oct}) = 0.535 \text{ \AA}$$

两者电价相同, 半径差约15%, 在Hume-Rothery准则允许范围内(<15%通常可固溶), 因此可以形成固溶体.

② 晶格场稳定性能(CFSE)最大化:

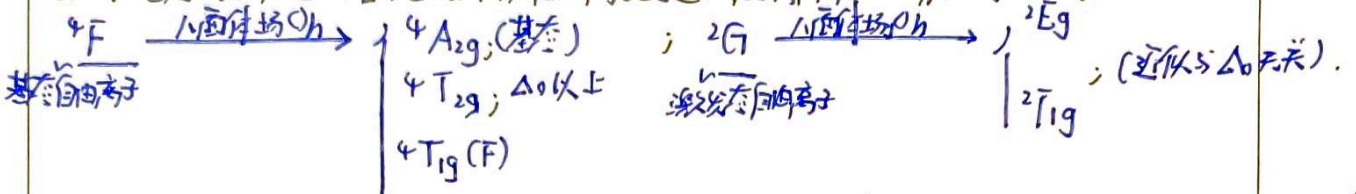
Cr^{3+} 的 d^3 构型在正八面体场中具有最大晶体场稳定化能:

$$CFSE = -1.2\Delta_0 + 0.0P = -1.2\Delta_0$$

其中, Δ_0 为八面体场分裂参数. 相比之下, Cr^{3+} 在四面体场(A_4)中的 $CFSE = -0.8\Delta_t \approx -0.8 \times \frac{4}{9}\Delta_0$, 这小于八面体场. 因此 Cr^{3+} 强烈偏好 B_{1g} 八面体间隙, 这也是其荧光结构的基础.

晶体场理论, d^3 电子的能级分裂

Cr^{3+} 的基态电子构型为 $[Ar]3d^3$. 从自由离子到正八面体晶体场, 能级演化如下:



对于 Cr^{3+} 而言, 2E_g 的能量与晶体场强度 Δ_0 无关, 在Tanabe-Sugano图中近似为水平线, 而自由态 4F 的 ${}^4T_{2g}$ 能量随 Δ_0 线性升高. 这导致了 ${}^4T_{2g}$ 和 2E_g 之间的交叉点, 这也是决定荧光颜色的核心. 由 $\frac{Dq}{B}$ 的比值可决定发射特征:

Dq/B 范围	${}^4T_{2g}$ 与 2E_g 关系	主要发射	特征
< 2.3	${}^4T_{2g}$ 在下	${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$	宽带 NIR 发射
≈ 2.3	两者重合	混合发射	宽带 + 尖峰
> 2.3	2E_g 在下	${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$	R-line 尖锐红光 (如红宝石)

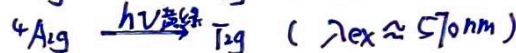
在 $MgAl_2O_4$ 当中, Cr^{3+} 的参数可估计为:

$$Dq \approx 1640 \text{ cm}^{-1}, B \approx 650 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \frac{Dq}{B} \approx 2.5$$

因此, $MgAl_2O_4$ 当中的 Cr^{3+} 处于弱场区附近, ${}^4T_{2g}$ 与 2E_g 能级相近, 实际发射以宽近红外 (NIR) 为主. 同时在低温下可观察到 2E_g 的尖锐R线($\sim 686\text{nm}$).

发射机制

(1) 吸收(激发):



由此, 对于透明 $Cr^{3+}/MgAl_2O_4$ 陶瓷因吸收蓝-绿光而呈现出洋红/深绿色外观.

(2) 无辐射弛豫(能量内转换):

${}^4T_{1g}$ 激发后经快速($< 1\text{ps}$)声子辅助弛豫, 降至 ${}^4T_{2g}$ 或 2E_g 的最低振动能级, 能量以热的形式耗散. 这是 Stokes 位移的来源.

(3) 辐射发射(NIR荧光):



此跃迁属自旋允许($\Delta S=0$, 均为四重态), 振子强度大, 量子效率相对较高. 是主发射带. 发射峰位置由 Dq 决定, 可通过调整 Cr 含量, 即改变晶格常数 \rightarrow 改变 Dq 进行调控:

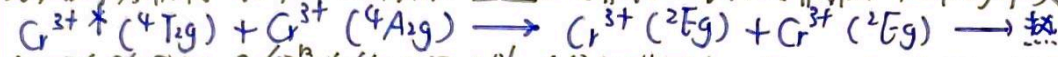
$$Dq = \frac{Ze^2(r^4)}{6R^5}$$

Cr^{3+} 替代量越大, 晶格越膨胀. 金属与溶剂间距离 R 增大, Dq 减小. 从而, ${}^4T_{2g}$ 下移, 发射红移.

Cr^{3+} 掺杂量对发光性质的影响

浓度范围	主导效应	对荧光强度的影响
< 0.5 at. %	辐射增强	强度随浓度线性增加
0.5 ~ 3 at. %	最优范围	强度达到最大 (约 1~2 at. % 最佳)
> 3 at. %	浓度淬灭	强度下降

浓度淬灭机制为多极相互作用能量迁移 (偶极-偶极, 偶极-四极) 和交叉弛豫:

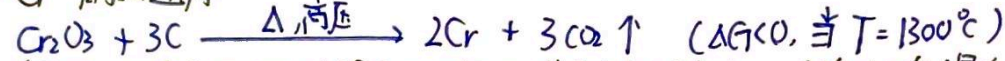


本实验的实际 Cr 含量为约 2.5 at. %, 在最优范围内, 但由于渗碳导致部分 Cr^{3+} 被还原, 故实际发光中心浓度更低.

热压快速烧结法的模具 (碳纸) 渗碳对荧光材料的影响

结合本次实验对比, 石墨模具的引入, 其对样品的渗碳会引起两种荧光淬灭机制:

① Cr^{3+} 的热还原



金属 Cr (听) 无 NIR 发射, 且可能形成导电缺陷中心, 为激发态提供非辐射复合通道, 会降低量子效率.

② 石墨夹杂对光的强烈吸收

石墨对 NIR 光的吸收系数极大 ($\alpha_{\text{carbon}} \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$), 这也是成品呈黑色的主要原因. 即使是微量的碳夹杂 (晶界处的石墨薄层, 即 SEM 中观察到的条带) 也会显著衰减荧光发射.

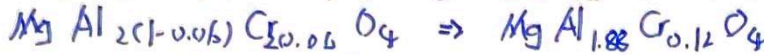
这也解释了为什么渗碳多的样品在本实验中, XRD 显示晶格膨胀较小 (Cr 进入晶格少) 的同时, 荧光性能也更差.

3. 实验步骤

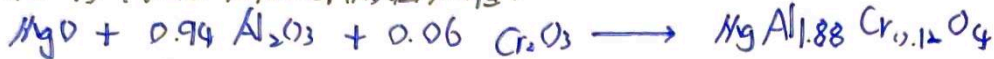
一、设计配方与标示配方

第一步：确认目标化合物与反应方程

设计中 6% Cr 替代 Al，即从 $MgAl_{2(1-x)}Cr_xO_4$ 中 $x = 0.06$ ：



以 10mmol 产物为基准的固相反应方程：



第二步：确认摩尔质量与目标粉体质量

组分	摩尔数	摩尔质量	质量
Mg	1	24.305 g/mol	24.305 g
Al	1.88	26.982 g/mol	$1.88 \times 26.982 = 50.7279$
Cr	0.12	51.996 g/mol	$0.12 \times 51.996 = 6.2409$
O	4	15.999 g/mol	$4 \times 15.999 = 63.996$
合计从产物	—	—	145.268 g/mol

由模具尺寸，直径 50mm，高 2mm，有：

$$V_{腔} = \pi r^2 h = \pi \times (2.5cm)^2 \times 0.2cm = 3.927 cm^3$$

$MgAl_{1.88}Cr_{0.12}O_4$ 的理论密度，由晶格参数 $a \approx 8.10 \text{ \AA}$ 估算：

$$\rho_{理论} = \frac{Z \cdot M_{产物}}{N_A \cdot a^3} = \frac{8 \times 145.268}{(6.022 \times 10^{23}) \times (8.10 \times 10^{-8})^3} \approx 3.63 g/cm^3$$

氧化物粉末在无挥发性产物时，好给质量守恒，以最终密度 98% 为目标：

$$M_{粉料} = \rho_{理论} \times 0.98 \times V_{腔} = 3.63 \times 0.98 \times 3.927 = 13.979 \approx 14.0 g$$

第三步：设计取料量计算

各原料实际取用量，按纯度修正，为（其中 $n = \frac{M_{粉料}}{M_{产物}} = \frac{14.0}{145.268} = 0.09637 mol$ ）：

$$m(MgO, 98\%) = n \times \frac{M_{MgO}}{\text{纯度}} = 0.09637 \times \frac{40.305}{0.98} = 3.9649$$

$$m(Al_2O_3, AR) = n \times 0.94 \times M_{Al_2O_3} = 0.09637 \times 0.94 \times 101.961 = 9.2339$$

$$m(Cr_2O_3, AR) = n \times 0.06 \times M_{Cr_2O_3} = 0.09637 \times 0.06 \times 151.990 = 0.8799$$

$$\text{合计}：3.964 + 9.233 + 0.879 = 14.0769 \approx 14.1 g$$

第四步：实际取量与设计量的批分析

原料	摩尔质量 (含碳, g/mol)	设计量 (g)	实际量	偏差
MgO (98%)	40.305	3.964	3.789	-4.6% 称量偏少
Al ₂ O ₃ (AR)	101.961	9.233	9.6249	+4.2% 补加 0.3949
Cr ₂ O ₃ (AR)	151.990	0.879	0.3649	-58.6% 原料不足
合计	—	14.076	13.7689	-2.2%

由实际取料量计算各组分摩尔数（归一化到 1 mol Mg）：

MgO (3.789, 98% 纯)：

$$n(Mg) = \frac{3.78 \times 0.98}{40.305} = \frac{3.7044}{40.305} = 0.09192 mol$$

Al_2O_3 (9.624 g, AR):

$$n(Al_2O_3) = \frac{9.624}{101.961} = 0.09439 \text{ mol} \implies n(Al) = 0.18878 \text{ mol}$$

$$\frac{n(Al)}{n(Mg)} = \frac{0.18878}{0.09192} = 2.053 \text{ mol Al per Mg}$$

Cr_2O_3 (0.364 g, AR):

$$n(Cr_2O_3) = \frac{0.364}{151.990} = 0.002395 \text{ mol} \implies n(Cr) = 0.004790 \text{ mol}$$

$$\frac{n(Cr)}{n(Mg)} = \frac{0.004790}{0.09192} = 0.0521 \text{ mol Cr per Mg}$$

实际合成化学式: $MgAl_{2.05}Cr_{0.052}O_4$, 此时B位原子轻微超出计量。

第五步: 保存在离心管中并放于干燥架处

MgO 极易从空气中吸水生成 $Mg(OH)_2$ (增量约 30%)。实际上看原料不纯, 称量的 3.789 MgO 中

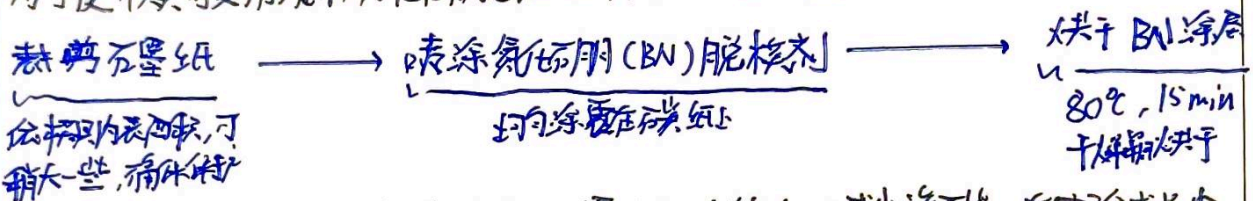
实际有效的 MgO 仅有 2.9g 左右。

在称量时注意佩戴口罩, 以防 Cr_2O_3 的刺激性。

二、热压快速烧结

第一步: 石墨模具准备

为了使模具可复用, 在仔细准备的基础上, 在真空炉内壁覆盖石墨纸:



BN 涂层的作用, 即防陶瓷粉末与石墨直接接触, 减少渗石墨。在实验成品中, 石墨与陶瓷

第二步: 装模与预压

下冲头放入模具, 装入称量好的混合粉末 (~14g), 轻轻振动模具使粉末平整, 垫好上压头的石墨纸, 放入上压头, 置入热压机中, **设置热压程序时必须有所加压即** 渐进加压以防直接到目标压力使模具炸裂。

第三步: 热压大程序程序设计

步骤	温度	压力	时间	物理意义
1	715°C	1T	15 min	低压升温, 粉末三重排
2	715°C	4T	24 min	逐步增压, 预成型
3	715°C	8T ($\approx 40 \text{ MPa}$)	12 min	全压保持
4	1300°C	8T	30 min	主烧结: 尖晶石固相合成与致密化
5	冷却	0T	随炉冷却	卸压, 防止热应力开裂

3. 实验内容

- (1) 配料计算与称量
- (2) 热压法的准备与工艺设计
- (3) 材料的基本表征实践

二、实验过程

1. 实验装置

热压烧结炉、XRD分析仪，SEM显微镜

2. 实验装置示意图



样品性能测试

XRD测试与SEM电镜均采用原始块体样品进行测试, XRD采用标准Al样品压片, 将块体均匀放入样品的圆凹槽内, 并注意块体上表面与样品台平齐 (后续峰偏移较大未压) 在进行SEM前, 需对样品表面进行喷金处理。

红外 FTIR 分析需使用粉末样品, 本次使用全反射 FTIR 设备, 应注意下方 KBr 晶体保
证其干燥, 以防吸水损坏。下压压头时注意限位器 (压力弹片) 的响声, 以防压坏晶体。
且每次测试都应进行背景扫描以防样品区清理不干净。

4. 实验现象记录和数据记录

本次实验实际称量结果:

离心管(空): 13.769 g

管+粉末: 27.840 g

粉末净重量: 14.071 g (与设计值 14.076 g 相差 0.005 g)

本次实验的加压设计:

由于 10 T 压力 (50 MPa) 会损坏模具, 采用 8 T 压力 (40 MPa), 其由压头的面积所决定:

$$F = \pi r^2 \cdot P = 1913 \text{ mm}^2 \times P$$

烧结温度 1300 °C, 此参数对于 Mg Al₂O₄ 粉末陶瓷属合理范围 (文献通常 1300 ~ 1500 °C, 压力 30 ~ 50 MPa)。

本次实验的 XRD 扫描参数

扫描范围 (2θ): 10.000° - 80.000°

扫描步长: 0.0200°, 每步停留 0.24 s

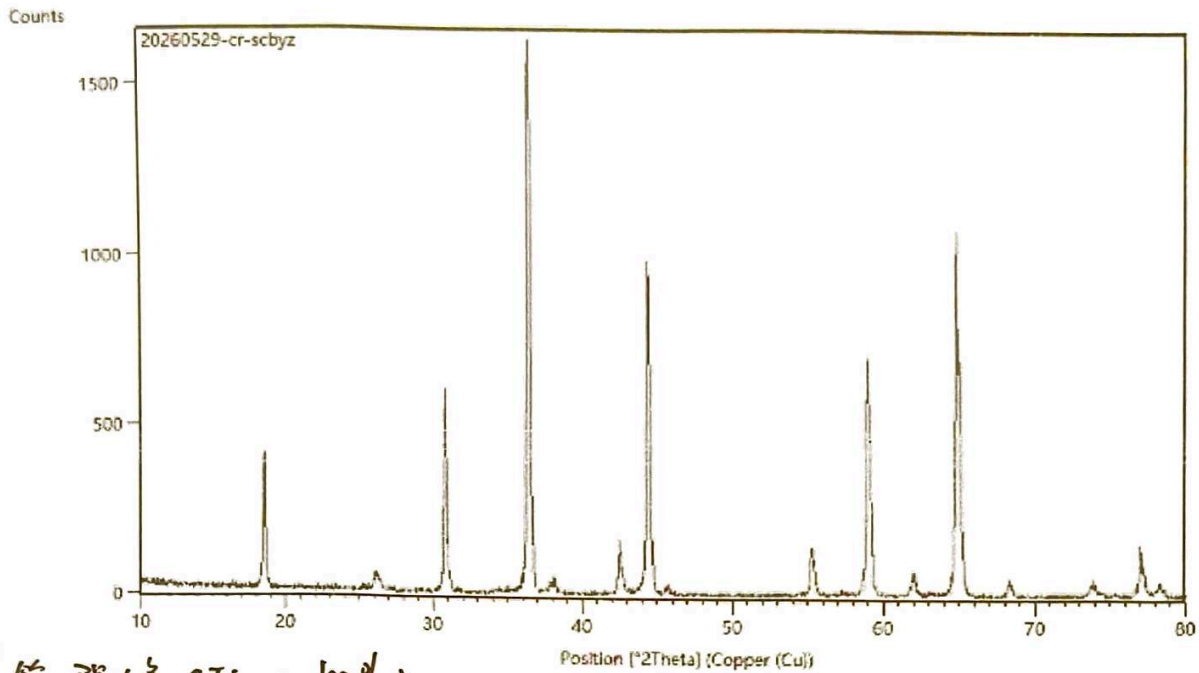
扫描类型: 定标/步进扫描

靶材: 铜钨, 工作电压/电流: 40 kV, 30 mA, 管电流 Kα (λ = 1.5406 Å), 岛津 XRD



扫描二维码

杂质较少 - 允许样品自由移动



第一强峰 (I相对 100%)

衍射角 (2θ): 36.3971°

相对强度: 100%

层间距: 2.46850 Å

峰高: 1547.30 cts

第二强峰 (I相对 70.01%)

衍射角 (2θ): 64.8423°

相对强度: 70.01%

层间距: 1.43675 Å

峰高: 1083.34 cts

第三强峰 (I相对 58.47%)

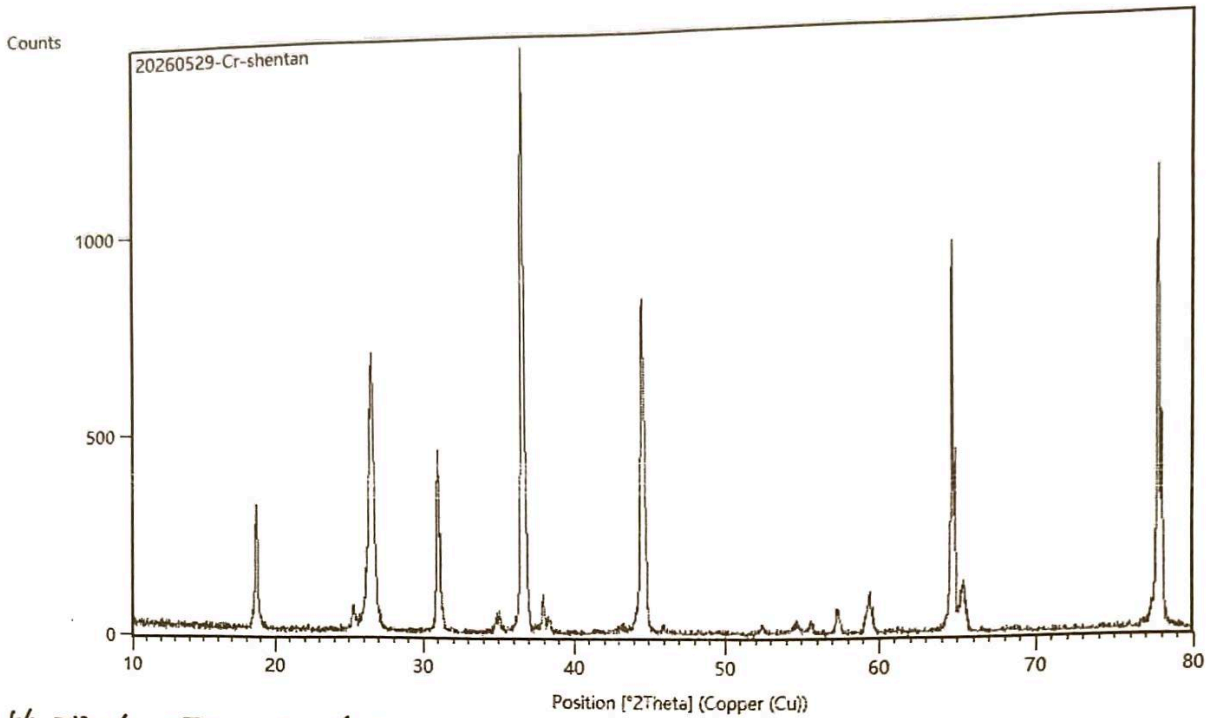
衍射角 (2θ): 44.418°

相对强度: 58.47%

层间距: 2.03960 Å

峰高: 904.75 cts

渗碳较多 - 样品可以自由移动



第一强峰 (I相对 100%)

衍射角 (2θ): 36.5133°

相对强度: 100.00%

晶面间距: 2.46077 \AA

峰高: 1401.85 cts

第二强峰 (I相对 80.76%)

衍射角 (2θ): 77.7484°

相对强度: 80.76%

晶面间距: 1.22735 \AA

峰高: 1132.13 cts

第三强峰 (I相对 67.63%)

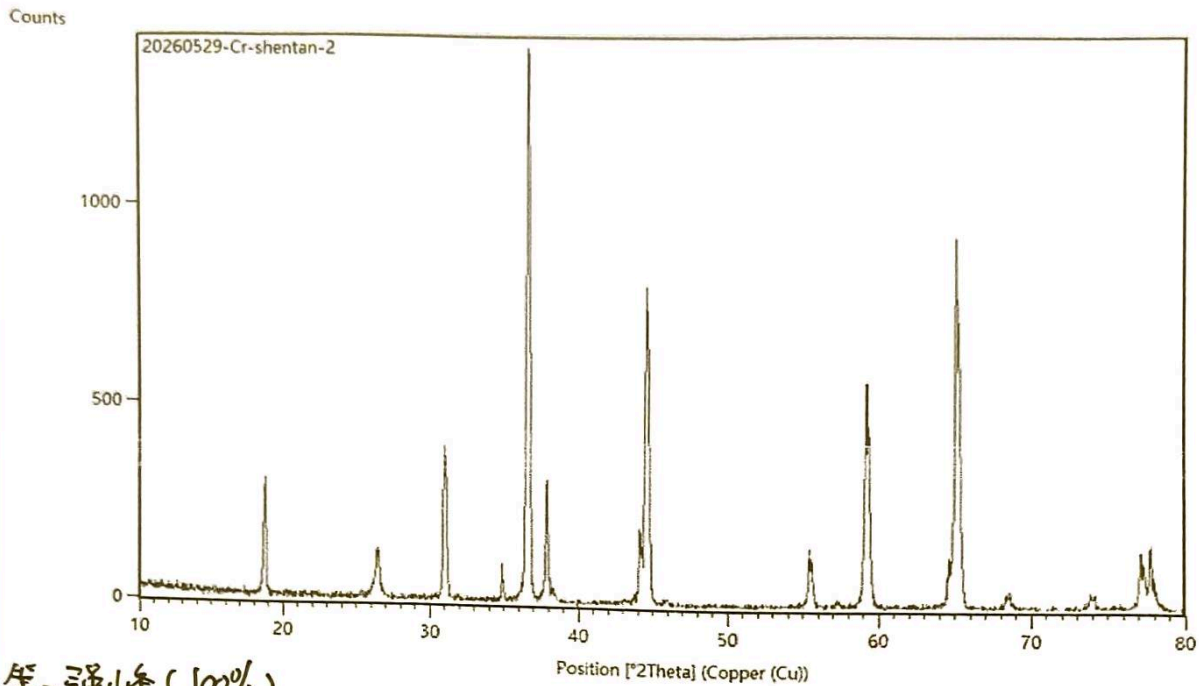
衍射角 (2θ): 64.5802°

相对强度: 67.63%

晶面间距: 1.44195 \AA

峰高: 948.09 cts

漫反射较弱 - 样品固定在样品台上。



第一强峰 (100%)

衍射角 (2θ): 36.5479°

相对强度: 100%

晶面间距: 2.45162 Å

峰高: 1315.84 cts

第二强峰 (89.71%)

衍射角 (2θ): 36.6708°

相对强度: 89.71%

晶面间距: 2.4574 Å

峰高: 1181.32 cts

第三强峰 (70.52%)

衍射角 (2θ): 64.9643°

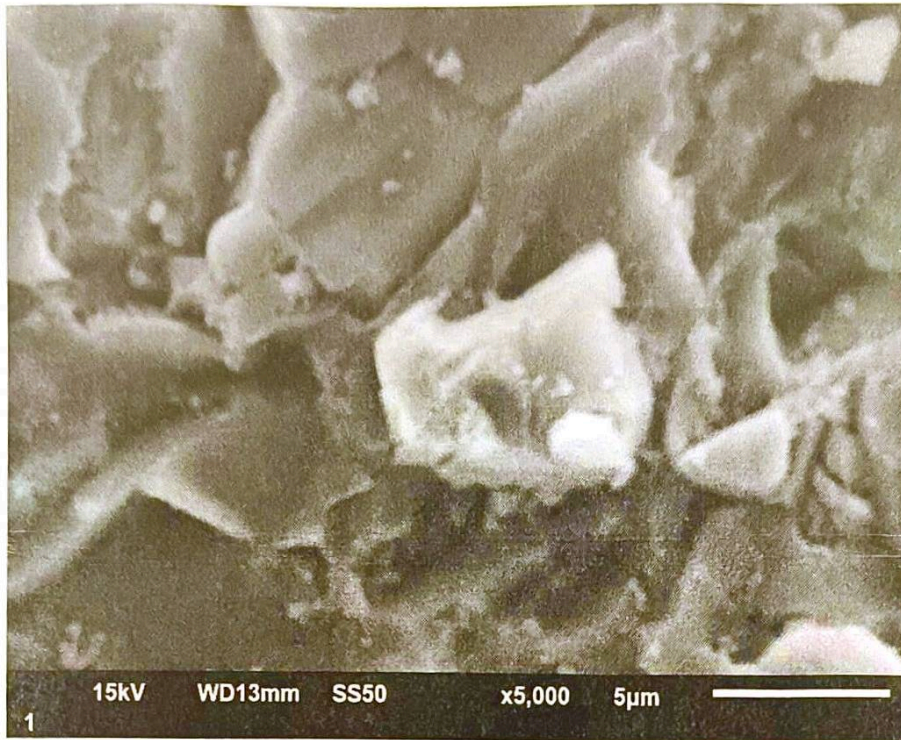
相对强度: 70.52%

晶面间距: 1.43435 Å

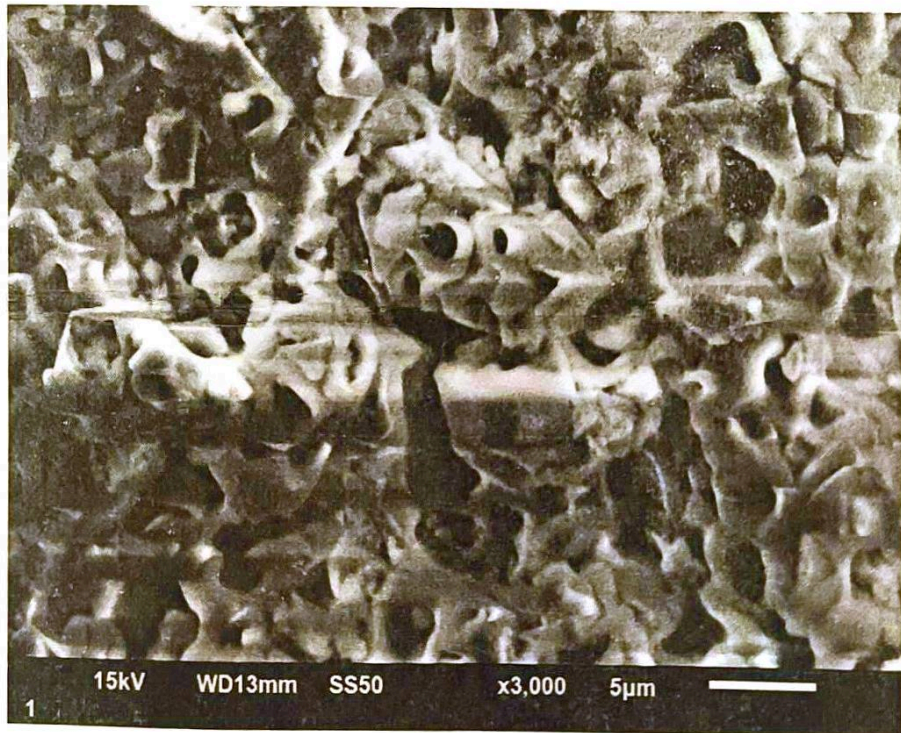
峰高: 928.65 cts.

△ 以绝对数值来看, 36.5479° 和 36.6708° 分别为第一和第二, 但它们的角度非常接近 (相差仅 0.12°), 且 d 值基本一致, 在 XRD 中通常属于同一个晶面衍射峰的分裂 (由于测试仪器 Cu Kα1 和 Kα2 双波长或样品晶格畸变所致)。从独立晶面有效的 3 强峰: 约 36.5°, 约 65.0° 和约 70.5°, 也能作为有效特征峰。

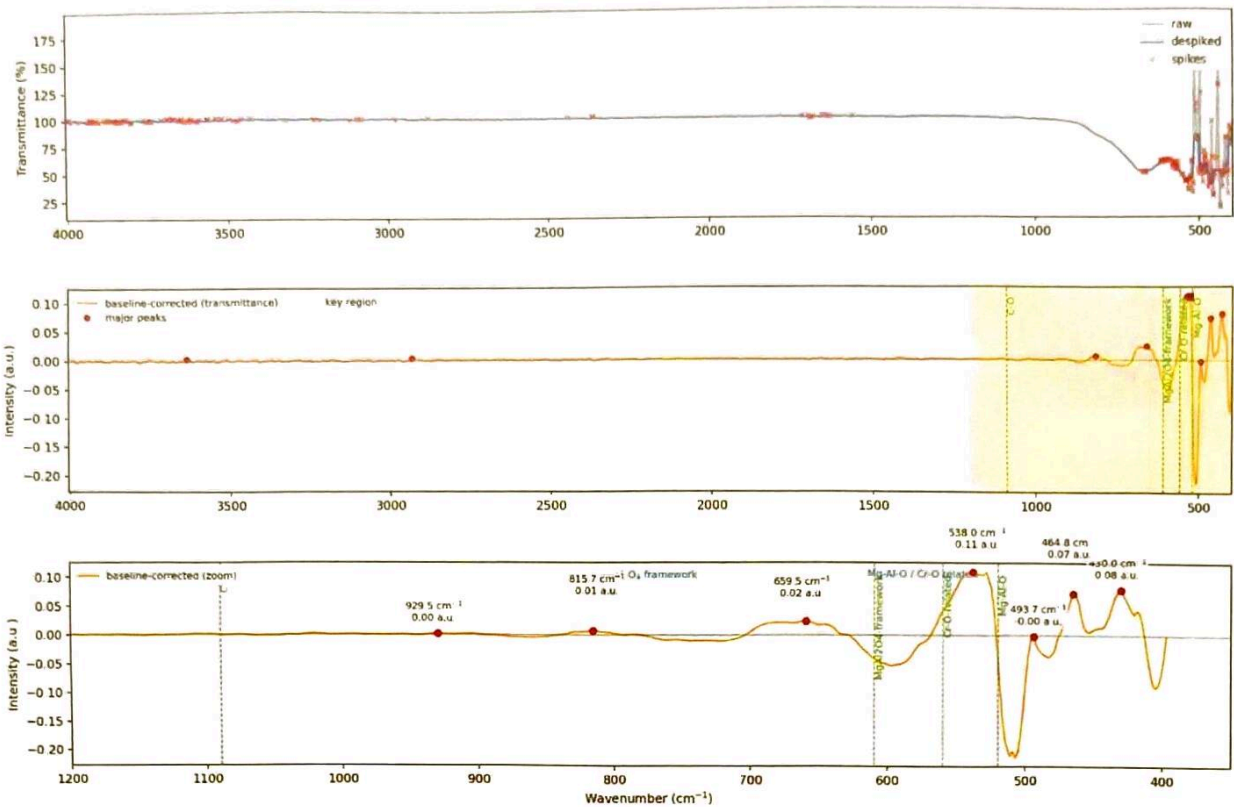
含碳较小的样品局部放大：



含碳较多样品，由于石墨在晶界处集聚，形成带条。



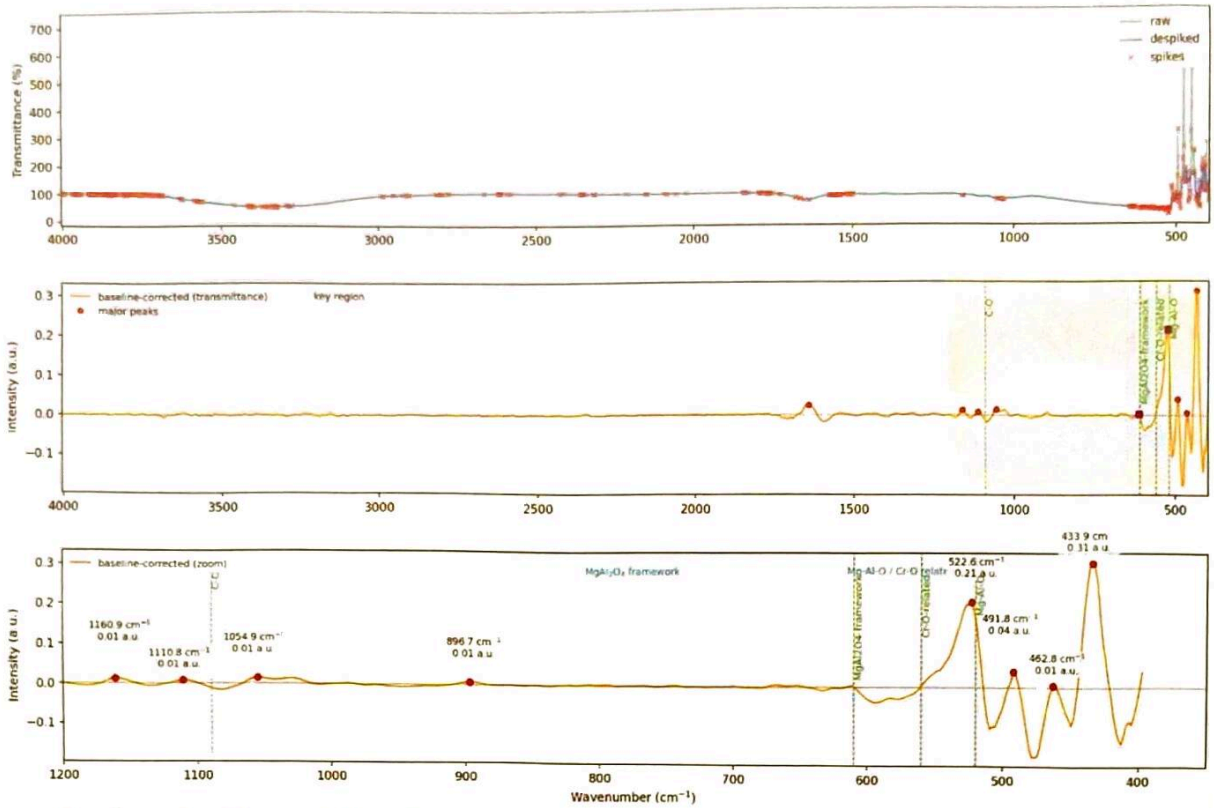
Cr - IR Analysis (MgAl2O4:Cr, possible carburization)



纯净Cr掺杂陶瓷，不添加任何溶剂

参数	Cr
石墨指数 (Carbon Index)	1.39
羟基含量	20%
原始T范围	~100% (平坦)
$\nu(\text{H}_2\text{O})$ 峰型	3755, 3637 (尖峰双峰)
$\delta(\text{OH})$ 峰	无
1419 cm ⁻¹ 峰	✓ 存在
675 cm ⁻¹ 峰	✓ 存在 (明显)
C-H 峰 (2976 cm ⁻¹)	极弱, 近似噪声
879 cm ⁻¹ 峰	无
检测碳指数	2

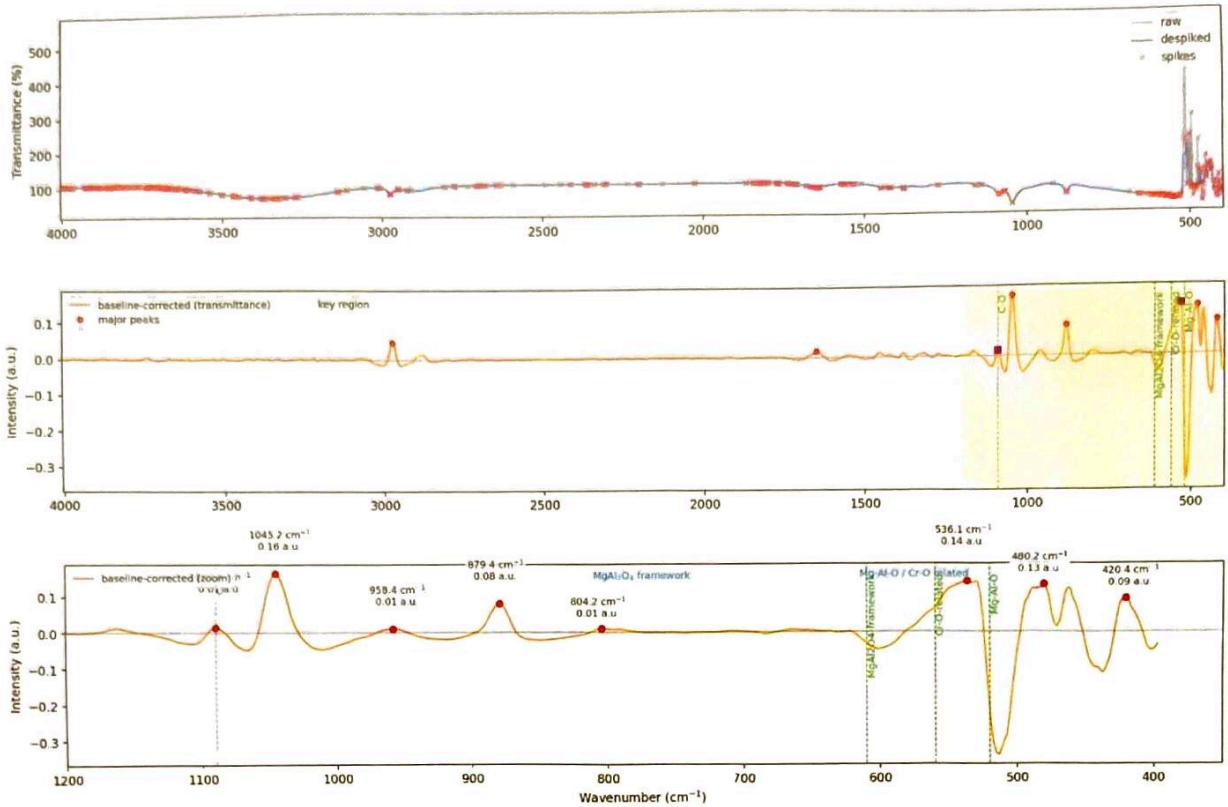
zhi shui — IR Analysis (MgAl2O4:Cr, possible carburization)



同一陶瓷+微量H₂O故意添加

参数	zhi shui (加水)
石墨指数 (Carbon Index)	12.13
检测碳种数	2
碳基分数	0.0%
原始谱T范围	~0-700%
v(O-H)峰型	3394(宽带)
δ(H ₂ O)峰	1639
1419 cm ⁻¹ 峰	X 痕
675 cm ⁻¹ 峰	X 痕
C-H峰 (2976 cm ⁻¹)	无明显
879 cm ⁻¹ 峰	无

zhi jiu jing - IR Analysis (MgAl₂O₄:Cr, possible carburization)



同-陶瓷 + 微量乙醇故意添加

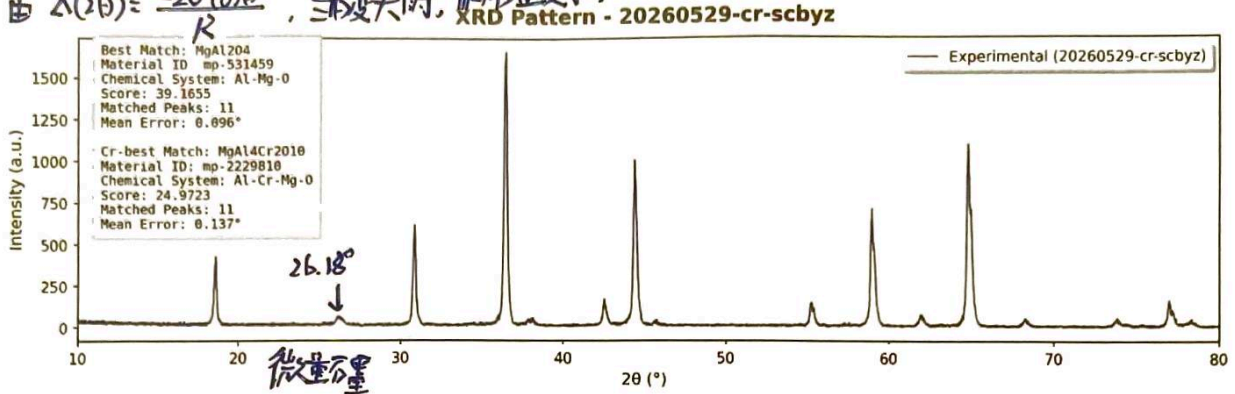
参数	zhi jiu jing (加酒精)
石墨指数 (Carbon Index)	44.64
粘土岩种类	7
铁基分数	0.0%
原始谱丁范围	~ 0-400%
V(OH)范围	3367 (宽峰)
δ(OH) 峰	1651
1419 cm ⁻¹ 峰	X 消失
675 cm ⁻¹ 峰	X 消失
C-H 峰 (2976 cm ⁻¹)	强 (0.08 a.u.)
879 cm ⁻¹ 峰	✓ 存在

三、分析讨论

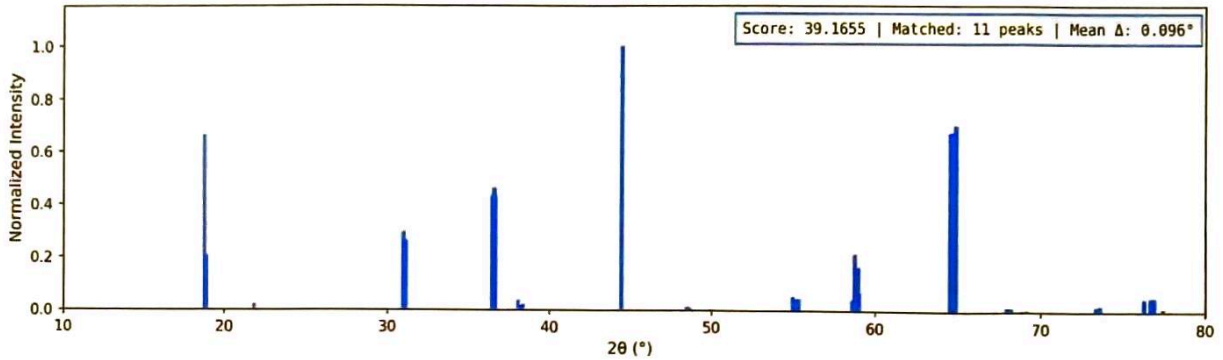
1. 实验结果与分析

样品 1: 渗碳层

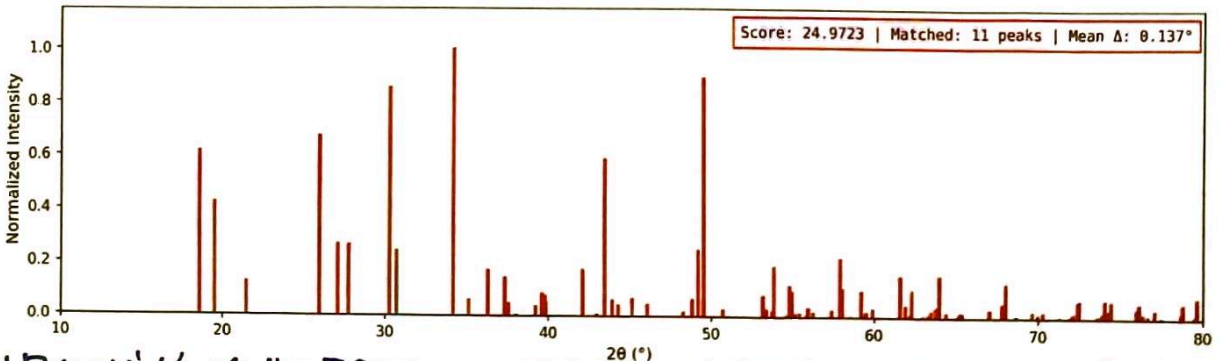
可以观察到峰位系统性偏移约 -0.32 至 -0.41° , 各峰偏移高度一致, 符合样品位高度偏移特征, 由 $\Delta(2\theta) = \frac{-2\delta \cos\theta}{R}$, 当 δ 大时, 偏移量变大.



Standard Card: MgAl₂O₄ (mp-531459)



Standard Card: MgAl₄Cr₂O₁₀ (mp-2229810)



利用(311)主峰(信噪比最佳)和(440)高角度峰(系统误差影响更小)可对晶格参数进行定标分析

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

(311)峰计算: $\theta_{311} = 18.22^\circ, d_{311} = \frac{1.54056}{2 \times \sin 18.22^\circ} \text{ \AA}$

$a_{(311)} = 2.465 \times \sqrt{11} = 2.465 \times 3.317 = 8.175 \text{ \AA}$

(440)峰计算: $\theta_{440} = 32.95^\circ, d_{440} = \frac{1.54056}{2 \times \sin 32.95^\circ} \text{ \AA}$

$a_{(440)} = 1.437 \times \sqrt{32} = 1.437 \times 5.657 = 8.129 \text{ \AA}$

对比标准 MgAl₂O₄ 的标值值有:

标准 $MgAl_2O_4$ 在 $CuK\alpha$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ 时, $a_{0\text{标准}} = 8.083$ 华南大学材料与能源学院

峰	计算 a (\AA)	与标准 $MgAl_2O_4$ 的偏差
(311)	8.175	$\frac{8.175 - 8.083}{8.083} = 1.14\%$ (+0.092)
(440)	8.129	$\frac{8.129 - 8.083}{8.083} = 0.57\%$ (+0.046)
平均	8.152	$\frac{8.152 - 8.083}{8.083} = 0.85\%$ (+0.069)

两峰结果相差 0.046 \AA , 说明可能存在无法由单峰消除的误差, 且最有可能是样品自由移动导致的样品台偏移, 后续对此峰决可加入内标 (Si 粉) 进行零点校正。

Cr^{3+} 掺杂分析

所有主峰相对标准 $MgAl_2O_4$ 系统性向低角度偏移, 表明晶格膨胀, 由 Vegard 定律, $MgAl_2O_4$, $a = 8.083 \text{ \AA}$; $MgCr_2O_4$, $a = 8.327 \text{ \AA}$:

$$x = \frac{a_{\text{app}} - 8.083}{8.327 - 8.083} = \frac{0.069}{0.244} \approx 0.28$$

此绝对值偏高, 考虑实际 Cr 仅约 2.5%, 证明了偏移量由仪器偏差和晶格真实膨胀共同贡献, 不可直接作用为 Cr 含量的定量结果, 但与另外两样品相比较仍有物理意义 (相对晶格参数)。

石墨相与次要相分析

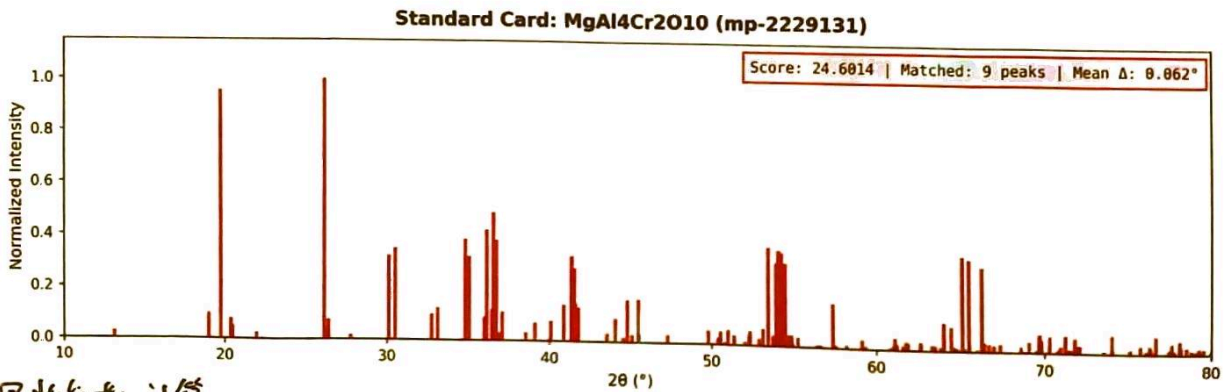
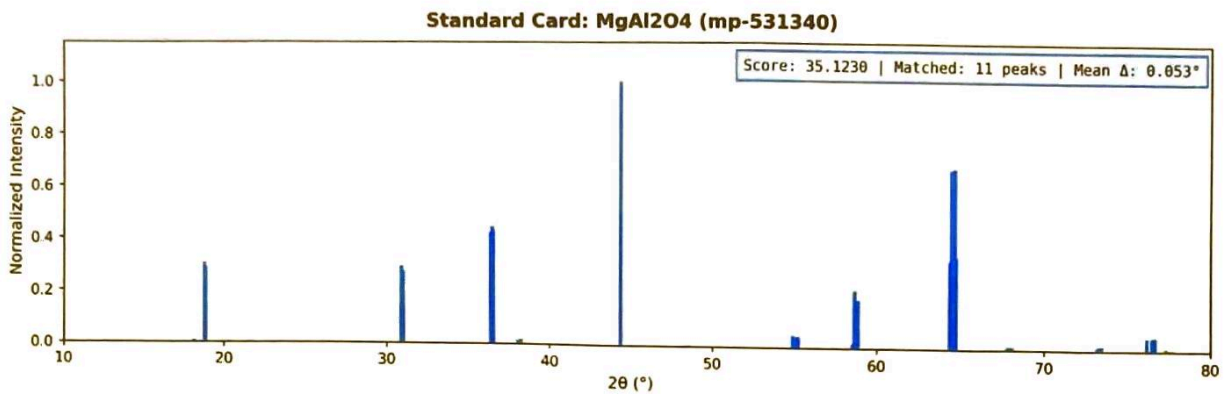
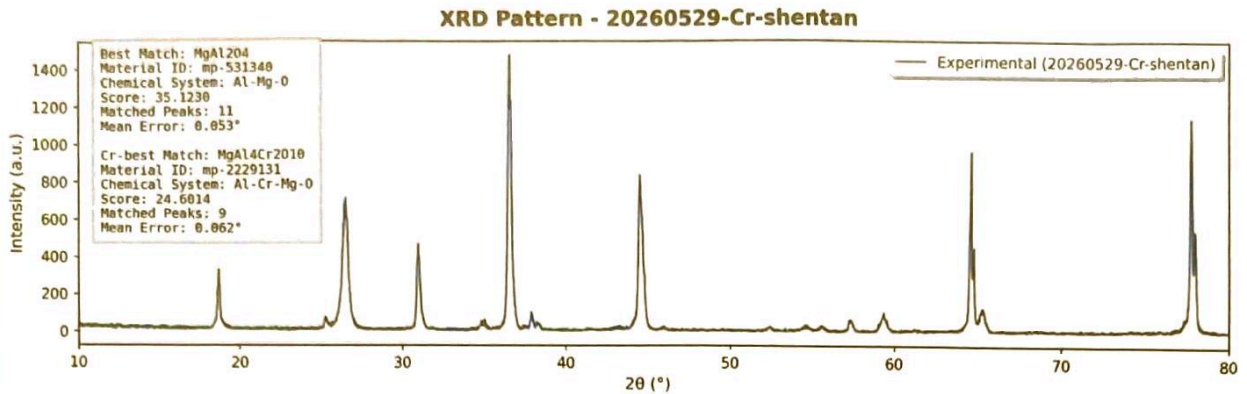
26.18° 位置: 强度 48, 石墨/最强峰比值 2.9%, 接近, 石墨 (002) 标准位置 26.58° 偏移 -0.40°, 与样品系统偏移一致, 且证明了极少石墨污染。

42.56° 和 62.02° 位置: 分别接近 MgO (200) 标准位置 42.91° (偏移 -0.35°) 和 MgO (220) 标准位置 62.30° (偏移 -0.28°), 偏移量与主尖晶石峰一致, 疑为微量未反应的 MgO 残留, 强度仅为 0.2% 和 3.2%, 不影响定性主相。

物相匹配质量评价

$MgAl_2O_4$ 匹配分 (39.17) 远高于 $MgAl_4Cr_2O_{10}$ (24.97) 分差 14.20, 观察 $MgAl_4Cr_2O_{10}$ 卡片峰型复杂 (~40 余峰), 而实验谱仅有 11 个显著峰, 结构特征不符, 因此为: 主相为 Cr^{3+} 固溶于 $MgAl_2O_4$ 的无序固溶体, 而不是有序 $MgAl_4Cr_2O_{10}$ 超结构相。

样品二：渗碳较多且样品在测试前自由移动位移过大



晶格参数计算

(311) 山峰 (36.56°)

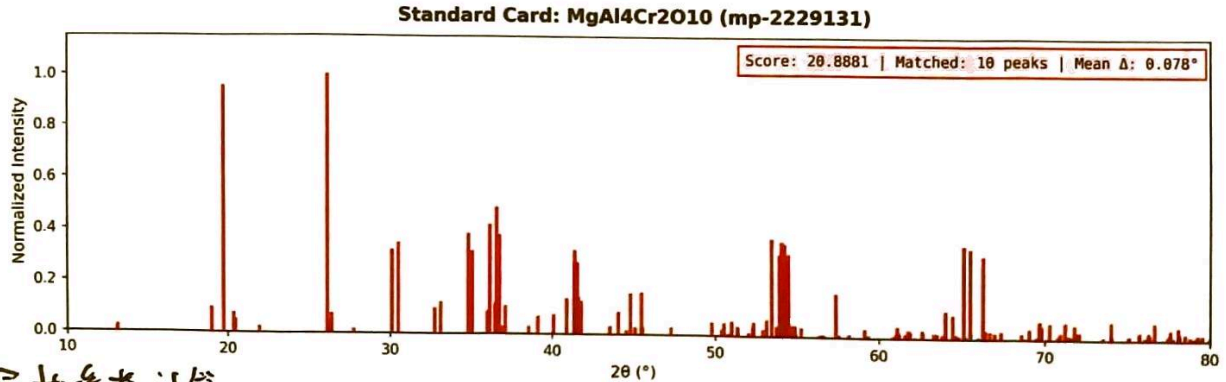
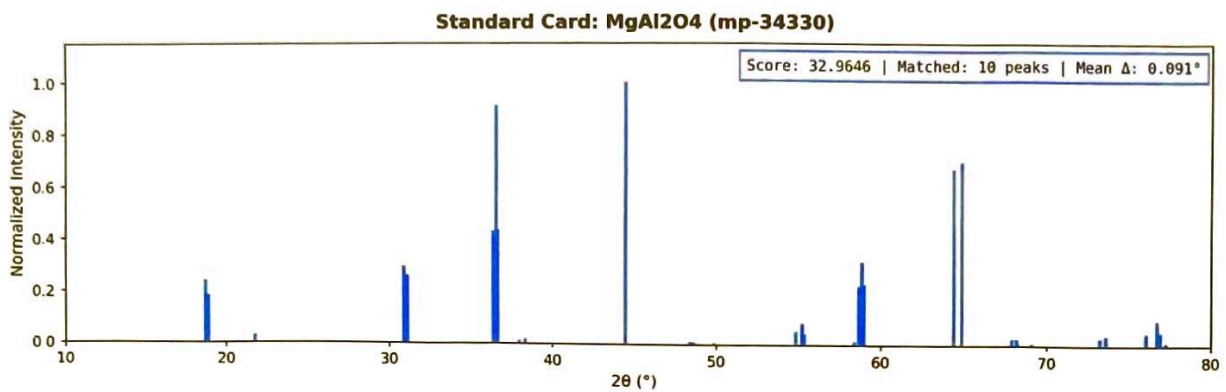
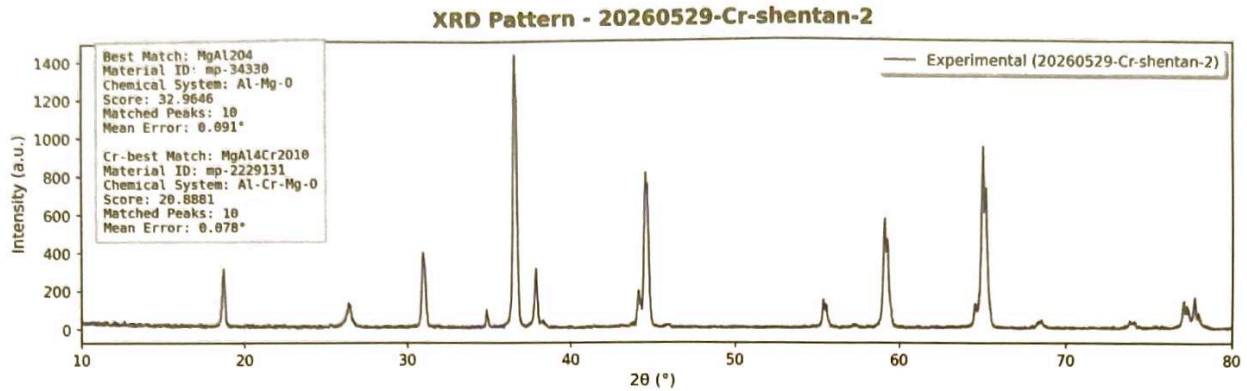
$$a_{(311)} = \frac{\sqrt{11} \times 1.54056}{2 \sin(18.28^\circ)} = \frac{5.111}{0.6277} = 8.143 \text{ \AA}$$

(440) 山峰 (64.62°)

$$a_{(440)} = \frac{\sqrt{32} \times 1.54056}{2 \sin(32.31^\circ)} = \frac{8.700}{1.0681} = 8.146 \text{ \AA}$$

两山峰结果高度一致，比渗碳少样品的 8.175 Å 更小，相差约 0.030 Å，表明进入晶格的 Cr 更少。

样品三：渗碳多，样品固定在样品台上。



晶格参数计算

(311) 峰 (36.60°):

$$a_{(311)} = \frac{\sqrt{3} \times 1.54056}{2 \sin(18.30^\circ)} = \frac{5.111}{0.6285} = 8.133 \text{ \AA}$$

(440) 峰 (65.02°):

$$a_{(440)} = \frac{\sqrt{2} \times 1.54056}{2 \sin(32.51^\circ)} = \frac{8.700}{1.0745} = 8.096 \text{ \AA}$$

两峰差异 0.037 \AA 较大，在固定时，样品未作对齐处理，反映了该操作的误差。

(440) 高角度峰结果仅 8.096 \AA ，更接近标准值 8.083 \AA ，表明此时样品中 Cr 的晶格进入量更少。

对次要峰 34.9° 的分析

在 34.9° 处的次要峰分析为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的峰, 因为:

$$d = \frac{1.54056}{2 \sin(17.45^\circ)} = 2.569 \text{ \AA}$$

对比刚压 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 (104) 面: 标准 $d = 2.552 \text{ \AA}$ ($2\theta = 35.15^\circ$), 考虑本样品系统偏移约 -0.25° , 有:

$$2\theta_{\text{预测}} = 35.15^\circ - 0.25^\circ = 34.9^\circ$$

说明样品中有少量未完全参与固相反应的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 残留, 5 实验中 Al_2O_3 比例为 (1) 34.9° 使 $\frac{\text{Al}}{\text{Mg}}$ 比偏高, 相吻合。

三样品晶格参数与 Cr 掺杂结果汇总

参数	标准 MgAl ₂ O ₄ 卡片	掺石炭少	掺石炭多位移了	掺石炭多·固定了
(311) 位置 2θ ($^\circ$)	36.83	36.44	36.56	36.60
(440) 位置 2θ ($^\circ$)	65.22	64.90	64.62	65.02
表观 a (311) (\AA)	8.083	8.175	8.143	8.133
表观 a (440) (\AA)	8.083	8.129	8.146	8.096
晶格常数 Δa (311) (\AA)	0	+0.092	+0.060	+0.050
石炭峰/主峰 的比	—	2.9%	50.1%	9.4%
相对 Cr 固溶程度	—	最多	中等	最少
杂质相	—	微量 MgO (?)	微量 + Al 杂质	微量 + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

问题讨论

由于样品是在淬火时, 样品台联动时, 样品发生了较大的位移, 其 77.74° 处出现的高达 1134 的峰, 相当于主峰的 81.7%, 而相同样品在固定时, 同位置强度仅 164 (12.6%), 这一差异是否来自 Al 呢? 铝 (FCC, $a = 4.049 \text{ \AA}$) 在 (311) 晶面有标准 2θ ($^\circ$) 为 78.23° 的衍射峰, 距主峰 77.74° 仅约 0.49° 的偏移。利用本样品自 (311) 尖晶石峰偏移 (-0.27°) 和样品位移公式 $\Delta(2\theta) = -\frac{2\delta \cos\theta}{R}$ 推算角度处的位移 (预期偏移):

$$\frac{\Delta(2\theta)_{\text{Al}(311)}}{\Delta(2\theta)_{\text{MgAl}_2\text{O}_4(311)}} = \frac{\cos\theta_{\text{Al}(311)}}{\cos\theta_{\text{MgAl}_2\text{O}_4(311)}} = \frac{\cos(38.87^\circ)}{\cos(18.28^\circ)} = \frac{0.778}{0.950} = 0.819$$

若以 (440) 峰偏移 (-0.61°) 为参考更为精确:

$$\Delta(2\theta)_{\text{Al}(311)} = -0.61^\circ \times \frac{\cos(38.87^\circ)}{\cos(32.31^\circ)} = -0.61^\circ \times \frac{0.778}{0.845} = -0.561^\circ$$

$$2\theta_{\text{Al}(311)\text{预测}} = 78.23^\circ - 0.56^\circ = 77.67^\circ$$

实测的 77.74° , 与预测值 77.67° 仅差 0.07° , 完全在误差范围内。

进一步的强度分析:

样品	77°附近强度	来源
渗石墨少 (偏移少)	140 (MgAl ₂ O ₄ (531) 正常强度)	纯尖晶石
渗石墨多·固定	164 (MgAl ₂ O ₄ (531) 正常强度)	纯尖晶石
渗石墨多·偏移	1134 (异常值)	尖晶石(531) ≈ 164 + 铝位(311) ≈ 970

因此, 渗石墨多·偏移样品的77.74°强峰是样品在测量中发生位移后暴露了假样品台, 导致铝(311)峰(标准78.23°)从约-0.49°偏移出现, 这一偏移量与该样品其余峰的系统规律完全一致. 该峰不是样品本身的特征峰, 在分析晶体时应当剔除.

问题讨论

渗石墨多和渗石墨少的板差异是什么?
三个样品的核心差异可归纳为以下四个层面:

- ① 晶格参数 — Cr实际进入固溶体的量
 - “渗石墨少” > “渗石墨多·偏移” > “渗石墨多·固定” > “纯MgAl₂O₄”
 - ≈ 8.17 Å ≈ 8.14 Å ≈ 8.13 Å ≈ 8.083 Å

渗石墨越少, 晶格膨胀越大, 说明更多的Cr³⁺成功进入尖晶石B位, 渗石墨多的样品中, 石墨发生碳热还原:



金属Cr⁰不进入晶格, 导致固溶体中Cr含量降低, 晶格膨胀减小.

② 石墨相含量 (直接反映了渗石墨程度)

样品	石墨峰2θ(°)	强度(cts)	石墨/主峰占比
渗石墨少	26.18	48	2.9%
渗石墨多·固定	26.44	122	9.4%
渗石墨多·偏移	26.52	696	50.1%

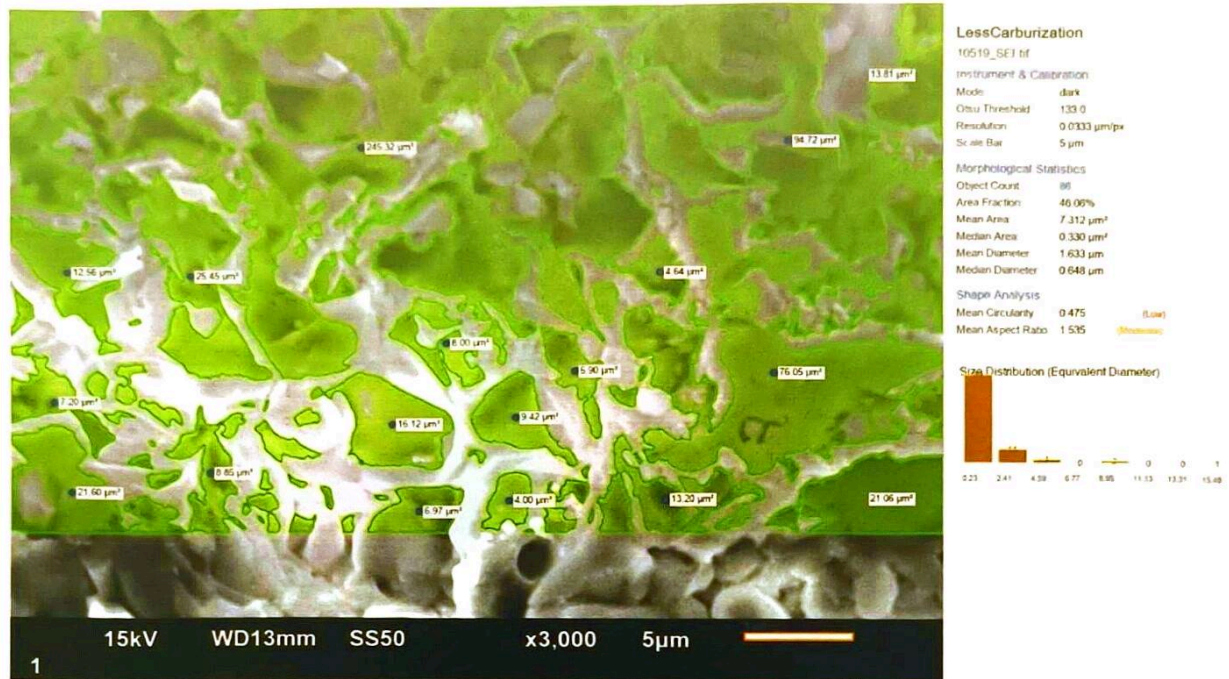
石墨(002)峰强度差约17倍, 定量证明了渗石墨程度的差异. 渗石墨多样品中大量石墨来自热压石墨纸在1300℃高温下向陶瓷样品的石墨渗透.

③ 物相纯度 (副相相律不同)

样品	检出相	形成原因
渗石墨少	微量MgO (42.56°, 62.02°)	Cr ³⁺ 充入固溶, Al/Mg接近计量比, 微量Mg残留
渗石墨多·偏移	大量石墨 (26.52°)	严重石墨污染
渗石墨多·固定	石墨 + α-Al ₂ O ₃ (39.90°)	Cr ₂ O ₃ 被热还原 → Al板污染 → 残留Al ₂ O ₃

本文两张图像均为断面开缝后，而非平行光截面。断裂面优先沿最薄弱路径，例如，晶界、晶内孔穴、扩展，因此所呈现的暗区面积相比真实体积孔穴率增大，不能直接等同于相对密度指标。

样品1：渗石墨少的分析



尺寸分布分布

ECD范围(μm)	近似对象数	代表性图注	特征
0.23 ~ 2.41	约75个(主体)	4.00, 4.64, 9.42...	细小晶界沟槽/微孔
2.41 ~ 4.59	约5个	12.56, 13.20, 13.81...	中等孔隙
4.59 ~ 8.95	约4个	16.12, 21.06, 25.45...	较大孔隙
> 8.95	约2个	94.72, 245.32	异常大孔/连通孔网

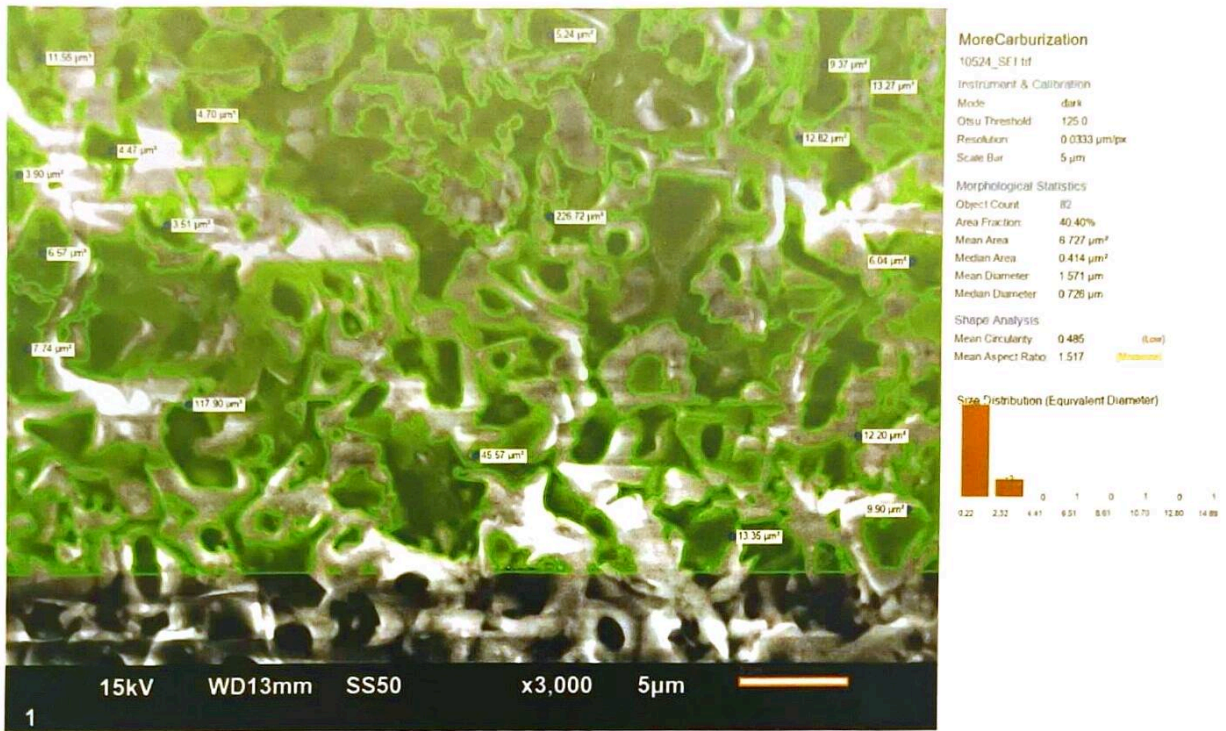
图中245.32 μm^2 为最大单个体暗区 (ECD $\approx 17.7 \mu\text{m}$) 远大于晶粒尺寸，又对应态上角的大面积连通孔网络，可能从断面的一片连通气孔区。

断面开缝显微分析

主要晶粒尺寸是约1~4 μm ，与XRD Scherrer估算的~28nm相差巨大，说明每个晶粒是由多个相干散射域组成，晶粒内部存在亚晶界。

断裂模式以沿晶断裂为主，暗区(晶界沟槽)连续分布于晶粒之间，晶粒表面光滑突出(凸出)。且孔隙开态中圆度仅0.475，孔隙极不规则，是相互连通的晶间孔隙网络(网络)。无明显石墨层，底部无明显水平暗纹，与XRD石墨峰极弱(2.9%)一致。

样品 2: 渗碳多的分析



尺寸分布分析

ECD范围(μm)	近似对象数	代表性图注面积 (μm²)	特征
0.22~2.32	约65个(总体)	3.51, 3.90, 4.47, 7.74, 9.37, 9.90	细小孔隙/晶界
2.32~6.51	约7个	11.50, 12.20, 12.82, 13.27, 13.35	中等孔隙
6.51~12.80	约3个	45.57	较大孔隙
>12.80	约2个	117.90, 226.72	大型连通孔隙墨层区域

226.72 μm² 和 117.90 μm² 两处大面积暗区分别对应图像中部的两块较大区域, 可能可能包含石墨夹杂 (与XRD中石墨峰度9.4%对应)。

断面开孔率特殊特性(特征)

图像内水平暗条文明显, 即XRD检出的石墨(002)峰对应的石墨片层。在SEI中碳的低二次电子产额(低Z碳=6)使其显示为深色, 加之石墨具有层状解理, 即形成断面上的水平暗条带。且整体的Otsu阈值更低, 仅125(相比132), 说明整个图像更暗, 碳在晶界的包覆降低了晶界区域的电子发射效率。

且固度略高, 0.485相比0.475, 高了0.01, 说明含石墨夹杂的孔隙/晶界区域边界略更平整, 因石墨解理面更平滑。且直径的中位更大, 0.726相比0.648, 即石墨夹杂增加了中等尺寸暗区的比例。

参数对比

参数	渗碳少	渗碳多	差值	含义
OSU参数	133	125	-8	渗碳多的图像整体更暗
对比度	86	82	-4	相近
平均有效直径	1.633 μm	1.571 μm	-0.062 μm	相近
中位数等效直径	0.648 μm	0.726 μm	+0.078 μm	渗碳多中位径更大
最大暗区面积	245.52 μm^2	226.72 μm^2	较接近	均有大连通孔
暗区面积分数	46.06%	40.40%	-5.66%	渗碳少断面孔隙展示多
平均圆度	0.475	0.485	+0.010	渗碳多孔开细各规整
平均纵横比	1.535	1.517	-0.018	渗碳少孔形略细长

渗碳少面积分数反而更高的解释

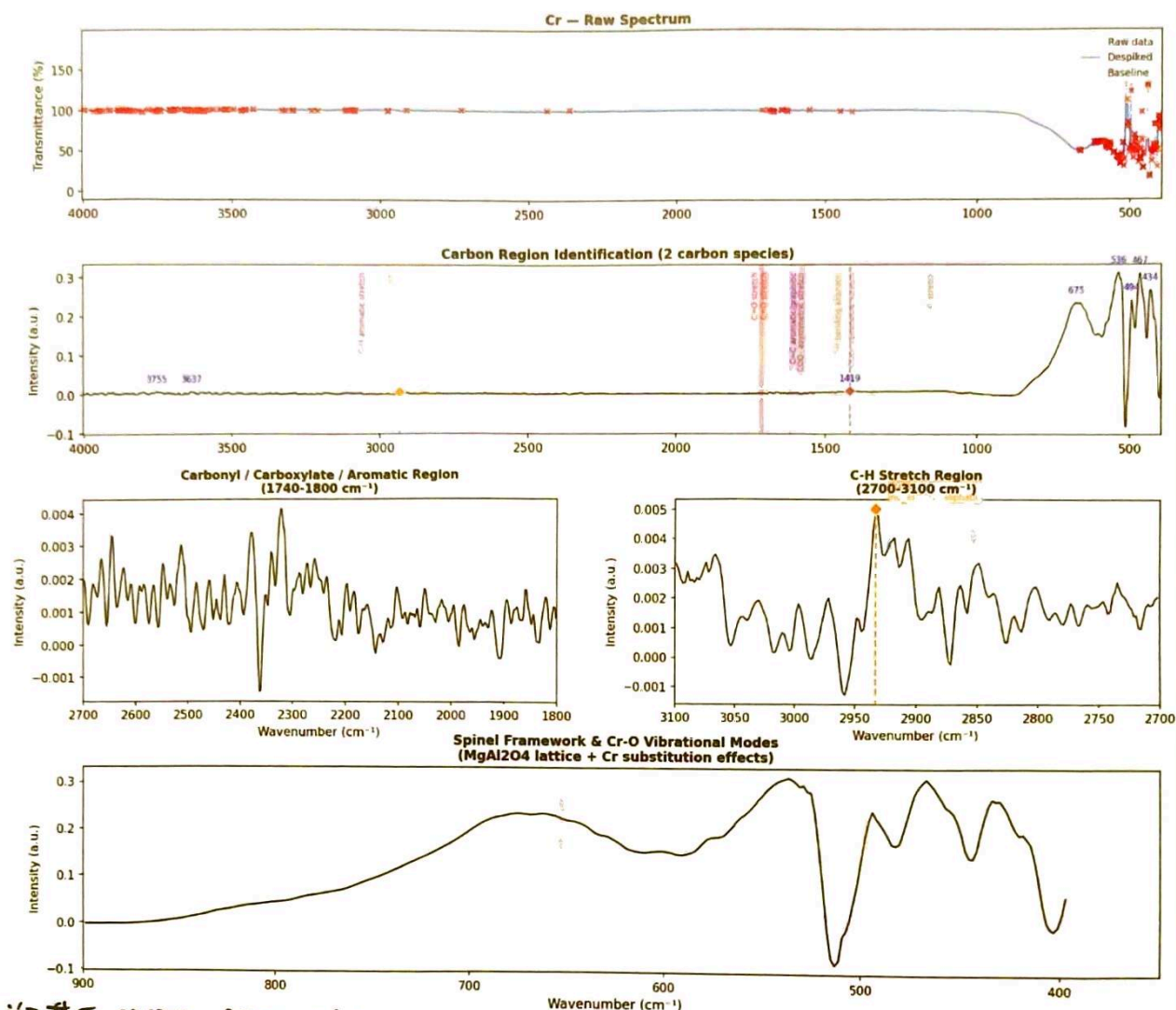
渗碳少的OSU阈值133更严格，在更高灰度处截断，保留了更多中灰晶界区域或为暗区；
 渗碳多的OSU阈值125更宽松，整体偏暗，反而将原本的灰色晶界归入亮区。且渗碳少的样品晶界无石墨膜润滑，断裂时晶界粗大造成裂纹，产生大量细小锯齿状暗沟。会贡献更多的暗区面积。而渗碳多的样品晶界有石墨膜包裹，断面更平滑，暗区更少但是更集中。且石墨均覆盖晶粒表面后，晶粒本身也变暗，与晶界之间的对比度下降，算法识别的暗区数量减少。

总的来说

特征	SEI观察	XRD对应特征	材料对应原因
渗碳少晶界粗糙	高暗区分数、高对比度	MgAl ₂ O ₄ 主相纯净	C ³⁺ 固溶完整，界面干净
渗碳多水平暗线条	局部暗区清晰可见	26.52度峰几乎是在强度上，为主峰50%	石墨模具渗碳严重
渗碳多中位孔径大	中位ECD 0.726 μm	有副相以Al ₂ O ₃ 于34.90°	局部反应不完全
两端晶粒尺寸相近	平均径1.5~1.6 μm	衍射峰宽相近 (~0.30 到 0.32°)	烧结程序相同

两样品均存在面积超过100 μm^2 的大型连通孔隙区域，暗示热压烧结程序在1300 °C / 30min下并没有完全消除大孔，局部致密化不充分，也与石墨模具中气氛控制不良（渗碳）直接有关。

Cr-Doped MgAl₂O₄ Carburization IR Analysis - Cr
Carbon Index: 1.39 | Species Detected: 2 | Carbonyl Fraction: 0.0%



羟基区 (3500 - 3800 cm⁻¹)
存在孤立自由羟基 (Isolated Free -OH)

峰位 (cm ⁻¹)	峰型	归属
3755	尖锐	孤立末端 Al-OH / Mg-OH (无氢键)
3637	略宽且大强度	桥接 Mg-OH 或 Cr-OH 表面种

$\tilde{\nu}(\text{Al-OH}) \approx 3740 \sim 3760 \text{ cm}^{-1}$

$\tilde{\nu}(\text{Mg-OH} / \text{Cr-OH}) \approx 3620 \sim 3650 \text{ cm}^{-1}$

孤立端基

桥接或缺陷位

峰形尖锐意味着这些OH基团彼此孤立, 无氢键缔合, 是干燥、洁净除表面物种的特征。

1419 cm⁻¹ 峰, 存在于Cr, 溶剂增加后消失

在Cr参照样品中, 1419 cm⁻¹ 处有一处明显峰, 而在加水 and 加酒精的样品中不存在。

这最有可能是孤立表面OH的弯曲振动, 与3755 / 3637 cm⁻¹ 的拉伸振动相对应:

$$\underbrace{3755 + 3637}_{\nu(\text{O-H})} \longleftrightarrow \underbrace{1419}_{\delta(\text{O-H})} \quad \text{两峰同时出现/消失}$$

归属分析:

候选归属	标准位置	可能性	分析
表面碳酸盐 $\nu_3(\text{CO}_3)$	1400~1500	高	从 $\gamma\text{-O}$ 表面易吸附大气 CO_2 形成 $\nu_3(\text{CO}_3)$
$\gamma\text{-O}$ 面内弯曲 $\delta(\text{Al-OH})$	1410~1430	高	与 3755/3637 的孤立 OH 面内
CH_3 弯曲 (δ)	1460~1470	低	不太可能, 石炭指数仅 1.39

消峰机制:

$\equiv \text{Al-OH}$ (孤立, 1419 cm^{-1}) + $\text{H}_2\text{O} / \text{EtOH} \rightarrow \equiv \text{Al-OH} \cdots \text{H}_2\text{O}$ (氢键缔合), δ 移至 $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$
 - 一旦溶剂覆盖表面, 孤立 OH 的弯曲模式被填充/未耦合, 1419 cm^{-1} 峰随孤立 OH 的孤立峰的消失而消失. 代之以 $1639 / 1651 \text{ cm}^{-1}$ 的水弯曲峰的振动吸收.

675 cm^{-1} 山峰, 仅存在于 Cr . 溶剂: 不加后消失.

Cr 样品的尖晶石相某区 (底图) 在 625 cm^{-1} 处有一清晰的峰, 在加水和不加酒精样品中均消失.

候选归属	标准位置 (cm^{-1})	可能性
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $T_{1u}(4)$ $\gamma\text{-O}$ 四面体伸缩	670-680	高
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Cr-O 八面体伸缩	625-660	中等
Cr_2O_3 E_u 模式	618-660	中等

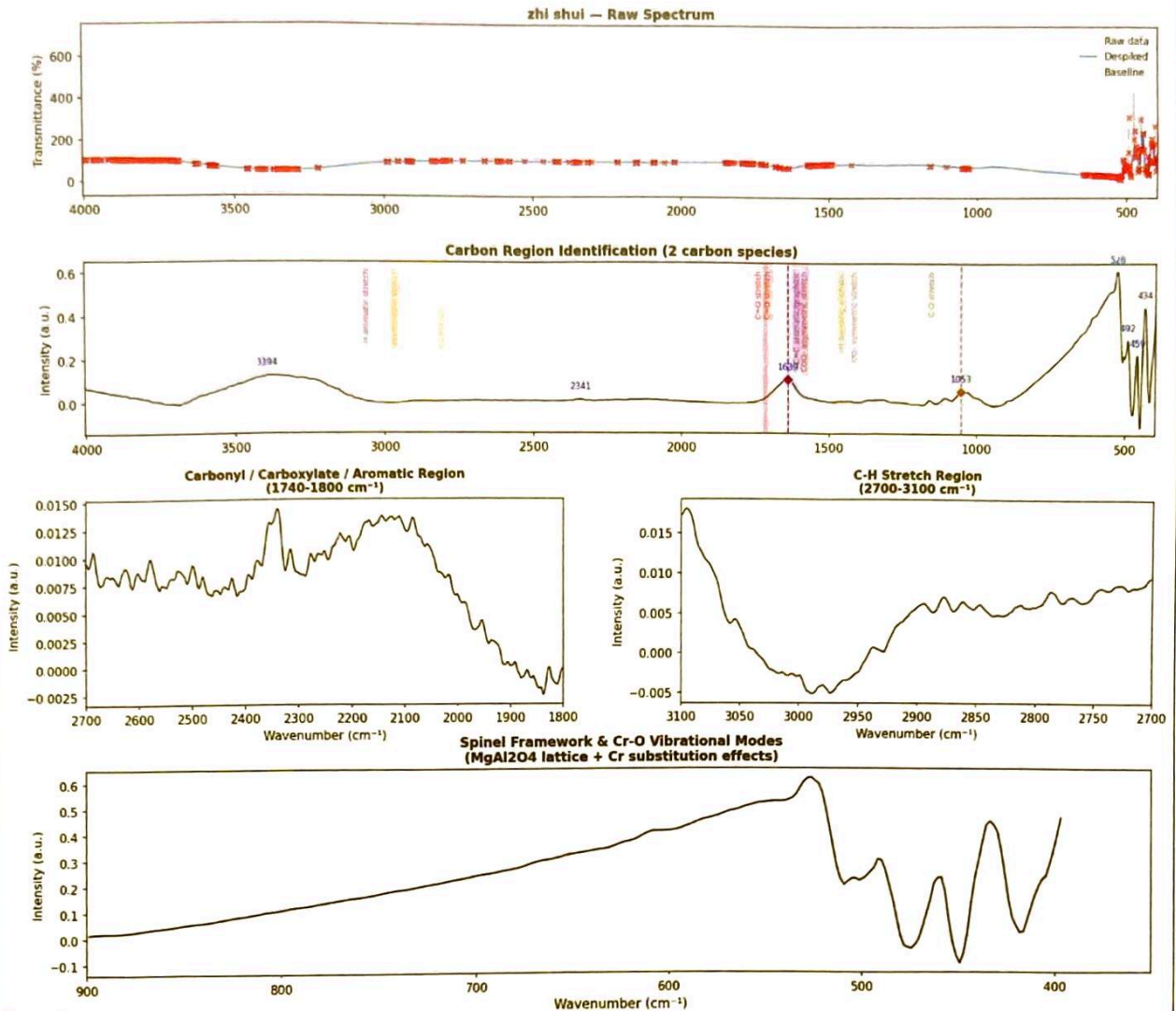
消峰机制:

$\gamma\text{-Al}^{3+}$ 是 Lewis 酸位点, 优先与水分子 Lewis 碱相配位:



水或乙醇的配位吸附改变了 $\gamma\text{-O}$ 四面体的力常数, 导致 675 cm^{-1} 模式红移并与 $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$ 宽带合并, 不再作为独立峰出现. 这是对 $\gamma\text{-Al}^{3+}$ 表面位点 Lewis 酸性的直接 IR 证据.

Cr-Doped MgAl₂O₄ Carburization IR Analysis — zhi shui
Carbon Index: 12.13 | Species Detected: 2 | Carbonyl Fraction: 0.0%

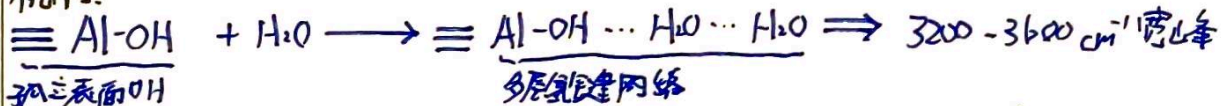


羟基区 (3500 - 3800 cm⁻¹)

存在氢键缔合水, 当微量水加入后, 孤立OH峰完全消失, 取而代之的是.

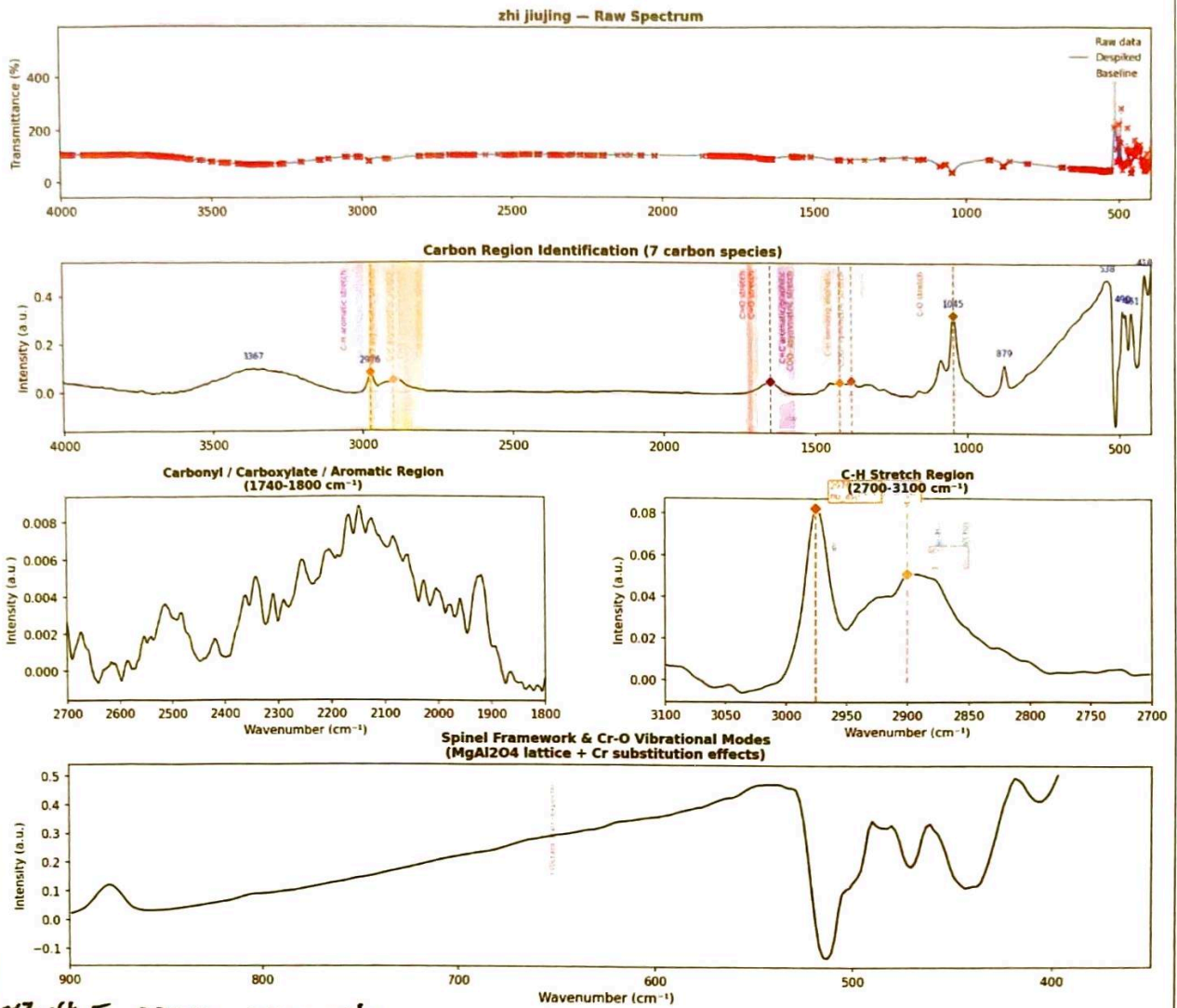
3755 + 3637 (尖锐, 孤立) $\xrightarrow{\text{加水}}$ 3394 (宽带, FWHM \approx 400 cm⁻¹, 氢键网络)

机制:



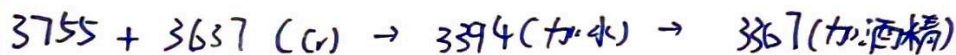
加水还引入了 $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1639 \text{ cm}^{-1}$ (水分子弯曲振动), 与 3394 cm^{-1} 构成吸附水的双联特征谱.

Cr-Doped MgAl₂O₄ Carburization IR Analysis — zhi jiuqing
Carbon Index: 44.64 | Species Detected: 7 | Carbonyl Fraction: 0.0%



羟基区 (3500 - 3800 cm⁻¹)

存在乙醇OH的介入, 在乙醇加入后其OH峰进一步红移至3367cm⁻¹, 比加水时更低27cm⁻¹. 这是由于乙醇的OH与陶瓷表面-OH形成更强的混合氢键网络, 乙醇为质子供体/受体双重性且氢键强于水层:



由OH峰的红移, 可量化氢键强度.

$$\Delta \tilde{\nu} = \tilde{\nu} (\text{孤立}) - \tilde{\nu} (\text{氢键}) \propto E_{\text{氢键}}$$

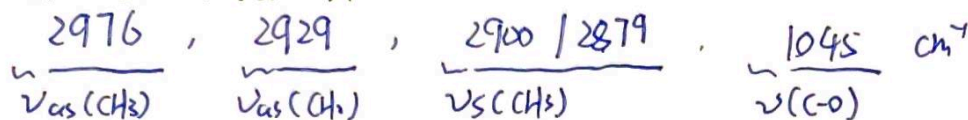
$$\Delta \tilde{\nu}_{\text{水}} = 3755 - 3394 = 361 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta \tilde{\nu}_{\text{酒精}} = 3755 - 3367 = 388 \text{ cm}^{-1}$$

C-H伸缩区 ($2700 - 3100 \text{ cm}^{-1}$) 可进行有机污染定量对比

样品	2976 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$)	2900 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$)	信号强度
Cr	较弱 (峰面积, $\sim 0.003 \text{ a.u.}$)	无明显	≈ 0
zhi shui	无明显	无明显	无有机-CH
zhi jiu jing	较强 ($\sim 0.08 \text{ a.u.}$)	明显 ($\sim 0.05 \text{ a.u.}$)	存在有机-CH

乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 特征峰位:



在 zhi jiu jing 中存在这些特征峰, 证明了乙醇吸附. Cr 参照中 C-H 几乎为零, 证明该样品表面洁净无有机残留.

碳指数定量分析

$$1.39 \xrightarrow{+H_2O} \underbrace{12.13}_{\text{zhi shui (加水)}} \xrightarrow{+EtOH} \underbrace{44.64}_{\text{zhi jiu jing (加乙醇)}}$$

$\underbrace{1.39}_{\text{Cr (参照)}}$

污染源	碳指数增量	增量倍数	增碳种类
微量水 (对比 Cr)	+10.74	x8.7	0 (仅为 2 种)
微量乙醇	+43.25	x32.1	15 种 (1-7)

水是无机物 (仅 O-H 振动), 对碳指数贡献主要来自水-陶瓷界面 C-O 类振动 (1053 cm^{-1})
 乙醇为有机物 含 -OH, -C-O, C=C 等多种碳相关振动, 碳指数增加 43 个单位. 且额外引入 15 种新的碳种.

2. 问题提出与讨论

在利用 Vegard 定律从 XRD (311 峰位) 估算 G 层容量时, 直接代入测量值得到的 $x \approx 38\%$, 远高于材料计算的 $\sim 2.5\%$. 请推导这一偏差的来源, 并给出修正思路.

偏差的理论来源为 样品位移误差:

对于偏移于射仪中心 δ 的样品, 布拉格角系统偏移为:

$$\Delta\theta = -\frac{2\delta \cos\theta}{R}$$

低角度 θ 小, $\cos\theta$ 大, 偏移显著; 高角度 θ 大, $\cos\theta$ 小, 偏移趋近消除. 这便得由单个低角度峰算出的晶格参数偏大, 导致虚高的 x .

利用 Nelson-Riley 外推法修正

对多峰分别计算表观晶格参数 a_{app} , 再对函数:

$$f(\theta) = \frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}$$

线性外推到 $f(\theta) \rightarrow 0$, 即 $\theta \rightarrow 90^\circ$, 此时截距即真实晶格参数 a_{true} :

$$a_{app} = a_{true} + C \cdot f(\theta)$$

本实验中 (311) 和 (440) 两峰所给的 a 值相差 0.046 \AA , 正是由上述角度依赖误差所致. 若用高角度 (440) 单独估算: $a \approx 8.096 - 8.129 \text{ \AA}$, 对应 $\Delta a \approx 0.03 \sim 0.046 \text{ \AA}$. 代入 Vegard 定律 ($\Delta a_{tot} = 0.244 \text{ \AA}$) 有:

$$x = \frac{\Delta a}{0.244} \approx 0.05 - 0.19 \rightarrow G\% \approx 2.5 - 9.5\%$$

其下限与材料计算相吻合, 即真实的 G 层容量约 2.5%

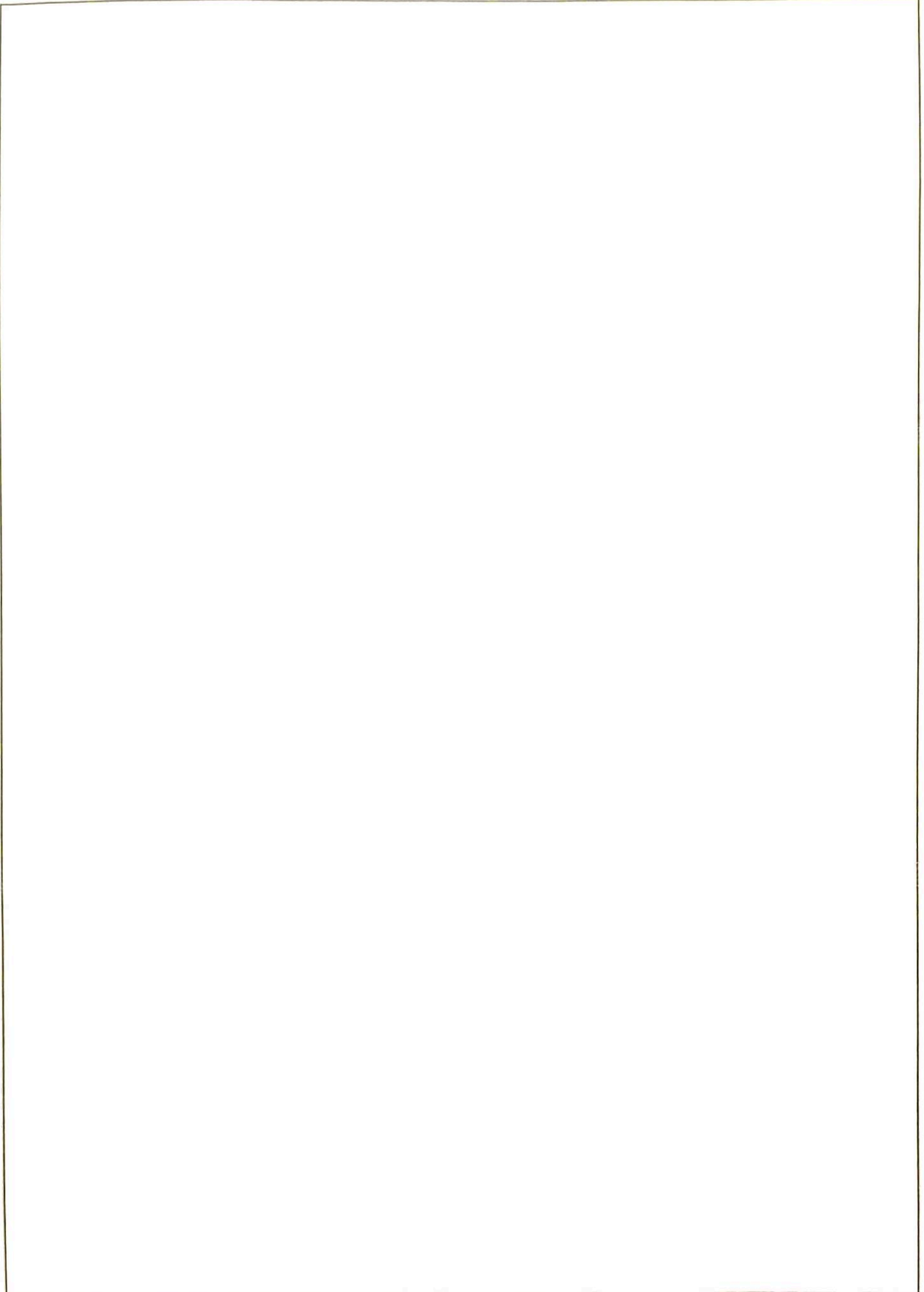
指导教师签名:

日期:

四、其它

备注：

1. 第四部分（其它）由教师自行规定填写内容，可为课程大纲设置但本实验报告前三部分未包含在内的学习任务。
2. 若本课程不涉及其它内容，教师不需要在第四部分后的“指导教师签名”处签名。



指导教师签名:

日期: