



Chương 5. Phương pháp kết tinh

Phan Văn Tường

Các phương pháp tổng hợp vật liệu gốm.

NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2007.

Tr 40 – 45.

Từ khoá: Phương pháp kết tinh, pha lỏng, pha thủy tinh.

Tài liệu trong Thư viện điện tử ĐH Khoa học Tự nhiên có thể được sử dụng cho mục đích học tập và nghiên cứu cá nhân. Nghiêm cấm mọi hình thức sao chép, in ấn phục vụ các mục đích khác nếu không được sự chấp thuận của nhà xuất bản và tác giả.

Mục lục

Chương 5	PHƯƠNG PHÁP KẾT TINH	2
5.1	Kết tinh từ pha lỏng.....	2
5.2	Kết tinh từ pha thủy tinh [22]	7

Chương 5

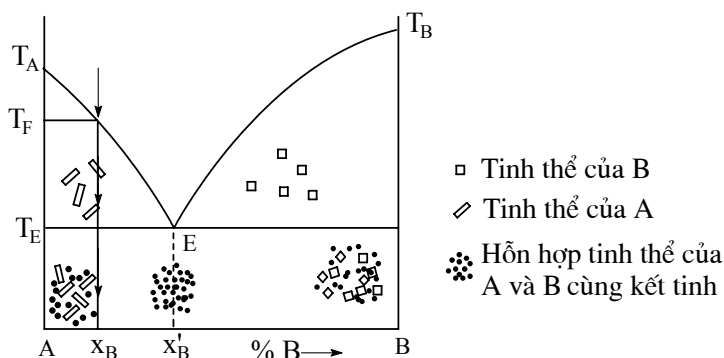
PHƯƠNG PHÁP KẾT TINH

Quá trình kết tinh là quá trình hình thành pha rắn tinh thể từ pha lỏng hoặc pha thủy tinh. Phương pháp kết tinh trong kỹ thuật chế tạo vật liệu thường cho sản phẩm dưới dạng đơn tinh thể với kích thước lớn hoặc sản phẩm dưới dạng khối rắn chắc chứa nhiều loại tinh thể.

5.1 Kết tinh từ pha lỏng

Giản đồ trạng thái cân bằng giữa pha lỏng và pha rắn (gọi là giản đồ trạng thái ngưng kết) là thông tin quan trọng nhất để xây dựng kỹ thuật chế tạo vật liệu theo phương pháp này.

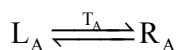
Trước hết chúng ta xét giản đồ trạng thái của hệ ngưng kết bậc hai trường hợp tạo thành otecti đơn giản (hình 18).



Hình 18.

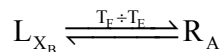
Hệ bậc hai A-B trường hợp tạo thành otecti đơn giản

Khi làm nguội pha lỏng của cấu tử A nguyên chất đến nhiệt độ nóng chảy của A (T_A) thì bắt đầu xảy ra quá trình kết tinh pha rắn A



Quá trình này có số bậc tự do bằng 0 nên xảy ra ở một nhiệt độ xác định trong khi làm lạnh. Quá trình kết tinh có hai giai đoạn: tạo mầm tinh thể và phát triển mầm. Mầm tinh thể thường phát sinh bên thành bình đựng hoặc có trường hợp phải đưa từ ngoài vào. Lượng mầm kết tinh càng nhiều thì tinh thể sản phẩm có kích thước càng bé. Khi cần thu được đơn tinh thể có kích thước lớn thì phải gắn một mầm kết tinh vào trục quay đặt trong lòng pha lỏng rồi chọn chế độ thích hợp giữa tốc độ làm lạnh và tốc độ quay của trục và tiến hành kết tinh trong một thời gian dài.

Nếu trong pha lỏng ngoài A ra còn chứa cấu tử B (giả sử có thành phần phần trăm của B là x_B) thì quá trình kết tinh A bắt đầu xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn ($T_F < T_A$) và suốt trong quá trình kết tinh đó nhiệt độ giảm dần từ T_F đến T_E .



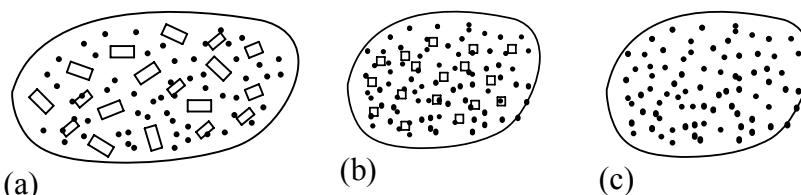
Thành phần pha lỏng thay đổi dần từ x_B đến x'_B (thành phần otecti).

Trong quá trình này chỉ xảy ra sự kết tinh A, do đó nếu tiến hành làm lạnh chậm sẽ thu được những tinh thể A hoàn chỉnh với kích thước lớn. Khi nhiệt độ đạt tới T_E sẽ xảy ra quá trình kết tinh đồng thời A và B.



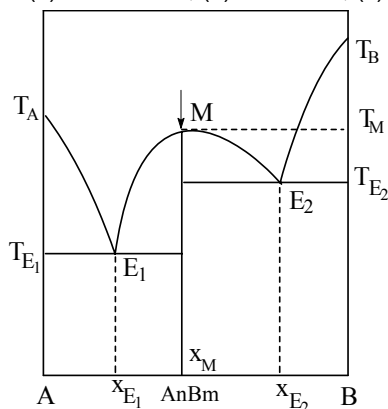
Hệ có số bậc tự do bằng 0 nghĩa là mặc dầu làm lạnh nhiệt độ cũng vẫn ở T_E cho đến khi toàn hệ hoá rắn hết.

Sự kết tinh đồng thời A và B tạo thành một hỗn hợp những tinh thể rất bé (hỗn hợp otecti) bọc quanh các hạt tinh thể lớn của A. Sản phẩm gồm thu được sau khi mài phẳng, đánh bóng rồi chụp ảnh bằng kính hiển vi sẽ được như trên hình 19. Trong đó các hạt lớn của A phân bố mật thiết trong trường gồm các hạt mịn của A và B. Ta có thể xem sản phẩm gồm này như một loại composit trong đó pha nền là hỗn hợp otecti, pha tăng cường là tinh thể có kích thước lớn của A. Tỷ lệ giữa pha nền và pha tăng cường có thể thay đổi khi thay đổi thành phần ban đầu của x_B . Tùy theo hình dạng tinh thể của pha tăng cường và pha nền tỷ lệ giữa thành phần hai pha sẽ cho ta sản phẩm rắn có đặc tính khác nhau.



Hình 19.

Cấu tạo hạt của pha rắn: (a) trước otecti, (b) sau otecti, (c) otecti



Hình 20.

Hệ bậc hai tạo thành hợp chất nóng chảy tương hợp

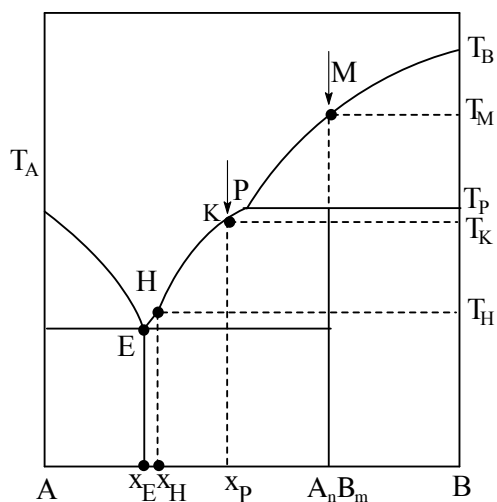
Đối với hệ có tạo thành hợp chất hoá học A_nB_m nóng chảy tương hợp (hình 20) ta có thể sử dụng giản đồ trạng thái để chế tạo đơn tinh thể của hợp chất A_nB_m , hoặc sản phẩm rắn có chứa những tinh thể lớn A_nB_m phân bố trong trường các hạt mịn của A_nB_m và cấu tử hợp phần. Để điều chế đơn tinh thể của A_nB_m phải chuẩn bị thành phần phối liệu ban đầu có tỷ lệ mol $A/B = n/m$. Nấu nóng chảy hoàn toàn (ở nhiệt độ T cao hơn T_M) rồi làm lạnh chậm chạp đến gần T_M , chọn tốc độ quay mầm tinh thể phù hợp với tốc độ làm lạnh sẽ thu được đơn tinh thể có kích thước lớn.

Muốn chế tạo sản phẩm rắn có thành phần cấu tạo gồm các hạt tinh thể lớn của A_nB_m phân bố mật thiết trong trường các hạt mịn A_nB_m và A cần chọn thành phần ban đầu nằm giữa x_{E1} và x_M và giữ nhiệt độ kết tinh trong khoảng T_M và T_{E1} .

Nếu thành phần nguyên liệu ban đầu nằm giữa x_M và x_{E2} và khoảng nhiệt độ kết tinh từ T_M đến T_{E2} thì sản phẩm rắn gồm các hạt tinh thể lớn của A_nB_m phân bố trong trường các hạt mịn của B và A_nB_m .

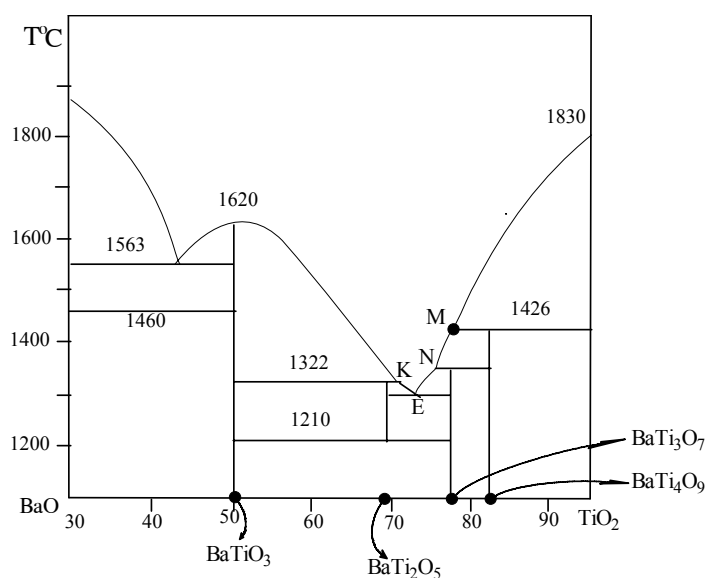
Việc chế tạo đơn tinh thể của loại hợp chất nóng chảy không tương hợp có phần phức tạp hơn. Hình 21 là giản đồ trạng thái của hệ bậc hai A-B trong đó có tạo thành hợp chất nóng chảy không tương hợp A_nB_m ở nhiệt độ T_P .

Nếu ta chuẩn bị thành phần ban đầu ứng đúng với hợp chất A_nB_m thì sau khi nấu nóng chảy hoàn toàn rồi làm nguội lạnh đến T_M sẽ kết tinh rắn B nguyên chất chứ không thu được tinh thể hợp chất A_nB_m . Để cho sự kết tinh ngay ban đầu được tinh thể hoàn chỉnh của hợp chất A_nB_m thì ta chuẩn bị thành phần ban đầu ứng với điểm K (sát ngay dưới điểm P). Sau khi nấu nóng chảy hoàn toàn rồi làm lạnh đến T_K sẽ bắt đầu kết tinh tinh thể rắn của hợp chất A_nB_m . Quá trình kết tinh chỉ nằm trong khoảng nhiệt độ từ T_K đến T_H (hơi cao hơn nhiệt độ 0tecti T_E) là phải kéo cần mang tinh thể ra.



Hình 21.

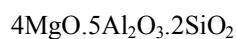
Hệ bậc hai A-B tạo thành hợp chất nóng chảy không tương hợp A_nB_m

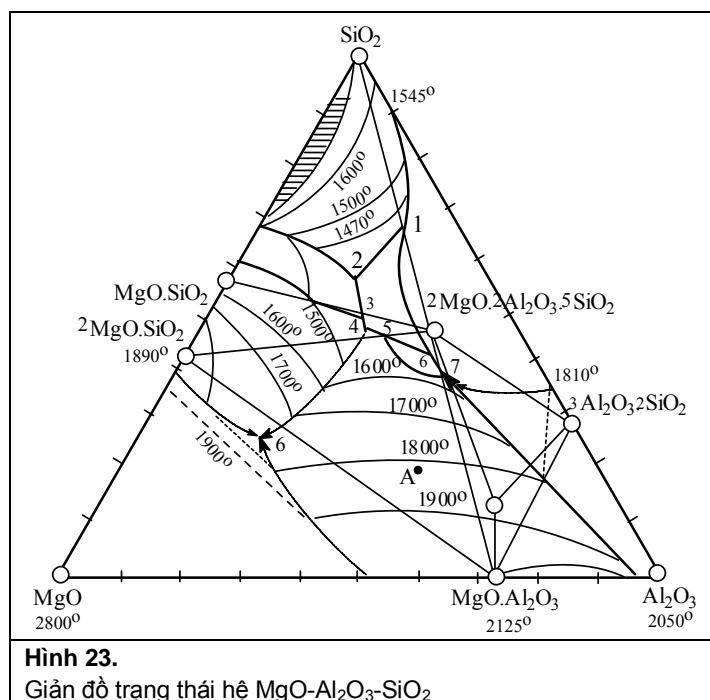


Hình 22.
Hệ bậc hai BaO-TiO₂

Ví dụ giản đồ trạng thái của hệ BaO-TiO₂ (hình 22) tạo thành hợp chất nóng chảy tương hợp BaTiO₃ và ba hợp chất nóng chảy không tương hợp là BaTi₂O₅ (chỉ bền nhiệt độ trong khoảng 1210°C đến 1322°C), BaTi₃O₇ (nóng chảy ở 1357°C kèm theo sự phân huỷ cho pha rắn) BaTi₄O₉ (nóng chảy không tương hợp ở 1426°C kèm theo sự phân huỷ tạo thành TiO₂). Sử dụng thủ thuật thực nghiệm trên đây ta có thể chế tạo được đơn tinh thể của các hợp chất đó.

Việc chế tạo đơn tinh thể của hợp chất bậc ba nóng chảy không tương hợp còn phức tạp hơn nữa. Chúng ta xét một giản đồ trạng thái cụ thể. Hình 23 là giản đồ trạng thái hệ bậc ba MgO-Al₂O₃-SiO₂ trên đó có các đường đẳng nhiệt. Hệ này có tạo thành hai hợp chất bậc ba đều nóng chảy không tương hợp đó là cordierit có công thức 2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂, điểm biểu diễn nằm ngoài miền kết tinh của nó (trên giản đồ miền kết tinh cordierit giới hạn bằng các điểm 1-2-3-4-5-6) và Saphiarin có công thức 4MgO.5Al₂O₃.2SiO₂, điểm





biểu diễn cũng nằm ngoài miền kết tinh của nó (miền kết tinh saphiarin ở trên giản đồ được giới hạn bằng các điểm 5-6-7).

Trong hệ này còn tạo thành các hợp chất bậc hai là mulit có công thức $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ nóng chảy không tương hợp, spinen $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ nóng chảy tương hợp, octosilicat magie (phosterit) có công thức Mg_2SiO_4 nóng chảy tương hợp, metasilicat magie có công thức MgSiO_3 nóng chảy không tương hợp.

Để biết được thành phần của sản phẩm gồm thu được khi làm nguội lạnh một pha lỏng gồm ba oxit đó thì trước hết phải xác định thành phần của pha lỏng và điểm biểu diễn của pha lỏng đó trên giản đồ. Từ các thông tin như điểm biểu diễn của pha lỏng nằm trong tam giác nào, các miền kết tinh của các hợp chất, các đường đẳng nhiệt ta có thể biết được sản phẩm gồm thu được khi làm nguội lạnh chậm chạp pha lỏng đó đến nhiệt độ phòng. Ví dụ thành phần nguyên liệu của chúng ta gồm 20% SiO_2 , 50% Al_2O_3 và 30% MgO có điểm biểu diễn ở A nằm trong tam giác $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Mg}_2\text{SiO}_4-2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$. Điểm A nằm giữa hai đường đẳng nhiệt 1800 và 1900°C, nghĩa là khi làm nóng chảy hoàn toàn nguyên liệu rồi nguội lạnh pha lỏng đó đến 1820°C sẽ bắt đầu quá trình kết tinh. Quá trình kết tinh sẽ kết thúc ở điểm 4 (khoảng 1370°C) và cho gồm sản phẩm có ba pha là spinen ($\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$), phosterit (Mg_2SiO_4) và cordierit ($2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$). Cấu trúc pha của gốm gồm các hạt tinh thể lớn của spinen phân bố mật thiết trong trường các hạt nhỏ của ba pha đó.

Để chế tạo đơn tinh thể cordierit có thể tiến hành theo hai cách:

- Từ điểm biểu diễn cordierit kẻ các đường thẳng đi qua miền kết tinh của nó (gọi là các tia kết tinh). Chọn tia có độ dài lớn nhất. Chuẩn bị thành phần nguyên liệu ứng với điểm có nhiệt độ cao nhất trên đường đó. Nấu nóng chảy phối liệu rồi gây mầm kết tinh trong quá trình làm lạnh chậm từ nhiệt độ ứng với điểm cao nhất đến điểm có nhiệt độ thấp nhất của tia kết tinh đó.

Chuẩn bị bột cordierit nguyên chất và giữ lâu dài ở nhiệt độ khoảng 1400°C cho đến khi thu được đơn tinh thể hoàn chỉnh.

5.2 Kết tinh từ pha thủy tinh [22]

Có một số trường hợp muốn tổng hợp pha tinh thể phải đi qua một giai đoạn trung gian tạo thành pha thủy tinh, rồi từ pha thủy tinh mới tiến hành quá trình kết tinh pha tinh thể cần thiết với sự có mặt của chất gây mầm (trong kỹ thuật gọi là chất xúc tác). Việc chuyển từ pha thủy tinh sang pha tinh thể là giai đoạn quan trọng trong sản xuất loại vật liệu mới gọi là xitan.

Nguyên tắc chung của sản xuất xitan như sau: trước hết đun nóng chảy hoàn toàn phối liệu với sự có mặt của chất xúc tác. Khi thu được khối thủy tinh trong suốt, người ta làm lạnh đến nhiệt độ cần thiết rồi ủ đến nhiệt độ đó để tiến hành quá trình kết tinh. Giai đoạn quan trọng nhất của sản xuất xitan là sự hình thành mầm kết tinh trong khối thủy tinh đó do có mặt của chất xúc tác như Au, Pt, Cu, TiO_2 , ZnO_2 , P_2O_5 , ZnO .

Tùy theo chất xúc tác mà có thể phân thành các phương pháp sản xuất xitan như sau:

a) Với chất xúc tác là Au^+ , Ag^+ , Cu^{2+} . Thường sử dụng với hệ thủy tinh nhạy cảm với ánh sáng như $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Thành phần của hệ dao động trong khoảng 73 đến 81% SiO_2 , 6 đến 13% Li_2O , 4 đến 10% Al_2O_3 , ngoài ra còn khoảng 0 đến 4% Na_2O , 0 đến 3% K_2O , 0,03 đến 0,04% CeO_2 . Sau khi tác động lên thủy tinh này một bức xạ cực ngắn thì hệ sẽ phát sinh mầm kết tinh. Có thể điều chỉnh mầm kết tinh bằng các thay thế ion Ce^{4+} bằng Sn^{2+} , Sb^{3+} . Nhiệt độ hình thành mầm kết tinh khoảng 600 đến 750°C ban đầu xuất hiện các tinh thể sơ cấp, sau đó đưa lên 800 ÷ 900°C để tạo thành tinh thể thứ cấp.

b) Với xúc tác là TiO_2 thường dùng với hệ thủy tinh $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Lượng TiO_2 dùng từ 2 đến 4%. Pha tinh thể chủ yếu của loại xitan này là cordierit.

c) Xúc tác là hợp chất của Pt (khoảng 0,01%) dùng với hệ thủy tinh liti như $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

d) Xúc tác là hợp chất của flo dùng với các hệ thủy tinh $\text{SiO}_2\text{-MgO-R}_2\text{O}$ hoặc $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ chủ yếu để sản xuất các loại sứ thủy tinh.

Để cải thiện đặc tính cơ-điện của vật liệu gồm nhiều tác giả tiến hành thực hiện quá trình kết tinh không hoàn toàn pha thủy tinh nhằm thu được sản phẩm gồm thủy tinh (Glass-Ceramics) ví dụ gồm thủy tinh trên cơ sở cordierit [22], gồm thủy tinh trên cơ sở celsian [23].