

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Изучение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР)

1.1.1. Общие сведения

Несмотря на то, что прочность сил связи в твердом теле очень велика, существуют возможности движения атомов или ионов, особенно при повышенных температурах. Как в аморфных телах, так и в кристаллических, атомы колеблются, отклоняясь на некоторое расстояние от положения равновесия. Например, в NaCl два соседних иона Na^+ , удаленные на расстояние 0,56 нм, имеют амплитуду колебаний при нормальной температуре около 0,05 нм и частоту колебаний, соответствующую инфракрасной области спектра (10^{12} – 10^{15} Гц). При этом амплитуда колебаний возрастает с ростом температуры. Практика показывает, что и удельный объем большинства веществ также возрастает при увеличении температуры, что соответствует их температурному расширению.

Явление температурного расширения, однако, связано не с увеличением амплитуды колебательного движения атомов, а с его ангармоничностью.

Для понимания сущности явления следует рассмотреть силовое взаимодействие при образовании химической связи между атомами, а также зависимость потенциальной энергии системы от межатомного расстояния. Любой вид химической связи предполагает баланс сил притяжения и отталкивания между атомами. Для упрощения рассмотрим взаимодействие одной пары атомов (рис. 1.1), вначале достаточно удаленных друг от друга так, что результирующая сила взаимодействия между ними F_p практически равна нулю. Как следует из рис. 1.1, при сближении атомов вначале доминируют силы притяжения. В случае образования ионной связи это просто кулоновские силы $F_{пр}$, пропорциональные $1 / r^2$, где r – межатомное расстояние, а убывание потенциальной энергии $E_{пр}$ системы с расстоянием на этой стадии описывается уравнением

$$E_{пр} = -A / r,$$

где A – константа; знак « \leftarrow » соответствует тому факту, что сближение атомов до некоторого предела уменьшает энергию системы, то есть обеспечивает ее большую устойчивость.

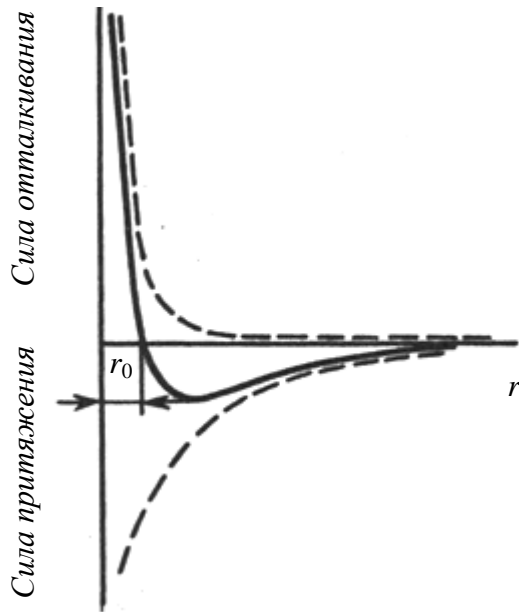


Рис. 1.1. Зависимость сил притяжения и отталкивания, действующих в кристаллическом теле, от расстояния между частицами r

При достаточно малом межатомном расстоянии начинают проявляться силы отталкивания $F_{от}$, препятствующие дальнейшему сближению атомов. Действие этих сил возрастает с уменьшением r , что соответствует увеличению энергии системы по закону

$$E_{от} = B / r^m,$$

где B – константа; m изменяется от 6 до 12 в зависимости от типа химической связи (для большинства ТНисМ $m = 8-9$).

При некотором значении r_0 силы отталкивания и притяжения уравниваются друг друга, так что $F_p = 0$. Дальнейшее сближение атомов требует приложения внешней силы, что соответствует положительным значениям F_p .

Из вышеизложенного следует, что потенциальная энергия подобной системы $E_{пот}$ атомов может быть представлена в виде суммы двух слагаемых:

$$E_{пот} = -A / r + B / r^m,$$

а расстояние r_0 определится из выражения

$$dE / dr = 0.$$

Зависимость потенциальной энергии $E = f(r)$ для случая ионной связи представлена на рис. 1.2. Как следует из рисунка, минимум потенциальной энергии системы соответствует межатомному расстоянию r_0 , а потенциальная яма в случае ионной связи характеризуется сильно выраженной асимметрией.

Допустим, что при некоторой температуре колеблющийся атом обладает энергией E_0 (рис. 1.2, *a*). В этом случае он совершает колебания относительно центра C , отклоняясь поочередно к точке A , затем к точке B . Так как смещения влево и вправо от положения равновесия должны быть одинаковы, то легко заметить, что повышение энергии системы (уровни E_1 , E_2) вызывает смещение

центра колебаний (точки C_1 и C_2 соответственно) вдоль оси r . Таким образом, среднее расстояние между атомами растет по мере повышения температуры, что соответствует термическому расширению тела.

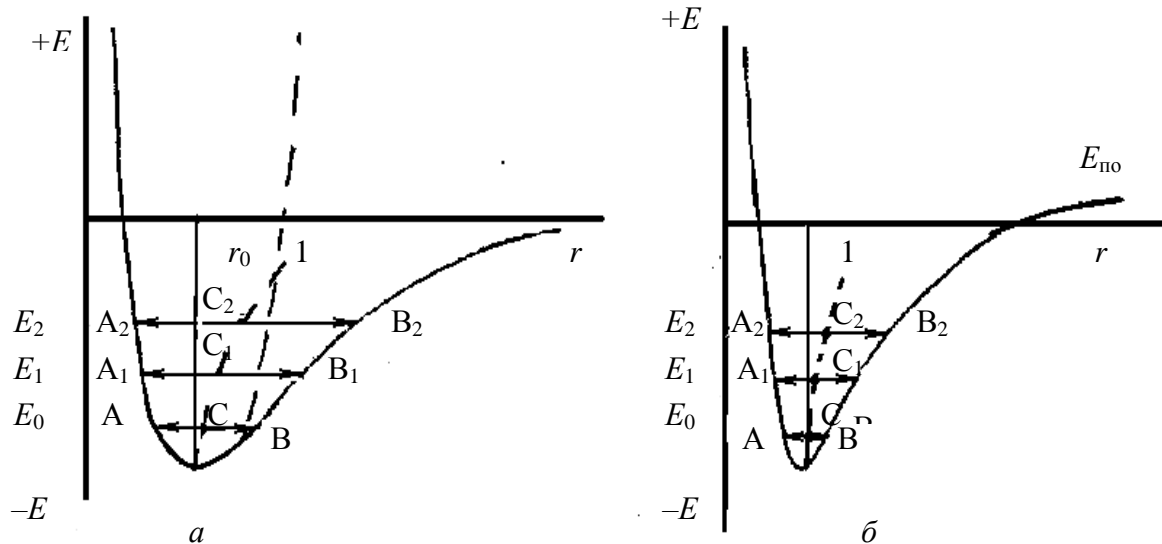


Рис. 1.2. Зависимость энергии связи от расстояния между атомами:
 a – ионная связь; $б$ – ковалентная связь.

1 – изменение среднего расстояния между атомами в зависимости от уровня энергии системы

Совершенно очевидно, что в случае симметричной кривой зависимости $E = f(r)$ (штриховая линия на рис. 1.2, a) положение центра колебаний оставалось бы неизменным, не зависящим от температуры, несмотря на возрастание амплитуды колебаний. Такой вид зависимости получался бы, если рассматривать F_p как упругую силу. При этом

$$F_p = -kx,$$

где k – упругая постоянная вещества; x – смещение атома от положения равновесия, а $E = 0,5kx^2$ (гармоническое приближение). Из этого следует, что при гармонических колебаниях изменения размеров тела при нагревании происходить не должно.

Таким образом, в основе явления термического расширения твердых тел лежит ангармоничность колебательного движения его атомов, а степень отклонения тепловых колебаний изменяется по

гармоническому закону, то есть величина термического расширения тела во многом определяется степенью асимметрии кривой $E = f(r)$ («потенциальной ямы»).

Как правило, в веществах с ионным характером связи потенциальная яма характеризуется значительной шириной и асимметрией. Этот факт и определяет существенный рост средних межатомных расстояний при их нагреве, то есть значительное тепловое расширение ионных соединений.

Наоборот, в веществах с преимущественно ковалентным характером связи (бориды, нитриды, карбиды) потенциальная «яма» имеет форму заостренной впадины, в связи с чем степень ее симметричности выше. Поэтому увеличение расстояния между атомами при нагреве сравнительно невелико, что соответствует их относительно небольшому тепловому расширению (рис. 1.2, \hat{c}

Количественно тепловое расширение материалов оце $\alpha = \text{tg}\beta$ следующими величинами:

1) температурный коэффициент линейного расширения α при данной температуре (ТКЛР), соответствующий относительному удлинению образца при бесконечно малом изменении температуры:

$$\alpha = (dl / l)(1 / dt);$$

2) среднее значение ТКЛР в заданном интервале температур:

$$\alpha = (\Delta l / l)(1 / \Delta t);$$

3) температурный коэффициент объемного расширения β , характеризующий трехмерное расширение вещества:

$$\beta = (dV / V)(1 / dt).$$

У изотропных материалов (кристаллы с кубической решеткой и стекла) ТКЛР одинаковый во всех направлениях, а среднее значение объемного расширения β в ограниченном интервале температур равно:

$$\beta = 3\alpha + 3\alpha^2\Delta T + \alpha^3\Delta T^2 + \dots$$

Вследствие малых значений величины α с достаточным приближением принимают $\beta = 3\alpha$.

Большинство кристаллических веществ, однако, анизотропны (расширение различно вдоль разных осей). Наиболее сильно это явление выражено, например, у слоистых материалов (графит), у которых химические связи обладают выраженной направленностью. В результате у графита расширение вдоль слоя спайности

(кристаллографическая ось «а») оказывается намного меньше ($\alpha_a = 1 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$), чем таковое в направлении, перпендикулярном ему ($\alpha_c = 27 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$). У некоторых подобных материалов с сильно выраженной анизотропией величина α в одном из направлений может оказаться даже отрицательной. В качестве примера приведем материал на основе кордиерита $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, где при тепловом расширении вдоль оси «а» наблюдается расширение кристалла, в то время как вдоль оси «с» – сжатие, соответствующее сближению слоев структуры.

Это явление используется в технологии производства поликристаллических материалов, например, на основе кордиерита, при этом хаотическое расположение кристаллов приводит к взаимной компенсации их положительного и отрицательного расширения. В итоге получают материал с низкой величиной ТКЛР $(1-2) \cdot 10^{-6}$, отличающийся высокой термостойкостью. В то же время в подобных материалах (сподумен, титанат алюминия и др.) на границах зерен могут возникать значительные напряжения, что отражается на их механической прочности. Сказанное выше справедливо и для полифазных керамических материалов. На границе двух соприкасающихся фаз с разными α на фазу с большим коэффициентом расширения будут действовать напряжения сжатия, на фазу с меньшим α (при нагреве) – растяжения. При охлаждении напряжения меняют знаки.

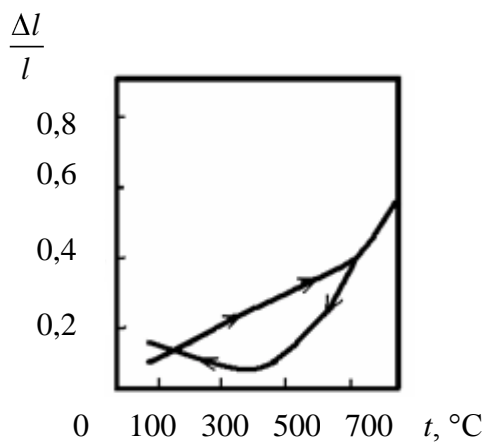


Рис. 1.3. Гистерезис теплового расширения керамики на основе MgTiO_3

При превышении критических значений напряжений возможно появление трещин и даже разрушение материала. Одним из важных следствий наличия микротрещин является гистерезис ТКЛР такого материала, что наблюдается, например, у керамики на основе MgTiO_3 . В кристаллической MgTiO_3 при охлаждении после обжига образуются микротрещины. При нагревании эти трещины сужаются и величина ТКЛР при охлаждении до низких температур оказывается

необычайно низкой (рис. 1.3).

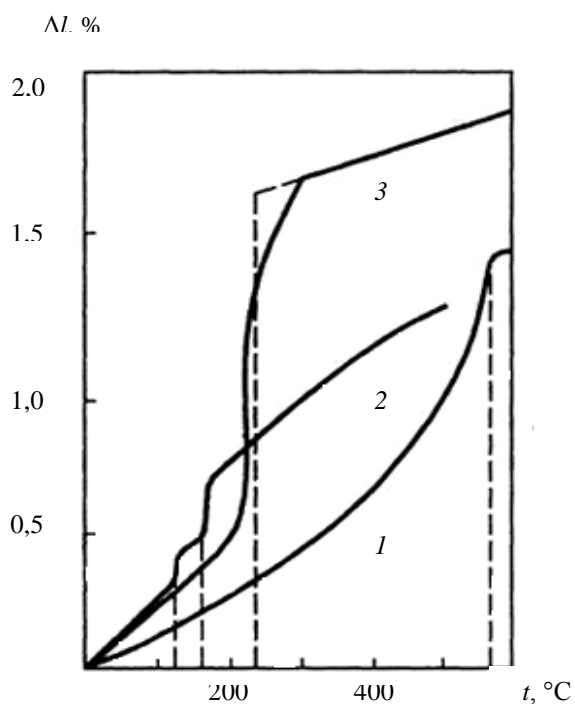


Рис. 1.4. Линейное расширение модификаций кремнезема при нагревании: 1 – кварц; 2 – тридимит; 3 – кристобалит

Таким образом, тепловое расширение является структурно-чувствительным свойством и реагирует на изменения структуры материала, например, на наличие полиморфных превращений в нем.

В связи с этим явлением на кривых расширения многофазных материалов могут наблюдаться перегибы, их монотонный характер нарушается. Сказанное иллюстрируется рис. 1.4, где фиксируются изменения ТКЛР различных модификаций кремнезема при их нагревании.

Типичная кривая удлинения стеклообразного вещества представлена на

рис. 1.5. У большинства промышленных (силикатных) стекол линейный ход удлинения в области 500–600 °C сопровождается его резким возрастанием в области трансформации (размягчения) стекла. Уменьшение же длины образца при более высоких температурах соответствует его вязкому течению под действием давления пружины на образец в измерительном устройстве.

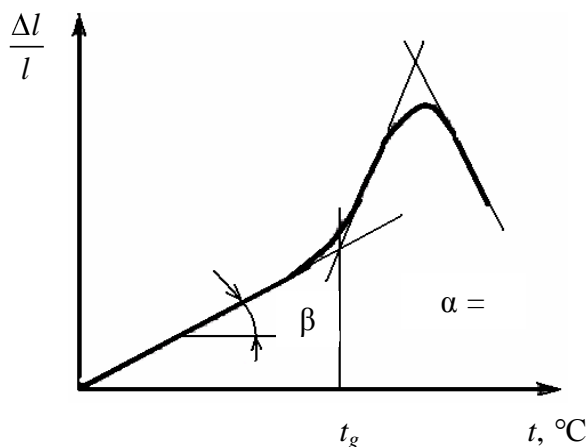


Рис. 1.5. Кривая температурного расширения силикатного стекла

В целом же ТКЛР стекол сильно зависит от их строения. Чем выше степень полимеризации сетки стекла, тем ниже его ТКЛР. Введение ионов-модификаторов приводит к разрыву связей в каркасе, уменьшению степени

его полимеризации и увеличению температурного расширения стекла. Сильное влияние на ТКЛР стекла оказывает и его тепловая история (условия синтеза, режим отжига и др.).

1.1.2. Определение ТКЛР dilatометрическим методом

Оборудование и материалы: dilatометр кварцевый (ДКВ или ДКГ), печь электрическая трубчатая, трансформатор, термопара ХА, потенциометр, штангенциркуль, опытные образцы.

Определение линейных изменений размеров образцов силикатных материалов при нагревании производят на кварцевом dilatометре. На рис. 1.6 приведена схема горизонтального кварцевого dilatометра.

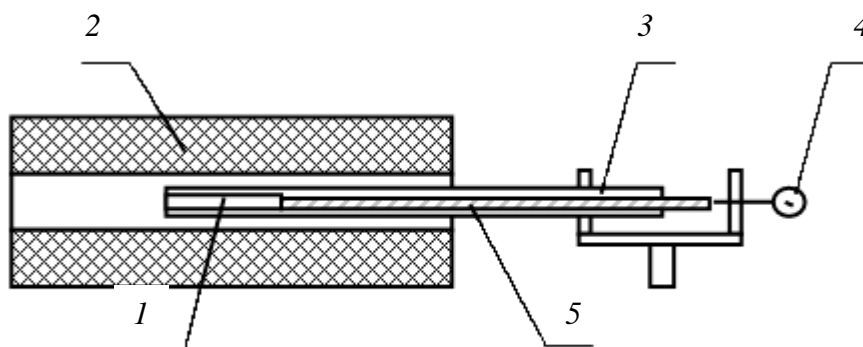


Рис. 1.6. Схема горизонтального кварцевого dilatометра

В качестве образцов применяют стержни длиной 45–50 мм круглого (диаметром до 5 мм), квадратного или прямоугольного поперечного сечения.

При проведении испытания используют нагревательное устройство (печь), обеспечивающее возможность нагревания образцов до заданной температуры.

Перед проведением измерения торцы образцов выравнивают на наждачном круге. Они должны быть перпендикулярными длинной стороне образца и плоскопараллельными между собой. Затем измеряют штангенциркулем длину образца с точностью до 0,1 мм. Подготовленный образец 1 осторожно помещают в кварцевую трубку 5, запаянный конец которой отшлифован с внутренней стороны и обеспечивает плотное соприкосновение с образцом. К образцу подводят термопару, закрепленную на кварцевой трубке. В открытый конец трубки вставляют кварцевый стержень 3, также имеющий

плоскопараллельные торцы. К другому торцу стержня подсоединяют головку индикатора 4. Последний фиксирует абсолютное линейное изменение образца при нагревании. Для создания плотного контакта между образцом, кварцевой трубкой и кварцевым стержнем необходимо приложить усилие, которое вызовет вращение стрелки индикатора на 3–4 оборота. Затем вращением шкалы стрелку устанавливают в нулевое положение. Трубку с образцом, стержнем и индикатором осторожно передвигают в электрическую трубчатую печь 2. Рекомендуемая скорость подъема температуры – 3–5°С в мин. Регулирование скорости подъема температуры осуществляют трансформатором, замер температуры производят термопарой ХА с выводом на милливольтметр потенциометра постоянного тока ПП-63. Показания индикатора снимают через каждые 50°С до максимальной заданной температуры (300–400°С). По окончании работы печь отключают, кварцевую трубку с образцом и стержнем выдвигают, а печь для проведения последующих испытаний охлаждают с помощью вентилятора до комнатной температуры.

Температурный коэффициент линейного расширения α вычисляют по формуле

$$\alpha = [(nk) / ((t_2 - t_1)l_n)] + \alpha_{\text{кв}}, \quad (1.1)$$

где n – число делений на индикаторе; k – цена деления, мм; $t_2 - t_1$ – разность между конечной t_2 и начальной t_1 температурами, °С; l_n – начальная длина образца, мм; $\alpha_{\text{кв}}$ – поправка на расширение кварца, °С⁻¹.

При нагреве системы вместе с образцом нагревается и трубка из кварцевого стекла, расширение которой не фиксируется индикатором, в связи с чем в результаты измерения вносится соответствующая поправка на расширение кварцевого стекла $\alpha_{\text{кв}}$.

Средние значения поправки прибора на $\alpha_{\text{кв}}$ в зависимости от интервала температур приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Средние значения ТКЛР кварцевого стекла

Интервал температур, °С	$\alpha_{\text{кв}} \cdot 10^7, \text{°С}^{-1}$
25–50	4,51
25–100	5,02
25–150	5,37
25–200	5,79
25–250	5,72
25–300	5,79
25–350	5,79
25–400	5,76

Исходные данные, результаты опыта и расчетов записывают по форме, приведенной в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Исходные данные и результаты определения ТКЛР

№ пп	Начальная длина образца, l_n , мм	Начальная температура (комнат.) t_1 , °С	Температура нагрева образца, t_2 , °С	Показа- ния индикат ора, число делений n	Цена деления индика- тора, мм	Относи- тельное измени е длины, $\Delta l/l \cdot 10^4$	Вели- чина ТКЛР $\alpha \cdot 10^7$, °С ⁻¹

По полученным данным строят графические зависимости в координатах $\Delta l/l - t$ и $\alpha - t$.