

无机材料的热学性能

热学性能

- 本章讨论的无机材料的热学性能包括热容、热膨胀、热传导、热稳定性、熔化和升华等，针对热学性能和无机材料的宏观、微观本质关系加以探讨，以便在选材、用材、改善材质、探讨新材料、新工艺方面打下物理理论基础。
- 晶体点阵中的质点(原子、离子)总是围绕着平衡位置作微小振动，称为晶格热振动。材料的各种热性能的物理本质，均与晶格热振动有关。
- 如果设每个原子的质量为 m ，在任一瞬间该原子在 x 方向的位移为 x_n 。其相邻原子的位移为 x_{n-1} 和 x_{n+1} ，其运动方程为

$$m \times \frac{d^2 x_n}{dt^2} = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n)$$

热学性能

- 晶体中有 N 个原子，存在 N 个频率的振动。原子间有着很强的相互作用力，一个原子的振动会使邻近原子随之振动，使晶格振动以弹性波的形式(又称格波)在整个材料内传播。晶体的热能为热运动时能量的总和。
- 弹性波在固体中的传播速度约为 $3 \times 10^3 \text{m/s}$ ，晶格常数 a 通常在 10^{-10}m 数量级，而声频振动的最小周期为 $2a$ ，可以估算最大的振动频率为

$$\nu_{\max} = \frac{v}{2a} \approx 1.5 \times 10^{13} (\text{Hz})$$

- 频率较低的格波，临近原子彼此之间的位相差不大，则格波类似于弹性体中的应变波，称为“声频支振动”。频率甚高的振动波，邻近原子的位相差很大，几乎相反时，频率往往在红外光区，称为“光频支振动”。

热学性能

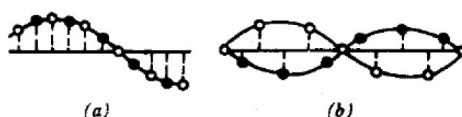


图 3.1 一维双原子点阵中的格波

(a) 声频支；(b) 光频支。

- 若晶胞中包含了两种不同的原子，声频支可以看成是相邻原子具有相同的振动方向，光频支的振动成相邻原子振动方向相反。
- 若为离子型晶体，光频支的振动导致正、负离子间的相对位移时，构成了一个偶极子，在振动过程中偶极子的偶极矩是周期性变化的，产生电磁波，反之相应频率的红外光，可以被晶体强烈吸收。

无机材料的热容

- 热容是分子热运动的能量随温度而变化的一个物理量，其定义为物体温度升高1K所需要增加的能量：

$$C_t = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_T \quad (\text{J/K})$$

- 一般定义为一定质量的物质的热容：一克物质的热容称为“比热容”，单位是J/(K.g)或一摩尔物质的热容称为“摩尔热容”，单位是J/(K.mol)。
- 工程上的热容：物质从温度 T_1 到 T_2 所吸收的热量的平均值

$$C_{\text{均}} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

比较粗略，温度范围越大，与实际热容相差越大

无机材料的热容

- 加热过程是恒压条件下进行的，所测定的热容称恒压热容(C_p)。假如加热过程保持物体容积不变，所测定的热容称为恒容热容(C_v)。

$$c_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$c_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

其中H为焓，E为热能。

- 恒压加热过程中，物体除温度升高外还要对外界做功，所以温度每提高1K要吸收更多的热量，即 $C_p > C_v$
- 可以导出 $c_p - c_v = \alpha^2 V_0 T / \beta$
 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 为体膨胀系数， $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 为压缩系数。 V_0 为摩尔容积。
- 凝聚态材料，低温下两者相差不大，高温下有显著的差异。

晶态固体热容的经验定律和经典理论

- 杜隆-珀替定律：恒压下元素晶体的原子热容为 $25\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ 。
- 柯普定律：化合物分子热容等于构成此化合物各元素原子热容之和。
- 大部分元素的原子热容都接近该值，特别在高温时符合得更好，但轻元素的晶体需要利用下面的值

元素	H	B	C	O	F	Si	P	S	Cl
$C_p(\text{J}/\text{K}\cdot\text{mol})$	9.6	11.3	7.5	16.7	20.9	15.9	22.5	22.5	20.4

- 杜隆—珀替定律在高温时与实验结果是很符合的。但在低温时，热容的实验值并不是一个恒量。它随温度降低而减小，在接近绝对零度时，热容值按 T^3 的规律趋于零。对于低温下热容需要用量子理论来解释。

晶态固体热容的经验定律和经典理论

- 根据晶格振动理论，在固体中可以用谐振子代表每个原子在一个自由度的振动，按照经典理论，能量按自由度均分，每一振动自由度的平均动能和平均位能都为 $1/2kT$ 。总能量为 $3kT$ 。其总能量可表达为

$$E = 3NkT = 3RT$$

- 热容可表达为

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \left[\frac{\partial (3NkT)}{\partial T} \right]_v = 3Nk = 3R$$

$$\approx 25 \text{ (J}/(\text{K}\cdot\text{mol}))$$

- 根据柯普定律，对于双原子化合物，热容为 $2R$ ，三原子为 $3R$ ，以此类推

晶态固体热容的量子理论回顾

- 普朗克在研究黑体辐射时，提出振子能量的量子化理论。其能量为 $nh\nu$ ($n=0, 1, 2, 3, \dots$ ，量子数)，其中 h 为普朗克常数， ν 为频率。 $h=6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ 。也可以写成 $h\nu = h \frac{\omega}{2\pi} = \hbar\omega$
- 按照统计热力学的原理，在温度 T 时，具有的能量为 $nh\nu$ 能量的振子的几率为

$$\frac{N_n}{\sum_{n=0}^{\infty} N_n} = e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}} / \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}$$

- 根据麦克斯威-波尔兹曼分配定律可推导出：在温度为 T 时，一个振子的平均能量为

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}}$$

- 多项式展开，化简后得到

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

晶态固体热容的量子理论回顾

- 当 $kT \gg \hbar\omega$ ， $\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{1 + \frac{\hbar\omega}{kT}} = kT$ ，与经典理论一致。

- 在室温下， $kT = 4.14 \times 10^{-21} \text{J}$ ，最大振动频率可估算为 $6 \times 10^{13} \text{rad/s}$ ，则 $(h\nu)_{\max} = 9.93 \times 10^{-21} \text{J}$ ， $kT < \hbar\omega$ ，因此只有当温度较高时，可按经典理论计算热容。
- 由于1摩尔固体中有 N 个原子，每个原子的热振动自由度是3。所以1摩尔固体的振动可看做 $3N$ 个振子的合成振动，则1摩尔固体的平均能量为

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{3N} \bar{E}_{\omega_i} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar\omega_i}{e^{\frac{\hbar\omega_i}{kT}} - 1}$$

- 热容可表达为

$$c_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_v = \sum_{i=1}^{3N} k \left(\frac{\hbar\omega_i}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_i}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_i}{kT}} - 1 \right)^2}$$

- 精确计算需要知道振子频谱，十分困难。利用爱因斯坦模型和德拜模型进行简化。

晶态固体热容的量子理论回顾

- 爱因斯坦模型：每一个原子都是一个独立的振子，原子之间彼此无关。并且都是以相同的角频率 ω 振动。

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{3N} \bar{E}_{\omega_i} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\frac{\hbar \omega_i}{kT}} - 1} \quad \text{变为} \quad \bar{E} = 3N \times \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}$$

$$c_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_v = \sum_{i=1}^{3N} k \left(\frac{\hbar \omega_i}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega_i}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega_i}{kT}} - 1 \right)^2} \quad \text{变为} \quad c_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3Nk \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1 \right)^2} = 3Nk f_e \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)$$

- $f_e \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)$ 为爱因斯坦比热函数，可通过选取适当的角频率，获得理论 c_v 与实际值的吻合。
- 爱因斯坦温度： $\theta_E = \frac{\hbar \omega}{k}$ ，当温度很高时，即 $T \gg \theta_E$ ，利用下面的关系式

$$e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} = e^{\frac{\theta_E}{T}} = 1 + \frac{\theta_E}{T} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^3 \approx 1 + \frac{\theta_E}{T}$$

$$\text{得到} \quad c_v \approx 3Nk$$

晶态固体热容的量子理论回顾

- 根据爱因斯坦模型，高温下的热容符合杜隆-珀替公式。
- 在低温时，即 $T \ll \theta_E$ ，

$$c_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3Nk \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1 \right)^2} \quad \text{可近似为} \quad c_v = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}}$$

- 实验测量到的 c_v 随 T^3 变化，按爱因斯坦模型计算的热容比实际热容随温度下降地更快。
- 主要原因：各原子的振动不是彼此独立地以同样频率振动，原子振动间有耦合作用，温度低时这一效应尤其显著。忽略振动之间频率的差别是此模型在低温不准的另一原因。

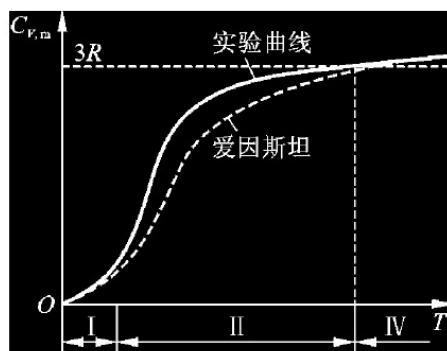


图 1-3 爱因斯坦模型
理论值与实验值比较

晶态固体热容的量子理论回顾

- 德拜比热模型：考虑了晶体中原子的相互作用。认为晶格中对热容的主要贡献是弹性波的振动，也就是较长的声频支在低温下的振动占主导地位。可以将晶体近似为连续介质。所以声频支的振动也近似地看作是连续的，具有从0到 ω_{\max} 的谱带。高于 ω_{\max} 的振动（光频支）对热容贡献忽略不计。
- 热容表达式为 $c_v = 3Nk f_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$
- 其中 $\theta_D = \frac{\hbar \omega_{\max}}{k} \approx 0.76 \times 10^{-11} \omega_{\max}$ 为德拜特征温度，

$$f_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) = 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{e^{-x}}{(e^x - 1)^2} dx$$
 德拜比热函数， $x = \frac{\hbar \omega}{kT}$

晶态固体热容的量子理论回顾

- 当温度较高时，即 $T \gg \theta_D$ ， $c_v \approx 3Nk$ 即是杜隆—珀替定律
- 当温度较低时，即 $T \ll \theta_D$

$$c_v = \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$$

- 在低温时，与实验符合的较好。但在很低的温度下，实验测量的热容与温度成正比，偏离德拜模型。
- 远高于德拜温度，热容可以超过 $3R$ ，需要考虑电子对热容的贡献。
- 热容的量子理论，对于原子晶体和一部分较简单的离子晶体，在较宽广的温度范围内都与实验结果符合得很好，但并不完全适用于所有化合物。较复杂的分子结构往往会有各种高频振动耦合。多晶、多相的无机材料，情况更为复杂。

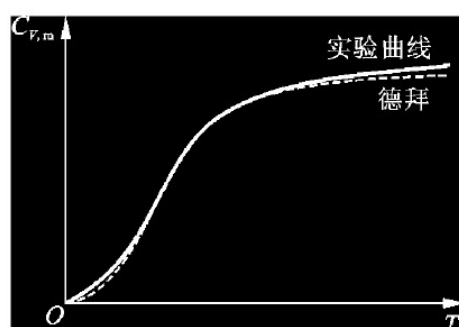


图 1-4 德拜模型理论值与实验值比较

无机材料的热容

- 根据德拜热容理论，在高于德拜温度 θ_D 时，热容趋于常数 25 J/(K.mol) ，低于 θ_D 时与 T^3 成正比。不同材料 θ_D 是不同的，取决于键的强度、材料的弹性模量、熔点等，很多材料 θ_D 约为熔点(热力学温度)的0.2-0.5倍。
- 石墨 θ_D 为1973K，BeO为1173K， Al_2O_3 为923K等。
- 机材料的热容与材料结构的关系不大， CaO 和 SiO_2 1: 1的混合物与 CaSiO_3 的热容-温度曲线基本重合。
- 相变时时存在着热容异常。

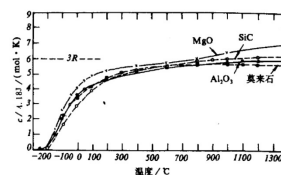


图 3.3 不同温度下某些陶瓷材料的热容

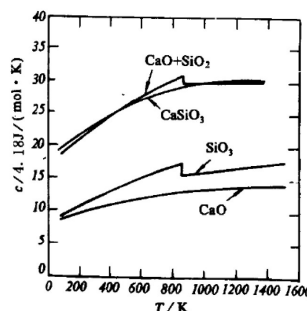


图 3.4 摩尔比为 1 : 1 的不同形式的 $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ 的热容

无机材料的热容

- 气孔的存在降低材料热容，因此一些多孔材料可以用来做隔热耐火砖，吸收热量少，抗热震性好。
- 在一定的温度范围，材料热容与温度的关系可以用以下经验公式计算

$$c_p = a + bT + cT^{-2} + \dots$$

其中 c_p 的单位为 4.18 J/(mol.K)

- 较高温下固体的摩尔热容大约等于构成该化合物各元素原子热容的总和

$$c = \sum n_i C_i$$

n_i 为元素i的原子数， C_i 为元素i的摩尔热容

- 复合材料的热容可由以下公式计算

$$c = \sum g_i c_i$$

g_i 为元素i的重量百分数， c_i 为元素i的比热容

无机材料的热膨胀

- 定义：物体的体积或长度随温度的升高而增大的现象称为热膨胀。

- 假设物体原来的长度为 l_0 。温度升高 Δt 后长度的增加量为 Δl

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \Delta t$$

- α_l 为线膨胀系数，即材料升高1K时的伸长，此时的长度为

$$l_t = l_0 + \Delta l = l_0(1 + \alpha_l \Delta t)$$

- α_l 不是一个常数，通常随温度升高而加大。无机材料膨胀系数的量级约 10^{-5} - $10^{-6}/K$ 。

- 体膨胀系数 α_v ：物体体积随温度的增长可表示为

$$V_t = V_0(1 + \alpha_v \Delta t)$$

- 对于各向同性的材料， $\alpha_v \approx 3\alpha_l$

各向异性的材料 $\alpha_v = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c$

其中 α_a ， α_b ， α_c 分别为三个晶向的膨胀系数

无机材料的热膨胀

- 上述的膨胀系数为特定温度范围内的平均值，某一温度膨胀系数为

$$\alpha_l = \frac{\partial l}{\partial t}, \quad \alpha_v = \frac{\partial V}{\partial t}$$

- 一般隔热用耐火材料的膨胀系数是200-1000°C的平均值。
- 热膨胀系数在无机材料中是个重要的性能参数：

- 玻璃陶瓷与金属之间的封接工艺，由于电真空的要求，需要在低温和高温下两种材料的 α_l 值相近。比如高温钠蒸灯所用的透明 Al_2O_3 灯管， $\alpha_l=8 \times 10^{-6}$ ，封装金属铌 $\alpha_l=7.8 \times 10^{-6}$ 。
- 在多晶、多相无机材料以及复合材料中，各相及各方向的 α_l 不同所引起的热应力问题已成为选材、用材的突出矛盾。例如石墨垂直于c轴方向的 $\alpha_l=1 \times 10^{-6}$ ，平行于c轴方向的 $\alpha_l=27 \times 10^{-6}$ ，常温下极易因热应力较大而强度不高，但在高温时内应力消除，强度反而升高。

- 一般热膨胀系数小的材料热稳定高，比如 Si_3N_4

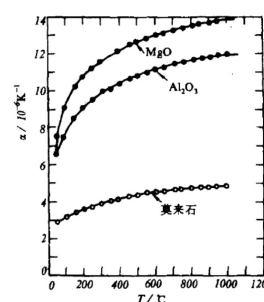


图 3.5 某些无机材料的热膨胀系数与温度的关系

固体材料热膨胀机理

- 固体材料的热膨胀本质，归结为点阵结构中的质点间平均距离随温度升高而增大。
- 原子在平衡位置两侧，受力并不对称。在平衡位置 r_0 的两侧，当 $r < r_0$ ，曲线的斜率较大斥力随位移增大得相对地快一些； $r > r_0$ ，斜率较小，引力随位移的增大要慢一些。这导致热振动时，平均位置不在 r_0 ，而要向右移。温度越高，右移越多导致热膨胀。

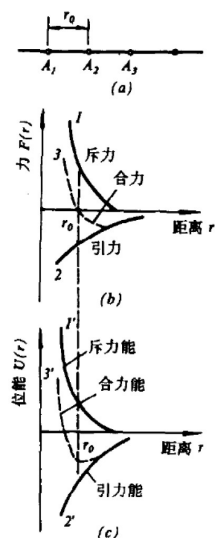


图 3.6 晶体中质点间引力-斥力曲线和位能曲线

固体材料热膨胀机理

- 升温时，原子在平衡位置附近振动。在 T_1 时，原子在a、b间振动。其平均位置在A点；当继续升温时，平均位置沿着A-B移动，导致热膨胀。
- 在热振动时，某一原子的能量为 $V(r_0 + \delta)$ ， δ 为偏离平衡位置的距离（ $\delta \ll r_0$ ），则

$$V(r) = V(r_0) + \frac{1}{2}\beta\delta^2 - \frac{1}{3}\beta'\delta^3 + \dots$$

$$\text{其中, } \beta = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}\right)_{r_0}, \quad \beta' = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^3 V}{\partial r^3}\right)_{r_0}$$

- 对于热容，可只考虑到第二项，即

$$V(r) = V(r_0) + \frac{1}{2}\beta\delta^2$$

$$F = -\frac{\partial V}{\partial r} = -\beta\delta$$

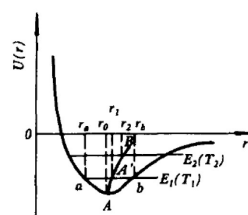


图 3.7 晶体中质点振动非对称性的示意图

固体材料热膨胀机理

- 对于热膨胀，需要考虑前三项，热振动为非线性振动。其平均位置为 $\bar{\delta} = \frac{\beta k T}{\beta^2}$

- 膨胀系数可表达为

$$\alpha = \frac{d\bar{\delta}}{r_0 dT} = \frac{1}{r_0} \frac{\beta k}{\beta^2}$$

- 如果讨论膨胀系数随温度的变化，还须考虑更高次项。
- 简谐振动不产生热膨胀
- 除了晶格振动，晶体中各种热缺陷的形成将造成局部点阵的畸变和膨胀，也可以导致热膨胀，但随着温度的升高，热缺陷浓度呈指数增加，在高温时，这方面的影响对某些晶体也就变得重要了。

热膨胀与其他性能的关系

- 热膨胀和结合能、熔点的关系：于固体材料的热膨胀与晶体点阵中质点的位能性质有关。质点的位能性质是由质点间的结合力特性所决定的。质点间结合力很强，则位阱深而狭窄，升高同样的温度差，质点振幅增加得较少，故平均位置的位移量增加得较少，因此，热膨胀系数较小。

表 3.2

单质材料	$(r_0)_{\min} (10^{-10}\text{m})$	结合能 ($\times 10^3 \text{J/mol}$)	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	$\alpha_i (\times 10^{-6})$
金刚石	1.54	712.3	3500	2.5
硅	2.35	364.5	1415	3.5
锡	5.3	301.7	232	5.3

热膨胀与其他性能的关系

- 热膨胀与温度、热容的关系：热膨胀系数与图中的A-B曲线的斜率有关。可表达为

$$\alpha = \frac{dL}{LdT} = \frac{\delta}{r_0 dT} = \frac{1}{r_0} \frac{dr}{dT} = \frac{1}{r_0} \cdot \tan \theta$$

- 温度越高，膨胀系数增加。
- 热膨胀是固体材料受热以后晶格振动加剧而引起的容积膨胀，而晶格振动的激化就是热运动能量的增大。升高单位温度时能量的增量也就是热容的定义。热膨胀系数与热容密切相关并有着相似的规律。
- 两种性质随温度变化曲线近于平行，变化趋势相同。低温下，趋近于0；高温下，缺陷的贡献使 α 增加。

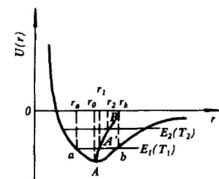


图 3.7 晶体中质点振动非对称性的示意图

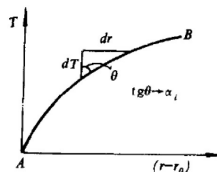


图 3.8 平衡位置随温度的变化

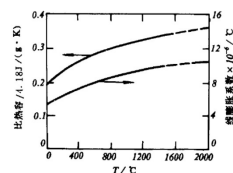


图 3.9 Al_2O_3 的热容与热膨胀系数在宽范围内的平行变化

热膨胀与其他性能的关系

- 热膨胀和结构的关系：对于相同组成的物质，结构不同，膨胀系数也不同。通常结构紧密的晶体，膨胀系数较大，而类似于无定形的玻璃，则往往有较小的膨胀系数。
 - 石英的膨胀系数 $12 \times 10^{-6}/\text{K}$ ，石英玻璃 $0.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。
 - 主要原因玻璃玻璃的结构较疏松，内部空隙较多，温度升高，原子振幅加大，原子间距离增加时，部分地被结构内部空隙所容纳，表现出较低的膨胀系数。
- 由于温度变化时发生晶型转换，也会引起体积变化。比如 ZrO_2
- 因为材料的各向异性，会使整体的 α 值为负值，在陶瓷材料中 α 低的有堇青石、钡长石及硅酸铝等。

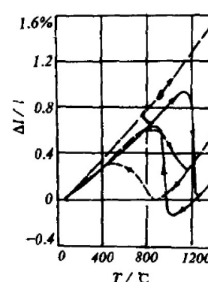


图 3.10 ZrO_2 的热膨胀曲线
—— 纯 ZrO_2 ····· + 8mol% CaO ····· + 19.8mol% CaO

表 3.3 几种无机材料的平均线膨胀系数(273—1273K)

材料名称	$\alpha(\times 10^{-6}/K)$	材料名称	$\alpha(\times 10^{-6}/K)$
Al ₂ O ₃	8.8	钠钙硅玻璃	9.0
BeO	9.0	电瓷	3.5—4.0
MgO	13.5	刚玉瓷	5—5.5
莫来石	5.3	硬质瓷	6
尖晶石	7.6	滑石瓷	7—9
SiC	4.7	镁橄榄石瓷	9—11
ZrO ₂	10.0	金红石瓷	7—8
TiC	7.4	钛酸钡瓷	10
B ₄ C	4.5	堇青石瓷	1.1—2.0
TiC 金属陶瓷	9.0	粘土质耐火砖	5.5
石英玻璃	0.5		

表 3.4 某些各向异性晶体的主膨胀系数

晶 体	主膨胀系数 $\alpha(\times 10^{-6}/K)$	
	垂直 c 轴	平行 c 轴
刚玉	8.3	9.0
Al ₂ TiO ₅	-2.6	11.5
莫来石	4.5	5.7
金红石	6.8	8.3
锆英石	3.7	6.2
方解石	-6	25
石英	14	9
钠长石	4	13
红锌矿	6	5
石墨	1	27

多晶体和复合材料的热膨胀

- 如果晶体是各向异性的，或复合材料中各相的膨胀系数不相，则它们在烧成后的冷却过程中产生内应力。
- 对于一复合材料，各组分为各向同性，升温时产生内应力，各组分的内应力可表达为

$$\sigma_i = K(\bar{\alpha}_v - \alpha_i)\Delta T$$

其中 $\bar{\alpha}_v$ 为复合体的平均体积膨胀系数， α_i 为第*i*组成的体膨胀系数， ΔT 为应力松弛状态算起的温度变化。 K 为体弹性模量： $K = \frac{E}{3(1-2\mu)}$

- 总体的应力为零，即 $\sum \sigma_i V_i = \sum K_i (\bar{\alpha}_v - \alpha_i) V_i \Delta T = 0$
 V_i 为第*i*组成的体积分。

多晶体和复合材料的热膨胀

- 若 W_i 为第*i*组分的重量百分比则

$$V_i = W_i / \rho_i$$

- 则体膨胀系数可表达为

$$\bar{\alpha}_v = \frac{\sum \alpha_i K_i W_i / \rho_i}{\sum K_i W_i / \rho_i}$$

$$\bar{\alpha}_i = \frac{\sum \alpha_i K_i W_i / \rho_i}{3 \sum K_i W_i / \rho_i}$$

- 以上推导微观的内应力都看成是纯拉应力和压应力，对交界面上的剪应力不考虑。若计入剪应力的影响，对于为二相材料的热膨胀系数（ G_i 为剪切模量）为

$$\bar{\alpha}_v = \alpha_1 + V_2(\alpha_2 - \alpha_1) \times \frac{K_1(3K_2 + 4G_1)^2 + (K_2 - K_1)(16G_1^2 + 12G_1K_2)}{(4G_1 + 3K_2)[4V_2G_1(K_2 - K_1) + 3K_1K_2 + 4G_1K_1]}$$

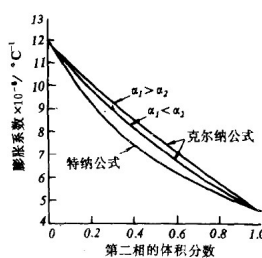


图 3.11 两相材料热膨胀系数计算值的比较

多晶体和复合材料的热膨胀

- 复合体中有多晶相转变的组分时，因晶相转化的体积不均匀变化导致膨胀系数的不均匀变化。
 - 坯体A含有方石英，在200°C附近有结构变化，坯体B含有β-石英，在573°C存在相变。
- 复合体中不同相或晶粒的不同方向上膨胀系数差别很大时，内应力可能使坯体产生微裂纹，多晶聚集体或复合体出现热膨胀系数的滞后现象。
 - 含有TiO₂的材料，不太高的温度时，可观察到反常低的膨胀系数。到达高温时(1273K以上)，由于微裂纹已基本闭合，膨胀系数与单晶时基本一致。
 - 石墨，其c轴方向的 $\alpha_l=1\times 10^{-6}/K$ ，平行于c轴方向的 $\alpha_l=27\times 10^{-6}/K$ ，多晶体样品在较低温度下膨胀系数只有 $1-3\times 10^{-6}/K$

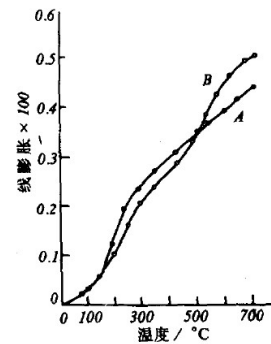


图 3.12 含不同石英晶型的两种瓷坯的热膨胀曲线

多晶体和复合材料的热膨胀

- 多晶体内的微裂纹可以发生在晶粒内和晶界上，但最常见的还是在晶界上。晶界上应力的发展与晶粒大小有关，晶界裂纹和热膨胀系数滞后主要是发生在大晶粒样品中。
- 气孔可以看作一相。材料中均匀分布的气孔对材料的热膨胀系数的影响比较小。

陶瓷制品表面釉层的热膨胀系数

- 陶瓷材料经常与其他材料复合使用，不同的应用需求对陶瓷和另外材料的热膨胀系数的差异要求有所不同。
 - 电子管生产中，陶瓷材料与金属材料相封接。为了封接得严密，除了必须考虑陶瓷材料与焊料的结合性能外，还应该使陶瓷和金属的膨胀系数尽可能接近。
 - 对于一般制品，需要选择釉料的膨胀系数适当地小于坯体的膨胀系数，烧成后的制品在冷却过程中表面釉层的收缩比坯体小，使釉层中存在压应力。压应力抑制釉层微裂纹的发生，并阻碍其发展，使制品的力学强度得以提高。当然差的太多，会使釉层剥落。
- 对于一无限大的上釉陶瓷平板样品，釉层和坯体的热应力可计算为（ j 为釉层对坯体的厚度比）

$$\sigma_{\text{釉}} = E(T_0 - T)(\alpha_{\text{釉}} - \alpha_{\text{坯}})(1 - 3j + 6j^2)$$

$$\sigma_{\text{坯}} = E(T_0 - T)(\alpha_{\text{坯}} - \alpha_{\text{釉}})(j)(1 - 3j + 6j^2)$$

- 对于圆柱体薄釉样品，则可计算为

$$\sigma_{\text{釉}} = \frac{E}{1 - \mu}(T_0 - T)(\alpha_{\text{釉}} - \alpha_{\text{坯}}) \frac{A_{\text{坯}}}{A}$$

$$\sigma_{\text{坯}} = \frac{E}{1 - \mu}(T_0 - T)(\alpha_{\text{坯}} - \alpha_{\text{釉}}) \frac{A_{\text{釉}}}{A_{\text{坯}}}$$

无机材料的热传导

- 当固体材料一端的温度比另一端高时，热量会从热端自动地传向冷端，这个现象就称为热传导。
- 假设各向同性的固体材料的截面积为 ΔS ，沿 x 轴方向的温度梯度为 dT/dx ，则在 Δt 时间沿 x 方向通过 ΔS 截面的热量 ΔQ 为

$$\Delta Q = -\lambda \times \frac{dT}{dx} \Delta S \Delta t$$

λ 被称为导热系数。其单位为 $W/(m \cdot K)$ 或 $J/(m \cdot s \cdot K)$

- 上式（傅里叶定律）适用于稳定传热的条件。即传热过程中，材料在 x 方向上各处的温度 T 与时间无关， $\Delta Q/\Delta t$ 等是常数。
- 如果是不稳定传热过程，即物体内部各处的温度随时间而变化。可用下式处理热传导

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \times \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

无机材料热传导的微观机理

- 热传导的两种主要机理：
 - 很多非金属晶体，自由电子比较少，晶格振动是它们的主要导热机理。
 - 金属中由于有大量的自由电子，而且电子的质量很轻，所以能迅速地实现热量的传递。一般都具有较大的热导率。晶格振动对金属导热的贡献是次要的。
- 较高的温度下，晶格热振动较强烈，平均振幅也较大。而其邻近质点所处的温度较低，热振动较弱。由于质点间存在相互作用力，振动较弱的质点在振动较强质点的影响下，振动加剧，热运动能量增加。这样，热量就能转移相传递，使整个晶体中热量从温度较高处传向温度较低处，产生热传导现象，使整个晶体最终趋于一平衡状态。

无机材料热传导的微观机理

- 温度不太高时，光频支格波的能量比较微弱的，可以忽略其影响，热传导主要是声频支格波的贡献。
- 晶格振动的能量是量子化的，为 $h\nu$ 或 $\hbar\omega$ 的整数倍。
- 可以把格波的传播看成声子的运动，声频支格波热传导理解为声子运动的结果，格波与物质的相互作用理解为声子与物质的碰撞，格波在晶体中遇到的散射看作是声子与晶体中质点的碰撞，理想晶体的热阻理解为声子-声子碰撞。
- 气体热导率可表达为 $\lambda = \frac{1}{3}c\bar{v}l$
- 类比于气体，固体的导热系数可表达为

$$\lambda = \frac{1}{3} \int c(\nu) v l(\nu) d\nu$$

无机材料热传导的微观机理

- 如果晶格热振是严格的线性振动，则格波间没有相互作用，各种频率的声子可不相干扰，没有声子-声子碰撞，没有能量转移，晶体中的热阻也应该为零，热量就以声子的速度在晶体中得到传递。晶格热振动并非是线性的，格波间有一定的耦合作用。声子间会产生碰撞，使声子的平均自由程减小，减少热导率。
- 晶体中的各种缺陷、杂质以及晶粒界面都会引起格波的散射，减少声子的平均自由程，从而降低热导率。
- 波长长的格波容易绕过缺陷，使自由程加大，所以频率为音频时，波长长， l 大，散射小，对热导率贡献大。
- 温度升高，声子的振动能量加大，频率加快，碰撞增多，所以 l 减小。但其减小有一定限度，在高温下，最小的平均自由程等于几个晶格间距；反之。在低温时，最长的平均自由程长达晶粒的尺度。

无机材料热传导的微观机理

- 光子热导：固体中分子、原子和电子的振动、转动等运动状态的改变，会辐射出频率较高的电磁波。这类电磁波覆盖了一较宽的频谱。其中具有较强热效应的是波长在0.4-40 μm 间的可见光与部分近红外光的区域。这部分辐射线就称为热射线。热射线的传递过程称为热辐射。

- 高温下比较明显，在温度 T 时黑体单位容积的辐射能 E_T

$$E_T = 4\sigma n^3 T^4 / v$$

σ 为斯蒂芬-波尔兹曼常数 ($5.67 \times 10^{-8} \text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$)， n 为折射率， v 为真空中的光速。

- 容积热容为 $c_k = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = \frac{16\sigma n^3 T^3}{v}$
- 将上式代入 $\lambda = \frac{1}{3} c v l$ ，得到 $\lambda = \frac{16}{3} \sigma n^2 T^3 l$
- 实际上 c_R 和 l_R 都依赖于频率，导热率需要用 $\lambda = \frac{1}{3} \int c(v) v l(v) dv$ 进行计算。

无机材料热传导的微观机理

- 任何温度下的物体既能辐射出一定频率的射线，同样也能吸收类似的射线。在热稳定状态，介质中任一体积元平均辐射的能量与平均吸收的能量相等。
- 当介质中存在温度梯度时，相邻体积间温度高的体积元辐射的能量大，吸收的能量小；温度较低的体积元正好相反，吸收的能量大于辐射的，因此，产生能量的转移，整个介质中热量从高温处向低温处传递。 λ_r 是描述介质中这种辐射能的传递能力的参数。
- 对于辐射线是透明的介质，热阻很小， l_r 较大；对于辐射线不透明的介质， l_r 很小；对于完全不透明的介质， $l_r=0$ ，在这种介质中，辐射传热可以忽略：可对比单晶、玻璃、陶瓷和耐火砖
- 光子的平均自由程除与介质的透明度有关外，其吸收和散射也很重要。例如，吸收系数小的透明材料，当温度为几百度($^{\circ}\text{C}$)时，光辐射是主要的，吸收系数大的不透明材料，即使在高温时光子传导也不重要。在一些无机材料中，主要是光子的散射问题，这使得 l_r 比玻璃和单晶都小。

影响热导率的因素

- 温度的影响：温度不太高时，主要通过声子传热，热导率为

$$\lambda = \frac{1}{3} c v l$$

- v 通常可看作是常数，只有在温度较高时，由于介质的结构松弛而蠕变，使介质的弹性模量迅速下降， v 减小。
- 热容 c 在低温下与 T^3 成比例，在超过德拜温度便趋于一恒定值。
- 声子平均自由程随着温度升高而降低。低温下 l 值的上限为晶粒的尺寸；高温下 l 值的下限为晶格间距。

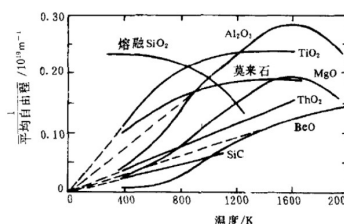


图 3.13 几种晶态氧化物及玻璃态二氧化硅的 $1/l-T$ 曲线

影响热导率的因素

- 很低温下，声子的平均自由程 l 增大到晶粒的大小，达到了上限，因此， l 值基本上无多大变化。热容 c 在低温下与温度的三次方成正比，因此 λ 也近似与 T^3 成比例地变化。 λ 随温度迅速升高。
- 温度继续升高， l 值要减小， c 随温度的变化也不再与 T^3 成比例，并在德拜温度以后，趋于一恒定值。 l 成为影响热导率的主要因素，热导率随温度升高迅速减小。使得热导率在某一温度达到极大值。
- 在更高的温度， c 已基本上无变化， l 值也趋于下限，热导率趋于稳定值。
- 高温下，由于热辐射影响， λ 有所提高。

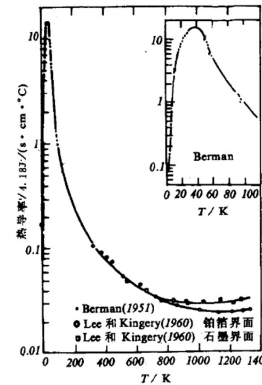


图 3.14 氧化铝单晶的热导率随温度的变化

影响热导率的因素

- 显微结构的影响
 - 晶体结构的影响：声子传导与晶格振动的非谐性有关。晶体结构愈复杂，晶格振动的非谐性程度愈大。格波受到的散射愈大，因此，声子平均自由程较小，热导率较低。镁铝尖晶石的热导率比 MgO 和 Al_2O_3 都要低。结构更复杂的莫来石热导率更低。
 - 各向异性晶体的热导率：非等轴晶系的晶体热导率呈各向异性。石英、金红石、石墨等都是在膨胀系数低的方向热导率最大。温度升高时，不同方向的热导率差异减小。这是因为温度升高，晶体的结构总是趋于更高的对称性。
 - 多晶体与单晶体的热导率：对于同一种物质，多晶体的热导率总是比单晶小。由于多晶体中晶粒尺寸小，晶界多，缺陷多，晶界处杂质也多，声子更易受到散射，它的平均自由程小得多，所以热导率小。另外还可以看到，低温时多晶的热导率与单晶的平均热导率一致，但随着温度升高，差异迅速变大。这也说明了晶界、缺陷、杂质等在较高温度下对声子传导有较大的阻碍作用，同时也是单晶在温度升高后比多晶在光子传导方面有更明显的效应。

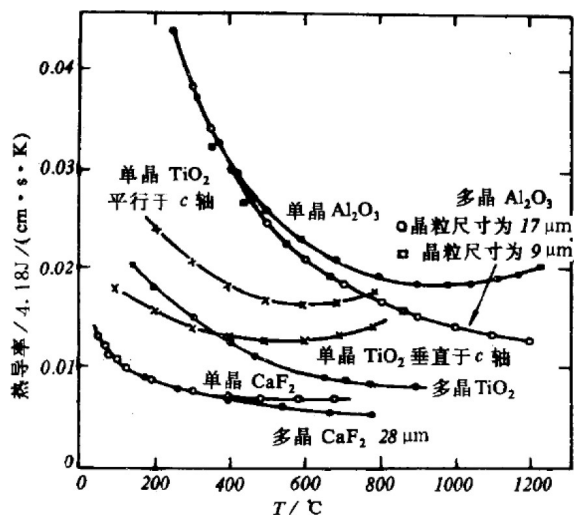


图 3.16 几种不同晶型的无机材料热导率与温度的关系

影响热导率的因素

- 非晶体的热导率：玻璃具有近程有序、远程无序的结构。在讨论它的导热机理时，近似地把它当作由直径为几个晶格间距的极细晶粒组成的“晶体”。这样，就可以用声子导热的机制来描述玻璃的导热行为和规律。
- 对于上述晶粒极细的玻璃来说，它的声子平均自由程在不同温度将基本上是常数，其值近似等于几个晶格间距。
- 在较低温度下玻璃的导热主要由热容决定，较高温度以上则需考虑光子导热的贡献。

影响热导率的因素

- 中低温(400—600K)以下，光子导热的贡献可忽略不计。声子导热随温度的变化由声子热容随温度变化的规律决定，即随着温度的升高，热容增大，玻璃的导热系数也相应地上升。
- 从中温到较高温度(600—900K)，随着温度的不断升高，声子热容不再增大，逐渐为一常数，因此，声子导热也不再随温度升高而增大，导热系数曲线出现一条与横坐标接近平行的直线。
- 随温度的进一步升高(900 K)，声子导热变化仍不大，但由于光子的平均自由程明显增大，光子导热系数将随温度的三次方增大。若不透明，则不会出现这一段变化。

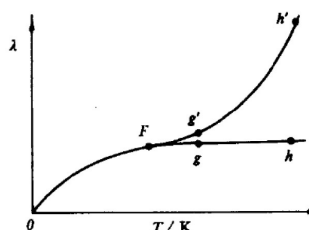


图 3.17 非晶体导热系数曲线

影响热导率的因素

- 非晶体的导热系数(不考虑光子导热的贡献)在所有温度下都比晶体的小。这主要是因为象玻璃这样一些非晶体的声子平均自由程，在绝大多数温度范围内部比晶体小得多。
- 晶体和非晶体材料的导热系数在高温时比较接近。晶体的声子平均自由程减少到与非晶体接近，等于几个晶格的大小，而晶体与非晶体的声子热容也都接近为 $3R$ 。
- 非晶体导热系数曲线与晶体导热系数曲线的一个重大区别，是前者没有导热系数的峰值点。这也说明非晶体物质的声子平均自由程在几乎所有温度范围内均接近为一常数。

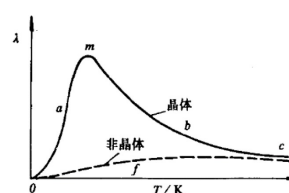


图 3.18 晶体和非晶体材料的导热系数曲线

影响热导率的因素

- 由于玻璃等非晶体材料所特有的无序结构使得不同组成的玻璃的声子平均自由程都被限制载几个晶格间距的数大小，热导率对组分依赖性比晶体材料要小。
- 玻璃组分中有较多的重金属离子(比如Pb)，将降低导热系数。

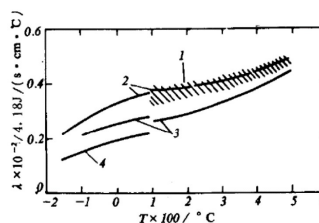


图 3.19 几种不同组分玻璃的导热系数曲线
1. 钠玻璃；2. 熔融 SiO_2 ；3. 耐热玻璃；4. 铅玻璃。

影响热导率的因素

- 在无机材料中，有许多材料往往是晶体和非晶体同时存在的。
 - 当晶相比非晶相多时，在一般温度以上，热导率将随温度上升而稍有下降。在高温下热导率基本上不随温度变化
 - 当非晶相比晶相多时，热导率通常将随温度升高而增大。
 - 当材料中晶相和非晶相为某一适当的比例时，它的热导率可以在一个相当大的温度范围内基本上保持常数。

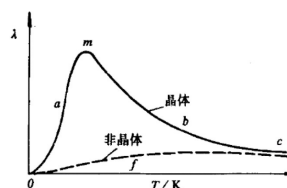


图 3.18 晶体和非晶体材料的导热系数曲线

影响热导率的因素

- 化学组成的影响：一般而言，质点的原子量愈小，密度愈小，杨氏模量愈大，德拜温度愈高，则热导率越大。轻元素的固体和结合能大的固体热导率较大：金刚石热导率 $1.7 \times 10^{-2} \text{ W/(m.K)}$ ；硅 $1.0 \times 10^{-2} \text{ W/(m.K)}$ ；锆 $0.5 \times 10^{-2} \text{ W/(m.K)}$ 。
- 氧化物陶瓷中，BeO具有最大的热导率。

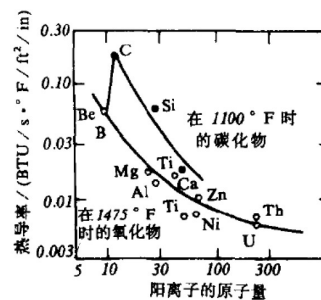


图 3.20 一些氧化物和碳化物中阳离子的原子量对热导率的影响

影响热导率的因素

- 各种缺陷和杂质会导致声子的散射，降低声子的平均自由程，使热导率变小。
- 取代元素的质量和大小与基质元素相差愈大，取代后结合力改变愈大，则对热导率的影响愈大。
- 缺陷的影响在低温时随着温度的升高而加剧。当温度高于德拜温度的一半时，与温度无关。
- 极低温度下，声子传导的平均波长远大于线缺陷的线度，所以并不引起散射。随着温度升高，平均波长变小，在接近点缺陷线度后散射达到最大值，此后温度再升高，散射效应也不变化，从而与温度无关了。

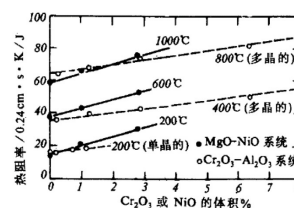


图 3.21 MgO-NiO 及 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固溶体的热阻率

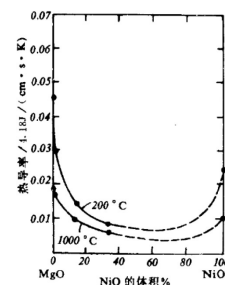


图 3.22 MgO-NiO 固溶体的热导率

影响热导率的因素

- 复相陶瓷的热导率：对于一相均匀分散在一种连续相中的复合材料的热导率可表达为

$$\lambda = \lambda_c \times \frac{1 + 2V_d \left(1 - \frac{\lambda_c}{\lambda_d}\right) / \left(\frac{2\lambda_c}{\lambda_d} + 1\right)}{1 - V_d \left(1 - \frac{\lambda_c}{\lambda_d}\right) / \left(\frac{2\lambda_c}{\lambda_d} + 1\right)}$$

其中 λ_c 和 λ_d 分别为连续相和分散相的热导率， V_d 为分散相的体积分数。

- 举例： MgO 和 MgSiO_4 形成的复合材料的热导率，在两头（即低组分）比较符合上述公式，但在中间组分，因为两相均为连续相，偏离上述公式。

影响热导率的因素

- 当温度不很高，而且气孔率不大，气孔尺寸很小，均匀地分散在连续相中时，这样的气孔可看作为一分散相，与连续的固体相比，其热导率很小，接近于零。
- 此时，设 $Q=\lambda_c/\lambda_d$ ，为一个很大的值，则复合材料热导率公式可表达为

$$\lambda = \lambda_c \times \frac{1 + 2V_d \times \frac{1-Q}{2Q+1}}{1 - V_d \times \frac{1-Q}{2Q+1}} = \lambda_c \times \frac{2Q(1-V_d)}{2Q\left(1 + \frac{1}{2}V_d\right)}$$

$$\approx \lambda_c(1 - V_d) = \lambda_c(1 - p)$$

其中 λ_s 为固相的热导率， p 为气孔率

- 如果考虑气孔的辐射传热，则热导率为

$$\lambda = \lambda_c(1 - p) + \frac{p}{\frac{1}{\lambda_c}(1 - p_L) + \frac{p_L}{4G\varepsilon\sigma T^3}}$$

其中 p 为气孔的面积分数， p_L 是气孔的长度分数， ε 是辐射面的热发射率， G 是几何因子。顺向长条气孔， $G=1$ ；横向圆柱形， $G=\pi/4$ ；球形气孔， $G=2/3$ 。 d 为气孔的最大尺寸。 σ 为常数（Stefan辐射系数）。

影响热导率的因素

- 当热发射率 ε 较小，或温度低于 500°C 时，可不考虑热辐射。
- 气孔率的增大，使 λ 降低。上述公式适用于有均匀分散的封闭气孔的材料，如是大尺寸的孔洞，且有一定贯穿性，则易发生对流传热，偏离上述公式。
- 具有小气孔的多晶陶瓷，其光子自由程显著减小，其光子传导率要比单晶和玻璃的小1-3数量级，光子传导效应只有在温度大于 1773K 时才是重要的。
- 少量的大气孔对热导率影响较小，而当气孔尺寸增大时，气孔内气体会因对流而加强传热。当温度升高时，热辐射的作用增强，它与气孔的大小和温度的三次方成比例。这一效应在温度较高时，随温度的升高加剧。这样气孔对热导率的贡献就不可忽略。

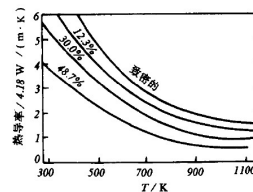


图 3.24 气孔率对 Al_2O_3 陶瓷热导率的影响

影响热导率的因素

- 粉末和纤维材料的热导率比烧结材料的低得多。这是因为在其间气孔形成了连续相。材料的热导率在很大程度上受气孔相热导率所影响。这也是粉末、多孔和纤维类材料有良好热绝缘性能的原因。
- 具有显著的各向异性的材料和膨胀系数较大的多相复合物，存在大的内应力会形成微裂纹，气孔以扁平微裂纹出现并沿晶界发展，使热流受到严重的阻碍。这样，即使气孔率很小，材料的热导率也明显小于利用上述公式计算的热导率。

某些无机材料的热导率

- BeO和石墨有着很高的热导率。致密的ZrO₂具有较低热导率，可用于高温耐火材料，多孔的耐火砖具有很低的热导率，粉末具有极低的热导率。

- 低温时有较高热导率的材料，随着温度升高，热导率降低。与温度关系可的经验公式为 $\lambda = \frac{A}{T-125} + 8.5 \times 10^{-36} T^{10}$

对于Al₂O₃，MgO适用温度范围室温到2073K，BeO 1273-2073K

- 玻璃体的热导率随温度的升高而缓慢增大。高于773K，由于辐射传热的效应使热导率有较快的上升，可表达为

$$\lambda = cT + d$$

- 某些建筑材料、粘土质耐火砖以及保温砖等，其热导率随温度升高线性增大： $\lambda = \lambda_0(1 + bt)$ ， λ_0 为0°C的热导率。

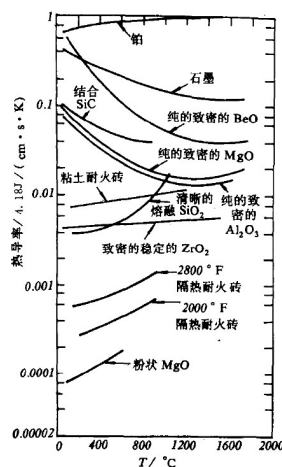


图 3.25 各种无机材料的热导率

无机材料的热稳定性

无机材料的热稳定性

- 热稳定性是指材料承受温度的急剧变化而不致破坏的能力，所以又称为抗热震性。是无机材料的重要性能。
- 无机材料的热冲击损坏有两种类型：一种是材料发生瞬时断裂，抵抗这类破坏的性能称为抗热冲击断裂性；另一种是在热冲击循环作用下，材料表面开裂、剥落，并不断发展，最终碎裂或破坏。抵抗这类破坏的性能称为抗热冲击损伤性。
- 一般无机材料和其他脆性材料一样，热稳定性是比较差的。

热稳定性的评价方法

- 应用场合的不同。对材料热稳定性的要求各异。对于一般日用瓷器，要求能承受温度差为200K左右的热冲击，火箭喷嘴就要求瞬时能承受高达3000-4000 K 的热冲击。
- 热稳定性的理论解释尚不完善，还不能建立反映实际材料或器件在各种场合下热稳定性的数学模型，对其评价一般采用比较直观的测定方法。
 - 日用瓷通常是将试样加热到一定温度，然后立即置于室温的流动水中急冷，并逐次提高温度和重复急冷，直至观察到试样发生龟裂，以产生龟裂的前一次加热温度来表征其热稳定性。
 - 普通耐火材料，常将试样的一端加热到1123 K并保温40分钟，然后置于283—293 K的流动水中3分钟或在空气中5—10分钟，重复这样的操作，直至试件失重20%为止，以这样操作的次数来表征材料的热稳定性。
 - 某些高温陶瓷材料是以加热到一定温度后，在水中急冷，然后测其抗折强度的损失率来评定它的热稳定性。
 - 尽可能直接用制品来进行测定，这样就免除了形状和尺寸带来的影响。测试条件应参照使用条件并更严格一些，保证可靠性。

热应力

- 材料因热冲击造成开裂和断裂，是由于材料在非均匀温度作用下产生的内应力，超过了材料的力学强度极限所致。
- 一个两端被约束的均质杆，当其温度由 T_0 升至 T' 时，杆中的内应力可表达为

$$\sigma = E \left(-\frac{\Delta l}{l} \right) = -E\alpha(T' - T_0)$$

如果 $T_0 > T'$ 产生拉应力，可能导致材料的破坏。

- 具有不同膨胀系数的多相复合材料，可以由于结构中各相膨胀收缩的相互牵制产生热应力，或者材料中存在温度梯度，也会产生热应力。

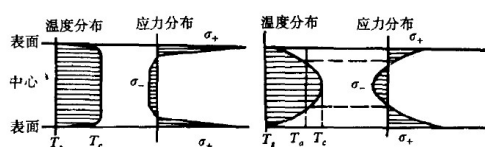


图 3.26 玻璃平板冷却时温度和应力分布示意图

热应力

- 薄板， x 和 z 方向被限制 ($\epsilon_x = \epsilon_z = 0$)， y 方自由 ($\sigma_y = 0$)，其各个方向的应变可表达为

$$\epsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} - \mu \left(\frac{\sigma_y}{E} + \frac{\sigma_z}{E} \right) - \alpha \Delta T = 0 \quad (\text{不允许 } x \text{ 方向涨缩})$$

$$\epsilon_z = \frac{\sigma_z}{E} - \mu \left(\frac{\sigma_x}{E} + \frac{\sigma_y}{E} \right) - \alpha \Delta T = 0 \quad (\text{不允许 } z \text{ 方向涨缩})$$

$$\epsilon_y = \frac{\sigma_y}{E} - \mu \left(\frac{\sigma_x}{E} + \frac{\sigma_z}{E} \right) - \alpha \Delta T$$

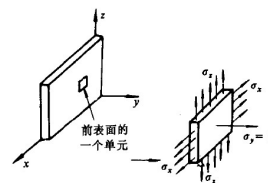


图 3.27 薄板的热应力图

- 可以得到

$$\sigma_x = \sigma_z = \frac{aE}{1 - \mu} \Delta T$$

- 如果应力达到极限抗拉强度，则

$$\Delta T_{\max} = \frac{\sigma_f(1 - \mu)}{E\alpha}$$

- 对于其他非平面薄板， S 为形状因子

$$\Delta T_{\max} = S \times \frac{\sigma_f(1 - \mu)}{E\alpha}$$

抗热冲击断裂性能

- 第一热应力断裂抵抗因子R：材料的破坏由于热应力超过了材料的极限强度，表征材料热稳定性的因子R定义为

$$R = \frac{\sigma_f(1-\mu)}{\alpha E}$$

表 3.5 R 的经验值

	$\sigma_f(\text{MPa})$	μ	$\alpha(\times 10^{-6}\text{K}^{-1})$	$E(\text{GPa})$	$R(^{\circ}\text{C})$
Al_2O_3	345	0.22	7.4	379	96
SiC	414	0.17	3.8	400	226
RSSN	310	0.24	2.5	172	547
HPSN	690	0.27	3.2	310	500
LAS_4	138	0.27	1.0	70	1460

抗热冲击断裂性能

- 第二热应力断裂抵抗因子R'：热应力引起的材料断裂破坏，还涉及到材料的散热问题，温度快速均匀化使热应力得以缓解。
 - 材料的热导率 λ 愈大，传热愈快，可缓解热应力，以对热稳定有利。
 - 传热的途径，薄的材料传热通道短，容易很快使温度均匀。
 - 材料表面散热速率 h ，其定义为材料表面温度比周围环境温度高1 K（或1 °F），在单位面积上，单位时间带走的热量。 h 越大，温差越大。
- 热定一个参数，其定义为 $h r_m / \lambda = \beta$ ，被称为毕奥（Biot）模数，为一个无单位的参数。 β 越大，对热稳定不利。其中 r_m 为材料的半厚。

表 3.6 h 实测值

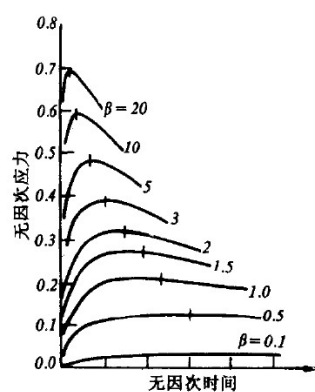
条 件	$h(J/(s \cdot cm^2 \cdot ^\circ C))$
空气流过圆柱体	
流率 $287kg/(s \cdot m^2)$	0.109
流率 $120kg/(s \cdot m^2)$	0.050
流率 $12kg/(s \cdot m^2)$	0.0113
流率 $0.12kg/(s \cdot m^2)$	0.0011
从 $1000^\circ C$ 向 $0^\circ C$ 辐射	0.0147
从 $500^\circ C$ 向 $0^\circ C$ 辐射	0.00398
水淬	0.4—4.1
喷气涡轮机叶片	0.021—0.08

抗热冲击断裂性能

- 由于散热的存在，使得材料中的应力，不会瞬时产生最大应力 σ_{\max} ， σ_{\max} 的发生会产生滞后，材料中的应力与 σ_{\max} 比有很大的折减。 β 越小，减少越多，最大应力滞后越厉害。右图 $\sigma^* = \sigma / \sigma_{\max}$ 为无因次表面应力， σ 为实际应力。
- 对于通常在对流及辐射传热条件下以及比较低的表面传热系数，S. S. Manson发现

$$[\sigma^*]_{\max} = 0.31 \frac{r_m h}{\lambda}$$

- 前面的公式 $\Delta T_{\max} = \frac{\sigma_f(1-\mu)}{E\alpha}$ 适用于 $\beta > 20$ ，即骤冷的情况。

图 3.28 具有不同 β 的无限平板的无因次表面应力随时间的变化

抗热冲击断裂性能

实际应力达到了极限强度

- 若 $[\sigma^*]_{\max} = \frac{\sigma_f}{\frac{E\alpha}{(1-\mu)} \Delta T_{\max}} = 0.31 \frac{r_m h}{\lambda}$
- 没有散热的应力

- 得到 $\Delta T_{\max} = \frac{\lambda \sigma_f (1-\mu)}{E\alpha} \times \frac{1}{0.31 r_m h}$

其中 $\frac{\lambda \sigma_f (1-\mu)}{E\alpha} = R'$ 为第二热应力断裂抵抗因子，单位为 $J/(cm \cdot s)$ 。

- 上述公式基于无限平板的计算，对于其他形状，则

$$\Delta T_{\max} = R' S \times \frac{1}{0.31 r_m h}$$

S为形状因子。

抗热冲击断裂性能

- 在 $r_m h$ 较小时， ΔT_{\max} 与 $r_m h$ 成反比，当 $r_m h$ 较大时，趋于恒定值。
- 有些材料在 $r_m h$ 较小时，比如 **BeO**，具有很好的热稳定性，但在很大时 (>1)，抗热震性很差。
- 难以简单地排列出各种材料抗热冲击断裂性能的顺序来。

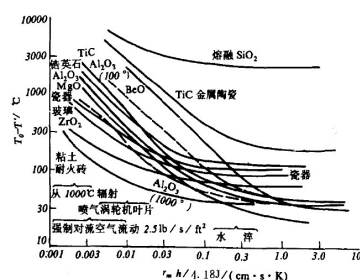


图 3.29 不同传热条件下，材料淬冷断裂的最大温差

抗热冲击断裂性能

- 由于材料内外温度的差异与降温速率有关，在一些实际场合中往往关心材料所允许的最大冷却(或加热速率)，所以提出了第三热应力因子。
- 假设一个表面面积无限大的平板，其厚度为 $2r_m$ ，其降温过程中，其内部中心与表面的温差可表达为

$$T_c - T = kx^2$$

其中 T 为 x 处的温度。

- 那么 $-\frac{d^2T}{dx^2} = 2k$
- 在表面处，

$$T_c - T_s = kr_m^2 = T_0, \text{ 得到 } k = T_0 / r_m^2$$

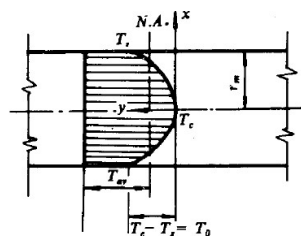


图 3.30 无限平板剖面上的温度分布图

抗热冲击断裂性能

- 将 k 代入，获得 $-\frac{d^2T}{dx^2} = 2 \times \frac{T_0}{r_m^2}$
- 根据热传导公式 $\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \times \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$
- 得到 $\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{-2T_0}{r_m^2}$
- 温差引起表面张应力。其大小正比于表面温度与平均温度 T_{av} 之差，即

$$T_{av} - T_s = \frac{2}{3} (T_c - T_s) = \frac{2}{3} T_0$$

$$T_{av} - T_s = \frac{\sigma_f (1 - \mu)}{E \alpha}$$

- 得到 $-\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\max} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\sigma_f (1 - \mu)}{E \alpha} \frac{3}{r_m^2}$

- $a = \lambda / \rho c_p$ 被称为导温系数或热扩散系数，表征材料在温度变化时，内部各部分温度趋于均匀的能力， a 愈大，愈有利于热稳定性。

抗热冲击断裂性能

- 可定义第三热应力因子

$$R' \equiv \frac{\sigma(1-\mu)}{\alpha E} \frac{\lambda}{\rho c_p} = \frac{R}{c_p \rho} = R_a$$

- 则样品上可承受的最大降温速度可表达为

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{\max} = R' \times \frac{3}{r_m^2}$$

- 在一些材料的制备过程中，比如陶瓷在烧结后冷却的过程中，降温速率不可超过最大值，否则导致炸裂。

抗热冲击损伤性

- 上述的抗热冲击断裂判据是从热弹性力学的观点出发，以强度-应力为判据，认为材料中热应力达到抗张强度后，材料就产生开裂，一旦有裂纹成核就会导致材料的完全破坏。
- 上述对于一般的玻璃、陶瓷和电子陶瓷等都能适用。但是对于一些含有微孔的材料(如粘土质耐火制品建筑砖等)和非均质的金属陶瓷等却不适用。
- 主要原因是即使裂纹产生，裂纹的瞬时扩张过程中也可能被微孔、晶界或金属相所阻止，而不致引起材料的完全断裂。
- 在一些窑炉用的多孔耐火砖中，往往含有10—20%气孔，具有最好的抗热冲击损伤性，气孔会降低材料的强度和热导率的。按照上述判据，R和R'都会降低，抗热震性会降低。

抗热冲击损伤性

- 在强度—应力理论中，计算热应力时认为材料是完全受刚性约束的。不考虑应力释放，包括裂纹产生和扩展过程中的应力释放也不予考虑，按此计算的热应力破坏会比实际情况更严重。
- 在新的判据中，不仅要考虑材料中裂纹的产生情况还要考虑在应力作用下裂纹的扩展、蔓延。在热冲击情况下，这些裂纹产生、扩展以及蔓延的程度与材料积存有弹性应变能和裂纹扩展的断裂表面能有关。小的弹性应变能和大的断裂表面能有利于提高热稳定性。
- 两种抗热应力损伤因子：

$$R'' \equiv E/\sigma^2(1-\mu)$$

$$R''' \equiv E \times 2\gamma_{eff}/\sigma^2(1-\mu)$$

- R''' 为弹性应变能释放率的倒数，可用于比较具有相同断裂表面能的材料，而 R'''' 为断裂表面能与弹性应变能的倒数之积。

抗热冲击损伤性

- Hasselman试图统一上述两种理论，提出将

$$R' = \frac{\lambda \alpha (1-\mu)}{E \alpha}$$

中的 σ 用弹性应变能释放率 G 表示，即

$$G = \frac{\pi c \sigma^2}{E} \quad \sigma = \sqrt{\frac{GE}{\pi c}}$$

$$\text{得到 } R' = \frac{\sqrt{GE}}{\sqrt{\pi c}} \times \frac{\lambda}{E \alpha} (1-\mu) = \frac{1}{\sqrt{\pi c}} \sqrt{\frac{G}{E}} \times \frac{\lambda}{\alpha} (1-\mu)$$

- 提出热应力裂纹安定性因子 R_{st}

$$R_{st} = \left(\frac{\lambda^2 G}{\alpha^2 E_0} \right)^{\frac{1}{2}}$$

R_{st} 大的情况下，裂纹不易扩展，热稳定性好。

抗热冲击损伤性

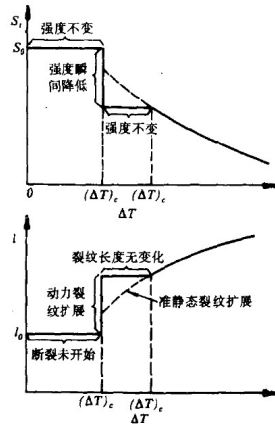


图 3.31 裂纹长度及强度与温差的函数关系

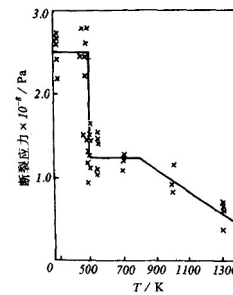


图 3.32 不同温度氧化铝杆在水中急冷后的强度

- $\Delta T < \Delta T_c$, 裂纹是稳定的
- $\Delta T = \Delta T_c$, 裂纹突然扩展, 强度下降。
- $\Delta T_c < \Delta T < \Delta T'_c$, 裂纹和强度不变
- $\Delta T > \Delta T'_c$, 裂纹准静态地连续生长。

提高抗热冲击断裂性能的措施

$$\Delta T_{\max} = \frac{\lambda \sigma_f (1 - \mu)}{E \alpha} \times \frac{1}{0.31 r_m h}$$

- 提高陶瓷、玻璃等比较致密的材料抗热冲击断裂性能的措施, 主要根据是上述抗热冲击断裂因子所涉及的各个性能参数对热稳定性的影响。
- 提高材料强度, 降低模量, 提高材料的柔韧性, 能吸收较多的弹性应变能而不致开裂。无机材料强度比较大, 模量也大, 而金属强度大, 模量较小, 因而金属的抗热冲击断裂性能比较好。对于多晶陶瓷, 如果晶粒比较细, 晶界缺陷小, 气孔少且分散匀, 可提高强度和抗热冲击性。
- 提高材料的热导率 λ , 使 R' 提高。 λ 大的材料传递热量快, 使材料内外温差较快地得到缓解、平衡, 因而降低了短时期热应力的聚集。金属的 λ 一般较大, 所以比无机材料的热稳定好。

提高抗热冲击断裂性能 的措施

- 减小材料的热膨胀系数 α ，在同样的温差下，可减少热应力小。
 - 石英玻璃强度不高， σ/E 比陶瓷稍高，但其热膨胀系数比一般陶瓷低一个量级，因此 R 和 R' 比一般陶瓷高，热稳定性好。
 - Al_2O_3 的 $\alpha=8.4\times 10^{-6}/\text{K}$ ， Si_3N_4 的 $\alpha=2.75\times 10^{-6}/\text{K}$ ，两者的 σ 和 E 差不多，后者的热稳定性好。
- 减小表面热传递系数 h ，在陶瓷烧成冷却工艺阶段，维持一定的炉内降温速率，制品表面不吹风，保持缓慢地散热降温是提高产品质量及成品率的重要措施。
- 减少产品有效厚度 r_m 。

提高抗热冲击断裂性能 的措施

$$R''' \equiv E \times 2\gamma_{\text{eff}}/\sigma^2(1 - \mu)$$

- 对多孔、粗粒、干压和部分烧结的制品，要从抗热冲击损伤性来考虑。比如耐火砖的热稳定的破坏，表现为层层剥落。这是表面裂纹、微裂纹扩展所致。
- 根据相关的 R''' 和 R'''' 因子，需要减少 G ，提高 E 和降低 σ_f 。同时需要提高断裂表面能。
- 显微组织对热震损伤有着重要影响。
 - Al_2O_3 - TiO_2 陶瓷内晶粒间的收缩孔隙可使初始裂纹变钝，从而阻止裂纹扩展，显著地降低了热震损伤。而表面撞击引起的比较尖锐的初始裂纹，在不太严重的热应力作用下就会导致破坏。
 - 抗张强度关系不大的用途中，利用各向异性热膨胀，有意引入裂纹，是避免灾难性热震破坏的途径。

无机材料的熔融和分解

晶体的熔点和结合能

- 在一个大气压下，晶体从固态熔化为液态的温度称为该晶体的熔点。
- 固体材料中只有晶体包括多晶材料才有确定的熔点，非晶态物质例如玻璃，随着温度升高，渐渐软化，因此，并无确定的熔点。
- 随着温度的升高，晶体中质点的热运动不断加剧，当温度升到熔点时，强烈的热运动克服质点间相互作用力的约束，使质点脱离原来的平衡位置，晶体严格的点阵结构遭到破坏。宏观上晶体失去了固定的几何外形而熔化。
- 晶体的熔点是与质点间的结合力的性质和大小有关。离子晶体和共价晶体中键力较强，熔点很少低于473K，而分子晶体中又几乎没有熔点超过573K的。

晶体的熔点和结合能

- 在耐高温材料中，用得较多的是氧化物，它们多属于离子晶体。晶体结合能可用波恩-哈伯循环测量，也可以进行计算，对于二元的离子晶体的结合能，可计算为

$$u = -E = \frac{NAz_1z_2e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

中N为阿佛加德罗常数， z_1 、 z_2 为正负离子的价数，e为电子的电荷量， r_0 为离子间的平衡间距，n为离子结构类型相关的玻恩指数，A为与晶体结构有关的马德隆常数。

- 同一结构类型中，离子的电价愈高，离子间距离愈小，晶格能愈大，则晶体的熔点就高。同时，硬度大，膨胀系数小。
- 晶格能是使晶体中的质点转变成气体状态所需的能量，而熔点是从固态到液态的转变温度，显然熔化所需要的能量要比晶格能小，所以熔点的变化规律并不严格地与晶格能的变化规律相一致，但是在结构类型相同时，大体上熔点还是随晶格能的增大而升高的。

表 3.7 几种 NaCl 型晶体化合物的结合能和熔点

晶 体	离子距离 $r_0(10^{-10}\text{m})$	$z_1 = z_2$	晶格能 (kJ/mol)	熔点 (K)	体膨胀系数 $10^6\alpha$	莫氏 硬度
NaF	2.31	1	890	1265	108	3.2
NaCl	2.82	1	764	1074	120	2.5
NaBr	2.89	1	731	1020	129	—
NaI	3.32	1	686	935	145	—
MgO	2.10	2	3920	3073	40	6.5
CaO	2.40	2	3475	2843	63	4.5
SrO	2.57	2	3200	2703	—	3.5
BaO	2.76	2	3035	2196	—	3.3
NaF	2.31	1	890	1265		3.2
CaO	2.40	2	3475	2843		4.5
ScN	2.2	3	8780	2923		7.5
TiC	2.16	4	16700	3413		8.5

表 3.8 几种氧化物的晶格能和熔点

晶格类型	氧化物	晶格能(kJ/mol)	熔点(K)
岩 盐	MgO	3920	3073
	CaO	3470	2833
	SrO	3280	2733
	BaO	3095	2198
	CdO	3650	—
	FeO	3965	—
	CaO	3975	2078
	NiO	4050	2233
纤锌矿	BeO	4520	2843
	ZnO	4110	1533
萤 石	ZrO ₂	11100	2963
	ThO ₂	10200	3573
	UO ₂	10410	3073
金红石	TiO ₂	11600	2103
	SnO ₂	11420	2073
石 英	SiO ₂	12850	1996
刚 玉	Al ₂ O ₃	15580	2323
	Cr ₂ O ₃	15400	2473

晶体的熔点和结合能

- 碳、氮和硼等的化合物，大都是具有间隙结构，金属原子为密堆积结构，非金属元素填充在八面体空体和四面体空隙。这种间隙结构并不改变金属原子原来的密堆积，为简单的填隙结构。这样的结晶相称为间隙相。
- 这些填隙结构的晶体，一般都具有较高的熔点和硬度，是重要的高温结构材料和超硬材料，同时它们仍保持有一些明显的金属特性，如金属光泽、能导电和极低温下的超导现象等，但延性较差。
- 间隙相中金属原子之间仍存在金属键，但对金属与非金属间的结合力性质至今还不十分清楚。

表 3.9 某些碳化物、氮化物和硼化物的熔点

化合物	结构类型	熔点(K)	化合物	结构类型	熔点(K)
HfC	面心立方	4160	TiB ₂	六方	2873
MoC	六方	2965	ZrB ₂	六方	3273
Mo ₂ C	正交	2960	HfB ₂	六方	3355
NbC	面心立方	3773	NbB ₂	六方	3273
TaC	面心立方	4150	TaB ₂	六方	3373
ThC	面心立方	2898	WB	四方	3193
TiC	面心立方	3413	TiN	立方	3223
VC	面心立方	4173	ZrN	立方	3253
UC	面心立方	2523	HfN	立方	3583
WC	六方	3140	VN	立方	2303
ZrC	面心立方	3803	UN	面心立方	2903
Ta ₂ C	六方	3673	TaN	—	3253

晶体的熔点和结合能

- 大多数高温材料的蒸气压都很小，常压下是稳定的，不会气化分解。常压下加热，先在熔点温度熔化，再在更高的沸点温度气化。
- 有些材料三相点的饱和蒸气压高于常压；因此，在常压下是没有熔点的，只有从固态直接到气态的升华温度。石墨的三相点约为1 00个大气压和4000 K。在高温时，蒸气压迅速增大，常压下约在3323K升华，只有在高于100个大气压下才能使石墨熔化成液态。
- 一些材料虽然在常压下无明显的升华现象，但随着温度的升高，蒸气压强烈增大，在高温使用时严重挥发，限制了它们的使用温度和高温使用寿命。比如MgO，虽然熔点高（2650℃），但真空下使用温度不超过1873-1973K。
- 有些材料在加热过程中未经熔化就发生分解，如粘土矿物，它们也无熔点。有些材料容易被氧化，如碳化物、氮化物等，必须在保护气氛下才能测得其熔点。

热学性能的测试

• 热容的测量：

- 量热计法：为测量热容的经典方法。测量温度 T 时的热容，首先将样品加热到该温度，然后将样品放入装有水或其它液体的量热计中，根据样品的起始温度 T 和量热计的最终温度 T_f ，样品转移到量热计中的热量 Q 以及样品质量 m ，得到比热容：

$$c_p = \frac{Q}{T - T_i} \times \frac{1}{m}$$

也可以利用电加热法，将样品放入电阻为 R 的螺旋管中，通入电流为 I 的电流，加热时间为 t ，将样品质量为 m 的样品的温度从 T_1 升到 T_2 ，假设散热可忽略，则热容可得到：

$$c_p = \frac{I^2 R t}{m(T_2 - T_1)}$$

- 撒克司（Sykes）法：装置如下图，热容可计算为 $c_p = \frac{\frac{dQ}{dt}}{m \frac{dT_s}{dt}}$
 dQ/dt 为加热丝功率，可直接测电流和电压获得。

为了防止样品与加热炉之间的温差，可在样品中加入螺旋状的电阻丝，电阻丝交替通断，使得样品温度在 T_s （样品温度）和 T_B （加热炉温度）间波动

$$\frac{dT_s}{dt} = \frac{dT_B}{dt} + \frac{d(T_s - T_B)}{dt}$$

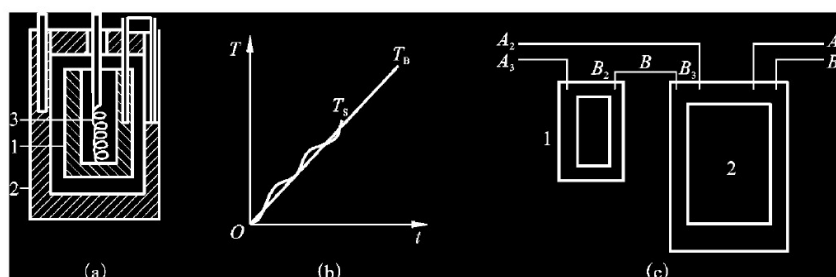


图 1-7 撒克司法测量热容原理图

热学性能的测试

- 差热分析（DTA）：将测量的样品与参比物在同样的条件升温或冷却。测量两者在不同温度下的温差。
- 参比物需要为热惰性物质，在测量温度范围内不分解、破坏、相变或者与测量样品间发生反应。
- 相变温度附近出现峰值，相变热可从曲线的积分面积获得。
- 差示扫描量热法（DSC）：与DTA类似，测量过程中保持样品和参比物的温差为零。
- 与DTA不同，DSC测量的为热流。

$$\Delta W = \frac{dQ_s}{dt} - \frac{dQ_r}{dt} = \frac{dH}{dt}$$

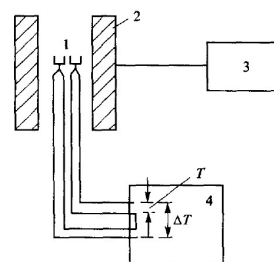
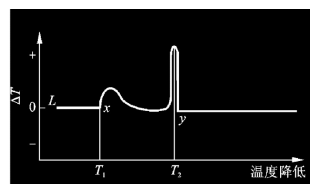


图 5.10 DTA 仪简图

1—测量系统；2—加热炉；
3—温度程序控制器；4—记录仪



热学性能的测试

- 热膨胀系数测量：热膨胀产生的形变量比较小，精确测量小的形变是关键。除了增长样品尺寸，需要一些技术测量小的形变。
- 千分表简易膨胀仪：利用千分表直接测位移。样品一般做成 $\phi(3-5)$ mm \times (30-50) mm 的杆。
- 光杠杆膨胀仪：利用光杠杆机制放大位移。
- 电测膨胀仪：通过一些机制，将位移信号转变成电信号，包括电阻式、电容式或电感式膨胀仪。电感式膨胀仪利用差动变压器作为传感器，主要通过测量电感的变化测量微小的位移。

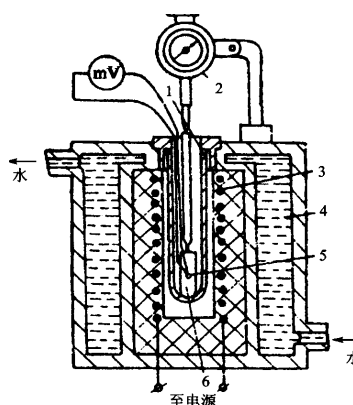
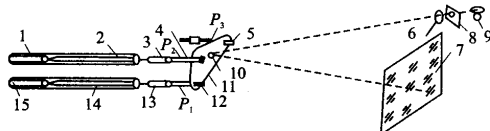
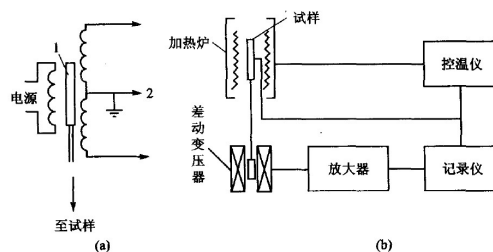


图 5.40 千分表简易膨胀仪



1—标样;2、14—石英传动杆;3、13—金属导向连接杆;4、5、12—支撑光杠杆螺钉;
6—聚光透镜;7—照相底片;8—光阑;9—点光源;10—凹面镜(固定在光杠杆中心);
11—光杠杆的支点 P_1 和 P_3 ;15—试样; P_2 —光杠杆固定不动的支点

图 5.41 示差光学膨胀仪结构示意图



(a) 差动变压器原理图; (b) 膨胀仪结构方框图

图 5.43 差动变压器膨胀仪结构示意图

热学性能的测试

- 热导率测量：可分为稳态测试和动态测试。
- 稳态测试：
- 直接法：将圆柱形的样品一段加热，假设热量没有散失，当热流稳定时，距离为 L 的两点的温度分别为 T_1 和 T_2 ，则热导率可计算为

$$\kappa = \frac{PL}{S(T_2 - T_1)} \quad [\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})]$$

其中 P 为加热功率， S 为圆柱体的截面积。

- 加热可以通过水或者内置的电阻丝，可以减少能量损失。

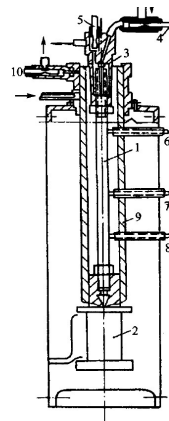


图 5.90 热导率测试装置结构示意图

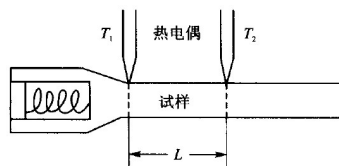


图 5.91 内热式测热导率结构示意图

热学性能的测试

- 比较法：将已知热导率的材料和测量样品做成尺寸一样的样品，同时将两个样品加热到同一温度，然后测出标样和待测样品具有同一温度的位置 x_0 和 x_1 ，则待测样品的热导率可依据下式计算：

$$\frac{\kappa_0}{\kappa_1} = \frac{x_0^2}{x_1^2}$$

- 静态测量的缺点在于难以防止热损失，可通过动态测量获得比较精确的热导率。

热学性能的测试

- 动态测试法：将薄圆片样品一面用激光瞬时辐照，在没有热损失的情况下，样品背面的温度按照一定规律变化。
- 当 $T/T_{\max}=0.5$ 时， $(\pi^2\alpha t)/L^2=1.37$ ，所以可以获得热扩散系数

$$\alpha = \frac{1.37L^2}{\pi^2 t_{1/2}}$$

其中 $t_{1/2}$ 为背面温度达到最高温度一半时的时间， L 为样品厚度。

- 通过热扩散系数，可获得导热系数。
- 此方法测量迅速，样品制备简单，某些情况下精度可达3%

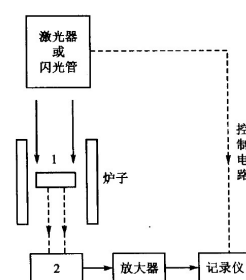


图 5.92 激光热导仪结构示意图
1—样品；2—温度传感器

