

**Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»**

**Н.М. Бобкова, И.М. Терещенко, Ю.Г. Павлюкевич**

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТУГОПЛАВКИХ  
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ПРАКТИКУМ**

**Минск 2007**

УДК [666.1+666.651.2].08(075.8)

ББК 35.41 я73

Б 72

**Р е ц е н з е н т ы:**

заведующий кафедрой химии Белорусского национального технического университета, доктор химических наук, профессор В.Н. Яглов;  
ведущий научный сотрудник ИОНХ НАН РБ,  
кандидат технических наук В.В. Тавгень

**Бобкова, Н.М.**

Б 72      Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: практикум для студентов специальности «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» / Н.М. Бобкова, И.М. Терещенко, Ю.Г. Павлюкевич. – Минск: БГТУ, 2007.– с.

ISBN 978-985-434-

Практикум предназначен для выполнения лабораторных работ и практических занятий по изучению основных физико-химических свойств тугоплавких неметаллических и силикатных материалов в твердом состоянии (физика твердого тела), определению фазовых состояний в системах в зависимости от химического состава и температуры, изучению явлений полиморфизма, изоморфизма, реакций в твердом состоянии, свойств материалов в стеклообразном и расплавленном состояниях.

**УДК [666.1+666.651.2].08(075.8)**

**ББК 35.41 я73**

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2007

ISBN 978-985-434-

© Бобкова Н.М., Терещенко И.М.,  
Павлюкевич Ю.Г., 2007

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов (ТНиСМ)» является первой самостоятельной специальной дисциплиной по специализациям «Химическая технология стекла и ситаллов», «Химическая технология тонкой функциональной и строительной керамики», «Химическая технология вяжущих материалов», которую изучают студенты в процессе обучения.

Дисциплина включает в себя два практически самостоятельных раздела: «Физико-химия твердого состояния ТНиСМ» и «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов».

Первый раздел подготавливает студентов к теоретическим и практическим основам определения важнейших свойств ТНиСМ, в твердом состоянии: термических, оптических, электрических и механических. Здесь также рассмотрены теоретические основы, заложенные в принципы экспериментального определения значений этих свойств.

Второй раздел посвящен изучению фазовых равновесий и диаграмм состояния гетерогенных систем ТНиСМ, экспериментальным и расчетным методам построения диаграмм состояния; анализу процессов, обуславливающих формирование продуктов в силикатных системах как в процессе охлаждения расплавов и высокотемпературного синтеза, так и при реакциях в твердом состоянии; изучению свойств силикатных материалов в различных агрегатных состояниях.

При написании отдельных подразделов авторы придерживались единого плана. В лабораторных работах освещена теоретическая часть вопроса, изложен порядок выполнения, а также возможные расчетные методы оценки свойств и фазовых состояний ТН и СМ.

Необходимость издания лабораторного практикума по «Физической химии ТНиСМ» обусловлена отсутствием достаточного объема методических и учебных пособий по данной дисциплине, а также изменениями, внесенными в учебные программы, включающие новые разделы в содержании данного курса.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
1. ФИЗИКО-ХИМИЯ ТВЕРДОГО СОСТОЯНИЯ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МА- ТЕРИАЛОВ (ТНиСМ).....	4
1.1. Изучение температурного коэффициента линейного рас- ширения (ТКЛР) .....	4
1.1.1. <i>Общие сведения</i> .....	4
1.1.2. <i>Определение ТКЛР дилатометрическим методом</i> .....	10
1.2. Изучение теплоемкости.....	12
1.2.1. <i>Общие сведения</i> .....	12
1.2.2. <i>Определение удельной теплоемкости ТНиМС</i> .....	16
1.3. Изучение теплопроводности.....	19
1.3.1. <i>Общие сведения</i> .....	19
1.3.2. <i>Определение теплопроводности методом динамиче-                 ского калориметра</i> .....	26
1.4. Изучение термической устойчивости.....	30
1.4.1. <i>Общие сведения</i> .....	30
1.4.2. <i>Определение термостойкости методом разрушаю-                 щего температурного перепада</i> .....	36
1.4.3. <i>Определение термостойкости методом последова-                 тельных теплосмен</i> .....	37
1.5. Изучение электропроводности.....	38
1.5.1. <i>Общие сведения</i> .....	38
1.5.2. <i>Определение электросопротивления</i> .....	45
1.6. Изучение оптических свойств.....	47
1.6.1. <i>Общие сведения</i> .....	47
1.6.2. <i>Получение спектров пропускания и оптической                 плотности</i> .....	53
1.6.3. <i>Определение цветовых характеристик</i> .....	55

1.7.	Изучение механической прочности.....	58
1.7.1.	<i>Общие сведения</i> .....	58
1.7.2.	<i>Определение прочности при сжатии</i> .....	63
1.7.3.	<i>Определение прочности при изгибе</i> .....	64
1.7.4.	<i>Определение микротвердости</i> .....	66
2.	<b>ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ</b> .....	70
2.1.	Фазовое равновесие .....	70
2.1.1.	<i>Методы построения диаграмм состояния. Общие сведения</i> .....	70
2.1.2.	<i>Экспериментальное построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы</i> .....	72
2.1.3.	<i>Расчетные методы построения кривых ликвидуса</i> ...	73
2.2.	Изучение явлений полиморфизма.....	85
2.2.1.	<i>Общие сведения</i> .....	85
2.2.2.	<i>Изучение превращения <math>\beta \rightleftharpoons \alpha</math>-кварц</i> .....	89
2.2.3.	<i>Определение скорости перерождения и степенитридимилизации кварцитов в процессе обжига</i> .....	94
2.2.4.	<i>Изучение полиморфных переходов оксида алюминия</i>	99
2.3.	Изучение изоморфизма.....	102
2.3.1.	<i>Общие сведения</i> .....	102
2.3.2.	<i>Изучение твердых растворов минералов группы шеелита</i> .....	108
2.4.	Изучение кинетики твердофазовых реакций.....	112
2.4.1.	<i>Общие сведения</i> .....	112
2.4.2.	<i>Определение кинетических параметров протекания твердофазовой реакции</i> .....	118
2.5.	Изучение явлений ликвации в силикатных системах.....	121
2.5.1.	<i>Общие сведения</i> .....	121

2.5.2. Изучение явлений стабильной ликвации на примере системы $ZnO-B_2O_3$ .....	127
2.5.3. Изучение явлений метастабильной ликвации на примере боросиликатной системы $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$ .....	129
2.6. Изучение взаимосвязи вязкости со строением расплава.....	131
2.6.1. Общие сведения.....	131
2.6.2. Методы определения вязкости силикатных расплавов.....	138
2.6.3. Определение вязкости стекла по методу растяжения стеклянного образца.....	140
2.6.4. Определение вязкости жидкого (растворимого) стекла по методу падающего шара (метод Стокса)...	143
2.7. Поверхностное натяжение силикатных расплавов на границе раздела фаз.....	148
2.7.1. Общие сведения .....	148
2.7.2. Методы определения поверхностного натяжения силикатных расплавов.....	154
2.7.3. Методика измерения краевого угла смачивания и определения поверхностного натяжения.....	156
ПРИЛОЖЕНИЕ. Набор диаграмм состояния для практических занятий .....	161

# Раздел 1. ФИЗИКО-ХИМИЯ ТВЕРДОГО СОСТОЯНИЯ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ (ТНнСМ)

## 1.1. 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  $\text{Na}^+$ , 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.

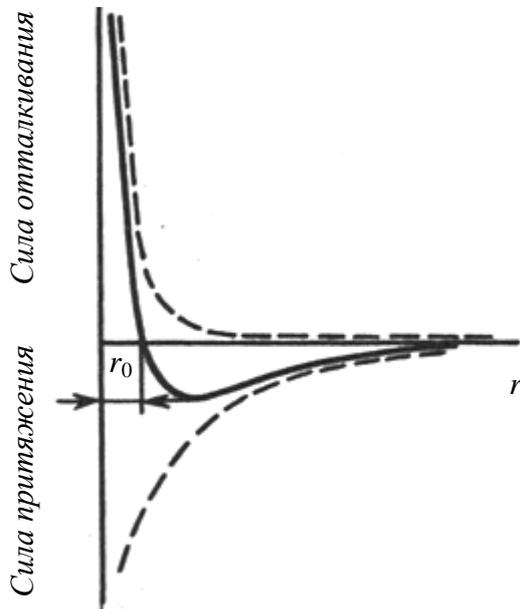


Рис. 1.1. Зависимость сил притяжения и отталкивания, действующих в кристаллическом теле, от расстояния между частицами  $r$

При достаточно малом меж- атомном расстоянии начинают проявляются 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 ТНнСМ  $m = 8-9$ ).

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, а). В этом случае он совершает колебания относительно центра С, отклоняясь поочередно к точке А, затем к

точке В. 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.

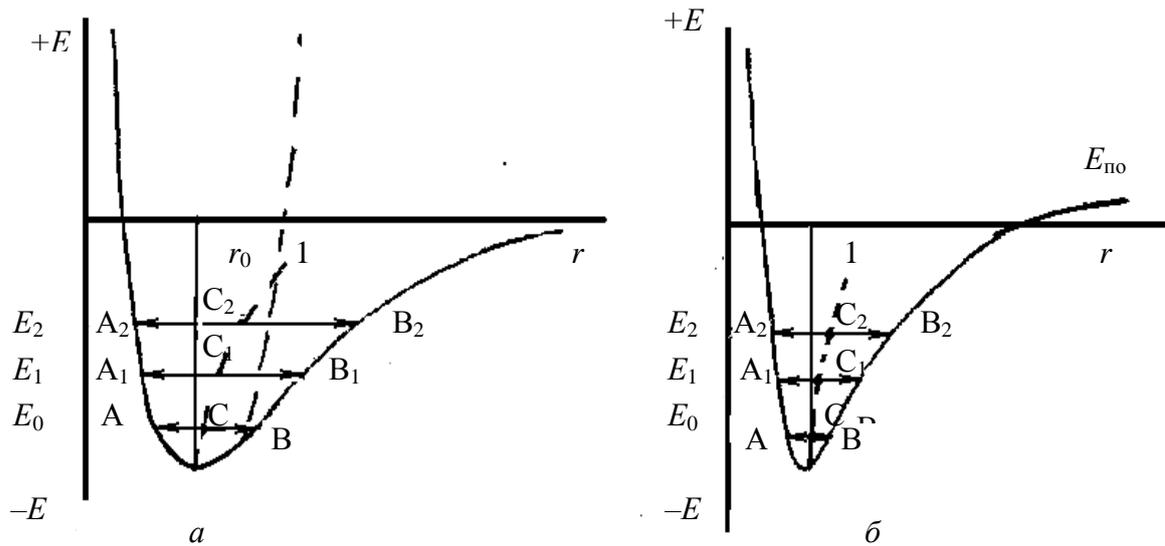


Рис. 1.2. Зависимость энергии связи от расстояния между атомами:

*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, б).

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

1) температурный коэффициент линейного расширения  $\alpha$  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  $\beta$ , 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  $\beta$  в ограниченном интервале температур равно:

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

Вследствие малых значений величины  $\alpha$  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 резуль-

тате у графита расширение вдоль слоя спайности (кристаллографическая ось «а») оказывается намного меньше ( $\alpha_a = 1 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ ), чем такое в направлении, перпендикулярном ему ( $\alpha_c = 27 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ ). У некоторых подобных материалов с сильно выраженной анизотропией величина  $\alpha$  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  $\alpha$  на фазу с большим коэффициентом расширения будут действовать напряжения сжатия, на фазу с меньшим  $\alpha$  (при нагреве) – растяжения. При охлаждении напряжения меняют знаки.

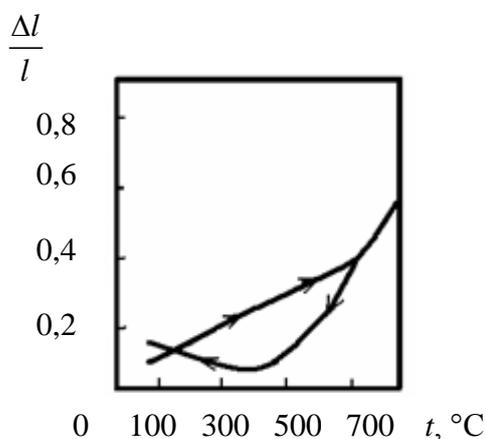


Рис. 1.3. Гистерезис теплового расширения керамики на основе  $\text{MgTiO}_3$

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  $\text{MgTiO}_3$ . В кристаллической  $\text{MgTiO}_3$  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).

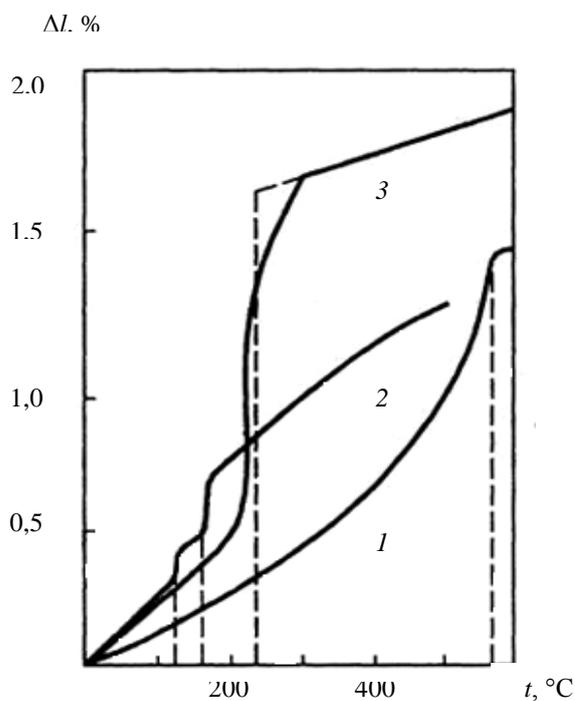


Рис. 1.4. Линейное расширение модификаций кремнезема при нагревании: 1 – кварц; 2 – тридимит; 3 – кристобалит

ных (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.

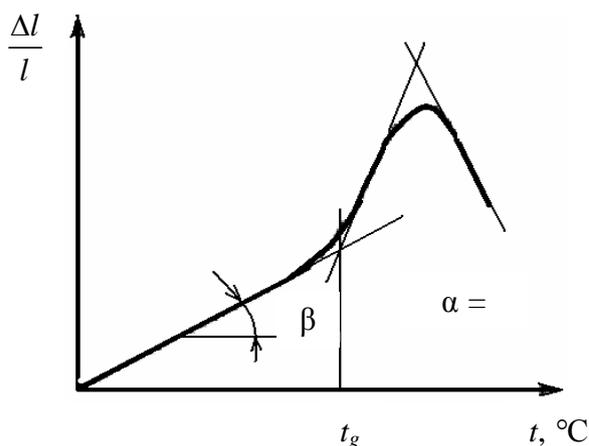


Рис. 1.5. Кривая температурного расширения силикатного стекла

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.

В целом же ТКЛР стекол сильно зависит от их строения. Чем выше степень полимеризации сетки стекла, тем ниже его ТКЛР. Введение иономодификаторов 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 дилатометрическим методом

Оборудование и материалы: дилатометр 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 дилатометре. На рис. 1.6 приведена схема горизонтального кварцевого дилатометра.

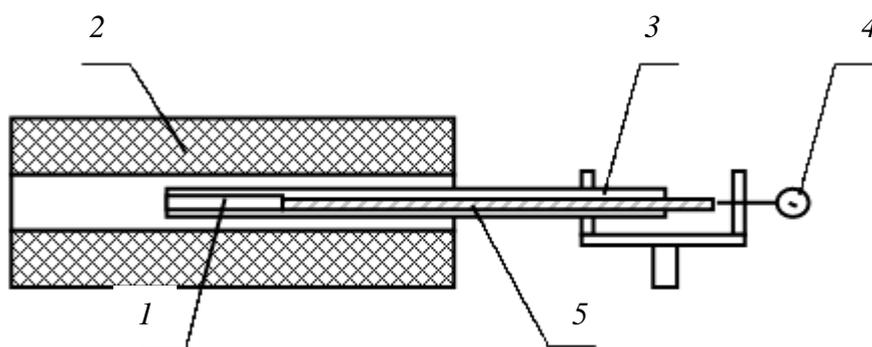


Рис. 1.6. Схема горизонтального кварцевого дилатометра

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.

тора 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  $\alpha$  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<sup>-1</sup>.

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 табл. 1.1.

Таблица 1.1

<b>Средние значения ТКЛР кварцевого стекла</b>	
Интервал температур, °С	$\alpha_{\text{кв}} \cdot 10^7, \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
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 табл. 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	Показания индикатора, число делений $n$	Цена деления индикатора, мм	Относительное изменение длины, $\Delta l/l \cdot 10^4$	Величина ТКЛР $\alpha \cdot 10^7$ , °С <sup>-1</sup>

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

## 1.2. Изучение теплоемкости

### 1.2.1. Общие сведения

Теплоемкость является мерой энергии, затрачиваемой на повышение температуры материала и зависит от агрегатного состояния и химического состава веществ. Наряду с другими важными свойствами твердых веществ (плотностью и теплопроводностью) теплоемкость характеризует скорость изменения температурного поля в материале, что во многом определяет поведение тел при нестационарном нагреве либо охлаждении.

Различают теплоемкость тел, измеренную при постоянном давлении  $C_p$ , и теплоемкость при постоянном объеме  $C_v$ , причем

$$C_p = (\delta Q / \delta T)_p = (\partial H / \partial T)_p; \quad (1.2)$$

$$C_v = (\delta Q / \delta T)_v = (\partial U / \partial T)_v, \quad (1.3)$$

где  $Q$  – количество теплоты;  $T$  – абсолютная температура;  $H$  – энтальпия;  $U$  – внутренняя энергия системы.

Таким образом, теплоемкость определяется как отношение количества теплоты, приобретаемой телом при бесконечно малом изменении его температуры, к величине этого изменения. Теплоемкость может выражаться в Дж/(кг·К), и в этом случае ее называют удельной теплоемкостью, либо в Дж/(моль·К) (молярная теплоемкость).

Для теоретических расчетов чаще используют значения теплоемкости при постоянном объеме  $C_v$ , а измеряют, как правило, величину

ну  $C_p$ . При этом экспериментально проще определяется средняя теплоемкость  $C_p$ , измеряемая в определенном интервале температур  $T_2 - T_1$ :

$$\bar{C}_p = \Delta Q / (T_2 - T_1), \quad (1.4)$$

где  $\Delta Q$  – количество теплоты, необходимое для изменения температуры тела от  $T_1$  до  $T_2$ .

Значения  $\bar{C}_p$  для различных материалов приводятся в справочниках и используются в практических расчетах.

Известно, что для молярных теплоемкостей идеальных газов справедливо уравнение Майера:

$$C_p - C_v = R,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Для твердых тел разница между этими величинами незначительна при низких температурах, но становится заметной при высоких и может быть оценена следующей формулой:

$$C_p - C_v = \alpha^2 V_0 T / \beta, \quad (1.5)$$

где  $\alpha$  – температурный коэффициент линейного расширения;  $V_0$  – молярный объем;  $T$  – абсолютная температура;  $\beta = Dv / Vdp$  – коэффициент сжимаемости, определяющий изменение объема вещества  $dV / V$  при изменении давления  $p$ .

Применение к твердым телам известного принципа Больцмана о равномерном распределении энергии теплового движения по степеням свободы позволило классической физике весьма просто вычислить удельную теплоемкость твердых веществ. При этом кристалл, состоящий из  $N$  атомов, рассматривается как совокупность  $3N$  независимых гармонических осцилляторов, каждый из которых обладает энергией

$$U_{кин} + U_{пот} = 0,5kT + 0,5kT = kT,$$

где  $k$  – постоянная Больцмана.

В этом случае полная энергия решетки будет равна

$$U = 3kNT,$$

а молярная теплоемкость при постоянном объеме будет равна

$$C_v = (\partial U / \partial T)_v = 3kN = 3R = 24,94 \text{ (Дж/(моль·К))}.$$

Этот результат согласуется с эмпирическим законом, открытым Дюлонгом и Пти, в соответствии с которым атомная теплоемкость, то

есть произведение удельной теплоемкости на атомную массу, для большинства простых твердых тел является величиной постоянной, равной приблизительно 25 Дж/(моль·К), и не зависит от температуры.

В дальнейшем выяснилось, что закон Дюлонга – Пти соблюдается лишь в ограниченном интервале температур. В области низких температур, так же как и достаточно высоких, наблюдаются существенные отклонения теплоемкости от предписанного законом значения. При приближении температуры тела к абсолютному нулю его теплоемкость также стремится к нулю. При высоких же температурах она может существенно превышать значение 25 Дж/(моль·К).

Это несоответствие между классической теорией и экспериментальными данными связано с тем, что при вычислении теплоемкости необходимо учитывать квантовые эффекты, то есть прибегать к квантовой статистике. Согласно ее законам, всякая система колеблющихся частиц может обладать лишь определенными дискретными значениями энергии. Другими словами, если энергия теплового движения атомов в твердом теле недостаточна для возбуждения колебаний определенной частоты, то эти колебания не вносят своего вклада в его теплоемкость (соответствующая степень свободы «заморожена») и закон равномерного распределения энергии нарушается. Температура, при которой закон равномерного распределения оказывается применимым, может быть определена из соотношения

$$T > h\nu_{\max} / k, \quad (1.6)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $\nu_{\max}$  – максимально возможная частота колебаний атомов данного вещества;  $k$  – постоянная Больцмана.

Таким образом, значение  $C_v = 3R$  – это лишь предел, к которому стремится теплоемкость твердого тела при повышении его температуры. У многих простых веществ и химических соединений этот предел достигается уже при нормальной температуре. У сложных соединений, как правило, раньше наступает плавление либо разложение.

Основным выводом из теории теплоемкости, относящимся к ТНиСМ, является тот факт, что теплоемкость ряда керамических оксидов и бескислородных соединений с простой кристаллической решеткой должна повышаться от весьма малых значений при низких температурах до значения около 25 Дж/(моль·К) при температурах порядка 1000°С, что подтверждается экспериментально.

На рис. 1.7 приведена зависимость теплоемкости  $Al_2O_3$  от температуры (кривая 1), полученная экспериментальным путем.

$C_v$ , Дж/моль·К

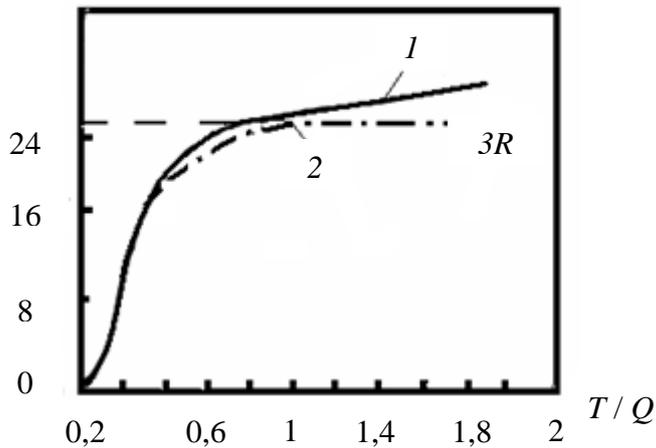


Рис. 1.7. Температурная зависимость теплоемкости  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

1 – экспериментальная; 2 – расчетная (по Дебаю)

Как показывают экспериментальные данные, в области низких температур теплоемкость сильно меняется с температурой ( $C_v \sim T^3$ ). Этот факт объясняется фоновой теорией Дебая – Эйнштейна.

Кроме того, отметим, что в области высоких температур экспериментальные значения теплоемкости превышают теоретические, то есть  $C_v > 3R$ , чего фоновая

теория объяснить не смогла.

В соответствии с современными воззрениями энергия, необходимая для повышения температуры тела, расходуется на:

1) возбуждение колебательного движения атомов, что позволяет им колебаться возле равновесных позиций во всех направлениях с амплитудой и частотой, зависящими от температуры;

2) повышение энергии некоторых электронов (свободных электронов у металлов в области низких температур; электронов, находящихся на донорно-акцепторных уровнях в керамике в области высоких температур и др.);

3) изменение положения некоторых атомов в кристаллической решетке (создание дефектов Шоттки или Френкеля, изменение строения стекла в переходной области, магнитное разупорядочение и т. д.).

Значения удельной теплоемкости некоторых материалов приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Значения удельной теплоемкости  $C_p$  различных материалов

Температура, °С	Значения $C_p$ , кДж/(кг·К)							
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	графит	MgO	огнеупоршамотный	кремнезем	кирпичкерамический	SiC
100	0,863	0,670	0,805	–	0,825	0,792	–	–
200	0,947	0,817	1,068	0,997	0,905	0,964	0,926	–
500	1,003	–	1,251	1,102	0,926	1,026	1,035	–
700	1,047	–	1,382	1,110	–	1,060	1,035	1,056
900	1,081	0,897	1,475	1,12	–	1,098	–	1,085
1100	1,108	0,921	1,537	–	–	1,127	–	1,115
1300	1,133	0,938	1,600	–	–	1,152	–	1,135
1500	1,154	–	–	–	–	–	–	–

Можно отметить, что:

а) теплоемкость большинства традиционных ТНиСМ меняется от 0,70–0,84 до 1,15–1,34 кДж/(кг·К) при возрастании температуры от 25 до 1100°С;

б) при отсутствии конкретных экспериментальных данных о температурной зависимости теплоемкость ТНиСМ может быть определена в соответствии со следующим уравнением:

$$C_p = a + bT + cT^2,$$

где коэффициенты  $a$ ,  $b$  и  $c$  определены для многих простых веществ и соединений.

Численные значения коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $c$  приводятся в таблицах стандартных значений термодинамических величин. Однако следует учитывать, что они справедливы в строго определенном для каждого вещества интервале температур.

### 1.2.2. Определение удельной теплоемкости ТНиСМ

Оборудование и материалы: измеритель теплоемкости ИТ-Ср-400, весы аналитические, теплоустойчивая смазка ПФСМ-4 или графит, опытные образцы.

Измерение проводят на измерителе теплоемкости ИТ-Ср-400, предназначенном для исследования температурной зависимости удельной теплоемкости материалов и жидкостей с плотностью не менее 800 кг/м<sup>3</sup>. Измерение удельной теплоемкости производится на образцах диаметром (15±0,1) мм и высотой (10±0,5) мм. Для улучшения

теплового контакта образцов используют смазку ПФСМ-4, а для образцов, впитывающих ее, следует использовать графитовый порошок или алюминиевую пудру.

В основе работы измерителя лежит сравнительный метод динамического С-калориметра с тепломером и адиабатической (теплоизолирующей) оболочкой. На рис. 1.8 показана тепловая схема прибора.

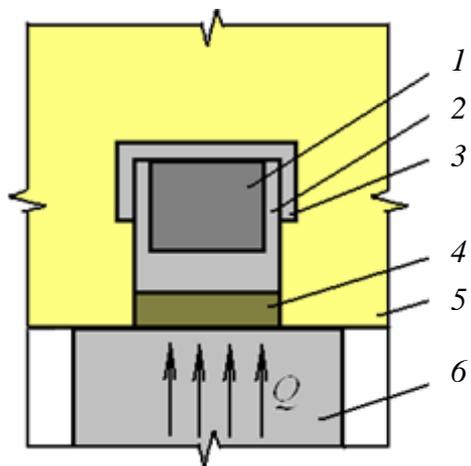


Рис. 1.8. Тепловая схема С-калориметра

При измерениях испытуемый образец 1 помещают внутрь металлической ампулы 2 с колпачком 3 и нагревают вместе с ней за счет непрерывно поступающего к ампуле через тепломер 4 теплового потока  $Q$  от нагревателя 6.

Тепловая связь ампулы 2 и образца 1 с внешней средой реализуется только через тепломер 4, поэтому открытые участки поверхности ампулы отделены от среды адиабатической оболочкой 5.

Перед началом определений удельной теплоемкости образец предварительно взвешивают на аналитических весах и наносят на его торцы графит.

На рис. 1.9 приведен внешний вид установки для измерения теплоемкости.

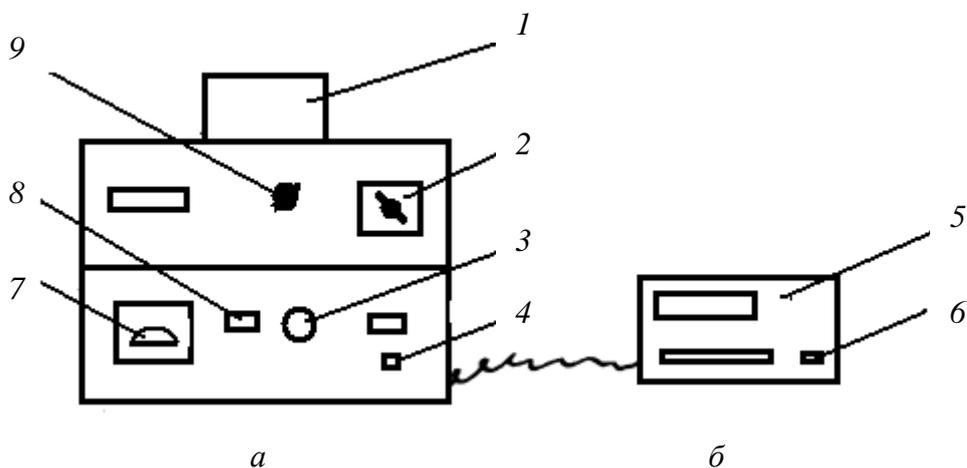


Рис. 1.9. Внешний вид измерителя теплоемкости (а) и микровольтнаноамперметра Ф-136 (б)

Поднимают верхнюю половину корпуса *1* измерительной ячейки прибора, помещают образец внутрь металлической ампулы и накрывают металлическим колпачком.

Опускают верхнюю половину корпуса измерительной ячейки, включают измеритель теплоемкости и микровольтнаноамперметр Ф-136 нажатием кнопок *4* и *6* («СЕТЬ»), устанавливают переключатель *9* («ИЗМЕРЕНИЕ») в положение « $t_1$ », а переключатель *2* («ТЕМПЕРАТУРА») – в положение «0». Прогревают прибор в течение 20–30 мин.

Включают нагреватель кнопкой *8* («НАГРЕВ»), рукояткой *3* устанавливают на вольтметре *7* начальное напряжение 50 В. Переключатель *2* переводят в положение, соответствующее заданной температуре (25, 50, ..., 200°C). Прибор Ф-136 включают на измерение, отжав кнопку «АРР».

При достижении заданной температуры световой указатель прибора Ф-136 подходит к нулевой отметке шкалы *5*. В этот момент необходимо переключатель *9* быстро перевести в положение « $t_2$ » и одновременно включить секундомер. Когда индикатор шкалы вновь подойдет к нулевой отметке, выключают секундомер и его показания записывают в графу « $\tau_T$ » табл. 1.4.

Затем переключатель *9* переводят на следующие значения температур и для них производят аналогичные определения времени запаздывания температуры на тепломере. После достижения верхнего заданного значения температуры рукояткой *3* выводят вольтмер *7* в нулевое положение, выключают нагреватель кнопкой *8*, переключатели *2* и *9* устанавливают в исходное положение, заарретируют прибор Ф-136 (зафиксировать подвижную часть измерительной системы прибора) нажатием кнопки «АРР». Отключают приборы от сети кнопками *4* и *6*. Поднимают верхнюю часть корпуса измерительной ячейки *1* и охлаждают ее до комнатной температуры. Для этой цели допускается использовать бытовой электровентилятор.

Расчет удельной теплоемкости образца  $C$ , (кДж/(кг · К)), производят по формуле

$$C = (K_T / m_0)(\tau_T - \tau_T^0),$$

где  $K_T$  – тепловая проводимость тепломера, Вт/К;  $m_0$  – масса образца, кг;  $\tau_T$  – время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с основным образцом, с;  $\tau_T^0$  – время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с пустой ампулой, с.

Значения  $\tau_T^0$  и  $K_T$  являются «постоянными» прибора и приведены в табл. 1.4.

Результаты расчетов удельной теплоемкости для каждого исследованного уровня температур заносят в табл. 1.4.

Таблица 1.4

**Исходные данные, результаты измерений и расчетов удельной теплоемкости**

$m_0$ , кг	$t$ , °С	$\tau_T^0$ , с	$\tau_T$ , с	$K_T$ , Вт/К	$C$ , кДж/(кг · К)
	50	13,2		0,372	
	75	13,0		0,377	
	100	12,8		0,382	
	125	12,6		0,387	
	150	12,3		0,392	
	175	12,0		0,397	
	200	11,8		0,402	

По полученным результатам строят график зависимости удельной теплоемкости от температуры, делают вывод и оценивают теплоемкости исследованных образцов материалов.

### 1.3. Изучение теплопроводности

#### 1.3.1. Общие сведения

Как правило, ТНиСМ используются как теплоизоляционные материалы, хотя некоторые из них представляют интерес как проводники тепла (BeO, графит и др.). Пригодность материалов для указанных целей в основном определяется скоростью переноса тепла при заданном градиенте температуры в веществе.

Принципиально существуют следующие способы передачи тепловой энергии в веществе:

- излучение – все тела, какова бы ни была их температура, излучают энергию. Это может быть чисто термическое явление (тепловое излучение) и люминесценция (фосфоресценция и флюоресценция), которая имеет нетермическое происхождение и здесь не рассматривается. С излучением следует считаться при высоких температурах;

- конвекция – прямая передача тепла, связанная с движением жидкостей и газов;

– теплопроводность – передача тепла вследствие взаимодействия атомов или молекул вещества. В твердых телах перенос тепловой энергии осуществляется в основном по этому способу.

В качестве носителей тепловой энергии в твердых телах могут выступать: фононы (решеточная проводимость), электроны проводимости (электронная проводимость) и фотоны (излучение), поэтому в общем случае

$$\lambda = \lambda_{\text{реш}} + \lambda_{\text{эл}} + \lambda_{\text{излуч}} ,$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности (Вт/(м · К));  $\lambda_{\text{реш}}$ ,  $\lambda_{\text{эл}}$  и  $\lambda_{\text{излуч}}$  – соответственно вклады решеточной, электронной и фотонной проводимости в общую величину  $\lambda$ , Вт/м · К.

Вклад каждого слагаемого во многом определяется электронной структурой вещества и температурой. Например, излучение, или фотонная теплопроводность, играет большую роль при высоких температурах, особенно для прозрачных тел, и, наоборот, мало значима при низких температурах.

Для металлов характерна высокая концентрация электронов проводимости (примерно  $10^{28}$  в  $1 \text{ м}^3$ ), в связи с чем вклад слагаемого  $\lambda_{\text{эл}}$  велик и составляет до 90% от общей теплопроводности металла. Для полупроводников, имеющих существенно меньшую концентрацию электронов ( $\sim 10^{20}$  в  $1 \text{ м}^3$ ), фотонная проводимость  $\lambda_{\text{реш}} \gg \lambda_{\text{эл}}$ . И наконец, для диэлектриков, каковыми являются большинство ТНиСМ, закономерности изменения теплопроводности связаны только с  $\lambda_{\text{реш}}$  ввиду отсутствия свободных электронов.

**Коэффициент теплопроводности  $\lambda$**  является одной из наиболее известных и используемых на практике характеристик твердых материалов и количественно характеризует способность материала проводить тепло при наличии в нем градиента температуры. Плотность  $q$  теплового потока в веществе в направлении  $x$  определяется соотношением

$$q = \delta Q / (Sdt) = -\lambda(dT / dx), \quad (1.7)$$

где  $\delta Q$  – количество тепла, переносимого за время  $dt$  через площадь образца  $S$ , перпендикулярную к направлению теплового потока;  $dT / dx$  – градиент температуры в направлении  $x$ .

Таким образом, согласно (1.7), плотность теплового потока (количество тепла, передаваемого через единичную площадку в единицу времени) пропорциональна градиенту температуры. Это утверждение

и составляет суть закона Фурье. При этом знак « $\leftarrow$ » указывает на противоположную направленность векторов теплового потока и градиента температуры.

Коэффициент пропорциональности  $\lambda$  в уравнении (1.7), являющийся важной характеристикой материала, называется *коэффициентом теплопроводности* и измеряется в ватт на метр-кельвин.

Сопrotивление твердых тел передаче теплоты наглядно иллюстрируется квантовой теорией (фононными представлениями). При этом возбужденное состояние системы атомов представляется как идеальный газ квазичастиц – фононов, способных свободно распространяться в объеме вещества со скоростью звука. Приложение молекулярно-кинетической теории к газу фононов дает возможность использовать одну из основных ее зависимостей, согласно которой

$$\lambda = 1/3 C_v v \bar{l}, \quad (1.8)$$

где  $C_v$  – объемная теплоемкость решетки (мера концентрации фононов);  $v$  – скорость фононов (скорость звука в веществе);  $\bar{l}$  – средняя длина свободного пробега фонона.

Фононы, распространяясь в веществе, изменяют направление либо вовсе нейтрализуются при встрече друг с другом или с дефектами кристаллической решетки. При отсутствии указанного взаимодействия  $\bar{l}$  стремилась бы к бесконечности и величина  $\lambda$  была бы очень большой. Поскольку же величина коэффициента теплопроводности реальных ТНиСМ ограничена, то в действительности длины свободного пробега фононов относительно невелики (1–3 нм).

Формула (1.8) позволяет также ориентировочно оценить значение коэффициента теплопроводности металлов (электронной) и ТНиСМ, в которых носителями тепла являются фононы:

– электронная проводимость:  $v = 10^6$  м/с,  $\bar{l} = 20$  нм,  $C_{мет.} = 3R$ ;

– фотоны:  $v = 5 \cdot 10^3$  м/с;  $\bar{l} = 2$  нм,  $C_{диэл} \approx 3R$ .

Следовательно,

$$\lambda_{мет.} / \lambda_{диэл} = (0,03 \cdot 10^6 \cdot 20) / (3R \cdot 5 \cdot 10^3 \cdot 2) \approx 20.$$

Таким образом, ТНиСМ, в отличие от металлов, характеризуются в основном малой теплопроводностью, что является их типичной чертой (тепловые изоляторы).

Как следует из уравнения (1.8), факторами, определяющими величину теплопроводности являются теплоемкость  $C_v$  и средняя длина  $\bar{l}$  свободного пробега фононов между столкновениями. Учет измене-

ния этих двух величин позволяет проанализировать характер температурной зависимости  $\lambda$  для различных материалов. Типичная кривая температурной зависимости теплопроводности силикатного материала приведена на рис. 1.10. Как следует из рисунка, на кривой можно выделить следующие участки.

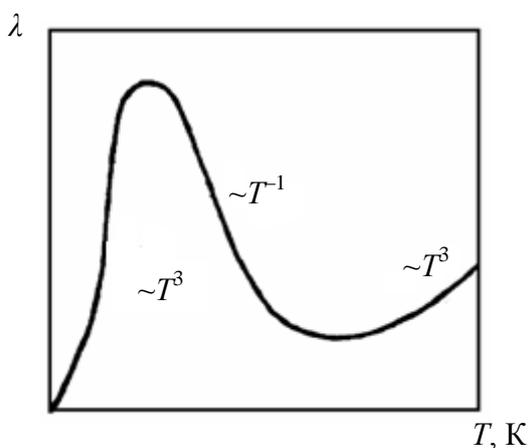


Рис. 1.10. Температурная кривая теплопроводности ТНиСМ

1)  $\bar{l}$  велико, сравнимо с длиной образца и практически постоянно ( $\bar{l} = \text{const}$ ). В связи с этим  $\lambda$  изменяется пропорционально  $C_v$ , то есть  $\lambda \sim T^3$ , а рассеяние фононов происходит в основном на дефектах решетки и примесях;

2) с ростом температуры величина  $\bar{l}$  уменьшается быстрее, чем растет  $C_v$  (усиление взаимодействия фононов). Поэтому на графике зависимости  $\lambda = f(T)$  наблюдается вначале замедление роста, а затем и уменьшение  $\lambda$ .

Это область так называемого U-образного процесса, обычно наблюдаемого при температурах 50–100 К;

3) в области температуры вблизи температур Дебая  $\theta_D$  концентрация фононов, а следовательно, и частота их столкновений, растут почти пропорционально  $T$ , а величина  $C_v$  приближается к значению  $3R$ . Таким образом,  $\lambda$  уменьшается в соответствии с зависимостью  $\lambda \sim 1/T$ .

При  $T \gg \theta_D$  растет роль теплового излучения ( $\lambda_{\text{изл}} \sim T^3$ ) и общая величина  $\lambda$  увеличивается.

В общем, при повышении температуры выше комнатной  $\lambda$  кристаллических материалов быстро уменьшается, особенно у веществ с большой длиной свободного пробега фононов.

Данные о величинах коэффициента теплопроводности различных материалов приведены в табл. 1.5.

**Значения коэффициентов теплопроводности некоторых материалов ( $t = 25^\circ\text{C}$ )**

Материал	Тип	Вт/(м · К) · 10 <sup>-2</sup>
ТНиСМ	SiC	0,6–1,6
	BeO	2,5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4
	MgO	0,6
	Кварц. стекло	0,01
Металлы	Cu	4,16
	Ag	4,17
	Al	2,38
Полимеры	Нейлон	2,5 · 10 <sup>-3</sup>
	Полистирол	8,4 · 10 <sup>-4</sup>

Как следует из приведенных данных, величина теплопроводности зависит от природы вещества, а также сильно меняется в зависимости от температуры, поэтому наиболее правильным является сравнение  $\lambda$  различных материалов при температуре, равной температуре Дебая ( $T = \theta_D$ ).

Как следует из вышесказанного, влияние строения кристаллического тела на его теплопроводность определяется степенью ангармоничности тепловых колебаний его атомов, которые зависят от следующих факторов:

а) разность атомных масс колеблющихся атомов в решетке. Например, в оксидах, образованных легкими элементами Be, B, Mg, атомная масса которых близка к атомной массе кислорода, отмечают более высокие значения  $\lambda$  по сравнению с оксидами тяжелых металлов. Аналогичное явление отмечается для карбидов и нитридов;

б) строение кристаллов, так как кристаллы с более сложным строением характеризуются большим рассеянием фононов и, значит, пониженной теплопроводностью. Например, муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  с очень сложным строением кристаллической решетки имеет величину  $\lambda$  значительно ниже, чем шпинель  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , теплопроводность которой в свою очередь ниже, чем у  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , имеющего наиболее простое строение решетки;

в) наличие примесных атомов в решетке, которые образуют дополнительные центры рассеяния тепловых колебаний и таким образом уменьшают величину свободного пробега фононов, а следовательно, и теплопроводность вещества. Аналогично теплопроводность твердого

раствора, как правило, ниже, чем у исходных компонентов, его образующих;

г) стехиометрия соединений (например, наличие вакансий в кристаллических веществах также снижает их теплопроводность).

Стекла и другие аморфные вещества характеризуются очень малой длиной свободного пробега фононов (несколько межатомных расстояний). Поэтому их теплопроводность мала и сравнима с таковой для твердых растворов с сильно разупорядоченной кристаллической решеткой. Следует отметить, что теплопроводность прозрачных стекол сильно растет с температурой (особенно выше  $500^{\circ}\text{C}$ ) за счет переноса тепла излучением ( $\lambda_{\text{изл}} \sim T^3$ ).

Для реальных поликристаллических веществ коэффициент теплопроводности  $\lambda$  сильно зависит от характера распределения фаз и пористости.

В целом теплопроводность кристаллического вещества тем выше, чем прочнее химические связи, плотнее упаковка атомов и выше симметрия кристаллической решетки; дефекты же решетки, примеси и границы зерен в поликристаллическом материале, являясь центрами рассеяния фононов, снижают теплопроводность.

Важное техническое значение имеет связь пористости и теплопроводности материалов (рис. 1.11).

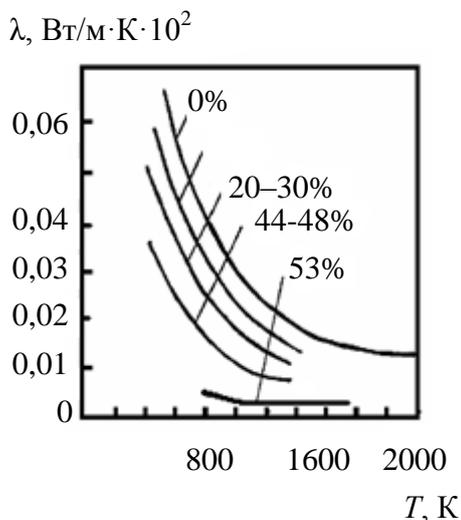


Рис. 1.11. Зависимость теплопроводности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от температуры и пористости материала

Как следует из рисунка, при росте пористости теплопроводность материалов  $\lambda$  уменьшается. При этом в случае материала с непрерывной твердой фазой и изолированными порами в области невысоких температур применимо уравнение Максвелла – Эйкена:

$$\lambda = \lambda_0(1 - P)(1 + 0,5P), \quad (1.9)$$

где  $\lambda_0$  — теплопроводность абсолютно плотного материала;  $P$  — пористость, выраженная в долях единицы от общего объема твердого тела.

Именно поэтому в качестве теплоизоляционных применяют высокопористые материалы ( $P = 85\text{--}90\%$  их общего объема).

Как упоминалось ранее, при высоких температурах растет вклад излучения в общую величину теплопроводности  $\lambda_{\text{общ}}$ . Практика показывает, что этот вклад тем больше, чем крупнее поры. Однако если непрерывной является газовая фаза (случай порошков, волокнистых материалов), то теплопроводность материала определяется при низких температурах теплопроводностью газовой среды, а при высоких температурах – излучением через стенки пор. При этом  $\lambda_{\text{изл}}$  растет пропорционально диаметру пор и температуре в кубической степени:

$$\lambda_{\text{изл}} \sim d_{\text{пор}} \cdot T^3.$$

Таким образом, крупные поры способствуют повышению теплопроводности материала при высокой температуре, а мелкие поры остаются хорошим барьером при переносе тепла. В итоге наименьшей величиной коэффициента теплопроводности  $\lambda$  обладают материалы с мелкими сообщающимися между собой порами.

**Коэффициент температуропроводности.** Согласно теории теплопроводности, развитой Фурье, скорость изменения температуры материала в нестационарном тепловом потоке, который распространяется в веществе в направлении  $x$ , выражается уравнением

$$\partial T / \partial \tau = \partial(a \partial T / \partial x) / \partial x, \quad (1.10)$$

где  $a$  – коэффициент температуропроводности вещества.

Если считать коэффициент теплопроводности  $\lambda$  независимым от температуры, то из уравнения (1.10) следует, что

$$\partial T / \partial \tau = a \partial^2 T / \partial x^2.$$

Интересно, что, если в этом уравнении заменить температуру  $T$  на концентрацию  $c$ , а вместо коэффициента температуропроводности подставить коэффициент диффузии  $D$ , то получим выражение, соответствующее второму закону Фика.

Величина  $a$  в уравнении (1.10) характеризует скорость изменения температуры тела в нестационарных условиях и определяется отношением теплопроводности  $\lambda$  к объемной теплоемкости  $Cd_{\text{каж}}$  вещества. Таким образом,

$$a = \lambda / Cd_{\text{каж}}$$

и измеряется, как и коэффициент диффузии вещества (законы Фика), в метрах квадратных в секунду.

Как следует из вышесказанного, величина  $a$  определяет скорость выравнивания температуры тела по его толщине в нестационарных условиях.

нарном тепловом потоке, например при помещении изделия, имеющего температуру  $T_1$ , в среду с температурой  $T_2$  (например, нагрев либо охлаждение стенок промышленных печей в режимах подъема или снижения температуры в них).

Чем большее значение коэффициента температуропроводности имеет материал, тем быстрее происходит установление заданного температурного режима в отдельных областях внутри образца при прочих равных условиях (объем и форма образцов, условия нагрева либо охлаждения). При нагреве (охлаждении) теплоизоляторов (ТНиСМ) температура достаточно медленно выравнивается по их объему. В металлах же, благодаря более высоким значениям  $a$  (в среднем на два порядка выше, чем у изоляторов тепла), выравнивание температуры при нагреве или охлаждении происходит значительно быстрее.

Следствием приведенных фактов является возникновение больших перепадов температуры  $\Delta T$  в изделиях из ТНиСМ при их нагреве либо охлаждении. Как будет показано в дальнейшем, указанное свойство исключительно важно с точки зрения сопротивления материалов термическому удару (резкое изменение температуры). Небольшие значения  $a$  (а они изменяются в пределах  $2,4-6 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$  для ТНиСМ) соответствуют большим температурным градиентам внутри материала в период его нагрева или охлаждения и, следовательно, увеличивают опасность разрушения вследствие внезапного изменения его температуры.

Как и коэффициент теплопроводности  $\lambda$ , величина  $a$  зависит от ряда факторов: симметрия структуры, тип атомов (для легких элементов она выше), температура (она падает с ростом последней) и т. д.

### **1.3.2. Определение теплопроводности методом динамического калориметра**

Оборудование и материалы: измеритель теплопроводности ИТ- $\lambda$ -400, штангенциркуль, весы аналитические, смазка теплоустойчивая ПФСМ-4 или графит, опытные образцы.

Для измерения теплопроводности в приборе ИТ- $\lambda$ -400 использован метод динамического калориметра, позволяющий получить температурную зависимость изучаемого параметра.

Тепловая схема метода показана на рис. 1.12. Как следует из рисунка, испытуемый образец 4, пластина контактная 3 и стержень 5

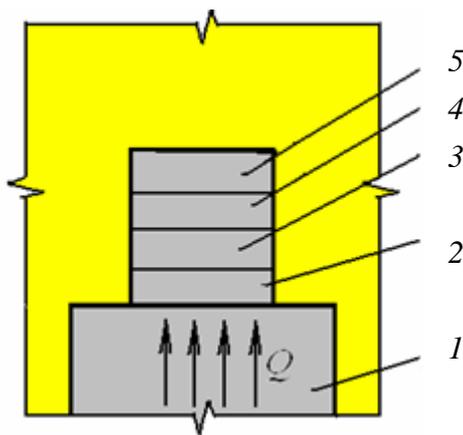


Рис. 1.12. Тепловая схема метода динамического калориметра

разогреваются тепловым потоком  $Q_T(\tau)$ , поступающим от основания 1. Боковые поверхности стержня 5, образца 4, пластины 2, 3 адиабатически изолированы. Стержень 5 и пластина контактная 3 изготовлены из меди, обладающей высокой теплопроводностью, поэтому перепады температур на них незначительны.

Тепловой поток  $Q(\tau)$ , проходящий через поперечное сечение пластины 2, частично поглощается ею и далее идет на разогрев пластины 3, образца 4 и стержня 5.

Регистрируя величины температурных перепадов на образце и тепломера, фиксируют потери тепла при прохождении его через образец.

По величине этих потерь можно оценить тепловое сопротивление материала, его теплопроводность.

Размеры системы выбраны таким образом, чтобы потоки, аккумулируемые образцом и пластиной, были в 5–10 раз меньше поглощаемых стержнем. В этом случае образец и пластина оказываются в тепловом потоке, близком к стационарному, и для них справедливы следующие формулы:

– теплопроводность образца  $\lambda$ , Вт/(м·К):

$$\lambda = h / P_o, \quad (1.11)$$

где  $h$  – высота образца, м;  $P_o$  – тепловое сопротивление образца (между стержнем и контактной пластиной),  $\text{м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$ ;

– величина  $P_o$ :

$$P_o = [\Pi_o S(1 + \sigma_c) / (\Pi_T K_T)] - P_k, \quad (1.12)$$

где  $\Pi_o$  – перепад температуры на образце, К (число делений на приборе Ф-136);  $S$  – площадь поперечного сечения образца,  $\text{м}^2$ ;  $\sigma_c$  – поправка на теплоемкость образца;  $\Pi_T$  – перепад температуры на пластине 2, К (число делений на приборе Ф-136);  $K_T$  – тепловая проводимость пластины, Вт/К;  $P_k$  – поправка, учитывающая тепловое сопротивление контакта, неидентичность и тепловое сопротивление заделки термопар,  $\text{м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$ ;

– поправка  $\sigma_c$ :

$$\sigma_c = C_o / [ 2(C_o + C_c) ], \quad (1.13)$$

где  $C_o$  – теплоемкость образца, Дж/К;  $C_c$  – теплоемкость стержня, Дж/К;

– полная теплоемкость образца  $C_o$ :

$$C_o = C_o(t)m_o,$$

где  $C_o(t)$  – ориентировочное значение удельной теплоемкости образца, Дж/(кг · К);  $m_o$  – масса образца, кг.

Величины  $K_T$ ,  $P_K$  и  $C_c$  являются «постоянными» для данного прибора, не зависят от свойств образца и определены предварительно в градуировочных экспериментах. Их значения приведены в табл. 1.6.

Таблица 1.6

**Значения  $K_T$ ,  $P_K$  и  $C_c$  для прибора Ф-136**

$t, ^\circ\text{C}$	$P_K \cdot 10^4, \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$	$C_c, \text{ Дж}/\text{К}$	$K_T \cdot 10^2, \text{ Вт}/\text{К}$
25	7,6	15,86	6,15
50	6,1	16,54	7,02
75	6,1	16,54	7,02
100	5,6	16,87	8,26
125	5,6	16,87	8,26
150	5,0	17,08	8,85
175	5,0	17,08	8,85
200	4,9	17,21	9,22

Измерение теплопроводности производится на образцах диаметром  $(15 \pm 0,3)$  мм и высотой  $(5 \pm 0,1)$  мм. Отклонение от размеров и формы, шероховатости поверхностей приводят к увеличению погрешности измерений. Для улучшения теплового контакта образцов используется теплостойкая смазка ПФСМ-4, а для образцов, впитывающих смазку, – графитовый порошок или алюминиевая пудра. Охлаждение измерительной ячейки допускается проводить с помощью бытового электровентилятора.

Перед проведением измерения необходимо измерить высоту и диаметр образца с погрешностью  $\pm 0,01$  мм и взвесить образец на аналитических весах. Целесообразно предварительно определить теплоемкость образца. При отсутствии данных по величине истинной теплоемкости образца допускается при расчетах пользоваться ориентировочными значениями удельной теплоемкости  $C_o(t)$ . Заносят полученные об образцах данные в табл. 1.7.

**Результаты измерений и расчета теплопроводности образцов**

Исходные данные: $h =$ , $d =$ , $S =$ , $m =$ , $C_0(t) =$					
$t, ^\circ\text{C}$	$\Pi_0$ , дел.	$\Pi_t$ , дел.	$\sigma_c$	$P_0, \text{M}^2 \cdot \text{K}/\text{Bт}$	$\lambda, \text{Bт}/(\text{M} \cdot \text{K})$
25					
50					
...					
200					

На рис. 1.13 приведен внешний вид установки для определения теплопроводности.

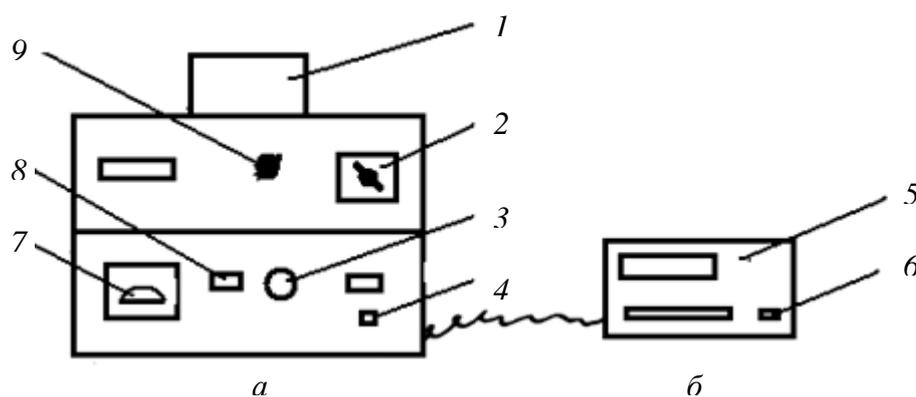


Рис. 1.13. Внешний вид измерителя теплопроводности (а) и микровольтнаноамперметра (б)

Перед началом определений поднимают верхнюю половину корпуса 1 измерительной ячейки, протирают смазкой контактные поверхности стержня, пластины тепломера и устанавливают образец на контактную пластину, а стержень – на контактные иглы термопары. Опускают верхнюю половину корпуса измерительной ячейки. Включают измеритель и микровольтнаноамперметр Ф-136 нажатием кнопок 4 и 6 («СЕТЬ»), устанавливают переключатель 9 («ИЗМЕРЕНИЕ») в положение « $t_c$ », а переключатель 2 («ТЕМПЕРАТУРА») – в положение «0». Прогревают прибор в течение 20–30 мин.

Включают нагреватель кнопкой 4 («НАГРЕВ»), рукояткой 3 устанавливают на вольтметре 7 начальное напряжение 40 В, а переключатель 2 переводят в положение, соответствующее заданной температуре (25, 50, ..., 200°C). Микровольтнаноамперметр Ф-136 включают на измерение, отжав кнопку «АРР».

При подходе к заданному значению температуры световой указатель прибора Ф-136 подходит к нулевой отметке. При ее достижении

переключатель 9 («ИЗМЕРЕНИЕ») быстро переводят в положение «П<sub>т</sub>». Световой указатель при этом отклоняется на несколько делений от нулевой отметки. Фиксируют количество делений, быстро переводят переключатель 9 в положение «П<sub>0</sub>», также фиксируют число делений отклонения от нуля и возвращают переключатель в положение «t<sub>c</sub>». Число зафиксированных делений заносят в соответствующие графы табл. 1.7.

Переключатель 2 переводят на следующее значение температуры и для нее производят аналогичные определения. По достижении верхнего значения температуры снимают напряжение на вольтметре, отключают нагрев, заарретируют прибор Ф-136 нажатием кнопки «АРР», отключают приборы от сети.

По полученным данным производят необходимые расчеты для каждой температуры в следующей последовательности:

- а) рассчитывают поправку на теплоемкость образца  $\sigma_c$ ;
- б) рассчитывают тепловое сопротивление образца  $P_c$ ;
- в) рассчитывают теплопроводность испытуемого образца  $\lambda$ .

Полученные данные также заносят в табл. 1.7, строят графическую зависимость теплопроводности от температуры, выполняют оценку полученной зависимости (зависимостей).

## 1.4. Изучение термической устойчивости

### 1.4.1. Общие сведения

Под термической устойчивостью понимают способность материала выдерживать без разрушений резкие перепады температур. Возникновение термических напряжений в материале может иметь две причины:

1) появление градиента температуры в материале при неоднородном нагреве (охлаждении) с некоторой скоростью. Например, при нагреве тела с поверхности его внутренние слои имеют меньшую температуру;

2) внезапные изменения температуры, сопровождаемые большим термическим градиентом – так называемый термический «удар», или «шок».

Рассмотрим более детально причины и последствия указанных напряжений. Если поверхность пластины охлаждать с постоянной скоростью, то через некоторое время в ней устанавливается параболическое распределение температуры (рис. 1.14).

Так как температура поверхности ниже, чем  $t_{\text{ср}}$  (средняя температура по сечению образца), то на ней возникают напряжения растяжения. Для сохранения равновесия они должны быть компенсированы сжимающими напряжениями в центре изделия (более горячие слои).

Очевидно, что, если уровень развивающихся в материале напряжений превышает его механическую прочность, то наступает разрушение изделия (образование и развитие трещин). Так как керамические и стеклообразные материалы намного хуже сопротивляются растяжению, чем сжатию ( $R_{\text{раст}} / R_{\text{сж}} \approx 1/12-1/15$ ), то чаще всего происходит разрушение изделия с поверхности при его охлаждении. Однако оно может происходить и при быстром нагреве в результате действия растягивающих напряжений в центре и напряжений сдвига на поверхности.

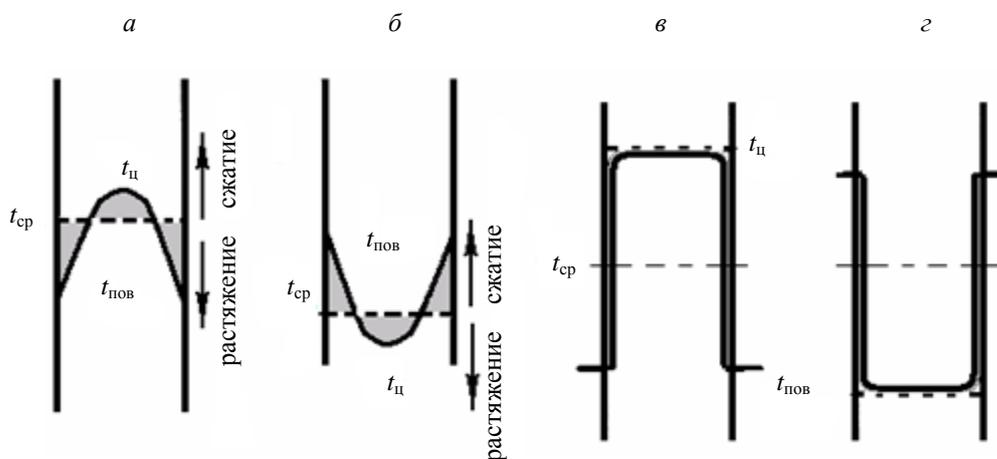


Рис. 1.14. Эпюры распределения напряжений в материале:  
*а* – нестационарное охлаждение; *б* – нестационарный нагрев; *в* – термоудар (охлаждение); *г* – термоудар (нагрев)

Результат воздействия термических напряжений на различные типы материалов в общем зависит от многих факторов:

- скорость нагрева;
- уровень возникающих напряжений, характер их распределения, длительность воздействия, также характеристики самого материала – пластичность, гомогенность, пористость, размеры и др.

Вследствие этого невозможно однозначно выявить «фактор сопротивления термическим напряжениям», который мог быть использован в любой ситуации.

Относительно простым и в то же время важным является случай разрушения хрупкого материала при термоударе, когда температура глубинных слоев практически не меняется (рис. 1.14, *в*, *г*). Так ведут

себя стекло, фарфор, материалы на основе чистых оксидов, многие виды технической керамики (нитриды, карбиды, бориды, титанаты, ферриты и др.). Для них удается рассчитать условия, при которых наступает разрушение.

В общем случае уровень термических напряжений в материале связан с тремя следующими параметрами:

- температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР)  $\alpha$ ;
- модуль упругости  $E$ ;
- коэффициент температуропроводности  $a$ .

Основные законы, управляющие равновесием сил в теле при нагреве (охлаждении), следующие:

- закон температурного расширения:

$$\Delta l / l = \alpha \Delta T; \quad (1.14)$$

- закон Гука:

$$\sigma = E\varepsilon = E\Delta l / l; \quad (1.15)$$

- закон Фурье:

$$Q = -\lambda(dT / dx), \quad (1.16)$$

где  $\lambda$  – коэффициент пропорциональности (теплопроводность), связанный с температуропроводностью  $a$  соотношением  $\lambda = aCd$ , где  $C$  – теплоемкость;  $d$  – кажущаяся плотность материала, кг/м<sup>3</sup>.

Комбинируя два первых уравнения, имеем

$$\sigma = E\alpha\Delta T. \quad (1.17)$$

Таким образом, напряжения, возникающие в материале при термоударе, пропорциональны его модулю упругости, температурному коэффициенту линейного расширения и градиенту температуры. Материал разрушается при  $\sigma \geq \sigma_f$ , где  $\sigma_f$  – предел прочности материала. Отсюда можно определить величину разрушающего градиента температуры:

$$\Delta T_{\text{раз}} = \sigma_f / \alpha E = R_1. \quad (1.18)$$

Отношение (1.18) может быть заменено выражением

$$\Delta T_{\text{раз}} = \varepsilon_{\text{пред}} / \alpha,$$

где  $\varepsilon_{\text{пред}}$  – предельно допустимая упругая деформация материала.

Таким образом, если изменение размеров объема лежит в пределах упругой деформации, то разрушения материала не происходит.

Так как величины, стоящие в правой части уравнения (1.18), являются физическими характеристиками материала, то величина разрушающего градиента температуры чаще всего и выступает в качестве критерия термостойкости материала.

Что касается нестационарного нагрева (охлаждения), то действие температуры на тело вызывает появление градиента температуры между горячей и холодной зонами тела, более или менее значительного по величине (рис. 1.14, *a, б*). Величина этого градиента в основном связана с температуропроводностью материала. Влияющими факторами остаются также  $\alpha$  и  $E$ , то есть в случае нестационарного нагрева соотношение (1.18) трансформируется в следующее:

$$\Delta T = (a\sigma_f) / (\alpha E) = R_2. \quad (1.19)$$

Важное значение для термостойкости имеет величина температурного коэффициента линейного расширения материала. Чем меньше его величина, тем выше стойкость изделий к перепадам температуры. Кварцевое стекло имеет весьма малое значение коэффициента –  $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ , и соответственно  $\Delta T_{\text{раз}} > 1000^\circ\text{C}$ . Обычное оконное стекло с  $\alpha = 9 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$  разрушается при  $\Delta T_{\text{раз}} \approx 80^\circ\text{C}$ . Термостойкие материалы имеют весьма малые значения  $\alpha \cdot (10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C})$ : кордиерит – 2–3, графит – 2–3, боразон BN – 2,5–3,5, карборунд SiC – 3–3,5.

Следует отметить, что важным фактором термостойкости материалов является равномерность изменения их объема при изменении температуры, что соответствует линейной зависимости  $\Delta l / l$  от температуры. Термостойкость резко уменьшается при скачкообразном изменении  $\alpha$ , например, в результате фазового перехода, что наблюдается у модификаций кремнезема (рис. 1.14). Как следует из рисунка, наиболее резкие изменения объема наблюдаются у кристобалита, наименьшие – у тридимита. Именно в связи с этим обстоятельством стремятся обеспечить максимальную тридимитизацию исходного кварцсодержащего сырья в производстве динасовых изделий.

Большинство традиционных керамических материалов являются полифазными. Различия в величине  $\alpha$  отдельных кристаллических фаз и стеклофазы вызывают появление напряжений на границе фаз, что при определенных условиях может быть причиной растрескивания или полного разрушения образца.

Влияние формы изделия демонстрируется следующим примером. Тонкое листовое стекло выдерживает закаливание от  $700^\circ\text{C}$  в потоке воздуха без разрушения, а толстый образец разрушается при го-

раздо меньшем перепаде температур  $\Delta T$ . Найдено, что  $\Delta T_{\text{раз}}$  пропорционально величине  $1/\sqrt{l}$ , где  $l$  – толщина стенки. Таким образом, термостойкость тонкостенных изделий при прочих равных условиях выше, чем массивных. От формы изделий зависит равномерность распределения возникающих напряжений, поэтому изделия, форма которых допускает существенную разницу в толщине различных частей, склонны к растрескиванию в переменном температурном поле. Чувствительность к изменениям температуры также возрастает с увеличением размеров изделий, то есть малогабаритные изделия проявляют большую термостойкость.

В связи с этими обстоятельствами полученные выше зависимости являются, скорее всего, качественными, так как не отражают влияния условий нагрева либо охлаждения, формы изделий, а также структуры материала, от которых зависит термостойкость.

В соответствии с современными взглядами энергия, затрачиваемая на разрушение материала, включает две составляющие:

- энергия, необходимая для возникновения трещины;
- энергия, затрачиваемая на ее продвижение.

Коэффициенты термического сопротивления  $R_1$  и  $R_2$  определяют условия возникновения термических трещин, скорость же их распространения сильно зависит от структуры материала. При этом замечено, что в плотных гомогенных телах трещины распространяются почти мгновенно, в то время как «дефектная» микротрещиноватая структура способна длительное время сопротивляться разрушению.

Объяснение этого факта следующее: плотный, а следовательно, прочный материал способен накапливать значительное количество энергии за счет возникающих в нем напряжений. В момент разрушения эта энергия освобождается. Однако поскольку в плотном теле количество дефектов – поглотителей энергии (микротрещин, пор и др.), мало, то имеет место внезапная катастрофическая дезагрегация образца. Наоборот, тела малой прочности (с высокой плотностью микротрещин или с достаточной пористостью) не могут накапливать значительные количества энергии, так как при превышении некоторого предела напряжений происходит локальный разрыв структуры с высвобождением энергии. Таким образом, структурные «технологические» дефекты являются препятствием для распространения «термических» трещин: энергия движущейся трещины «рассеивается» во встреченной микротрещине или поре.

Кроме того, трещиноватая структура поликристаллического материала позволяет отдельным зернам изменять свое расположение, например, смещаясь в трещину. Это снижает уровень напряжений, а значит, увеличивает термическую стойкость материала. Рассмотренное явление используется в технологии производства шамотных огнеупоров. В состав шамотной массы входит обычно крупный наполнитель (фракция 0,5–3 мм) и тонкодисперсная глинистая связка. При обжиге происходит спекание и отрыв связки от не изменяющих объема инертных зерен наполнителя, что и обуславливает микротрещиноватую структуру материала, выдерживающего 20–30 теплосмен от 1300°С до нормальной температуры.

Таким образом, введение зернистых наполнителей, увеличение размера зерен и их количества повышает термическую стойкость, обеспечивая структуре характер «точечного сцепления».

Другие способы повышения термостойкости:

- армирование материалов (возникающие напряжения при термударе воспринимаются, например, прочными волокнами);
- введение металлов (керметы), которые способствуют повышению пластичности материала;
- создание материалов со слоистой структурой.

При повышенных температурах многие ТНиСМ приобретают способность к пластической деформации. В результате действующие в них напряжения релаксируются за счет пластического течения материала и проблема термической стойкости не стоит так остро, как в температурной области только упругой деформации.

Сложность расчета термической стойкости материалов вынуждает прибегать к ее непосредственному определению. Обычно термостойкость характеризуется числом теплосмен или величиной перепада температуры  $\Delta T$ , приводящих к разрушению либо к потере прочности, причем полученные данные дают только сравнительную оценку при сопоставлении различных материалов. Испытания на термостойкость должны проводиться на однотипных образцах и в одинаковых условиях. Некоторые методы определения термостойкости приведены ниже.

1. Для огнеупоров применяется стандартный метод, предусматривающий нагрев торца образца (в виде кирпича) до 850 или 1300°С в течение 10 мин с последующим охлаждением в проточной воде. Метрой оценки является число перенесенных теплосмен до потери образцом 20% массы за счет скалывающихся частей.

2. Термостойкость стекла определяют при нагреве и охлаждении образцов по градиенту температуры, вызывающему разрушение. Термостойкость глазурованных изделий – по количеству теплосмен (нагрев – охлаждение), перенесенных изделием до появления трещин глазурного слоя либо по величине максимального перепада температуры, приводящему к цеку.

#### **1.4.2. Определение термостойкости методом разрушающего температурного перепада**

Оборудование и материалы: печь электрическая для нагрева образцов, щипцы металлические, сосуд с водой, термометр, опытные образцы, фуксин или чернила.

В данном случае критерием термостойкости является максимальная разность между температурой образца  $t_o$  до охлаждения и температурой охлаждающей среды  $t_c$ , приводящая к разрушению образца или глазурного покрытия.

Испытуемые образцы (глазурованная керамика, фарфор, стекло и др.) в виде плиток или балочек небольшого размера в количестве не менее 3 шт. одного состава, специально изготовленные или вырезанные из изделий простой или сложной формы, не имеющие дефектов поверхности, помещают в печь, нагретую предварительно до  $150^{\circ}\text{C}$ . (Открывают и закрывают печь только после отключения от сети напряжения!). После достижения заданной температуры в печи с образцами выдерживают 10–20 мин, затем быстро вынимают образцы из печи с помощью металлических щипцов и погружают в холодную воду с температурой  $12\text{--}20^{\circ}\text{C}$ . Для более быстрого обнаружения трещин воду можно подкрасить фуксином или чернилами. Остывшие образцы тщательно осматривают и при отсутствии на изделии или глазурном покрытии (цека) трещин, других повреждений, видимых невооруженным глазом подсушивают их в сушильном шкафу и снова помещают в печь. Печь снова включают и нагревают до температуры, на  $25^{\circ}\text{C}$  выше предыдущей. Выдерживают образцы в печи при этой температуре в течение 10–20 мин и снова повторяют охлаждение в воде. Испытания с последующим повышением температуры нагрева (каждый раз на  $25^{\circ}\text{C}$ ) продолжают до тех пор, пока не появятся признаки разрушения на образцах. Термостойкость  $\Delta T_{\text{раз}}$  определяется как среднее арифметическое от значений разрушающих перепадов температур для трех параллельных опытов:

$$\Delta T_{\text{раз}} = t_o - t_c .$$

Более точная оценка термостойкости материала получается, если каждый раз при повышении температуры нагрева используют образцы, не подвергавшиеся термоудару. Но при этом требуется большое количество образцов.

Разрушение глазурованных образцов начинается обычно с глазури, трещины на которой появляются при разности температур испытания 150–300°C. На неглазурованных фарфоровых изделиях трещины появляются обычно при температуре около 400°C. Глазури для фаянса характеризуются меньшей разностью температур, при которой происходит их разрушение, чем глазури для фарфора, обладающие большим «средством» к черепку.

Результаты испытаний записывают в табл. 1.8.

Таблица 1.8

**Результаты определения термостойкости образцов**

Номер образца	Номер теплосмены	$t_c, ^\circ\text{C}$	$t_o, ^\circ\text{C}$	Результаты осмотра образцов	$\Delta T_{\text{раз}}, ^\circ\text{C}$

#### **1.4.3. Определение термостойкости методом последовательных теплосмен**

Оборудование и материалы: печь электрическая для нагрева образцов, щипцы металлически, сосуд с водой, термометр, опытные образцы, фуксин или чернила.

Результат испытаний данным методом выражают количеством циклов попеременного нагрева до одной и той же определенной температуры и резкого охлаждения в воде, выдержанных образцом до появления видимых невооруженным глазом признаков разрушения.

Испытание термостойкости по такому методу проводится, например, для технической керамики (ТУ РБ 02071837-002–96). Применяют образцы (3 шт.) в форме цилиндров высотой  $25 \pm 5$  мм и диаметром  $(20 \pm 5)$  мм с постоянной массой, не имеющие заметных повреждений поверхности (трещин, сколов и т. п.).

В нагретую до  $(800 \pm 5)^\circ\text{C}$  электрическую печь помещают опытные образцы (печь открывать и закрывать только после отключения от сети!). После достижения заданной температуры в печи выдерживают образцы не менее 10 мин при этой температуре. Прогретые образцы быстро извлекают из печи с помощью металлических щипцов и сразу же помещают в бачок с водой, имеющей температуру 12–20°C.

Остывшие образцы осматривают на наличие признаков разрушения. При отсутствии таковых образцы подсушивают до постоянной массы и повторяют испытание при той же температуре нагрева в печи.

Момент окончания испытаний устанавливается для каждого образца при обнаружении повреждений на его поверхности после очередной теплосмены.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое результатов определений количества выдержанных теплосмен (циклов) для трех образцов. Последняя теплосмена, после которой обнаружены признаки разрушения, в число выдержанных теплосмен не включается.

Результаты испытаний записывают в табл. 1.9.

Таблица 1.9

**Результаты испытаний термостойкости**

Номер образца	Номер теплосмены	Результаты осмотра образцов	Термостойкость, число циклов

Определив термостойкость образцов, следует сделать заключение о ее величине, целесообразности ее повышения и возможных для этого способах (применительно к испытанным материалам).

## 1.5. Изучение электропроводности

### 1.5.1. Общие сведения

Величина электропроводности характеризуется удельной проводимостью  $\alpha$ , т. е. электропроводностью куба с размерами  $1 \times 1 \times 1 \text{ м}^3$  и выражается единицей  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ . Независимо от природы носителя заряда удельная электропроводность определяется уравнением

$$\alpha = \sum n_i e_i \mu_i, \quad (1.20)$$

где  $n_i$  – число носителей заряда;  $e_i$  – заряд носителя (для электронов и однозарядных ионов  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ );  $\mu_i$  – подвижность носителя.

В зависимости от величины электропроводности все вещества делятся на проводники ( $\chi > 10^6 \text{ См/м}$ ), полупроводники ( $\chi \approx 10^6 - 10^8 \text{ См/м}$ ) и диэлектрики ( $\chi < 10^8 \text{ См/м}$ ). Количественное различие в электропроводности твердых проводников и диэлектриков объясняет *зонная теория* твердых тел. В соответствии с *зонной теорией* носителями электрического тока в твердых телах являются электроны, находящиеся в зоне проводимости (рис. 1.15). В кристаллическом

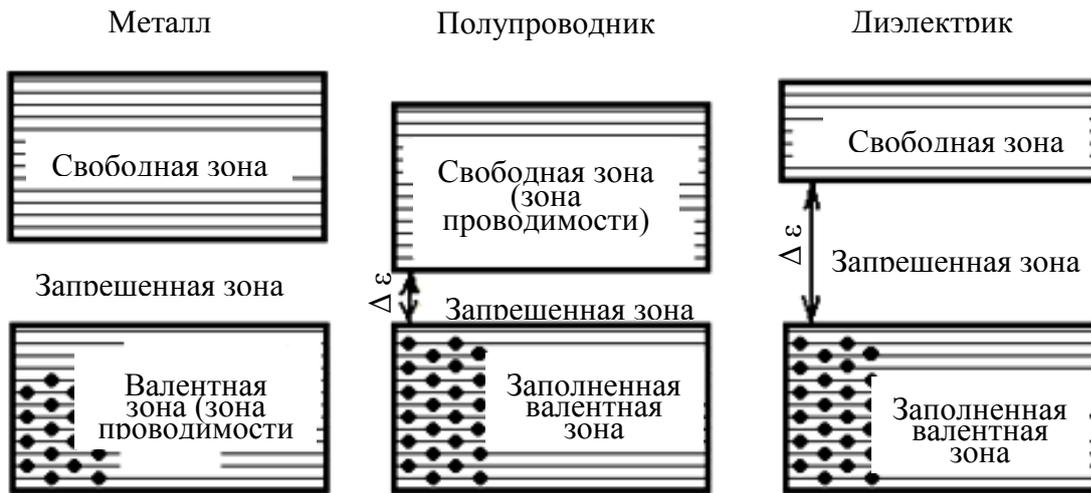


Рис. 1.15. Модель строения твердых тел в соответствии с зонной теорией проводимости

в твердом теле энергия электронов не может иметь произвольного значения. Области энергий, которыми электрон может обладать (разрешенные зоны), чередуются с интервалами энергий, которые электрон не может принимать (запрещенные зоны). Так как с одной стороны электроны стремятся занять уровни с наименьшей энергией, а с другой стороны – в одном состоянии может находиться только один электрон, то электроны заполняют энергетические уровни от нулевого до некоторого максимального. В диэлектриках верхний заполненный электронами энергетический уровень совпадает с верхней границей одной из разрешенных зон. Переход электронов из заполненной электронами валентной зоны в зону проводимости возможен только при сообщении им энергии, достаточной для преодоления уровней запрещенных энергетических состояний (запрещенной зоны). В металлах же верхний заполненный электронами энергетический уровень лежит внутри разрешенной зоны, поэтому при обычных условиях они обладают высокой проводимостью. Для перевода полупроводников и диэлектриков в их проводящее состояние носители зарядов должны быть активированы. В полупроводниках для преодоления запрещенной зоны необходимо затратить порядка нескольких десятых электронвольта, в диэлектриках, имеющих значительно большую ширину запрещенной зоны, – более 3 эВ. Резкой границы между полупроводниками и диэлектриками не существует. Вещества с шириной запрещенной зоны до 3 эВ относят к полупроводникам, а более 3 эВ – к диэлектрикам.

Таким образом, ширина запрещенной зоны является количественной характеристикой носителей электрического тока, принимающих участие в проводимости. Проводимость металлов и полупроводников определяется в основном валентными электронами атомов. Носителями тока в диэлектриках при стандартных условиях чаще всего являются ионы, реже – электроны. Причем в твердых диэлектриках, как правило, происходит перенос тока ионами одного знака (катионная, или униполярная, проводимость).

Подвижность электронов и ширина запрещенной зоны зависят от характера химических связей. Если ионные связи выражены слабо, то ширина запрещенной зоны минимальна, а подвижность электронов максимальна.

Тугоплавкие неметаллические и силикатные материалы преимущественно относятся к диэлектрикам и характеризуются ионным строением кристаллической решетки.

Различают два типа проводимости в кристаллических диэлектриках. К первому типу относится собственная проводимость, имеющая место при движении основных ионов кристаллической решетки. Собственная проводимость является важной характеристикой данного вещества. Она не зависит от содержания примесей, так как концентрация собственных ионов значительно больше количества примесей, в связи с чем проводимость определяется только количеством и подвижностью собственных ионов. Возможность перемещения ионов по кристаллу тесно связана с наличием дефектов в кристаллах. Если, например, в кристалле есть вакансии (незанятые узлы кристаллической решетки), то под действием поля ион может перескочить на соседнее с ним вакантное место. Во вновь образовавшуюся вакансию может перескочить следующий ион и т. д. В итоге происходит движение вакансий, которое приводит к переносу заряда через весь кристалл. Перемещение ионов может происходить и в результате перескоков ионов по междоузлиям. Собственная проводимость особенно заметна при высоких температурах.

Проводимость, обусловленная движением слабо закрепленных ионов (примесных ионов, ионов, расположенных в местах дефектов структуры), относится ко второму типу. Примесная проводимость зависит от природы и количества посторонних атомов и заметна при низких температурах. Неионные кристаллы имеют в основном примесную проводимость ввиду отсутствия основных ионов. Примеси, имеющиеся в составе диэлектриков даже в незначительных количе-

ствах, заметно повышают их проводимость. Поэтому для получения качественного диэлектрика особенно важна чистота исходных продуктов.

В твердых диэлектриках ионного строения электропроводность обусловлена, главным образом, перемещением ионов, освобождаемых под влиянием флуктуации теплового движения. При низких температурах передвигаются слабо закрепленные ионы, в частности ионы примеси. При высоких температурах освобождаются и некоторые ионы из узлов решетки.

В каждом отдельном случае вопрос о механизме электропроводности определяется на основании данных об энергии активации носителей заряда.

В телах кристаллического строения с ионной решеткой электропроводность связана с валентностью катиона. Кристаллы с одновалентными ионами обладают большей проводимостью, чем многовалентные. Так, для кристаллов NaCl проводимость значительно выше, чем для кристаллов MgO или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Электропроводность неорганических стекол самым тесным образом связана с химическим составом. Кварцевое стекло и плавленый борный ангидрид обладают весьма малой удельной проводимостью. Введение в состав стекла щелочных оксидов сильно увеличивает электропроводность, причем ион натрия, имеющий меньший радиус, увеличивает электропроводность в большей степени, чем ион калия.

Введение в состав стекол тяжелых оксидов (BaO, PbO, SrO) не только нейтрализует влияние щелочных оксидов, но и приводит к значительному понижению электропроводности.

Керамические материалы состоят из кристаллической, аморфной (стекловидной) и газообразной фаз. Электропроводность керамики складывается из электропроводности составляющих ее фаз. Керамика с большой долей стекловидной фазы (фарфор, пиррофиллит) отличается повышенной электрической проводимостью, а мелкокристаллические материалы с малой долей аморфной фазы (оксид алюминия) имеют пониженную электрическую проводимость, поскольку ионы стекловидной фазы всегда более подвижны, чем кристаллической. В этом случае именно они и являются основным источником электропроводности.

Газовые включения (поры) имеют низкую электрическую проводимость, поэтому вид пористости (открытые или закрытые поры),

объем пор и характер их распределения изменяют электрическую проводимость керамических диэлектриков.

Характер зависимости электропроводности от температуры  $T$  различен у разных веществ. С повышением температуры кристаллических силикатов возрастает энергия тепловых колебаний элементов кристаллической решетки, увеличивается количество ионов, покидающих решетку, растет их подвижность. Проводимость ТНиСМ возрастает. Повышение температуры силикатных стекол увеличивает подвижность ионов и, как следствие, существенно снижает их удельное сопротивление. У металлов зависимость  $\sigma(T)$  определяется в основном уменьшением времени свободного пробега электронов с ростом  $T$ : увеличение температуры приводит к возрастанию тепловых колебаний кристаллической решетки, на которых рассеиваются электроны, и  $\chi$  уменьшается (на квантовом языке говорят о столкновении электронов с фононами). При достаточно высоких температурах, превышающих температуру Дебая  $\theta_D$ , Электропроводность металлов обрат-

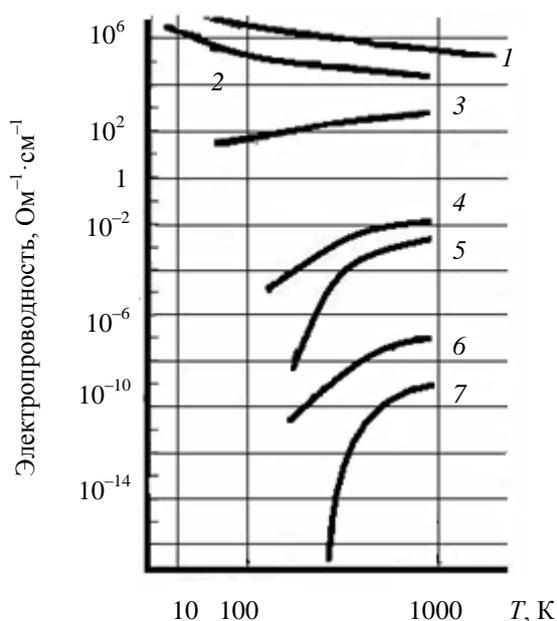


Рис. 1.16. Зависимость электропроводности  $\sigma$  некоторых веществ от температуры: металлы: 1 – медь; 2 – свинец (ниже 7,3 К становится сверхпроводящим); полупроводники: 3 – графит; 4 – чистый германий; 5 – чистый кремний; ионные проводники: 6 – хлористый натрий; 7 – стекло

ратно пропорциональна температуре:  $\propto \sim 1 / T$ ; при  $T \ll \theta_D$   $\chi \sim T^{-5}$ , однако ограничена остаточным сопротивлением. В полупроводниках  $\chi$  резко возрастает при повышении температуры за счет увеличения числа электронов проводимости и положительных носителей заряда – дырок). Диэлектрики имеют заметную электропроводность лишь при очень высоких электрических напряжениях. Некоторые металлы, сплавы и полупроводники при понижении  $T$  до нескольких градусов К переходят в сверхпроводящее состояние с  $\propto = \infty$ .

Влияние температуры на электрическую проводимость различных материалов приведена на рис. 1.16.

Изменение удельной

электропроводности ТНиСМ от температуры выражается зависимостью

$$\chi = A e^{-\frac{E_{\chi}}{RT}}, \quad (1.21)$$

где  $A$  – константа;  $E_{\chi}$  – энергия активации проводимости, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 кДж/моль;  $T$  – температура, К. Энергия активации электропроводности  $E_{\chi}$  характеризует потенциальный барьер, который необходимо преодолеть ионам, чтобы совершить перемещение под действием электрического поля. Ее среднее значение для силикатных стекол в области температур от комнатной до температуры стеклования составляет 80–90 кДж/моль.

Если носителями тока в кристаллах являются разнородные ионы (например, основные ионы кристаллической решетки и примесные ионы либо ионы обоих знаков), проводимость вычисляют по формуле

$$\chi = A_1 e^{-\frac{E_{\chi_1}}{RT}} + A_2 e^{-\frac{E_{\chi_2}}{RT}}, \quad (1.22)$$

где первое слагаемое характеризует, например, собственную проводимость, а второе – примесную. При этом на кривой  $\lg \chi = f(1/T)$  имеется перегиб (рис. 1.17), который можно объяснить тем, что при низких температурах основными носителями тока являются полуустойчивые (более слабо связанные) примесные катионы (первое слагаемое уравнения весьма мало), а при более высоких – устойчивые узловые ионы (весьма мало второе слагаемое) либо электроны.

В общем случае зависимость проводимости диэлектрика от температуры выражается формулой

$$\chi = \sum A_i e^{-\frac{E_{\chi^i}}{RT}} \quad (1.23)$$

Если нагрев кристаллических ТНиСМ сопровождается полиморфными превращениями либо структурными изменениями, то зависимость проводимости от температуры может носить весьма сложный характер. Для ТНиСМ с кристаллической структурой  $\chi$  изменяется скачкообразно при температуре плавления. Для стекол такие изменения происходят постепенно в некотором интервале температур

(рис. 1.18, участок б–в). Выше температуры стеклования стекол  $t_g$  (в интервале 873–673 К) зависимость проводимости от температуры становится более сложной. Энергия активации электропроводности в области температур выше  $t_g$  обратно пропорциональна температуре.

Пригодность стекла для работы при повышенных температурах

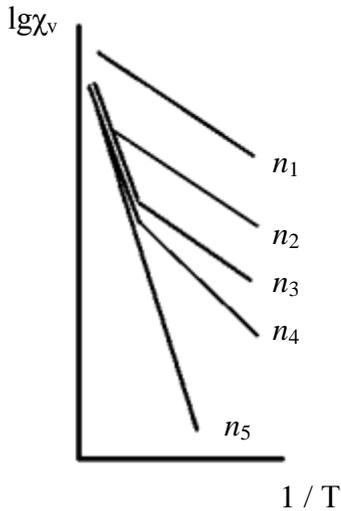


Рис. 1.17. Характер изменения собственной и примесной электропроводности керамики ( $n$  – концентрация примесей, причем  $n_1 > n_2 > n_3 \dots$ )

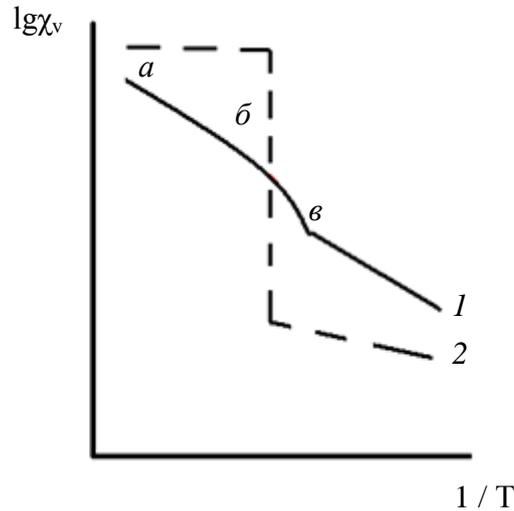


Рис. 1.18. Зависимость электрической проводимости от температуры для стеклообразных (1) и кристаллических силикатов (2)

оценивается по температуре  $T_{K-100}$ , при которой стекло имеет удельную электропроводность  $100 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  (удельное сопротивление  $10^8 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ ). Для различных стекол  $T_{K-100}$  изменяется примерно от 100 до 400°C. Чем больше значение  $T_{K-100}$  для стекла, тем выше температура сохранения электроизоляционных свойств.

Удельное сопротивление обычных стекол при комнатной температуре колеблется от  $10^8$  до  $10^{15} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . Специальные стекла (например, боратные) могут иметь более низкое удельное сопротивление — до  $10^3 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ . В области температур 800 ... 1400°C стекло имеет удельное сопротивление порядка 1 ... 10 Ом·м.

Для характеристики способности керамики к сохранению изолирующих свойств пользуются условной величиной  $T_E$ . Эта величина представляет собой температуру, при которой удельное объемное сопротивление равно  $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  или  $10^4 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ .  $T_E$  чисто корундовой ке-

рамики превышает 1000°C, высокоглиноземистой – 700–900°C, а фарфора – не превышает 400°C.

### **1.5.2. Определение электросопротивления**

Оборудование и материалы: кварцевая трубка, электроды, электрическая печь, тераомметр Е6-13А, опытные образцы.

Согласно закону Ома,

$$I = U/R,$$

где  $I$  – сила тока, А;  $U$  – напряженность поля, В;  $R$  – сопротивление, Ом.

Отсюда следует, что сопротивление можно определить, измерив напряжение  $U$  на образце и силу тока  $I$ , проходящего через образец. Определение электропроводности материалов включает измерение напряжения на образце и силы проходящего через образец тока.

Для измерений электропроводности обычно используют образцы цилиндрической формы диаметром 8–10 мм и длиной 10–12 мм со шлифованными торцевыми поверхностями. Перед началом измерений штангенциркулем замеряют размеры (высоту, диаметр) образца. Для лучшего контакта наносят на торцевые поверхности графитовый порошок или вжигают серебросодержащую пасту.

Электрическая схема установки для измерения электросопротивления представлена на рис. 1.19. Основными элементами установки являются кварцевая трубка, электроды, электрическая печь, тераомметр Е6-13А (рис. 1.20). Тераомметр позволяет измерять сопротивление в диапазоне от  $10^2$  до  $10^{15}$  Ом. Погрешность измерений составляет  $\pm 4\%$ .

Питание печи производится через автотрансформатор, напряжение контролируют вольтметром. Температура в измерительной ячейке задается с помощью регулятора печи и контролируется термпарой и потенциометром.

Порядок проведения измерения состоит в следующем. Включают в сеть тераомметр и прогревают его в течение 20 мин. Образец вставляют в кварцевую трубку между двумя электродами. Кварцевую трубку помещают в электрическую печь. Электроды подключают к тераомметру. Пред началом работы тераомметр выдерживают под номинальным напряжением в течение 30 мин.

Включают электрическую печь и нагревают образец до заданной температуры. При достижении заданной температуры образец выдерживают в течение 10 мин и определяют сопротивление с по-

мощью тераомметра. Переключатель диапазонов шкалы тераомметра устанавливают в положение, позволяющее произвести отсчет величины сопротивления. Если ручка переключателя диапазонов шкалы тераомметра находится в положении « $10^x$ », то показатели сопротивления определяют по верхней части верхней шкалы, если в положении « $3 \cdot 10^x$ », то по нижней части верхней шкалы. Последовательно повышая температуру на  $50^\circ\text{C}$  с выдержкой при каждой температуре, определяют сопротивление образца. Измерения прекращают при достижении сопротивления около  $4 \cdot 10^5 \text{ Ом}$ .

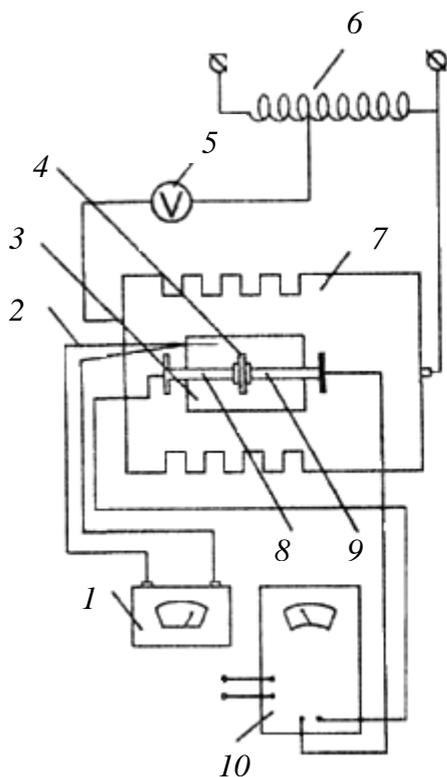


Рис. 1.19. Схема установки для измерения электросопротивления: 1 – потенциометр; 2 – термопара; 3 – измерительная ячейка; 4 – образец; 5 – вольтметр; 6 – автотрансформатор; 7 – электрическая печь; 8, 9 – электроды; 10 – тераомметр

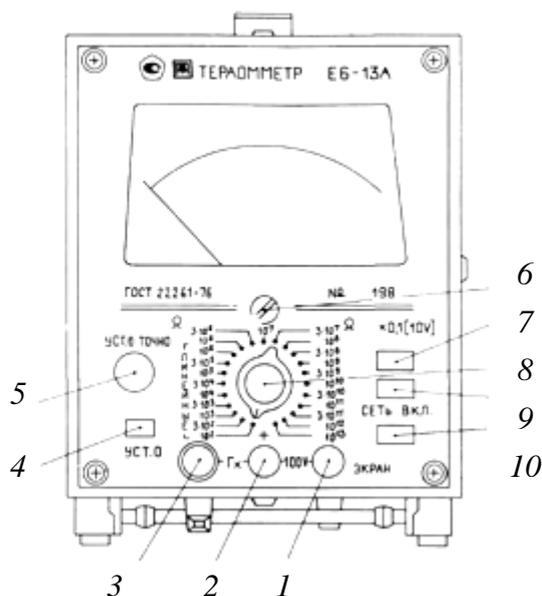


Рис. 1.20. Вид прибора со стороны передней панели: 1 – клемма для подключения экрана; 2 – входное гнездо; 3 – высокоомное входное гнездо; 4 – кнопка замыкателя входа; 5 – ручка установки нуля точно; 6 – корректор механического нуля; 7 – индикатор включения измерительного напряжения 10 В (для обратной шкалы); 8 – переключатель поддиапазонов измерения; 9 – индикатор включения прибора; 10 – выключатель питания;

Вычисляют удельное объемное сопротивление  $\rho_v$  образца по формуле

$$\rho_v = R \cdot S / l \quad (1.24)$$

где  $R$  – измеренное сопротивление, Ом;  $S$  – площадь поперечного сечения образца, м<sup>2</sup>;  $l$  – толщина образца, м и удельную объемную электропроводность  $\chi_v$

$$\chi_v = 1 / \rho_v \quad (1.25)$$

Результаты измерений и расчетов записывают в табл. 1.10.

Таблица 1.10

**Результаты измерений и расчетов**

№ образца	Характеристика образца	Температура $t$ , °C	Температура		$R$ , Ом	$\rho_v$ , Ом·м	$\chi_v$ , Ом·м
			$T$ , К	$1/T$ , К <sup>-1</sup>			

На основании полученных данных строят график зависимости удельного объемного электросопротивления от  $1/T$ . По оси абсцисс откладывают значения  $1/T$ , К<sup>-1</sup>, а по оси ординат –  $\lg \rho_v$ .

По полученным данным определяют энергию активации электропроводности  $E_\chi$ , эВ, следующим образом. На графике выбирают температурный интервал прямолинейного участка и находят  $E_\chi$  как тангенс угла наклона данного участка. С учетом масштаба

$$E_\chi = 4,19 \cdot 10^{-4} (\lg \rho_1 - \lg \rho_2) / \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

По графику температурной зависимости  $\lg \rho_v = f(1/T)$  для стекол определяют температуру  $T_{K-100}$ , для керамики –  $T_E$ .

## 1.6. Изучение оптических свойств

### 1.6.1. Общие сведения

**Пропускание и поглощение.** Оптические свойства стекол и других прозрачных материалов (оптических ситаллов, прозрачной керамики) являются результатом взаимодействия вещества с электромагнитным излучением. Излучение оптического диапазона охватывает следующие длины волн: от 180 до 400 нм – ультрафиолетовая область;

от 400 до 740 нм – видимая часть спектра; от 740 до 50000 нм – инфракрасная область.

Спектры пропускания прозрачных материалов записываются в координатах:

$T - \lambda$ , где  $T$  – светопропускание;  $\lambda$  – длина волны, нм,

или  $T - \nu$ , где  $\nu$  – частота, или волновое число, равное  $1 / \lambda$  ( $10^4 / \lambda$  см<sup>-1</sup>), или

$D - \lambda$ , где  $D$  – поглощение или оптическая плотность ( $D = -\lg T$ ).

Для всех веществ как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии, условие прозрачности выражается соотношением

$$hc / \lambda < \Delta E, \quad (1.26)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $c$  – скорость света;  $\lambda$  – длина волны падающего света;  $\Delta E$  – ширина запрещенной зоны или энергия, необходимая для переброса электронов из валентной зоны в зону проводимости.

Таким образом, энергия падающего кванта  $hc / \lambda$  должна быть меньше ширины запрещенной зоны, т. е. не вызывать возбуждения электронов.

Термин «собственное поглощение» подразумевает отсутствие поглощения, обусловленного оптической неоднородностью вещества, наличием поверхностей раздела (фазовых границ) внутри объема, присутствием красящих примесей. Граничное условие прозрачности

$$\frac{hc}{\lambda_{\text{гр}}} = \Delta E,$$

при котором энергия кванта излучения с длиной волны  $\lambda_{\text{гр}}$  окажется достаточной для возбуждения электронов с поглощением электромагнитного излучения.

Зная ширину запрещенной зоны материала  $\Delta E$ , можно вычислить граничное значение  $\lambda_{\text{гр}}$ , которое показывает, при каких значениях длин волн материал будет прозрачным, а при каких – непрозрачным по отношению к падающему свету. При значениях  $\lambda > \lambda_{\text{гр}}$  вещество прозрачно, т. к. энергия кванта  $hc / \lambda$  оказывается меньше  $\Delta E$ .

Учитывая, что  $h$  и  $c$  являются постоянными величинами (константами), можно получить соотношение между  $\Delta E$  и  $\lambda_{\text{гр}}$ :

$$\Delta E = 1237 / \lambda_{\text{гр}} \quad (1.27)$$

Для кварцевого стекла  $\Delta E = 8,1$  эВ, отсюда значение  $\lambda_{\text{гр}} = 152$  нм. Оно прозрачно в ультрафиолетовой, видимой и ИК-областях спектра ( $\lambda > 152$  нм).

Высокой прозрачностью в видимой части спектра обладают силикатные стекла и многие оксидные материалы на основе  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , обладающие большой шириной запрещенной зоны, с высокими массами катионов.

Значение  $\lambda_{\text{тр}}$  можно ориентировочно определить по ходу спектральной кривой пропускания. Принято считать, что  $\lambda_{\text{тр}}$  соответствует пропусканию веществом 50% излучения. А зная  $\lambda_{\text{тр}}$ , можно рассчитать ширину запрещенной зоны.

Для прозрачного листового стекла толщиной 1 см пропускание  $T$  составляет 88–90%, поглощение колеблется в пределах от 0,5 до 3% в зависимости от содержания примесей.

**Избирательное поглощение (цветность).** Окрашивание твердых тел в тот или иной цвет связано с их избирательным взаимодействием с частью видимой области спектра электромагнитных волн. Если окрашенное твердое тело облучать белым цветом, часть облучения из видимой области спектра поглощается этим веществом. Возникающая при этом окраска вещества отвечает непоглощенной части облучения и соответствующим ей длинам электромагнитных волн.

Часто окраска определяется присутствием в твердом теле ионов переходных металлов. В молекулярных соединениях существуют две возможные причины появления окраски. Электромагнитные переходы между  $d$ -орбиталями ионов переходных металлов ( $d$ -переходы) – основная причина возникновения многих распространенных типов окраски неорганических соединений. С этими явлениями, например, связаны различные оттенки голубого и зеленого цвета комплексных соединений меди (II). Эффекты переноса заряда между анионом и катионом также часто сказываются на интенсивности окраски соединений, например перманганатов (фиолетовый цвет) и хроматов (желтый цвет). В твердых телах существует еще один источник возникновения окраски – возможные электронные переходы между энергетическими зонами.

Переходы электронов с одного из внешних энергетических уровней на другой сопровождаются изменениями энергии порядка  $10^2$ – $10^3$  кДж/моль, что соответствует области волновых чисел  $10^4$ – $10^5$   $\text{см}^{-1}$ . Эти значения энергии лежат между ближней ИК-областью и ближней УФ-областью спектра электромагнитных волн. Поэтому такие переходы часто сопровождаются изменением окраски вещества.

Существуют четыре основных типа электромагнитных переходов:

1) перемещение электрона с локализованной орбитали одного из атомов на другую локализованную орбиталь того же атома с более высокой энергией. Полосу поглощения в спектре, отвечающую этому переходу, иногда называют экситонной полосой. К переходам этого типа относятся:

а)  $d-d$ - и  $f-f$ -переходы в соединениях переходных металлов;

б) переходы электронов внешних энергетических уровней в соединениях тяжелых металлов (например,  $6s-6p$ -переходы в соединениях свинца (II));

в) переходы, связанные с наличием дефектов кристаллической решетки, на которых локализованы электроны и дырки (например, центры окраски – F-, F<sub>1</sub>-, V-центры и другие в галогенидах щелочных металлов);

г) переходы с участием, например, атомов серебра в фотохромных стеклах: под действием света коллоидные частицы серебра осаждаются в виде самостоятельной фазы, в которой происходят электронные переходы в восстановленных атомах серебра;

2) перемещение электрона с локализованной орбитали одного из атомов на локализованную орбиталь соседнего атома с более высокой энергией. Спектры поглощения, содержащие полосы, которые отвечают этим переходам, называют спектрами переноса заряда. Согласно спектроскопическим правилам отбора, такие переходы разрешены, и следовательно, полосы поглощения весьма интенсивны. Процессы переноса заряда обуславливают, например, интенсивную желтую окраску хроматов. В тетраэдрическом комплексном анионе CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> электрон переходит от атома кислорода к центральному атому хрома. Перенос заряда осуществляется также в соединениях переходных металлов со смешанной валентностью, например в магнетите Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;

3) перемещение электрона с локализованной орбитали одного из атомов в энергетическую зону (зону проводимости), общую для всего твердого тела. Во многих твердых веществах такие электронные переходы связаны с высокими затратами энергии. В других соединениях, например таких, в состав которых входят атомы тяжелых элементов, полосы, отвечающие этим переходам, лежат в видимой или УФ-области спектра. Эти вещества обладают фотопроводимостью, к ним относятся некоторые халькогенидные стекла;

4) перемещение электрона из одной энергетической зоны (валентная зона) в другую зону проводимости, характеризующейся более высокой энергией. Величина ширины запрещенной зоны в полупроводниках

(Si, Ge и др.) может быть определена спектроскопически. Ширина запрещенной зоны типичных полупроводников составляет  $\sim 1$  эВ ( $\sim 96$  кДж/моль), что соответствует границе видимой и ИК-областей спектра электромагнитных волн (они непрозрачны).

Внешний вид типичного спектра поглощения в видимой и УФ-областях схематически показан на рис. 1.21.

Спектр характеризуется двумя основными особенностями. Выше некоторой энергии и частоты начинается интенсивное поглощение излучения. Поскольку при этом пропускание в образце падает практически до нуля (в области края поглощения), то тем самым устанавливается высокочастотная граница спектральной области. За появление в спектре края полосы поглощения ответственны переходы второго и третьего типов.

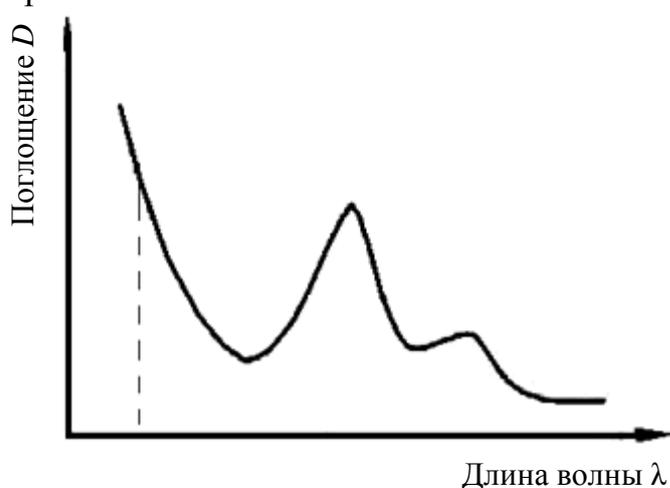


Рис. 1.21. Схема типичного спектра поглощения в видимой и УФ-областях (пунктир — край полосы поглощения)

Положение края поглощения в спектре различных веществ существенно отличается. В спектрах твердых тел с ионным характером связи, имеющих свойства диэлектриков, край поглощения находится в УФ-области. В спектрах фотопроводящих и полупроводниковых материалов он расположен в видимой или даже ближней ИК-области.

Вторая особенность заключается в появлении широких полос поглощения при частотах меньших, чем предельная частота поглощения. Возникновение этих полос связано главным образом с электронными переходами первого типа.

Избирательным поглощением (отражением) называется такое поглощение, при котором прозрачность, или отражающая способность, материала различна для разных участков видимого диапазона спектра.

Чувствительность цветового восприятия отражена в табл. 1.11.

**Чувствительность цветового восприятия**

Цвет	Длина волны $\lambda$ , нм
Красный	760–620
Оранжевый	620–590
Желтый	590–560
Желтозеленый	560–530
Зеленый	530–500
Сине-зеленый	500–480
Синий	480–430
Фиолетовый	430–390

Спектральная характеристика для стекла и других прозрачных материалов дается обычно в виде кривой пропускания в прямоугольной системе координат, где на оси абсцисс отложена длина волны  $\lambda$ , а на оси ординат – процент пропускания падающего света  $T$ , или кривой оптической плотности  $D - \lambda$  ( $D = -\lg T$ ).

Соответственно для непрозрачных тел строится кривая в координатах: длина волны – на оси абсцисс, и процент отражения падающего света  $R$  – на оси ординат.

Известно, что цвет тела зависит от освещения. Поэтому для всех расчетов устанавливаются определенные источники освещения, для которых производится то или иное вычисление. Установлены три таких стандартных источника света, обозначаемые буквами А, В и С.

Источник А представляет собой газополную вольфрамовую лампу накаливания с цветовой температурой 2854 К, т. е. имеет желтоватый оттенок. Источник В представляет ту же лампу, но со светлосиним фильтром, приближающим желтоватое излучение лампы А к белому. Цветовая температура источника В – около 4900 К, она соответствует желтоватой фазе дневного света. Источник С также снабжен светлосиним светофильтром, но его цвет соответствует синеватым фазам дневного света. Цветовая температура источника С – около 6700 К. Белый источник света имеет цветовую температуру около 5000 К. Наиболее близким к белому является источник В. Поэтому и определение цветности обычно производят при применении источника В.

Цвета можно складывать и вычитать, т. е. несколько световых потоков можно смешать в один.

Цвет можно измерить и вычислить. Опытом установлено, что если выбрать три цвета в качестве основных – красный, зеленый и синий, то подбирая их в должных соотношениях, можно составить

большую часть цветов, существующих в природе. Из этих трех цветов можно получить и белый цвет.

Цвет принято выражать в трех координатах:

1) доминирующая длина волны цвета  $\lambda$  – длина волны монохроматического излучения, дающая в сумме с белым цвет, не отличимый от данного цвета;

2) чистота цвета  $P$  – относительное содержание спектрального цвета в его смеси с белым и определяется яркостями обоих излучений:

$$P = \frac{B_{\lambda}}{B_{\lambda} + B_w}, \quad (1.28)$$

где  $B_{\lambda}$  – яркость монохроматического излучения;  $B_w$  – яркость белого излучения.

Спектральные излучения имеют яркость  $P = 1$  (100%). Белый цвет –  $P = 0$ ;

3) яркость цвета  $\tau$  – количественная характеристика цвета. Она представляет собой коэффициент пропускания  $\tau$  для прозрачных стекол и коэффициент отражения  $\rho$  для непрозрачных материалов.

На основании этой колориметрической системы легко охарактеризовать каждый цвет по его фотометрическим данным. Например, цвет, имеющий показатели цветности –  $\lambda = 435$  нм,  $P = 0,99$  (99%) и  $\tau = 0,05$  (5%), представляет собой синий цвет, близкий к спектральному, но очень темный (пропускает только 5% падающего света);  $\lambda = 550$  нм,  $P = 0,05$  (5%) и  $\tau = 0,90$  (90%) – зеленый цвет, но очень близкий белому (т. е. белый с зеленоватым оттенком), яркий.

Расчеты цветовых характеристик производятся по данным спектров пропускания или отражения.

### **1.6.2. Получение спектров пропускания и оптической плотности**

Оборудование и материалы: фотометр электрический КФК-3, образцы – пластинки с плоскопараллельными сторонами толщиной 2 мм и размером  $20 \times 30$  мм.

Спектры пропускания или оптической плотности для прозрачных сред получают на спектрофотометрах. Фотометр электрический КФК-3 (рис. 1.22) обеспечивает измерение коэффициента пропускания в спектральном диапазоне длин волн от 315 до 990 нм. Реально спектр в видимой части спектра снимают в диапазоне от 380 до 760 нм, измеряя величину пропускания через каждые 10 нм.

В качестве образцов используются пластинки с плоскопараллельными сторонами толщиной 2 мм и размером 20 × 30 мм (при большей толщине производится перерасчет).

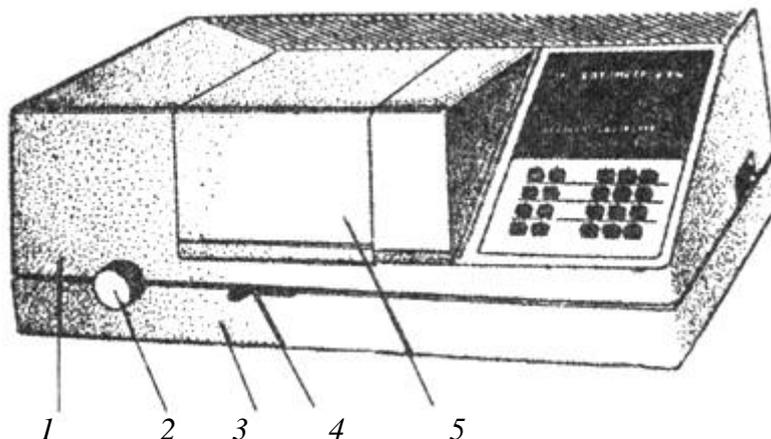


Рис. 1.22. Общий вид фотометра КФК-3:

1 – монохроматор; 2 – ручка установки монохроматического излучения требуемой длины (в нм); 4 – рукоятка установки положения кюветы относительно светового пучка (потока); 5 – кюветное отделение

*Подготовка прибора к работе.* Подсоединяют фотометр к сети 220 В и включают тумблер «СЕТЬ». Нажимается клавиша «ПУСК». Выдерживают фотометр во включенном состоянии 30 мин.

Учет нулевого отсчета  $n_0$  производят нажатием клавиши «НУЛЬ» при открытой крышке кюветного отделения. На цифровом табло справа от мигающей запятой высвечивается значение  $n_0$ , слева – символ 0. Значение  $n_0$  должно быть не менее 0,005 и не более 0,200. Если отсчет  $n_0$  не укладывается в указанные пределы, необходимо произвести установку нуля нажатием клавиши «НУЛЬ».

Работу выполняют в следующем порядке:

1) устанавливают в ближнее гнездо кюветодержателя образец стекла или другого прозрачного материала размером 20 × 30 мм. Дальнее гнездо должно быть свободным;

2) устанавливают ручкой 2 длину волны (она высвечивается на верхнем цифровом табло);

3) при закрытой крышке кюветного отделения нажимают клавишу «Г» (высветится на нижнем цифровом табло). Нажимают клавиши «П» и «Е». Открывают крышку кюветного отделения и нажимают клавишу «НУЛЬ», затем закрывают крышку и нажимают клавишу «П» или «Е»;

4) устанавливают рукоятку 4 вправо до упора. Отсчет на световом табло справа от мигающей запятой соответствует коэффициенту пропускания или оптической плотности.

Для построения спектральной кривой в координатах  $T - \lambda$  измерения коэффициента пропускания производят через каждые 10 нм в спектральном диапазоне 380–760 нм;

5) по полученным данным строят спектральную кривую светопропускания или оптической плотности в соответствии с данными табл. 1.12.

Таблица 1.12

**Результаты измерений**

№ образца	Толщина образца, мм	Длина волны $\lambda$ , нм	Пропускание $T$ , %	Оптическая плотность $D$

**1.6.3. Определение цветовых характеристик**

Оборудование и материалы: фотометр электрический КФК-3, образцы – пластинки с плоскопараллельными сторонами толщиной 2 мм и размером  $20 \times 30$  мм.

Основой для установления цветовых характеристик служат спектры пропускания в интервале длин волн от 380 до 760 нм. Поэтому на первом этапе снимают спектр пропускания опытного образца в соответствии с методикой, изложенной в подпункте 1.6.2. Для проведения расчетов цветовых характеристик пользуются трехцветным графиком, имеющим координаты  $X$  (красный),  $Y$  (зеленый),  $Z$  (синий). Такой график для источника В приведен на рис. 1.23.

Кривая линия с длинами волн от 400 до 700 нм представляет собой все спектральные цвета. Прямая, соединяющая ее концы, соответствует насыщенным пурпурным цветам. Точка В соответствует белому цвету. Между линией спектральных цветов и точкой В располагаются линии чистоты цвета  $P$ , %.

По оси  $ZX$  откладывается значение «красной» координаты  $X$ , а по оси  $ZY$  – зеленой  $Y$ . Третья координата является их дополнением до единицы.

Зная значения  $X$  и  $Y$ , находят положение точки на диаграмме. Соединив полученную точку с точкой В и продолжив ее до пересечения с линией спектральных цветов, устанавливают величину  $\lambda$  доминирующей длины волны цвета. Чистоту цвета определяют по положению ее между двумя ближайшими кривыми.

Яркость цвета является количественной характеристикой и представляет собой коэффициент пропускания  $T$  для прозрачных стекол и коэффициент отражения  $\rho$  для непрозрачных материалов.

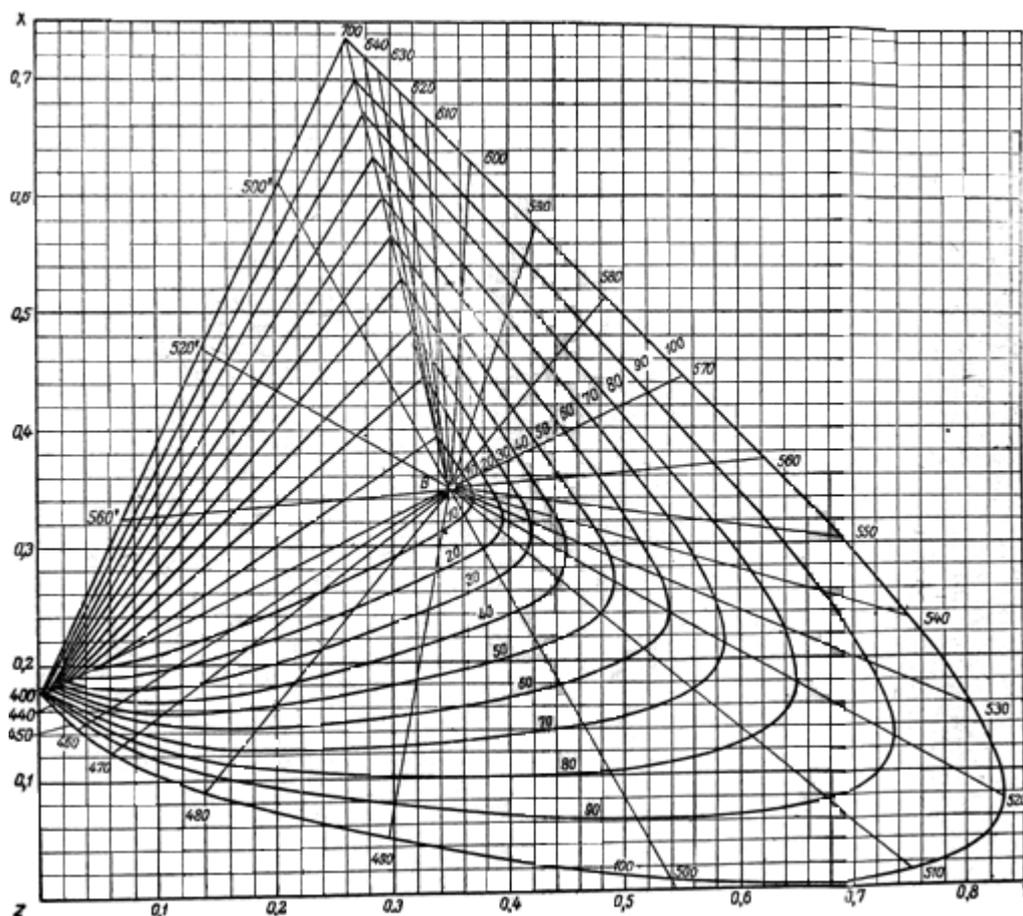


Рис. 1.23. Трехцветный график для источника В

### Вычисление цвета по спектральной кривой пропускания.

Цвет вычисляется с использованием таблиц, в которых для спектра от 380 до 760 нм через каждые 10 нм даны справочные значения величин пропускания  $K_X$ ,  $K_Y$  и  $K_Z$  для источника света В.

Для расчета используется полученная экспериментально спектральная кривая для пластинки толщиной 1 мм и по ней определяются величины пропускания через интервал 10 нм.

Полученные величины  $T$  перемножаются соответственно на  $K_X$ ,  $K_Y$  и  $K_Z$  (табл. 1.13).

Таблица 1.13

**Данные для вычисления цвета тел по их кривым пропускания  
или отражения (по Даувальтеру) при источнике света В**

$\lambda$	$K_X$	$K_Y$	$K_Z$	$\lambda$	$K_X$	$K_Y$	$K_Z$
380	3	–	14	580	8 843	8 396	16
390	13	–	60	590	9 728	7 176	10
400	56	2	268	600	9 948	5 909	7
410	217	6	1 033	610	9 436	4 734	3
420	812	24	3 899	620	8 140	3 630	2
430	1 983	81	9 678	630	6 200	2 558	–
440	2 689	178	13 489	640	4 374	1 709	–
450	2 744	310	14 462	650	2 815	1 062	–
460	2 454	506	14 085	660	1 655	612	–
470	1 718	800	11 319	670	876	321	–
480	870	1 264	7 396	680	465	169	–
490	295	1 918	4 290	690	220	80	–
500	44	2 908	2 449	700	108	39	–
510	81	4 360	1 371	710	53	19	–
520	541	5 072	669	720	26	9	–
530	1 458	7 594	372	730	12	4	–
540	2 689	8 834	188	740	6	2	–
550	4 183	9 603	84	750	2	2	–
560	5 840	9 774	38	760	2	1	–
570	7 472	9 334	21	770	1	–	–
Суммы				Всего			
Координаты цвета источника					99 072	100 000	85 233
					0,34 848	0,35 175	0,29 977

Величины  $\Sigma K_X T$ ,  $\Sigma K_Y T$  и  $\Sigma K_Z T$  суммируют по трем основным цветам (X, Y, Z) и берут их относительные величины делением каждой из них на общую сумму. По этим коэффициентам находят соответствующий цвет и его чистоту.

Делением величин  $\Sigma K_Y T$  на 1000 находят яркость цвета.

Аналогичный расчет производится для непрозрачных материалов по их кривой отражения.

На основе полученных спектральных кривых расчет координат цветности можно осуществить путем обработки данных на компьютере с помощью прикладной программы «Color».

Для непрозрачных твердых тел снимают спектры отражения. Такие спектры можно получить с помощью спектрофотометра СФ-18.

Одним из современных спектрофотометров, позволяющим снимать как спектры пропускания, так и спектры отражения, является МС-122 СОО «Проскан. Специальные инструменты», снабженный персональной ЭВМ. В этом случае цветовые характеристики (значе-

ния  $X$  и  $Y$ ) получаются автоматически с помощью компьютерной обработки получаемых спектральных данных. Дальнейшее определение доминирующей длины волны и чистоты цвета также производится с помощью цветового графика.

## 1.7. Изучение механической прочности

### 1.7.1. Общие сведения

Теоретическая прочность. Механические свойства определяются в первую очередь силами связи, действующими между атомами или молекулами, составляющими твердое тело.

Теоретическую прочность определяют как прочность твердых тел с идеальной структурой, не нарушенной никакими несовершенствами, дефектами и повреждениями. Теоретическая прочность как характеристика структуры твердого тела вычисляется для простых видов напряженного состояния, например для всестороннего или одностороннего растяжения или сдвига.

Высокопрочными являются не только материалы с идеальной структурой, но и реальные материалы с микронеоднородной структурой, если отсутствуют микротрещины и другие дефекты.

Теоретическая прочность представляет собой то критическое напряжение, которое надо приложить к идеальному бездефектному материалу при достаточно низких температурах, чтобы получить необратимое разрушение материала. При всестороннем растяжении диссоциация на отдельные атомы представляет собой воображаемое геометрически правильное облако расширяющегося «газа», состоящего из атомов твердого тела. При одноосном растяжении разрушение происходит по атомным плоскостям, перпендикулярным направлению растяжения. При этих условиях потенциальная энергия  $U(r)$  каждого атома иона твердого тела по мере растяжения, начиная от положения равновесия ( $r_0$  – равновесное расстояние между атомами до приложения сил), непрерывно увеличивается, а сила взаимодействия между атомами  $f(r) = \partial U / \partial r$  или ее абсолютное значение проходит через максимум (рис. 1.24) При квазистатическом (медленном) растяжении до точки М напряжение растяжения  $\sigma$ , приложенное к образцу, уравновешивается в каждый момент времени внутренними силами взаимодействия  $N_1$  атомов в единице площади сечения, перпендикулярного направлению растяжения. Максимальной силе взаимодействия  $f_m$  соответствует теоретическая прочность

$$\sigma_m = N_1 f_m. \quad (1.29)$$

Наиболее простой метод очень приближенной оценки теоретической прочности – это определение прочности  $f$  связи двух изолированных атомов. Если принять  $N_1$  как число химических связей, приходящихся на  $1 \text{ см}^2$  твердого тела, теоретическая прочность будет пропорциональна  $\sigma_m$ .

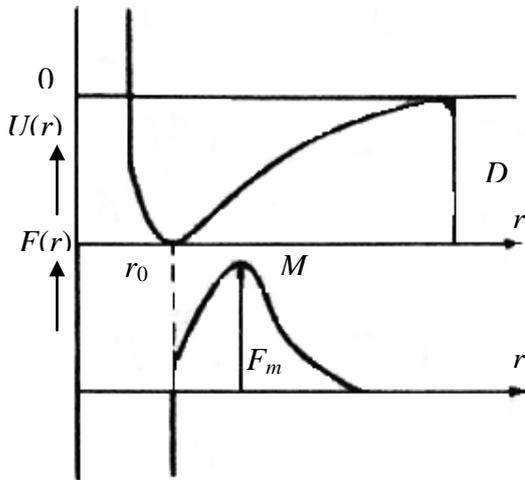


Рис. 1.24. Потенциальная энергия атома в твердом теле  $U(r)$  и абсолютное значение квазиупругой силы  $F(r)$  в зависимости от межатомного расстояния  $r$  в направлении растяжения:

$D$  – энергия диссоциации

При строгом расчете теоретической прочности необходимо перейти от потенциала парного взаимодействия  $\phi(r)$  к энергии  $U(r)$  атомов в твердом теле. В тех случаях, когда энергия межатомного взаимодействия может считаться аддитивной величиной, этот переход совершается путем простого суммирования по всем атомам. Так рассчитывается теоретическая прочность ковалентных, ионных и молекулярных кристаллов.

Строгие расчеты теоретической прочности требуют знания структуры твердого тела и потенциала межатомного взаимодействия. Переход от парного взаимодействия  $\phi(r)$  данного атома с любым другим к потенциальной энергии  $U(r)$  взаимодействия данного атома с совокупностью всех других атомов твердого тела требует сложных математических вычислений. Получающийся в итоге результат дает для  $U(r)$  ту же функциональную зависимость от  $r$ , что и для парного потенциала  $\phi(r)$ .

Последнее обстоятельство обеспечивает возможность расчета теоретической прочности.

Для расчета теоретической прочности ионных кристаллов можно применить выражение

$$\sigma_r = \frac{1,75 z_1 z_2 l^2 s}{6 \gamma r_0^3 (r_a + r_b)} B_n = \frac{1,75 l^2 K}{6}, \quad (1.30)$$

где  $z_1$  и  $z_2$  – эффективные заряды ионов, Кл;  $r_0$  – расстояние между соседними ионами до начала всестороннего растяжения кристалла в недеформированном состоянии, нм;  $s$  – число ионов в химической формуле кристалла, шт.;  $r_a + r_b$  – расстояние между ионами  $a$  и  $b$  по Гюбшмидту для гранецентрированной структуры, нм;  $\gamma$  – численный коэффициент, связывающий между собой объем  $v_0 = \gamma r_0^3$ , приходящийся на один узел решетки, и расстояние  $r$  при всестороннем растяжении:  $r > r_0$ ;  $B_n$  – постоянная, вычисляемая по формуле

$$B_n = \frac{n-1}{n+3} \left( \frac{4}{n+3} \right)^{\frac{4}{n-1}}, \quad (1.31)$$

где  $n$  – показатель сил отталкивания для ионных кристаллов,  $n = 9$ .

Теоретическая прочность ионных кристаллов уменьшается по мере увеличения атомного номера щелочного и щелочноземельного элемента периодической системы элементов. Это отчасти объясняется тем, что с увеличением радиуса иона возрастает кратчайшее расстояние в ионном кристалле, а следовательно, уменьшается число связей, приходящихся на единицу площади поперечного сечения кристалла.

Таким образом, на основании расчета теоретической прочности, выявляется правило: по мере уменьшения атомного номера элементов теоретическая прочность твердых тел возрастает.

Е. Орован установил, что теоретическая прочность твердых тел может быть установлена по значению модуля упругости  $E$  из соотношения  $\sigma_m \approx 0,1E$ .

Реальная (техническая) прочность. Прочность реальных кристаллов и твердых тел, используемых в технике, называют реальной или технической прочностью  $\sigma_p$ . Реальный процесс разрушения отличается от теоретического. Твердое тело при разрушении распадается не на молекулы или атомы (атомные плоскости), а на малое или большое число макрочастей.

Реальные материалы содержат или готовые дефекты, или появляющиеся под действием тепловых флуктуаций и напряжений. Дефекты являются концентраторами напряжений и вследствие этого преимущественными местами разрыва связей. Напряжения на дефектах могут во много раз превышать приложенное напряжение, чем и объясняется относительно низкое значение реальной прочности.

В неидеально хрупких твердых телах после разрыва связей атомы участвуют еще в пластических микродеформациях сдвига, на что затрачивается дополнительная работа внешних сил.

Вязкому разрушению твердых тел предшествует значительная пластическая деформация, при этом разрушение происходит в том месте образца, где образуется шейка малого сечения.

Кроме вязкого разрушения, твердые тела могут испытывать хрупкое разрушение, наступающее после малой предварительной пластической деформации или вообще без нее. Хрупкое разрушение наблюдается часто у неметаллов или металлов при очень низких температурах.

Хрупкое разрушение должно происходить в результате мгновенного разрыва межатомных связей по плоскости, перпендикулярной действующему нормальному напряжению. Оценка теоретического напряжения (теоретической прочности), при котором должно происходить хрупкое разрушение, показывает, что эта величина связана с модулем упругости соотношением  $\sigma_m \approx 0,1E$ . Более точным является значение теоретической прочности:

$$\sigma_m = \sqrt{\gamma_s E/a}, \quad (1.32)$$

где  $\gamma_s$  – удельная поверхностная энергия;  $a$  – межатомное расстояние;  $E$  – модуль упругости.

Для стекла  $E = 8 \cdot 10^{10}$  Па, следовательно, теоретическая прочность должна составлять  $8 \cdot 10^9$  Па. Техническая, или реальная, прочность составляет всего  $8 \cdot 10^7$  Па, т. е. она на два порядка ниже теоретической. Эта закономерность имеет место для большинства твердых тел.

Первая попытка объяснить такое расхождение была сделана А. Гриффитсом в 1920 г. Для объяснения низкой реальной прочности стекла Гриффитсом было сделано предположение, что в твердом теле существуют микротрещины, которые играют роль концентраторов напряжений. Гриффитс описал хрупкое разрушение твердого тела как процесс превращения упругой энергии, сосредоточенной в объеме твердого тела при приложении нагрузки, в поверхностную энергию его частей, образовавшихся при разрушении. На основе этого предположения Гриффитс предложил метод расчета технической прочности, согласно которому полное изменение энергии пластины  $T$  единичного объема, связанное с образованием трещины, вычисляется по формуле

$$T = U - W = 2\gamma_s L - \frac{\pi\sigma^2 L^2}{4E}, \quad (1.33)$$

где  $U$  – затрата энергии на возникновение поперечной трещины длиной  $L$  с образованием двух новых поверхностей с удельной поверх-

ностью  $\gamma_s$ ;  $W$  – упругая энергия пластины, к которой приложено растягивающее напряжение;  $\sigma$  – прочность материала.

Если длина трещины такова, что  $\partial T / \partial L = 0$ , то трещина находится в состоянии неустойчивого равновесия. Трещина большего размера быстро распространяется, т. к. упругая энергия при увеличении  $L$  уменьшается быстрее, чем увеличивается поверхностная энергия. Трещина меньшего размера расти не будет или вовсе закроется, поскольку в этом случае, наоборот, поверхностная энергия уменьшается быстрее, чем возрастает упругая энергия.

Критический размер трещины  $L_{кр}$  находим, приравнивая к нулю производную  $\partial T / \partial L$ :

$$L_{кр} = 4\gamma_s E / \pi \sigma^2 . \quad (1.34)$$

Из этой формулы можно оценить напряжение  $\sigma$ , достаточное для того, чтобы тело, содержащее трещину размером  $L_{кр}$ , разрушилось:

$$\sigma = 2\sqrt{\gamma_s E / \pi L} . \quad (1.35)$$

Условие нестабильного роста трещины было найдено Гриффитсом без рассмотрения напряженного состояния у кончика трещины, вблизи которого концентрируются напряжения.

Острая же трещина с радиусом в вершине, равным межатомному расстоянию  $a$ , приводит к локальному повышению напряжения до значения  $\sigma_{max}$ :

$$\sigma_{max} = \sigma(1 + 2\sqrt{L/2a}) . \quad (1.36)$$

При  $\sigma_{max} = \sigma_m$ , где  $\sigma_m$  – теоретическая прочность, получим

$$\sigma = \sqrt{\gamma_s \cdot E / 2L} . \quad (1.37)$$

Это означает, что, если в твердом теле имеется трещина длиной  $L$  с радиусом у вершины, равным  $a$ , то при достижении величины приложенного напряжения  $\sigma$  локальное напряжение у вершины трещины достигнет теоретического значения  $\sigma_m$  и трещина распространяется вплоть до разрушения пластины.

Микротрещины, являющиеся причиной хрупкого разрушения, могут возникать в твердом теле как в процессе его получения, так и при последующей механической или термической обработке, а также под воздействием на твердое тело окружающей среды (газы, пыль и т. д.).

Самый простой способ удаления поверхностных микротрещин – удаление поверхностного слоя путем травления. Так, после погружения кристаллов поваренной соли в воду ее прочность на разрыв возрастает с  $4,9 \cdot 10^6$  до  $1,6 \cdot 10^9$  Па, что близко к теоретической прочности. Резко возрастает прочность образцов силикатного стекла при обработке их поверхности плавиковой кислотой.

Согласно Гриффитсу, реальную прочность твердых тел, имеющих микротрещины, можно вычислить из соотношения (1.37).

Если в это соотношение подставить значения  $\gamma_s$ ,  $E$  и  $\sigma_p$  (реальная прочность) для меди ( $\gamma_s = 1,7$  Дж/м<sup>2</sup>;  $E = 2 \cdot 10^{11}$  Па;  $\sigma_p = 1,8 \cdot 10^8$  Па), то можно рассчитать длину микротрещины  $L \approx 8 \cdot 10^{-6}$  м. Примерно такие же значения получаются и для других твердых тел. Микротрещины могут возникать в процессе получения твердого тела и особенно при его механической обработке. Об этом свидетельствует, в частности, резкая зависимость прочности от размера образца, особенно в области малых размеров. Так, у стеклянной нити диаметром 2,5 мкм прочность почти в сто раз больше, чем у массивных образцов. Объясняется это тем, что с уменьшением размера образца уменьшается и вероятность появления в нем большой трещины, приводящей к низкой прочности. Такая зависимость прочности от размера образца получила название масштабного фактора.

Механические свойства тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, как, впрочем, и всех твердых тел, оценивают по пределу их прочности при сжатии, растяжении, статическом и динамическом изгибах, скручивании, а также по модулям упругости и сдвига.

### **1.7.2. Определение прочности при сжатии**

Оборудование и материалы: гидравлический пресс с измерительной системой, штангельциркуль, шлифовальный круг, образцы твердого тела.

Пределом прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  называют максимальное напряжение, при котором материал разрушается под действием сжимающих усилий.

При определении прочности при сжатии используют не менее 3 образцов в виде кубиков с ребром 4–5 мм или цилиндров, диаметр и высота которых равны 5 мм. Поверхности образцов должны быть плоско параллельными, стеклянные образцы – хорошо отожжены.

Установка для определения прочности включает гидравлический пресс и измерительную систему. Перед началом испытаний необходимо включить измерительную систему и прогреть ее в течение 30 мин.

Образец помещают в центре плиты прессы и закрывают рабочую зону защитной крышкой. Устанавливают уровень защиты 20 кН. Нажимают кнопку «Пуск» и устанавливают скорость нагружения (от 0,25 до 50 кН/с).

Включают гидравлический насос кнопкой «Насос», ручкой «Режим работы» подают нагрузку на образец. Скорость подачи нагрузки на испытуемый образец регулируют ручкой «Скорость».

При разрушении образца на табло измерительной системы высвечивается максимальное значение нагрузки  $P$ , кН. Ручкой «Режим работы» сбрасывают нагрузку и устанавливают ручку на «Ноль». Сбрасывают отсчет нажатием кнопки «Пуск».

Предел прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  вычисляют по формуле

$$\sigma_{сж} = P/S , \quad (1.38)$$

где  $P$  – разрушающая нагрузка, Н;  $S$  – площадь поперечного сечения образца, м<sup>2</sup>.

Предел прочности при сжатии материала определяется как среднее арифметическое результатов определения  $\sigma_{сж}$  всех образцов.

Результаты измерений и расчетов заносят в табл. 1.14.

Таблица 1.14

**Результаты измерений и расчетов**

№	Размеры образца, м	Площадь поперечного сечения, м <sup>2</sup>	Разрушающая нагрузка $P$ , Н	$\sigma_{сж}$ , МПа

### **1.7.3. Определение прочности при изгибе**

Оборудование и материалы: гидравлический пресс с измерительной системой, штангельциркуль, шлифовальный круг, образцы твердого тела.

Пределом прочности при изгибе  $\sigma_{изг}$  называют максимальное напряжение, при котором материал разрушается под действием изгибающих усилий.

При определении прочности на изгиб  $\sigma_{изг}$ , Н/м<sup>2</sup>(Па), определяют значение разрушающего изгибающего момента  $M$ , Н·м, которое относят к моменту сопротивления образца  $W$ , м<sup>3</sup>:

$$\sigma_{\text{изг}} = M/W. \quad (1.39)$$

Образцы готовят в виде балочек прямоугольного или квадратного сечения либо стержней круглого сечения. Толщина образцов должна превышать расстояние между опорами не менее чем в 5 раз.

При испытаниях на изгиб используется метод нагружения образца сосредоточенной силой (трехточечный изгиб). Образец устанавливают на опоры, выполненные в виде трехгранных призм с закругленным верхним ребром (рис. 1.25), и нагружают до разрушения.

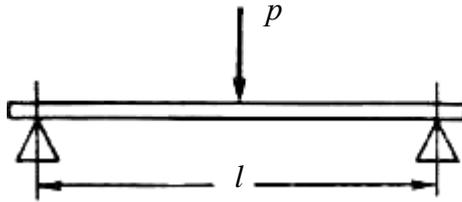


Рис. 1.25. Схема нагрузки при трехточечном изгибе

Определение предела прочности при изгибе выполняется с помощью гидравлического прессы и измерительной системы. Последовательность измерения такая же, как и при измерении прочности при сжатии.

Прочность на изгиб рассчитывают по следующим формулам:

– для образцов круглого сечения:

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{M}{W} = \frac{8Pl}{\pi d^3}; \quad (1.39)$$

$$f = \frac{4Pl^3}{3\pi E d^4}; \quad (1.40)$$

– для образцов прямоугольного сечения:

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{M}{W} = \frac{3Pl}{2bh^2}; \quad (1.41)$$

$$f = \frac{Pl^3}{4Ebh^3}. \quad (1.42)$$

Здесь  $M$  – изгибающий момент, Н·м;  $W$  – момент сопротивления, м<sup>3</sup>;  $P$  – разрушающая нагрузка, Н;  $l$  – расстояние между опорами, м;  $d$  – диаметр образца круглого сечения, м;  $b$  – ширина образца, м;  $h$  – толщина образца, м;  $f$  – прогиб образца к моменту разрушения.

Для получения среднего значения проводят не менее 3 испытаний. Результаты, которые существенно отклоняются от среднего значения, в расчет не принимаются.

Результаты испытаний заносят в табл. 1.15.

Таблица 1.15

**Результаты испытаний**

№ образца, характеристика	Расстояние между опорами $l$ , м	Размеры сечения образца		Разрушающая нагрузка $P$ , Н	Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ , Па	Среднее значение предела прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ , Па
		ширина $b$ , м	Толщина $h$ , м			

**1.7.4. Определение микротвердости**

Оборудование и материалы: микротвердомер ПМТ-3, ручной пресс, пластилин, образцы с полированной поверхностью.

Твердость – способность поверхностного слоя материала сопротивляться деформации или разрушению. Твердость характеризует прочность поверхностного слоя материала при вдавливании индентора, царапании иглой, истирании абразивом и других способах воздействия.

Значения твердости различных типов материалов показывает следующее:

1) металлы, обладающие большим модулем Юнга, имеют и большую твердость. Это и понятно, если учесть, что пластическая деформация наступает при превышении предела текучести, а металлы с большим модулем Юнга как раз и имеют большие значения  $\sigma_m$ ;

2) керамика, как правило, разрушается в пределах упругого поведения. Поэтому появление отпечатка при вдавливании индентора (пластическая деформация) часто сопровождается локальным разрушением материала (появление трещин). Таким образом, для хрупких материалов твердость является не только показателем сопротивления пластической деформации, но и показателем сопротивления разрушению.

Количественно твердость определяется одним из следующих методов: вдавливание в образец индентора (статическая твердость), деформация при динамической нагрузке (динамическая твердость),

царапание или истирание абразивом. Наибольшее распространение получили методы определения статической твердости.

В методе Бринелля в качестве вдавливаемого индентора используют стальной шарик диаметром 1,0 мм. Величина создаваемой при вдавливании нагрузки достигает 300 Н. Твердость определяется отношением нагрузки к площади отпечатка.

В приборе Роквелла индентором является стальной шарик (для мягких материалов) или алмазный конус с полусферической вершиной (для твердых материалов). Твердость определяют по разности глубины отпечатков при различных значениях нагрузки.

При определении твердости стекол и ситаллов наиболее часто используют метод Виккерса – вдавливание прямоугольной в основании алмазной пирамиды с углом у вершины  $136^\circ$ . Показатели так называемой микротвердости определяются размерами отпечатков, которые составляют десятки и сотни микрометров при определенной нагрузке. Значения твердости по Виккерсу некоторых материалов приведены в табл. 1.16.

Для измерения микротвердости по методу Виккерса применяют микротвердомер ПМТ-3 (рис. 1.26), который состоит из основания, колонки, предметного столика, винтового окулярного микрометра, нагружающего механизма, осветителя, системы объективов. Предметный столик может крестообразно перемещаться на 10 мм во взаимно перпендикулярных направлениях при помощи микрометрических винтов. Величина перемещения столика фиксируется с помощью отсчетного приспособления с точностью до 10 мкм. При помощи рукоятки предметный столик может быть повернут на  $180^\circ$ .

Таблица 1.16

**Значения твердости материалов по Виккерсу**

Материал	Состояние	Твердость $H$ , МПа
Алюминий	Отожженный	200
	Холоднокатанный	400
Мягкая сталь (0,2% с)	Нормализованная	1 200
	Холоднокатанная	2 000
$Al_2O_3$	–	15 000
Алмаз	–	60 000–100 000
Кварцевое стекло	Отожженное	7 000–7 500
Оконное стекло	Отожженное	5 400–5 800
Ситалл	Твердое	8 000–10 000

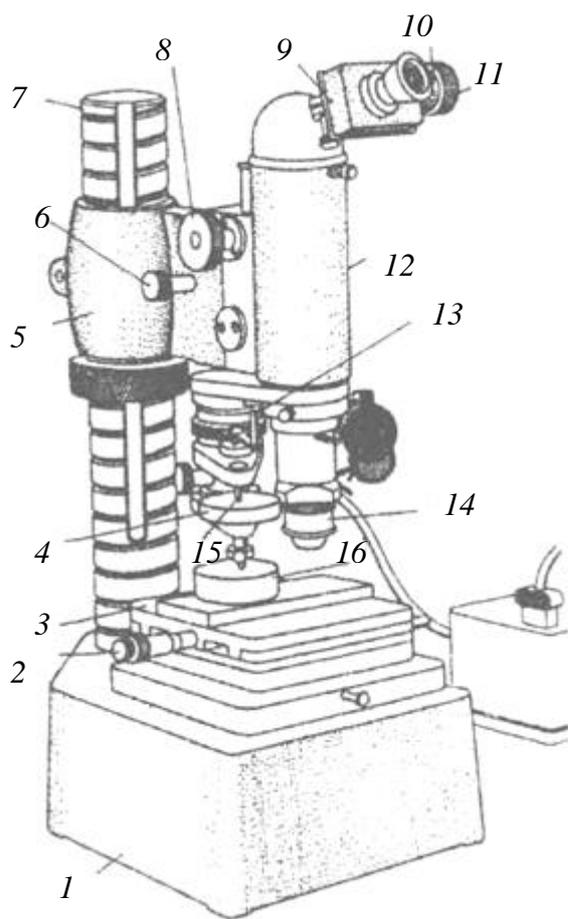


Рис. 1.26. Микротвердомер ПМТ-3 для измерения микротвердости материалов: 1 – основание; 2 – микрометрический винт; 3 – предметный столик; 4 – груз; 5 – кронштейн; 6 – винт микрометрического перемещения; 7 – колонка; 8 – винт грубого перемещения; 9 – окуляр-микрометр; 10 – отсчетный барабан; 11 – микрометрический винт окуляр-микрометра; 12 – тубус микроскопа; 13 – рукоятка; 14 – объектив; 15 – шток; 16 – образец

Для измерения микротвердости используют образцы в виде пластин размером  $20 \times 20$  мм, одна сторона которых отполирована. Образец закрепляют с помощью пластилина и ручного прессы на съемной подставке. Подставку устанавливают на предметный столик и закрепляют зажимами.

Помещают груз на верхнюю площадку штока, в нижний конец которого вставлена оправка с алмазной пирамидкой. Обычно масса груза составляет 0,1 кг, хотя в зависимости от твердости используют также грузы массой 0,05 и 0,2 кг.

Включают осветлитель микроскопа, находят поверхность образца. При вращении микрометрических винтов предметного столика выбирают место без механических повреждений для укола. При фокусировке поверхности образца необходимо следить, чтобы объектив не касался поверхности образца.

Поворачивают предметный столик против часовой стрелки до упора. Медленно (в течение 10–15 с) поворачивают рукоятку штока против часовой стрелки. При этом шток опускается, и под действием нагрузки алмазная пирамидка вдавли-

вается в выбранный участок поверхности. После выдержки в течение 5 с алмазную пирамидку поднимают, повернув рукоятку по часовой

стрелке в исходное положение. Образец перемещают вращением микрометрических винтов предметного столика на 2–3 деления и последовательно делают серию уколов.

Предметный столик плавно возвращают в исходное положение, вращая его по часовой стрелке до упора. Включают осветлитель, устанавливают резкое изображение отпечатка пирамидки. Измеряют диагональ отпечатка, подводя отпечаток с помощью микрометрических винтов предметного столика к перекрестию окуляр-микрометра. При этом две стороны перекрестия должны примыкать к двум сторонам отпечатка (рис. 1.27). Затем вращают микрометрический винт окуляр-микрометра до совмещения перекрестия с двумя противоположными сторонами отпечатка и производят отсчет числа делений  $n$  по измерительному барабану.

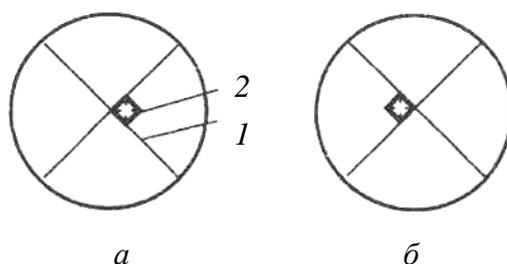


Рис. 1.27. Измерение диагонали отпечатка алмазной пирамидки:

1 – риски; 2 – отпечаток алмазной пирамидки

Рассчитывают микротвердость материала по формуле

$$H = \frac{1818,8P}{l^2}, \quad (1.44)$$

где  $H$  – микротвердость материала, МПа;  $P$  – нагрузка, кг;  $l$  – диагональ отпечатка, мм, которая определяется произведением числа делений на отсчетном барабане  $n$  на цену деления (0,0031 мм) (здесь  $n$  – среднее число делений из 10 измерений).

Для повышения надежности и достоверности результатов определения микротвердости на каждый исследуемый образец наносят не менее 10 уколов алмазной пирамидкой.

Результаты определений и расчетов заносят в табл. 1.17.

Таблица 1.17

**Результаты определений и расчетов**

Тип материала	Нагрузка на индентор, кг	Количество делений $n$	Длина диагонали, мм	Микротвердость, МПа
---------------	--------------------------	------------------------	---------------------	---------------------

## РАЗДЕЛ 2. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 2.1. Фазовое равновесие

#### 2.1.1. Методы построения диаграмм состояния. Общие сведения

Диаграмма состояния – это графическое изображение равновесных состояний системы при различных внешних условиях.

Используя диаграммы состояния можно установить:

- вид фазовых превращений в системе при повышении или понижении температуры и изменении концентрации компонентов;
- температуру начала и окончания процесса плавления и кристаллизации (температуры солидуса и ликвидуса) для смеси любого химического состава соответствующей системы;
- количество возможных химических соединений между компонентами системы и условия их существования;
- температуру и количество полимерных превращений химических соединений;
- количество сосуществующих фаз в системе при различных температурах и составах смесей;
- последовательность кристаллизационных процессов при охлаждении расплавленных смесей;
- количественное соотношение между фазами при различных температурах.

Началу кристаллизации при охлаждении расплава на диаграмме «концентрация компонентов – температура фазовых превращений» соответствует линия (в двухкомпонентной системе) или поверхность (в многокомпонентной) ликвидуса. Выше него располагается область существования только жидкой фазы (или двух жидких) и полностью отсутствует твердая фаза. Конец процессов кристаллизации определяется на диаграмме линией или поверхностью солидуса, ниже которой существуют только твердые фазы и отсутствует жидкая. Ниже солидуса находят отражение лишь фазовые превращения, происходящие в твердом состоянии: полиморфные превращения, разложение в твердом состоянии и т. п.

Диаграммы состояния позволяют решить ряд практических и теоретических проблем, связанных с получением различных веществ,

ответить на все вопросы, касающиеся состава фаз и поведения материалов в системе при изменении внешних условий.

Однако следует учитывать, что в силикатных системах вследствие высокой вязкости расплавов и малой скорости диффузионных процессов истинное равновесие устанавливается с большим трудом. Это способствует сохранению различного рода неравновесных состояний, переохлаждению расплавов, возникновению стеклообразного состояния.

В температурной области появления жидкой фазы (выше солидуса) отклонения от равновесного состояния у силикатных смесей невелики и практически высокотемпературные процессы близки к равновесным, определяемым из диаграммы состояния соответствующей системы. Это позволяет широко применять диаграммы состояния в практических целях.

Построение реальных диаграмм состояния основано на определении экспериментальным путем температур фазовых переходов, характера и химического состава фаз, сосуществующих при различных температурах.

Исходные данные для построения диаграммы получают различными методами. Из них наиболее часто используют *динамический метод кривых нагрева или охлаждения*, или *термический анализ* (ТАиДТА), и *статический метод закалки*.

Для легко кристаллизующихся смесей самым простым методом является метод кривых охлаждения в координатах «температура – время». Поскольку практически все фазовые превращения сопровождаются тепловыми эффектами, на кривых охлаждения должны проявляться все процессы, происходящие в системе при изменении температуры: кристаллизация, разложение, полиморфные превращения и т. п.

Кривые, получаемые при постоянной скорости изменения температуры печи, в которой находится исследуемая смесь, показывают ускорение или замедление скорости изменения температуры вещества в зависимости от того, выделяется или поглощается тепло при фазовых превращениях. Установленные таким путем температурные точки фазовых переходов переносят на диаграмму «концентрация – температура», соединяя общей линией соответственно температуры ликвидуса, солидуса и т. д. (рис. 2.1)

Этот метод дополняется микроскопическими, химическими и рентгенофазовыми анализами, позволяющими определить составы фаз и их количественные соотношения.

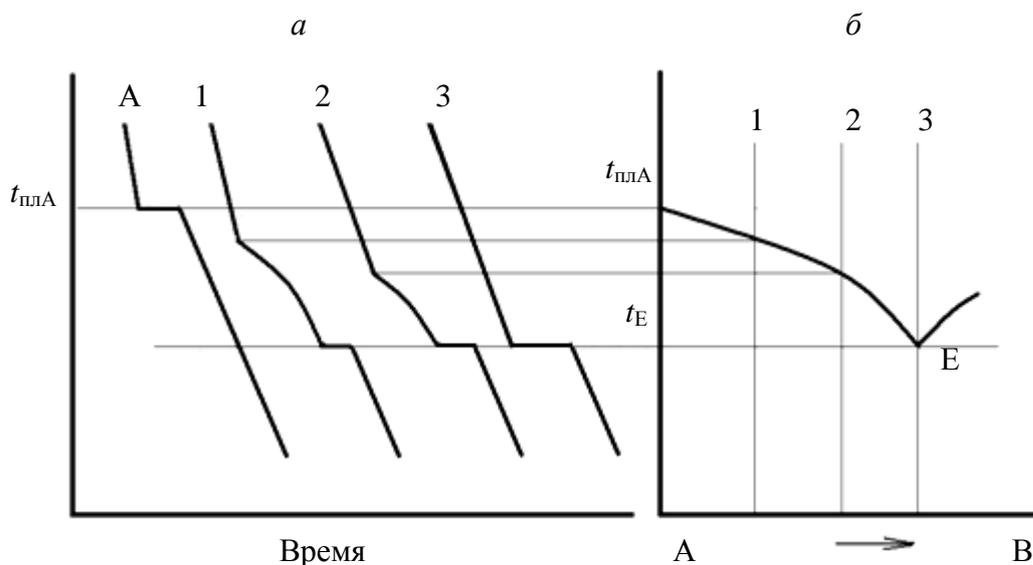


Рис. 2.1. Кривые охлаждения (а) и соответствующая кривая ликвидуса (б): кривая А – для чистого вещества, кривые 1, 2 и 3 – для смесей веществ

К сожалению, несмотря на простоту этого метода, его не всегда можно применять к силикатным системам из-за замедленности фазовых превращений и склонности к переохлаждению.

Существенные дополнительные данные можно получить на основе дифференциального термического анализа (ДТА).

### 2.1.2. Экспериментальное построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы

Оборудование и материалы: соли  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ , технические или электронные весы, фарфоровая ступка, фарфоровые тигли, шахтная электрическая печь, термопары ХА.

В качестве исходных веществ используются нитраты натрия и калия, образующие при плавлении маловязкие расплавы, что снижает склонность системы к переохлаждению.

Из исследуемых компонентов приготавливаются смеси (не менее шести) различного состава (по заданию преподавателя). Сырьевые материалы предварительно растираются в ступке и просеиваются через сито № 030. Взвешивание приготовленных компонентов  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$  производится на технических весах. Общая масса смеси выбирается в соответствии с емкостью тиглей, в которых осуществляется плавление.

Полученные смеси тщательно перемешиваются в ступке и всыпаются в фарфоровые тигли. На тиглях обозначаются номера смесей. В тигли вставляются защитные наконечники для термопар.

Подготовленные тигли со смесями помещают в шахтную электрическую тигельную печь. А в наконечники вводятся термопары. Печь закрывается крышкой и включается в сеть. Кроме того, отдельная термопара вставляется в печь для определения температуры внутри печи.

Температуру в печи поднимают до 350°C, выдерживают в течение 15–20 мин и печь выключают.

После выключения печи через каждую минуту производят отсчет показаний термопар для каждой смеси.

Когда температура в печи снизится до 180°C, отсчет прекращают.

По показаниям каждой из термопар строят графическую зависимость изменения температуры смеси во времени, получая кривые охлаждения.

По точкам перегибов на кривых определяют температуры ликвидуса и солидуса для каждой смеси.

На основе этих данных строят двухкомпонентную систему состояния в координатах концентрация – температура.

По полученным данным определяют состав эвтектики в системе  $KNO_3 - NaNO_3$  и равновесные фазы при любых заданных условиях.

Такого же типа лабораторную работу можно выполнить на основе других веществ, образующих системы с относительно низкими значениями температур ликвидуса.

Результаты измерений записываются в виде табл. 2.1.

Таблица 2.1

**Результаты измерений**

Время охлаждения, мин	Температура смесей, °C					
	1	2	3	4	5	6
1	350					
2						
3						
4						
...	180					

### **2.1.3. Расчетные методы построения кривых ликвидуса**

Диаграмма состояния позволяет решать технологические задачи, связанные с производством стекла, керамики и вяжущих материалов, например оценивать плавкость систем, устанавливая температурные

интервалы кристаллизации, составы эвтектик, планировать фазовый состав материала и т. д.

Поскольку в ряде случаев экспериментальные данные по системам отсутствуют, а диаграммы состояния не построены, прибегают к расчетным методам.

Относительно простым расчетным методом можно определить температуру ликвидуса оксидных систем и построить их диаграммы состояния, используя законы термодинамики. Для двухкомпонентных диаграмм состояния можно рассчитать температуры ликвидуса, а так же температуру и состав эвтектики. Для многокомпонентных систем расчетным методом можно определить минимальную температуру эвтектики, но для этого предварительно вычисляются температуры ликвидуса частных двухкомпонентных систем и устанавливаются их температуры эвтектик. Расчетный метод применим только для систем, в которых между компонентами не образуются химические соединения.

*Расчет кривых ликвидуса по уравнению Шредера – Ле-Шателье.* В основу расчета кривых ликвидуса двухкомпонентных систем положено уравнение Шредера – Ле-Шателье:

$$\ln x_i = \frac{\Delta S_{\text{пл}i}}{R} \frac{T_{\text{пл}i} - T}{T}. \quad (2.1)$$

Отсюда

$$T = \frac{T_{\text{пл}i}}{1 + \frac{R}{\Delta S_{\text{пл}i}} \ln x_i}.$$

Здесь  $x_i$  – мольная доля  $i$ -того компонента ( $x_A + x_B = 1$ ), т. е.  $x_A$  – мольная доля компонента А,  $x_B$  – мольная доля компонента В;  $\Delta S_{\text{пл}i}$  – энтропия плавления  $i$ -того компонента, Дж/(моль·К);  $R$  – универсальная газовая постоянная 8,314 Дж/(моль·К);  $T_{\text{пл}i}$  – температура плавления  $i$ -того компонента, К;  $T$  – температура ликвидуса при мольной доле  $x_i$  компонента, К.

Для исследуемых компонентов (например, А и В), если известны величины теплот плавления  $\Delta H$ , уравнение Шредера – Ле-Шателье будет иметь вид:

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_A}{R} \frac{T_A - T_{x_A}}{T_A \cdot T_{x_A}},$$

$$\ln x_B = \frac{\Delta H_B}{R} \cdot \frac{T_B - T_{x_B}}{T_B \cdot T_{x_B}}$$

или

$$T_{x_A} = \frac{T_A \Delta H_A}{\ln x_A R T_A + \Delta H_A}, \quad (2.2)$$

$$T_{x_B} = \frac{T_B \Delta H_B}{\ln x_B R T_B + \Delta H_B},$$

где  $T_A$  и  $T_B$  – температуры плавления компонентов А и В, К;  $\Delta H_A$  и  $\Delta H_B$  – теплоты плавления компонентов А и В, Дж/(моль·К);  $x_A$  и  $x_B$  – молярная доля компонентов А и В;  $T_{x_A}$  и  $T_{x_B}$  – температуры ликвидуса соответственно при добавлении к компоненту А компонента В и наоборот.

По данным уравнений (2.2) строятся диаграммы плавкости двухкомпонентных систем, близкие к диаграммам состояния, построенным на основании экспериментальных данных.

*Расчет кривых ликвидуса по уравнению Эпштейна – Хоуланда.* При отсутствии значений  $\Delta H$  используется допущение Эпштейна – Хоуланда, выражающее зависимость между энтальпией плавления соединения и числом атомов  $n$  в молекуле:

$$\Delta H / T = nR. \quad (2.3)$$

$\Delta H$  берется со знаком плюс. Подставив выражение (2.3) в формулу (2.2), получим уравнение для расчета кривых ликвидуса бинарных систем:

$$\ln x_A = \frac{T_{x_A} - T_A}{T_{x_A}} n_A, \quad (2.4)$$

$$\ln x_B = \frac{T_{x_B} - T_B}{T_{x_B}} n_B,$$

где  $n_A$  и  $n_B$  – число атомов в молекулярной формуле компонентов А и В соответственно.

Вычислив  $T_{x_A}$  и  $T_{x_B}$  для заданных значений  $x_A$  и  $x_B$ , можно рассчитать ориентировочные значения  $\Delta H$ .

*Расчет кривых ликвидуса по методу С. А. Суворова.* Приближенный расчет температур ликвидуса, состава и температуры эвтекти-

ки двухкомпонентной системы можно выполнить, используя эмпирические уравнения Суворова, в основе которых лежит учет соотношений между числом атомов в молекулярной формуле обоих компонентов.

Исходными данными для расчета являются температуры плавления чистых компонентов А и В, число атомов в молекулярной формуле компонентов А и В ( $n_A$  и  $n_B$ ) и число атомов  $N$ , равная сумме  $n_A$  и  $n_B$ .

Достаточно надежные данные по составу эвтектики можно получить, используя для расчетов следующие формулы:

а) при  $T_A > T_B$  и  $n_A < n_B$  (например, в системе  $MgO - MgAl_2O_4$ ):

$$\frac{x_{BE}}{x_{AE}} = \frac{T_A^2 n_A}{T_B^2 \cdot n_B \left( \frac{n_B}{N} - \frac{n_A}{2N} \right)}, \quad (2.5)$$

где  $x_{BE}$  и  $x_{AE}$  – молярные доли компонентов В и А в эвтектической точке.

б) при  $T_A > T_B$  и  $n_A > n_B$  (например, в системе  $NiAl_2O_4 - NiO$ ):

$$\frac{x_{BE}}{x_{AE}} = \frac{T_A^2 n_B}{T_B^2 n_A \left( \frac{n_B}{N} - \frac{n_A}{2N} \right)}; \quad (2.6)$$

в) при  $n_A = n_B$  (например, в системе  $MgO - CaO$ ):

$$\frac{x_{BE}}{x_{AE}} = \frac{T_A^2}{T_B^2}; \quad (2.7)$$

г) при  $n_A = n_B$  в системах из более сложных соединений (например, в системе  $MgAl_2O_4 - Mg_2SiO_4$ ) для ориентировочных расчетов температуры эвтектики можно использовать уравнение

$$T_E = \frac{T_A + T_B}{2} - \frac{T_B(T_A n_B + T_B n_A)}{T_A n_B^2 \bar{k}}, \quad (2.8)$$

где  $\bar{k}$  – отношение молярных концентраций компонентов системы в эвтектике, т. е.  $\bar{k} = x_B : x_A$ .

С большим приближением температуру плавления эвтектики можно вычислить по формуле

$$T_E = \sqrt{T_A T_B} - x_{AE} 1000. \quad (2.9)$$

Вычислив  $x_{AE}$ ,  $x_{BE}$  и  $T_E$ , и подставив эти значения в уравнение (2.2), можно рассчитать значения  $\Delta H_A$  и  $\Delta H_B$ :

$$\Delta H_A = \frac{\ln x_{AE} R T_A T_E}{T_A - T_E}, \quad (2.10)$$

$$\Delta H_B = \frac{\ln x_{BE} R T_B T_E}{T_B - T_E}.$$

По полученным данным для  $\Delta H_A$  и  $\Delta H_B$  рассчитывается температура ликвидуса для различных значений  $x_A$  и  $x_B$ . После расчета данные сводятся в таблицу и оформляются графически.

*Определение температуры эвтектики многокомпонентной системы по методу А. С. Бережного.* Предварительно расчет кривых ликвидуса ведется по уравнению Шредера – Ле-Шателье или по известным диаграммам определяются температуры эвтектик всех двухкомпонентных систем, входящих в многокомпонентную.

Определение минимальной температуры эвтектики в многокомпонентной системе ведется по установленной зависимости температурной границы субсолидусного состояния от числа компонентов в системе:

$$T_{\min} = T_2 (T_2 / T_1)^{1-2/n}, \quad (2.11)$$

где  $T_{\min}$  – минимальная температура эвтектики многокомпонентной системы;  $T_2$  и  $T_1$  – минимальная температура плавления среди эвтектик двойной системы и минимальная температура среди чистых компонентов систем соответственно;  $n$  – число компонентов системы.

### Примеры решения задач

*Задача 1.* Рассчитать кривую ликвидуса системы MgO – BeO с помощью уравнения Шредера – Ле-Шателье. Исходные данные:

$$T_{\text{пл. BeO}} = 2803 \text{ К}; T_{\text{пл. MgO}} = 3073 \text{ К}; \Delta H_{\text{пл. BeO}} = -71 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$\Delta H_{\text{пл. MgO}} = -77 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{К)}; R = 0,008\,314 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

*Решение.* По формуле (2.2) рассчитаем кривую ликвидуса левой части диаграммы. Расчет температур ликвидуса ведем через 10 мол. % компонента.

Для 90 мол. % MgO ( $x_{\text{MgO}} = 0,9$ ):

$$\ln 0,9 = \frac{-77}{0,008\,314} \frac{3073 - T}{3073T}, \text{ отсюда } T = 2969 \text{ К (2696}^\circ\text{C)}.$$

Составим уравнение для других значений  $x_{\text{MgO}}$  и рассчитаем температуру ликвидуса:

$$\ln 0,8 = \frac{-77}{0,008314} \frac{3073 - T}{3073T}, \text{ отсюда } T = 2861 \text{ К (2588}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,7 = \frac{-77}{0,008314} \frac{3073 - T}{3073T}, \text{ отсюда } T = 2748 \text{ К (2475}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,6 = \frac{-77}{0,008314} \frac{3073 - T}{3073T}, \text{ отсюда } T = 2629 \text{ К (2356}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,5 = \frac{-77}{0,008314} \frac{3073 - T}{3073T}, \text{ отсюда } T = 2498 \text{ К (2225}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,4 = \frac{-77}{0,008314} \frac{3073 - T}{3073T}, \text{ отсюда } T = 2357 \text{ К (2064}^\circ\text{C)}.$$

Аналогично рассчитываем правую ветвь кривой ликвидуса для составов, обогащенных BeO:

$$\ln 0,9 = \frac{-71}{0,008314} \frac{2803 - T}{2803T}, \text{ отсюда } T = 2709 \text{ К (2436}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,8 = \frac{-71}{0,008314} \frac{2803 - T}{2803T}, \text{ отсюда } T = 2612 \text{ К (2339}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,7 = \frac{-71}{0,008314} \frac{2803 - T}{2803T}, \text{ отсюда } T = 2509 \text{ К (2236}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,6 = \frac{-71}{0,008314} \frac{2803 - T}{2803T}, \text{ отсюда } T = 2400 \text{ К (2127}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,5 = \frac{-71}{0,008314} \frac{2803 - T}{2803T}, \text{ отсюда } T = 2284 \text{ К (2011}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,4 = \frac{-71}{0,008314} \frac{2803 - T}{2803T}, \text{ отсюда } T = 2155 \text{ К (1882}^\circ\text{C)}.$$

Полученные данные представляются в виде табл. 2.2.

Таблица 2.2

Результаты измерений			
MgO, мол. %	$T_{\text{ликв}}, ^\circ\text{C}$	BeO, мол. %	$T_{\text{ликв}}, ^\circ\text{C}$
90	2696	90	2436
80	2588	80	2339
70	2475	70	2236
60	2356	60	2127
50	2225	50	2011
40	2064	40	1882

По ним строится диаграмма состояния MgO – BeO (рис. 2.2, кривая 1), на основании которой определяется состав эвтектики: BeO – 60 мол. % и MgO – 40 мол. % и ее температура  $t_{E_1} = 2110^\circ\text{C}$ .

*Задача 2.* Рассчитать кривую ликвидуса системы MgO – BeO по уравнению Эпштейна – Хоуленда. Исходные данные:  $T_{\text{пл}}^{\text{BeO}} = 2803 \text{ K}$ ;  $T_{\text{пл}}^{\text{MgO}} = 3073 \text{ K}$ ;  $n_{\text{BeO}} = 2$ ;  $n_{\text{MgO}} = 2$ .

*Решение.* По формуле (2.4) рассчитаем как и в предыдущем примере, температуры плавления смесей для построения кривых ликвидуса.

Для смесей, обогащенных BeO:

$$\ln 0,9 = \frac{2(T - 2803)}{T}; T = 2663 \text{ K (2390}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,8 = \frac{2(T - 2803)}{T}; T = 2521 \text{ K (2248}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,7 = \frac{2(T - 2803)}{T}; T = 2379 \text{ K (2106}^\circ\text{C)};$$

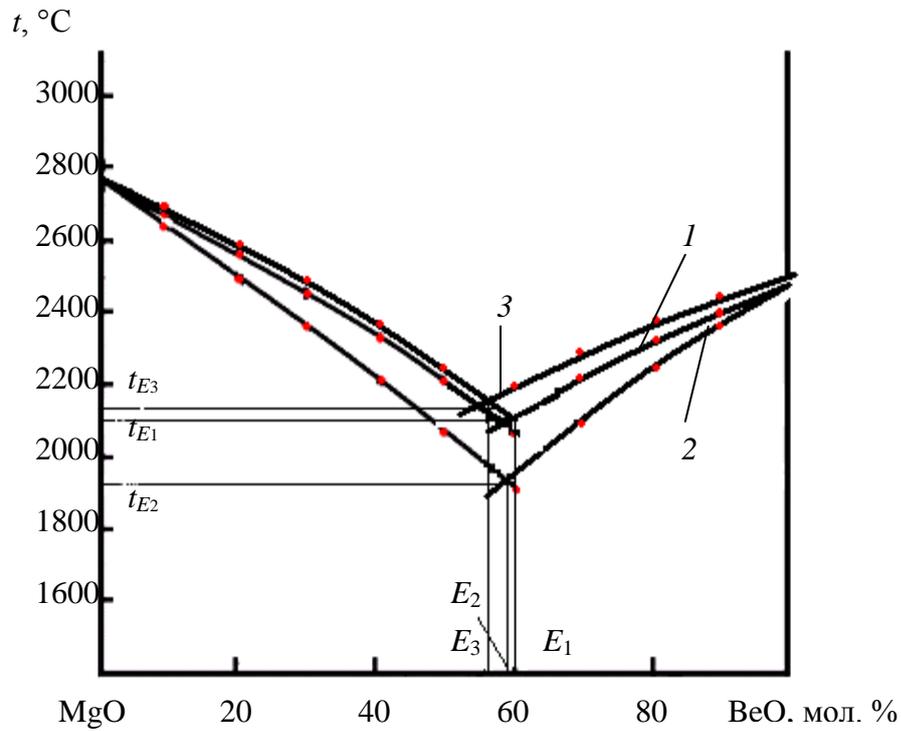


Рис. 2.2. Расчетные диаграммы состояния системы MgO – BeO:  
 1 – по уравнению Шредера – Ле-Шателье; 2 – по методу Эпштейна – Хоуланда; 3 – по методу С. А. Суворова

$$\ln 0,6 = \frac{2(T - 2803)}{T}; T = 2233 \text{ K (1960}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,5 = \frac{2(T - 2803)}{T}; T = 2082 \text{ K (1809}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,4 = \frac{2(T - 2803)}{T}; T = 1923 \text{ K (1650}^\circ\text{C)}.$$

Для смесей, обогащенных MgO:

$$\ln 0,9 = \frac{2(T - 3083)}{T}; T = 2928 \text{ K (2655}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,8 = \frac{2(T - 3083)}{T}; T = 2773 \text{ K (2500}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,7 = \frac{2(T - 3083)}{T}; T = 2617 \text{ K (2344}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,6 = \frac{2(T - 3083)}{T}; T = 2455 \text{ K (2182}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,5 = \frac{2(T - 3083)}{T}; T = 2289 \text{ K (2016}^\circ\text{C)};$$

$$\ln 0,4 = \frac{2(T - 3083)}{T}; T = 2115 \text{ K (1842}^\circ\text{C)}.$$

Диаграмма состояния системы MgO – BeO, построенная на основании расчетов по уравнению Эпштейна – Хоуланда представлена на рис. 2.2, кривая 2.

По пересечению кривых ликвидуса определим температуру эвтектики  $t_E = 1920^\circ\text{C}$  и ее состав: BeO – 59 мол. %, MgO – 41 мол. %.

Как видим результаты расчетов несколько отличаются от предыдущих и являются менее приближенными.

*Задача 3.* Рассчитать кривую ликвидуса в системе MgO – BeO по методу С. А. Суворова.

*Решение.* Рассчитаем состав эвтектики. Поскольку  $n_A = n_B$  и система состоит из простых оксидов, в уравнение (2.7) подставим значение температуры плавления компонентов:

$$\frac{x_E^{\text{BeO}}}{x_E^{\text{MgO}}} = \frac{3073^2}{2803^2}$$

или

$$\frac{1 - x_E^{\text{MgO}}}{x_E^{\text{MgO}}} = \frac{3073^2}{2803^2}.$$

Отсюда  $x_E^{\text{MgO}} = 0,454$ , а  $x_E^{\text{BeO}} = 0,545$ . Таким образом, состав эвтектики – 54,5 мол. % BeO и 45,4 мол. % MgO.

Определим температуру эвтектики по уравнению (2.9):

$$T_E = \sqrt{3073 \cdot 2803 - 0,5455 \cdot 1000} = 2390 \text{ K} = 2117^\circ\text{C}.$$

Подставив полученные значения по составу и температуре эвтектики в уравнение Шредера – Ле-Шателье, для обоих компонентов найдем  $\Delta H / R$ .

Для BeO:

$$\ln 0,545 = \frac{\Delta H_{\text{BeO}}}{R} \frac{2803 - 2390}{2803 \cdot 2390}; \frac{\Delta H_{\text{BeO}}}{R} = -0,931 \cdot 10^4.$$

Для MgO:

$$\ln 0,454 = \frac{\Delta H_{\text{MgO}}}{R} \frac{3073 - 2390}{3073 \cdot 2390}; \frac{\Delta H_{\text{MgO}}}{R} = -1,18 \cdot 10^4.$$

По полученным данным построим диаграмму состояния (рис. 2.2, кривая 3).

По точке пересечения отдельных ветвей ликвидуса определяют температуру и состав эвтектики. Дополнительно проводят сравнение

расчетных и экспериментальных значений температур плавления и составов эвтектик (если они имеются).

Сравнительные данные расчета  $T_E$  и состава эвтектики системы MgO – BeO по различным методикам, приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

**Сравнительные данные расчета состава и температуры эвтектики**

Метод расчета	Состав эвтектики, мол. %		Температура эвтектики, °С
	BeO	MgO	
Формула Шредера – Ле-Шателье	60	40	2110
Метод Эпштейна – Хоуланда	59	41	1920
Метод С. А. Суворова	54,5	45,5	2117
Приблизительные значения экспериментальных данных	60–63	40–37	–

*Задача 4.* Рассчитать минимальную температуру плавления эвтектики в системе MgO – CaO – CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (анортит). Термодинамические значения величин исходных компонентов приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

**Термодинамические значения величин исходных компонентов**

Величина	MgO	CaO	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Температура плавления, К	3073	2843	1828
Теплота плавления, кДж/моль	–77	–49,32	–123,7

*Решение.* По уравнению Шредера – Ле-Шателье рассчитываем температуры ликвидуса в трех двойных системах: MgO – CaO; MgO – анортит; CaO – анортит.

Путем графических построений определим температуру двухкомпонентных эвтектик. Для системы MgO – CaO  $T_E = 2400$  К; в системе MgO – анортит  $T_E = 1800$  К, в системе CaO – анортит  $T_E = 1790$  К. Согласно формуле (2.11) минимальная температура трехкомпонентной эвтектики вычисляется по уравнению

$$T_E = 1790 \left( \frac{1790}{1828} \right)^{1-2/3} = 1777 \text{ К,}$$

где 1790 и 1828 – минимальные температуры плавления двухкомпонентной эвтектики (CaO – анортит) и компонента, т. е. анортита, соответственно, К.

**Задачи для самостоятельного решения**

Рассчитать кривые ликвидуса по данным температур и теплот плавления соединений, приведенных в табл. 2.5:

– для простых оксидных систем:

- |  |  |
|--|--|
| 1. BeO – CaO   | 13. ZrO <sub>2</sub> – ThO <sub>2</sub>              |
| 2. MgO – CaO   | 14. BeO – ZnO  |
| 3. SrO – CaO   | 15. MgO – SrO  |
| 4. ZnO – CaO   | 16. MgO – ZnO  |
| 5. UO <sub>2</sub> – MgO   | 17. SiO <sub>2</sub> – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| 6. BeO – SrO   | 18. ZrO <sub>2</sub> – TiO <sub>2</sub>              |
| 7. SrO – BaO   | 19. TiO <sub>2</sub> – ThO <sub>2</sub>              |
| 8. BeO – VO <sub>2</sub>   | 20. SiO <sub>2</sub> – VO <sub>2</sub>               |
| 9. VO <sub>2</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | 21. TiO <sub>2</sub> – VO <sub>2</sub>               |
| 10. Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 22. ZrO <sub>2</sub> – VO <sub>2</sub>               |
| 11. MgO – Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                            | 23. SiO <sub>2</sub> – B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 12. BeO – Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                            |  |

– для систем из оксидных соединений:

- |  |   |
|--|---|
| 24. CaO – CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>   | 38. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                   |
| 25. MgO – CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>   | 39. CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> – BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> |
| 26. MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>  | 40. Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Cr <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>                     |
| 27. MgO – Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>   | 41. MnO – Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>  |
| 28. SiO <sub>2</sub> – BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 42. Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Nd <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>                                   |
| 29. SrAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> – CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>              | 43. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – BeAl <sub>6</sub> O <sub>10</sub>                                  |
| 30. SrAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> – BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>              | 44. FeO – FeO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| 31. CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> – Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>              | 45. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub>                |
| 32. CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> – K <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 46. BeO – BeO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| 33. SrAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> – K <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 47. GeO <sub>2</sub> – Li <sub>2</sub> O · GeO <sub>2</sub>   |
| 34. BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> – K <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | 48. TiO <sub>2</sub> – SrTiO <sub>3</sub>   |
| 35. CaO – CaZrO <sub>3</sub>   | 49. Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    |
| 36. Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                  | 50. Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> – CdNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                                   |
| 37. MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub>                           |   |

– для фторидных систем:

- |   |                            |
|---|----------------------------|
| 51. LiF – KF                            | 56. KF – NaF               |
| 52. BeF <sub>2</sub> – CaF <sub>2</sub> | 57. LiF – BeF <sub>2</sub> |
| 53. LiF – NaF                           | 58. LiF – CaF <sub>2</sub> |
| 54. KF – BeF <sub>2</sub>               | 59. NaF – BeF <sub>2</sub> |
| 55. KF – CaF <sub>2</sub>               | 60. NaF – CaF <sub>2</sub> |

Таблица 2.5

### Справочные данные по теплотам и температурам плавления

Вещество	$\Delta H_{\text{пл}}^0$ , кДж/моль	T, К	Вещество	$\Delta H_{\text{пл}}^0$ , кДж/моль	T, К
1	2	3	4	5	6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	108,86	2303	Nd <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,31	2343
AlF <sub>3</sub> · 3NaF	115,73	1300	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	860
3SiO <sub>2</sub> · 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	113,05	2123	PbO	–	1159
Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	–	2133	PbF <sub>2</sub>	17,42	1093
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,03	723	SiO <sub>2</sub> (кварц)	14,24	1883
BaF <sub>2</sub>	23,55	1617	CuO	55,68	1720
BaO	57,78	2198	Cu <sub>2</sub> O	64,27	1515
BaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub> (цельзиан)	–	2013	Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	47,7	2083
BeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	–	2143	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	2173
BeO	71,17	2803	Cr <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	–	2268
BeF <sub>2</sub>	17,8	1631	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	138,17	1870
BeAl <sub>6</sub> O <sub>10</sub>	–	2183	FeO	31,36	1633
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,47	1090	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	1873
CaO	79,55	2873	FeSiO <sub>3</sub>	61,13	1413
3CaO · B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	144,40	1760	FeTiO <sub>3</sub>	90,73	1640
2CaO · B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100,86	1585	GeO <sub>2</sub>	43,96	1382
CaO · B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73,98	1435	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	35,63	671
CaO · 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	113,30	1260	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	36,85	1245
CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub> (анортит)	123,09	1823	KF	28,26	1130
2CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub> (геленит)	–	1866	K <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 4SiO <sub>2</sub>	24,16 55,77	954 1959
CaSiO <sub>3</sub>	59,87	1813	KMg <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> F <sub>2</sub> (фторфлогопит)	309,00	1670
CaF <sub>2</sub>	30,0	1691	K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	45,22	1164
CaO · TiO <sub>2</sub> · SiO <sub>2</sub>	123,89	1670	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	4,82	1249
CaO · ZrO <sub>2</sub>	138,77	2610	K <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	31,82	1309
CdF <sub>2</sub>	22,60	1382	LiF	27,1	1122
CdNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	–	1708	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	30,19	1450
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	105,51	2163	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	61,13	1306
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90,13	2378	Li <sub>2</sub> O · GeO <sub>2</sub>	–	1510
MgO · CaO · 2SiO <sub>2</sub>	96,30	1665	MgF <sub>2</sub>	55,06	1525
MgO · 2CaO · 2SiO <sub>2</sub>	165,80	1727	MgO	77,56	3073
2MgO · 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5SiO <sub>2</sub> (кордиерит)	–	1743	MgSiO <sub>3</sub>	61,55	1797
			SiO <sub>2</sub> (кристобалит)	9,21	2001

1	2	3	4	5	6
MnO	54,43	2058	SnO <sub>2</sub>	–	1903
MnSiO <sub>3</sub>	33,50	1545	SrO	69,92	2733
Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	109,49	1618	SrO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub>	–	2038
MnTiO <sub>3</sub>	27,84	2800	SrTiO <sub>3</sub>	–	2183
MoO <sub>3</sub>	52,34	1068	TiF <sub>4</sub>	9,38	248
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	107,35	1282	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58,62	2293
NaCl	28,01	1073	TiO <sub>2</sub>	68,0	2185
NaF	33,62	1268	ThO <sub>2</sub>	90,0	3623
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	52,24	1361	VO <sub>2</sub>	78,0	3123
Na <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	57,9	1393	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	65,15	943
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	35,59	1147	ZnO	–	2248
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	102,96	1785	ZrO <sub>2</sub>	87,09	2988
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	1764	WO <sub>3</sub>	73,48	1745
Nd <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	–	2253	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81,0	2735

## 2.2. Изучение явлений полиморфизма

### 2.2.1. Общие сведения

Полиморфизм определяется как способность веществ при изменении внешних факторов (температуры, давления) образовывать различные кристаллические модификации. Впервые понятие полиморфизма (многоформия) было введено Э. Митчерлихом в 1822 г. Таким образом, полиморфными формами называют различные кристаллические модификации какого-либо вещества, которые, несмотря на одинаковый химический состав, имеют различные физико-химические характеристики и строение. Полиморфные формы вещества принято обозначать греческими буквами, причем модификация, которая может стабильно сосуществовать с расплавом, называется  $\alpha$ -формой. Если при охлаждении  $\alpha$ -форма способна трансформироваться в другие модификации, то следующей образуется  $\beta$ -форма, которая при более низкой температуре превратится в  $\gamma$ -форму и т. д. Однако возможно и обратное обозначение модификаций. Для обозначения указанных модификаций могут быть также использованы термины «высоко-», «средне-» и «низкотемпературная», что конкретизирует область устойчивости форм в температурном интервале.

Попытки классификации полиморфных веществ привели к идентификации двух типов полиморфизма у кристаллических тел, опреде-



На участке  $MM_1$  имеем стабильные кристаллы  $S_1$ , при достижении кривой  $KK'$  могут сосуществовать две полиморфные формы –  $S_1$  и  $S_2$ .

Таким образом, если продолжать нагрев системы, то в ней будут образовываться зародыши фазы  $S_2$  за счет  $S_1$  (система инвариантна, так как согласно правилу фаз при постоянном давлении  $F = K + 1 - 2 = 0$ ). Из этого следует, что температура сохраняется постоянной в период перехода  $S_1$  в  $S_2$ . При достижении температуры  $I_2K_2$  ничего не произойдет, так как эта кривая соответствует плавлению фазы  $S_1$ , а она уже полностью перешла в  $S_2$  в точке  $M_1$ . Кристаллы  $S_2$  расплавятся при температуре, соответствующей точке  $M_3$ . При охлаждении полученного расплава (давление  $P = \text{const}$ ) пересекается кривая  $I_2K_2$  (без изменений), затем кривая  $KK'$  в точке  $M_1$ , где происходит превращение  $S_2$  в  $S_1$ , при  $K = \text{const}$ . Резюме: для всякой точки переходной кривой  $KK'$  превращение  $S_1 \leftrightarrow S_2$  обратимо.

Это явление называется энантиотропией (от латинского *enantios* – один в другой, *tropos* – направление).

Показано, что механизм этого превращения очень сходен с механизмом кристаллизации из переохлажденной жидкости: следует учитывать способность системы к образованию зародышей новой фазы ( $S_2$ ) и скорость роста ее центров кристаллизации. Образование зародышей новой фазы требует преодоления энергетического барьера, величина которого зависит от дефектности кристаллов, в то время как скорость роста центров зависит от легкости перемещения ионов внутри кристаллов.

В результате слишком быстрого нагрева или охлаждения, энергетический порог нуклеации может не достигаться, вследствие чего не происходит выделения стабильной фазы. Например, форма  $S_1$  может при быстром нагреве в точке  $M_1$  остаться в метастабильном состоянии, а форма  $S_2$  не появиться. Тогда при достижении точки  $M_2$  наблюдается плавление фазы  $S_1$ . Как видно, слишком быстрый нагрев вызывает преждевременное плавление твердого вещества. Наоборот, при быстром охлаждении можно наблюдать отсутствие перехода  $S_2$  в  $S_1$  при пересечении кривой  $KK'$ . Таким образом, фаза  $S_2$  остается в метастабильном состоянии в области устойчивости фазы  $S_1$ .

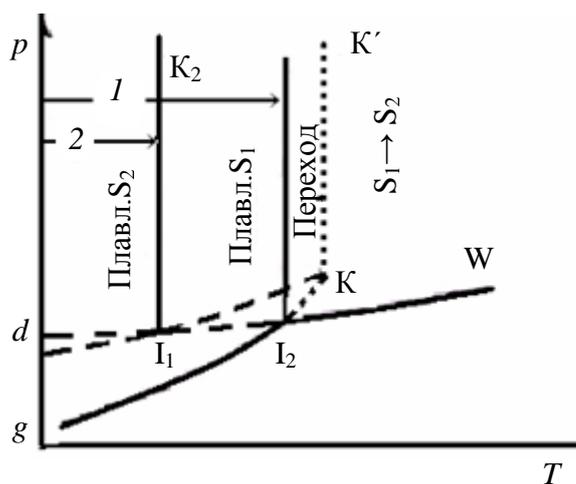


Рис. 2.4. Монотропия:  
1 – зона стабильности  $S_1$ ; 2 – зона метастабильности  $S_2$

*Случай монотропии* – точка  $K$  находится справа от тройной точки  $I$  (рис. 2.4), в итоге кривые плавления фаз  $S_2$  и  $S_1$  находятся слева от переходной кривой, которая размещается в области стабильности расплава. Таким образом, кристаллы  $S_1$  плавятся раньше, чем достигается кривая  $KK'$ , и не могут превратиться в  $S_2$ . Напротив, форма  $S_2$ , метастабильная в зоне устойчивости фазы  $S_1$ , может перейти в нее. Таким образом, возможен только

один переход  $S_2 \rightarrow S_1$ , откуда и название явления. Не существует такого сочетания температуры и давления, при котором кристаллы  $S_1$  и  $S_2$  находились бы в равновесии.

Примером как энантиотропных, так и монотропных превращений является диаграмма состояния кремнезема (рис.2.5).

При нормальном давлении и обычной температуре переходы от одной формы кремнезема к другой монотропны, в то время как внутри данной формы они энантиотропны ( $\alpha$   $\beta$   $\gamma$  – тридимит, например). Однако при высоком давлении можно трансформировать тридимит в  $\beta$ -кварц и далее в коэсит, а коэсит – в стишовит при температуре  $1200^\circ\text{C}$  и давлении  $160 \cdot 10^3$  МПа.

Кстати, следы этих минералов обнаружены в кратерах, образованных падением крупных метеоритов. Очевидно, чтобы получить эти формы кремнезема, необходимы были значительные температура и давление (удар огромной силы), тут же сопровождаемые резким снижением давления, что и приводит к фиксации в метастабильном состоянии при обычных условиях.

Различают фазовые переходы смещения (без разрыва связей) и реконструктивные (с разрывом связей). Изменения свойств полиморфных модификаций кремнезема при фазовых превращениях смещения в реконструктивных обратимых превращениях отражены соответственно в табл. 2.6 и 2.7.

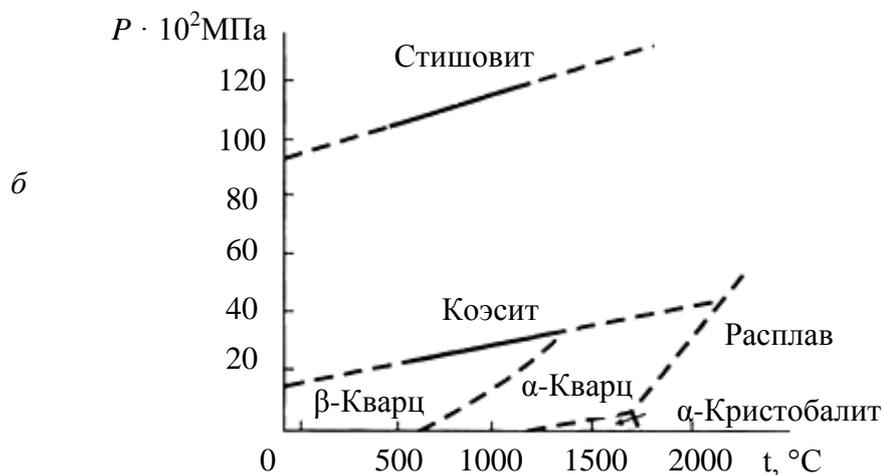
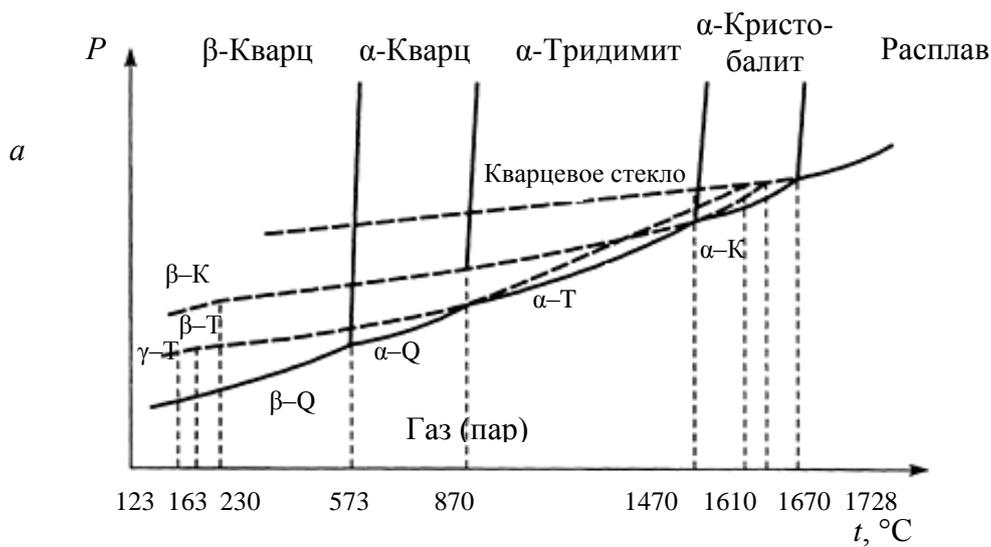


Рис. 2.5. Диаграмма состояния  $\text{SiO}_2$ :  
*a* – для основных модификаций (по К. Н. Феннеру); *б* – при повышенном внешнем давлении

### 2.2.2. Изучение превращения $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -кварц

Оборудование и материалы: монокристаллический образец кварца размером  $5 \times 50$  мм, дилатометр кварцевый вертикальный (ДКВ).

Среди природных и искусственных минералов диоксид кремния, играющий исключительную роль в технологии силикатных материалов, является уникальным по разнообразию полиморфных разновидностей.

В системе  $\text{SiO}_2$  установлено и изучено 12 кристаллических полиморфных разновидностей: 2 модификации кварца ( $\alpha$  и  $\beta$ ), 3 разновидности тридимита ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma^*$ ), 2-кристобалита ( $\beta$  и  $\alpha$ ), а также модификации, полученные при высоких давлениях, – коэсит, стишовит, китит (названные по именам их первых исследователей), волокнистая форма W-кремнезем и меланофлогит\*\*. Некоторые исследователи стеклообразный кремнезем, так называемое кварцевое стекло, рассматривают как самостоятельную полиморфную модификацию (именуемую еще лешательеритом), а также признают существование еще двух форм стеклообразного кремнезема: *s-p* стекло и конденсированное. Физико-химические характеристики различных модификаций приведены в табл. 2.6 и 2.7.

Термодинамически наиболее устойчивой разновидностью кремнезема является низкотемпературный  $\beta$ -кварц. По сравнению с другими формами он имеет наибольшую по абсолютному значению энергию образования. Следовательно, обладая наибольшей энергетической устойчивостью,  $\beta$ -кварц имеет наименьший запас внутренней энергии, и получение из него любой другой модификации сопровождается эндотермическим тепловым эффектом.  $\beta$ -кварц в природе встречается в двух энантиоморфных разновидностях (правый и левый). В соответствии с диаграммой Феннера при определенной температуре происходит равновесное полиморфное превращение (инверсия) тригонального  $\beta$ -кварца в гексагональный  $\alpha$ -кварц. Точка инверсии при нормальном давлении близка к  $573^\circ\text{C}$ .

В структурном аспекте инверсия  $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -кварц относится к типу превращений смещения и происходит без разрыва связей, а следовательно, без разрушения кристаллической решетки. Нарушения характера энантиоморфизма и заключаются в изменении угла связи между соседними тетраэдрами от  $144^\circ$  в  $\beta$ -кварце до  $155^\circ$  в  $\alpha$ -кварце. Кристаллографически это приводит к превращению тройной оси  $\beta$ -кварца в шестерную в  $\alpha$ -кварце.

---

\* Модификационные превращения тридимитового ряда сопровождаются несколькими переходными состояниями, принимаемыми некоторыми авторами за новые полиморфные разновидности тридимита, при этом общее число тридимитовых форм возрастает до пяти и больше.

\*\* Р. Сосман в системе  $\text{SiO}_2$  выделил 22 фазы (с меланофлогитом 23). Из них для тридимита он приводит 9 форм, а для аморфного кремнезема – 5.

Таблица 2.6

## Фазовые переходы смещения кремнезема

Модификация	Сингония	Параметры элементарной ячейки, Å	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Показатели преломления	2V	Оптический знак	Фазовый переход
β-Кварц	Тригональная	$a = 4,903; c = 5,393;$ $z = 3$ (18°C)	2650,74 (0°C)	$N_0 = 1,544$ $N_e = 1,553$	0	(+)	→ α (573°C)
α-Кварц	Гексагональная	$a = 4,999; c = 5,457;$ $z = 3$ (575°C)	2530 (600°C)	$N_0 = 1,5329$ $N_e = 1,5405$	0	(+)	→ β (573°C)
γ-Тридимит	Ромбическая (псевдогексагональная)	$a = 9,980; b = 17,26;$ $c = 8,18; z = 32$	2260	$N_g = 1,481$ $N_m = 1,479$ $N_p = 1,479$	50°	(+)	→ β (116°C)
β-Тридимит	Гексагональная	–	2240	–	0	(+)	→ α (163°C)
α-Тридимит	Гексагональная	$a = 5,04; c = 8,24;$ $z = 4$ (200°C)	2220 (200°C)	–	–	–	→ β (163°C)
β-Кристобалит	Тетрагональная	$a = 4,9733;$ $c = 6,9262;$ $z = 4$ (30°C)	2320	$N_0 = 1,487$ $N_e = 1,484$	0	(–)	→ α (220–250°C)
α-Кристобалит	Кубическая	$a = 7,120; z = 8$	2200 (500°C)	$N = 1,486$	Изотропный		→ β (220–250°C)

Таблица 2.7

## Реконструктивные фазовые переходы кремнезема

Модификация	Сингония	Параметры элементарной ячейки, Å	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Показатели преломления	2V	Оптический знак	Фазовый переход
α-Кварц	Гексагональная	$a = 4,999; c = 5,457;$ $z = 3 (575^{\circ}\text{C})$	2530	$N_0 = 1,5329$ $N_e = 1,5405$	0	(+)	→ α-Тридимит (870°C)
α-Тридимит	Гексагональная	$a = 5,04; c = 8,24;$ $z = 4 (200^{\circ}\text{C})$	2220	–	0	(+)	→ α-Кристаллит (1470°C)
α-Кристаллит	Кубическая	$a = 7,120; z = 8$	2200	$N = 1,486$	Изотропный		Расплав (1723°C)
Китит	Тетрагональная	$a = 7,456; c = 8,604;$ $z = 12$	2500	$N_0 = 1,522$ $N_e = 1,513$	0	(–)	→ α-Кристаллит (1000°C)
Козсит	Моноклинная	$a = b = 7,120;$ $c = 12,380; \beta = 120^{\circ};$ $z = 16$	3010	$N_g = 1,597$ $N_p = 1,594$	61	(+)	→ α-Кварц (1000°C)
Стишовит	Тетрагональная	$a = 4,179; c = 2,665;$ $z = 2$	4350	$N_0 = 1,799$ $N_e = 1,826$	0	(+)	Нет данных
W-Кремнезем	Ромбическая	–	1960–1980	–	–	–	→ α-Кристаллит (1400°C); → α-Тридимит (800°C)
Меланофлогит	Кубическая	–	1990	$N = 1,425$	Изотропный		Сод. до 10% SO <sub>3</sub> , H, C
Кремнезем М	Аморфный	–	2260	–	Изотропный		α-Кварц (960°C)

На рис. 2.6 представлена проекция атомов кремния на плоскости (0001) в низкотемпературном  $\beta$ -кварце и в высокотемпературном  $\alpha$ -кварце.

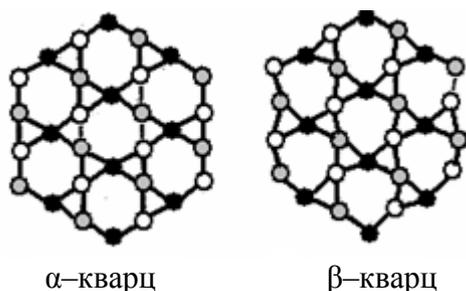


Рис. 2.6. Проекция атомов кремния на плоскость (0001) в высокотемпературном  $\alpha$ -кварце и в низкотемпературном  $\beta$ -кварце, серым цветом отмечены атомы, не лежащие в плоскости чертежа

Одним из наиболее эффективных методов определения точки фазового перехода  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц является определение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР).

В анизотропных кристаллах ТКЛР зависит от направления кристаллографических осей, поэтому опыт проводят на монокристаллическом образце  $\beta$ -кварца длиной 20 мм, выпиленном в направлении, перпендикулярном оси  $c$  элементарной ячейки.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) определяют путем измерения удлинения образца  $\Delta l$ , мм, при нагревании, т. е. методом дилатометрии. Нагрев образца производят до температуры 650°C.

Усредненные значения  $\alpha$ ,  $K^{-1}$ , находят по формуле

$$\alpha = \Delta l / \Delta t l_0 + \alpha_{\text{кв}}, \quad (2.12)$$

где  $l_0$  – исходная длина образца, мм;  $\alpha_{\text{кв}}$  – поправка на расширение кварцевого стекла,  $K^{-1}$ .

Опыт проводят на дилатометре ДКВ по инструкции, прилагаемой к прибору. Полученные экспериментальные данные сводят в табл. 2.8.

Таблица 2.8

**Результаты измерений**

Время с начала отсчета, мин	$l_0$ , мм	$t$ , °C	$\Delta l$ по показаниям индикатора, мм	$\alpha$ , $K^{-1}$	Примечание

По полученным данным студенту предлагается построить графики зависимостей  $\Delta l$  и  $\alpha$  от температуры. По резкому излому на кривых (рис. 2.7) определяют температуру инверсии и сравнивают ее с литературными значениями.

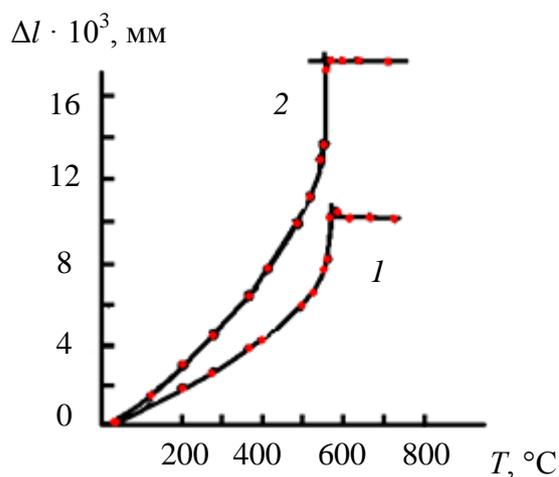


Рис. 2.7. Температурное расширение кварца вдоль (1) и перпендикулярно (2) оси  $C$

Результаты исследований приводят в отчете.

### 2.2.3. Определение скорости перерождения и степенитридимитизации кварцитов в процессе обжига

Оборудование и материалы: технические весы, аналитические весы, песчаная баня, водяной термостат, ступки (агатовая, фарфоровая, металлическая), пикнометры, пробы кварцитов, тигли корундовые или фарфоровые.

Кварциты представляют собой плотные природные породы, состоящие в основном из зерен кварца. Они являются одним из основных сырьевых материалов для производства динасовых огнеупоров, широко применяемых для кладки сводов и стен мартеновских печей, насадок регенераторов, сводов, влетов горелок стекловаренных и других печей.

Динасовыми называются огнеупоры, содержащие не менее 93% диоксида кремния и обожженные при температурах, обеспечивающих полиморфное превращение (перерождение) кварца в тридимит и кристобалит. Наилучшими свойствами обладает динас, в котором кварц переродился преимущественно в тридимит. Кристаллы тридимита в динасе образуют сплетения – «тридимитовый сросток», который и придает динасу ценные свойства. Кроме того, среди других основных модификаций кремнезема высокотемпературный тридимит характеризуется низким коэффициентом линейного расширения и наименьшими объемными изменениями при полиморфных превращениях. Общее изменение объема при  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$  переходе составляет примерно 1,1%. Это обуславливает более высокую термостойкость материалов на основе тридимита. Такой динас, называемый тридимитизированным, содержит обычно около 50–70% тридимита и 20–30% кристобалита. Обжигают динас при температурах порядка 1430°C, что обеспечивает перерождение кварца преимущественно в тридимит, но не непосредственно, а через промежуточную фазу – метастабильный кристобалит. Обжиг при более высоких температурах приводит к интенсивному

превращению кварца в кристобалит и ухудшению свойств изделий. Скорость и степень перерождения зависят (помимо технологических параметров процесса производства динаса) от температуры и продолжительности обжига, а также от свойств применяемых кварцитов. Различают два типа кварцитов: цементные и кристаллические. В цементных кварцитах кристаллы кварца связываются между собой цементирующей связкой из аморфной кремнекислоты, содержание которой может достигать в цементных кварцитах значительной величины (30–75%). В кристаллических кварцитах подобного рода аморфная связка отсутствует, и зерна кварца непосредственно сцепляются друг с другом. Наиболее важным техническим свойством кварцитов является их способность при обжиге перерождаться в тридимит и кристобалит. Практика показывает, что цементные кварциты перерождаются при прочих равных условиях быстрее и легче, чем кристаллические. Для наиболее полного перерождения кварцитов кристаллических требуются или более высокие температуры обжига и время выдержки, или применение добавок – минерализаторов, ускоряющих процесс перерождения (при изготовлении динаса такими добавками служат известь, железная окалина, сварочные шлаки, колошниковая пыль и пр.). Однако динас, полученный из кристаллических кварцитов, отличается большой механической прочностью, большей плотностью и меньшей пористостью. Это объясняется тем, что известь  $\text{CaO}$ , добавляемая в качестве минерализатора при применении цементных кварцитов, вследствие большой реакционной способности их аморфной части быстро связывается в твердом состоянии в метасиликат кальция, кристаллы которого успевают достигнуть значительной величины, что ослабляет структуру динаса и увеличивает его пористость. В кристаллических кварцитах метасиликат кальция образуется менее интенсивно, кристаллы его мельче, легче растворяются в жидкой фазе (расплаве), поэтому в динасе из кристаллических кварцитов известь присутствует, главным образом, в стекловидной фазе, чем и объясняются его лучшие механические свойства. На технологический процесс производства динасовых огнеупоров и их свойства большое влияние оказывает скорость перерождения кварцитов. В зависимости от величины плотности после обжига при температурах  $1450^\circ\text{C}$  с выдержкой в течение одного часа кварциты по скорости перерождения делятся на следующие группы (табл. 2.9).

**Классификация кварцитов по скорости перерождения**

Группа кварцитов	Истинная плотность после обжига в течение одного часа при 1450°C, г/см <sup>3</sup>
Быстро перерождающиеся кварциты	< 2,40
Кварциты со средней скоростью	2,40–2,45
Кварциты с замедленной скоростью	2,45–2,50
Медленно перерождающиеся кварциты	> 2,50

Наиболее пригодным сырьем для производства динаса являются плотные кварциты с содержанием кремнезема не ниже 95–96%. Истинная плотность кварцитов после одного обжига при температуре 1450°C в продолжении одного часа колеблется в пределах 2,40–2,45 г/см<sup>3</sup> и они не разрыхляются, а сохраняют плотную структуру. Кварциты со средней и замедленной скоростью перерождения, а также медленно перерождающиеся кварциты при соответствующих режимах обжига могут (при удовлетворении и ряда других требований) служить основным сырьем для изготовления первосортного динаса. Из быстро перерождающихся кварцитов изготовить хороший динасовый огнеупор весьма трудно ввиду большой склонности такого динаса к трещинообразованию. Это связано со следующими обстоятельствами. При переходе кварца в тридимит и кристобалит происходит уменьшение истинной плотности кремнезема (истинная плотность  $\beta$ -кварца – 2,655 г/см<sup>3</sup>;  $\alpha$ -кварца – 2,523 г/см<sup>3</sup>;  $\alpha$ -тридимита – 2,228 г/см<sup>3</sup> и  $\alpha$ -кристобалита – 2,229 г/см<sup>3</sup>), а следовательно, увеличение удельного объема, которое приводит к появлению в обжигаемом материале внутренних механических напряжений. При обжиге быстро перерождающихся кварцитов, когда уменьшение истинной плотности и увеличение объема происходит весьма интенсивно, эти внутренние напряжения могут достигнуть величины, достаточной для растрескивания материалов.

*Порядок выполнения работы.* Определение скорости перерождения и степени тридимитизации кварцитов сводится к их обжигу в течение одного часа при температуре 1450°C и измерению их истинной плотности до и после обжига. Подвергать кварциты многократному обжигу для определения скорости их перерождения нет необходимости. Многочисленные опыты показали, что решающим является первый обжиг.

Определение скорости перерождения кварцитов состоит из следующих операций:

а) измельчение кварцита в тонкий порошок. Примерно 10 г кварцита измельчают сначала в металлической ступке, а затем растирают в агатовой ступке до тонкой пудры;

б) порошок разделяют на две части. Одна часть пробы идет на определение истинной плотности до обжига, производимого пикнометрическим методом в двух параллельных пробах;

в) вторую часть пробы помещают в корундовые или фарфоровые тигли и подвергают обжигу в лабораторной печи при температуре 1450°C с выдержкой при этой температуре в течение одного часа;

г) после охлаждения обожженной пробы ее вновь измельчают в тонкий порошок и пикнометрическим способом определяют истинную плотность после обжига;

д) в зависимости от величины истинной плотности оценивают скорость перерождения кварцитов, относя их к одной из четырех групп: быстро перерождающиеся; со средней скоростью перерождения; с замедленной скоростью перерождения; медленно перерождающиеся (см. табл. 2.9);

е) степень тридимитизации (т. е. процентное количество кварца, перешедшего в тридимит) определяют по формуле

$$X = (d_1 - d_2) / (d_1 - d_3) \cdot 100, \quad (2.13)$$

где  $X$  – степень перерождения кварца в тридимит (степень тридимитизации), %;  $d_1$  – истинная плотность материала до обжига, г/см<sup>3</sup>;  $d_2$  – истинная плотность материала после обжига, г/см<sup>3</sup>;  $d_3$  – истинная плотность  $\gamma$ -тридимита, принимаемая равной 2,31 г/см<sup>3</sup>.

*Определение истинной плотности образцов.* Определение производится пикнометрическим методом. Пикнометр представляет собой стеклянную колбочку с капилляром, на который нанесена метка, с притертой стеклянной пробкой на верхней части капилляра. На пробке вытравлен номер.

Метод определения истинной плотности заключается в следующем: сухие и чистые пикнометры (определение производится в двух параллельных пробах) с пробкой взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г (первое взвешивание), затем в пикнометр насыпают порошок в количестве 3–5 г и пикнометр с порошком вновь взвешивают (второе взвешивание). Разность между результатами первого и второго взвешивания даст величину навески порошка кварцита.

После второго взвешивания в пикнометр с порошком наливают жидкость (толуол) до уровня немного ниже метки. Затем для удаления воздуха из порошка открытый пикнометр помещают на песчаную баню и осторожно кипятят его содержимое в течение получаса. После кипячения пикнометр с порошком и жидкостью охлаждают и добавляют жидкость до уровня немного выше метки. После выдерживания пикнометр вытирают досуха, устанавливают уровень жидкости точно до метки и взвешивают (третье взвешивание). Затем пикнометр освобождается от жидкости и порошка, тщательно промывается, наполняется примерно до метки одной жидкостью и после установки уровня жидкости точно до метки вновь взвешивается (четвертое взвешивание).

Истинная плотность определяется по формуле

$$d = (m_2 - m_1) / (m_2 - m_1 + m_4 - m_3), \quad (2.14)$$

где  $d$  – истинная плотность, г/см<sup>3</sup>;  $m_1$  – масса пустого пикнометра (первое взвешивание), г;  $m_2$  – масса пикнометра с навеской (второе взвешивание), г;  $m_3$  – масса пикнометра с жидкостью и навеской (третье взвешивание), г;  $m_4$  – масса пикнометра с жидкостью (четвертое взвешивание), г.

Результаты двух параллельных опытов определения плотности не должны отличаться друг от друга более чем на 0,005 г/см<sup>3</sup>. Для получения правильных результатов необходимо точно производить взвешивание, точно по мениску доводить уровень жидкости в пикнометре до метки (рекомендуется добавлять чуть больше жидкости и затем оттягивать ее скрученной фильтровальной бумагой), тщательно и досуха вытирать пикнометр после водяного термостата и следить за тем, чтобы на пикнометре не оставалось волокон от полотенца или фильтровальной бумаги. Брать пикнометр необходимо чистыми сухими руками за капилляр. Нужно помнить, что даже небольшая неточность во взвешивании или установке уровня жидкости может привести к существенному искажению результатов определения. Полученные результаты эксперимента оформляют в виде табл. 2.10.

Таблица 2.10

**Полученные результаты эксперимента**

№ пикнометра	Масса пикнометра, г				Истинная плотность $d$ , г/см <sup>3</sup>
	пустого $m_1$	с навеской $m_2$	с жидкостью и навеской $m_3$	с жидкостью $m_4$	

По результатам определений истинной плотности образцов кварцитов до и после обжига устанавливают скорость перерождения исследованных кварцитов, отнеся их к одной из четырех групп согласно табл. 2.9, и определяют степень их тридимитизации.

По полученным данным оценивают пригодность данного вида кварцитов для применения в качестве сырья в производстве динасовых огнеупоров.

#### **2.2.4. Изучение полиморфных переходов оксида алюминия**

Оборудование и материалы: алюмоаммонийные квасцы –  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ , весы аналитические, фарфоровые чашки, печь силитовая, муфельная или с проволочными нагревателями, микроскоп поляризационный, набор иммерсионных жидкостей, стекла предметные, стекла покровные, фильтровальная бумага, мягкая ткань

Оксид алюминия (глинозем)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , широко применяемый в различных областях технологии силикатных материалов (в керамической, огнеупорной, абразивной и других отраслях промышленности), характеризуется достаточно сложным полиморфизмом.

Наиболее устойчивая высокотемпературная форма  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , известна как природный минерал корунд. Кристаллы корунда, относящиеся к гексагональной сингонии, как правило, имеют вид базальных пластинок, ограниченных гранями ромбоэдра. Спайность отсутствует, но может наблюдаться базальная отдельность.

Ценнейшими свойствами корунда являются его исключительная твердость, равная 9 по шкале Мооса, и высокая температура плавления ( $2050^\circ\text{C}$ ), а также достаточно хорошая химическая устойчивость к действию концентрированных кислот. В природе встречаются и окрашенные разновидности корунда: синий (сапфир) и красный (рубин). В рубине присутствует примесь оксида хрома, в сапфире – оксидов кобальта и титана. Эти разновидности корунда получены и синтетическим путем. Они находят самое разнообразное применение: в ювелирной и абразивной промышленности, в качестве опорных камней в часовых механизмах, а также как матрицы в твердотельных лазерах.

В структуре корунда, изученной У. Т. Брэггом и У. В. Брэггом, атомы кислорода образуют почти плотнейшую гексагональную упаковку: между двумя слоями могут разместиться катионы в окружении шести атомов кислорода (рис. 2.8). В корунде заполнены лишь две трети таких положений.

Низкотемпературной модификацией оксида алюминия является  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , которая кристаллизуется в кубической сингонии. Кристаллы

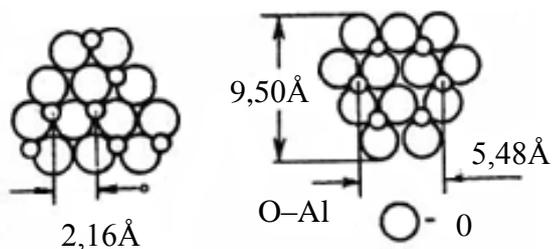


Рис. 2.8. Последовательность атомных слоев в структуре корунда

игольчатой формы длиной 20–40 мкм и до 6 мкм в поперечнике изотропны.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – вещество очень тонкодисперсное. Это обуславливает его исключительно высокую реакцию способностью, что находит практическое применение

в технологии оксидных глиноземсодержащих соединений. Исключительно велика роль этого вещества как адсорбента и носителя катализаторов.

В лабораторных условиях низко- и высокотемпературные формы оксида алюминия высокой степени чистоты, как правило, получают разложением алюмоаммонийных квасцов  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . Прокаливание квасцов сопровождается следующими процессами.

В температурном интервале 60–70°C квасцы плавятся в собственной кристаллизационной воде, при этом объем квасцов существенно уменьшается.

В интервале температур 170–200°C происходит их дегидратация по схеме



При температуре ~ 600°C начинается выделение  $\text{NH}_3$ , а в интервале 700–900°C выделяется  $\text{SO}_3$  и образуется  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В результате весьма значительного выделения газообразных продуктов наблюдается заметное вспучивание массы. Процесс разложения практически заканчивается при 1100°C. При этой температуре получается  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  высокой степени дисперсности. Выше 1100°C образуется высокотемпературная  $\alpha$ -форма  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , т. е. происходит полиморфный переход  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Помимо названных известна еще одна разновидность оксида алюминия –  $\beta$ -глинозем.  $\beta$ -Форма кристаллизуется в гексагональной сингонии, отличается от корунда меньшими значениями плотности и твердости, хорошей спайностью.  $\beta$ -Глинозем не является в строгом смысле слова полиморфной модификацией  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так как кристаллы

$\beta$ -формы обязательно содержат определенное количество растворенных в них оксидов щелочных и щелочноземельных металлов (порядка 7%) и, таким образом, могут рассматриваться как высокоглиноземистые полиалюминаты. По данным Н. А. Торопова, их составы могут быть выражены следующим образом (табл. 2.11).

Таблица 2.11

**Параметры кристаллической решетки некоторых высокоглиноземистых алюминатов**

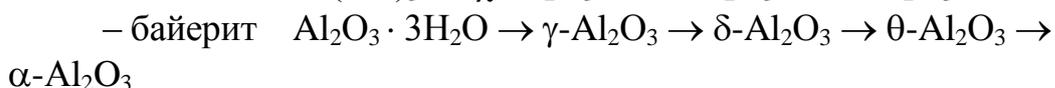
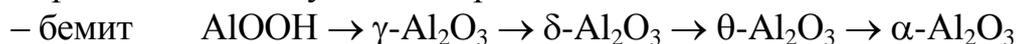
Формула	Параметры решетки, Å	
	<i>a</i>	<i>c</i>
CaO · 6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,536	21,825
SrO · 6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,557	21,945
BaO · 6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,577	22,67
Na <sub>2</sub> O · 11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,584	22,45
K <sub>2</sub> O · 11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,584	22,67

$\beta$ -Глинозем получают в значительных количествах при выплавке в электропечах искусственного белого корунда из технического оксида алюминия, как правило, содержащего примеси щелочей, обнаружен он и в реакционных слоях огнеупоров. В настоящее время  $\beta$ -глинозем получил ценное применение в качестве высокоэффективных твердых электролитов.

В литературе можно встретить указания на существование и других модификаций оксида алюминия:  $\chi$ -,  $\theta$ -,  $\delta$ -,  $\eta$ - и  $\varepsilon$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эти модификации появляются как промежуточные формы при термическом превращении гидратных форм глинозема (или солей алюминия) в конечный продукт  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который образует хорошо выраженные кристаллы без каких-либо примесей. Указанные переходные формы (табл. 2.12), по-видимому, требуют для своего образования стабилизаторов структуры (примесей), иногда в очень незначительном количестве.

Все переходные формы глинозема можно схематически разбить на две группы. К первой группе относятся  $\delta$ -,  $\eta$ - и  $\chi$ - и  $\gamma$ -глинозем. Эти модификации возникают из гидратов или солей при низких температурах (250–500°C) и содержат некоторое количество воды или другого вещества, играющего роль стабилизатора. Модификации  $\theta$  и  $\varepsilon$  образуются при температурах 800–1000°C и, если и содержат стабилизаторы, то очень незначительное количество.

Схематически образование различных модификаций глинозема можно представить следующим образом:



*Порядок выполнения работы.* Две навески алюмоаммонийных квасцов (около 3 г каждая) помещают в два фарфоровых тигля, которые ставят в разогретую печь с силитовыми нагревателями (опыт обязательно проводят под тягой). Для получения  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  один тигель подвергается термообработке при температуре  $1050^\circ\text{C}$  в течение 75–90 мин. По истечении указанного времени этот тигель по возможности быстро извлекают из печи, ставят на асбестовую подставку, закрывают фарфоровой крышкой и охлаждают. Для получения высокотемпературной формы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  необходимо повысить температуру до  $1200^\circ\text{C}$  (и больше) и проводить термообработку другой навески при данной температуре в течение 4 ч.

После охлаждения полученные продукты подвергают кристаллооптическому исследованию: определяют облик кристаллов и показатель преломления. Эти характеристики сопоставляют с литературными данными. Далее проводят дополнительное рентгенографическое исследование путей анализа ионизационных рентгенограмм, снятых с полученных образцов. Результаты исследований представляют в отчете.

## 2.3. Изучение изоморфизма

### 2.3.1. Общие сведения

Часто при охлаждении растворов выпадают однородные кристаллы, в состав которых, однако, входят атомы не только растворителя, но и растворенного вещества, т. е. примесные. Те же явления наблюдаются и при охлаждении расплавов. В подобных случаях говорят об образовании твердых растворов.

В настоящее время *твердым раствором* называют любую однородную кристаллическую систему переменного состава, состоящую из двух или более компонентов.

Таблица 2.12

Физико-химические характеристики различных модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

Модификация	Сингония	Параметры элементарной ячейки, Å	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Показатели преломления	Оптич. знак	2V	Облик кристаллов
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Гексагональная	$a = 4,76; c = 12,97;$ $z = 2$	3,99	$N_0 = 1,767;$ $N_e = 1,759$	(-)	0	Таблицы, ромбоэдры
$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Гексагональная	$a = 5,58; c = 22,45;$ $z = 2$	3,31	$N_0 = 1,665\text{--}1,680;$ $N_e = 1,63\text{--}1,65$	(-)	0	Гексагональные или тетрагональные пластинки
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Кубическая	$a = 7,73\text{--}8,06$	3,29–3,42	–	–	–	Иглы, октаэдры
$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	Кубическая	$a = 3,95$	–	–	–	–	–
$\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	Гексагональная	$a = 5,57; c = 8,64$	–	–	–	–	–
$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Тетрагональная	$a = 7,96; c = 11,70$	3,7	–	–	–	–
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Моноклинная	$a = 5,92; c = 11,74;$ $b = 2,86; \beta = 103^\circ 20'$	34,7	–	–	–	–
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Гексагональная	$a = 8,40; c = 13,65$	–	–	–	–	–
$\varkappa\text{-Al}_2\text{O}_3$	Моноклинная	–	3,7	–	–	–	–
$\varkappa\text{-Al}_2\text{O}_3$	Гексагональная	$a = 16,8; c$ не определен	–	–	–	–	–

Отличие структуры твердых растворов от химических соединений заключается в статистическом распределении примесных замещающих друг друга или внедряющихся в междоузлие атомов, в связи

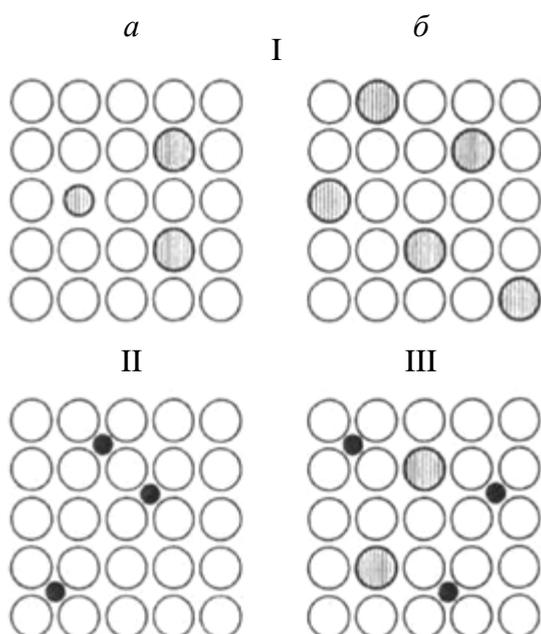


Рис. 2.9. Схема образования твердых растворов:

I – замещения: *a* – вхождение меньшего и большего по размеру атомов; *б* – неупорядоченное замещение близкими по размеру атомами;

II – внедрение с вхождением малого атома в междоузлие;

III – дважды дефектный кристалл (наличие атомов замещения и внедрения)

с чем составы твердых растворов меняются в широких пределах, а химические соединения – крайние представители ряда – имеют постоянный состав как следствие строго упорядоченного расположения атомов. Так, например, в оливинах – твердых растворах между форстеритом  $Mg_2SiO_4$  и фаялитом  $Fe_2SiO_4$  – ионы магния и железа распределены статистически и соотношение между ними может меняться в широких пределах.

Один из способов образования твердых растворов является замещение атомов (ионов) одного компонента в узлах кристаллической решетки на атомы (ионы) другого компонента. В этом случае речь идет о твердых растворах замещения, называемых еще твердыми растворами первого рода (рис. 2.9).

Свойство атомов, ионов, молекул замещать друг друга в кристаллических структурах с образованием гомогенных фаз переменного состава называют

*изоморфизмом*. Если замена одного атома (иона) другим происходит в любых количествах, изоморфизм называют совершенным, если ограниченно – несовершенным. Если атомами В замещается небольшое количество атомов А, атомы В называются изоморфными примесями. При замещении большого количества атомов А на атомы В получаются изоморфные кристаллы, или твердые растворы.

Проявление изоморфизма может быть объяснено следующим образом.

Кристаллизация из раствора или расплава какого-нибудь компонента в присутствии посторонних атомов может проходить тремя путями:

1) энергия кристаллической решетки при введении посторонних атомов резко возрастает, твердый раствор не стабилен и образуются две самостоятельные фазы;

2) энергия кристаллической решетки при введении посторонних атомов резко снижается, образуется новое химическое соединение;

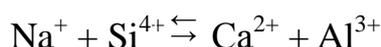
3) энергия кристаллической решетки меняется незначительно, повышение энтропии за счет беспорядочного размещения в кристалле посторонних атомов приводит к тому, что твердый раствор будет иметь более низкую свободную энергию и состояние системы остается стабильным.

Бывают случаи, когда при высокой температуре два соединения образуют непрерывный ряд твердых растворов, а при снижении температуры начинается их распад. Примером могут служить калиевый и натриевый полевые шпаты (ортоклаз и альбит), которые при высоких температурах образуют твердый раствор. При низких температурах происходит распад этого твердого раствора на отдельные кристаллы каждого компонента.

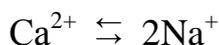
Изоморфизм возможен лишь при одинаковом координационном числе замещающих катионов, а в соединениях с ковалентной связью – при тождественной конфигурации связи. Эти условия являются обязательными, но недостаточными. Дополнительными условиями изоморфизма является близость размеров взаимозаменяемых ионов, одинаковая поляризуемость и одинаковое строение их электронных оболочек. Как правило, для совершенного изоморфизма необходимо, чтобы различие в величинах ионных радиусов основного и примесного компонентов не превышало 15%. В противном случае замещение происходит или в ограниченных пределах, или при высокой температуре. Так, радиусы ионов натрия и кальция близки по размеру и составляют  $0,98 \cdot 10^{-10}$  и  $1,04 \cdot 10^{-10}$  м соответственно, поэтому натриевый и кальциевый полевые шпаты образуют непрерывный ряд твердых растворов. Радиусы ионов натрия и калия отличаются более чем на 15% ( $0,98 \cdot 10^{-10}$  и  $1,33 \cdot 10^{-10}$  м), поэтому натриевый и калиевый полевые шпаты образуют твердые растворы лишь при высоких температурах, при нормальной температуре эти твердые растворы распадаются.

Ионы, обладающие различным строением электронных оболочек, несмотря на близость ионных радиусов, не изоморфны. Так, например, ионные радиусы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cu}^+$  одинаковы, но строение электронной оболочки у  $\text{Na}^+ - s^2p^6$ , а у  $\text{Cu}^+ - s^2p^6d^{10}$ , поэтому ионы меди никогда не замещают ионы натрия.

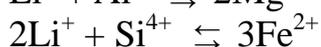
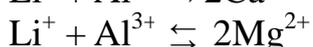
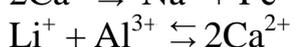
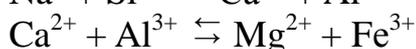
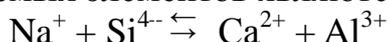
Различают изовалентный и гетеровалентный изоморфизм. При изовалентном изоморфизме происходит замещение равнозарядных ионов. Пример изовалентного изоморфизма в силикатах – замена  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{Fe}^{2+}$  в оливинах  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ , взаимозамена  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  в гранатах  $\text{R}_3^{2+}\text{R}_2^{3+}[\text{SiO}_4]_3$ . При гетеровалентном изоморфизме замещаются разнозарядные ионы. Пример гетеровалентного изоморфизма – замена  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  в алюмосиликатах,  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{B}^{3+}$  в боросиликатах, а также замена  $\text{Na}^+$  на  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  и др. При гетеровалентном изоморфизме сумма положительных зарядов должна обязательно равняться сумме отрицательных зарядов. Замещение  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  приводит к увеличению отрицательного заряда в радикале на единицу  $[\text{SiO}_4]^{4-} \rightarrow [\text{AlO}_4]^{5-}$ . Для компенсации разницы в заряде одновременно происходит или внедрение или замещение других ионов. Так, в плагиоклазах – твердых растворах альбита  $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  и анортита  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$  – одновременно происходит замена  $\text{Na}^+$  и  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Таким образом, сумма зарядов заменяющих ионов остается равной



В структурах с большими пустотами, например в цеолитах, возможно замещение одного двухзарядного иона двумя однозарядными:



Наиболее часто встречающимися в силикатах парами взаимозаменяемых элементов являются:



Гетеровалентное замещение характерно также для анионов: кислород замещается ионами  $\text{F}^-$  или  $\text{Cl}^-$ .

Изучая изоморфизм в силикатах, А. Е. Ферсман заметил, что способность к гетеровалентному изоморфизму проявляют элементы, расположенные в периодической системе на диагоналях, направленных из левого верхнего угла в правый нижний. Эти ионы имеют почти одинаковые размеры. Это явление названо правилом диагональных рядов Ферсмана. На рис. 2.10 приведена часть таблицы Д. И. Менделеева, в которой указаны диагональные ряды, характерные для гетеровалентного изоморфизма в силикатах.

Li 0,078	Be 0,034	B				
Na 0,098	Mg 0,078	Al 0,057	Si			
K 0,133	Ca 0,106	Sc 0,063	Ti 0,064			
Rb 0,149	Sr 0,127	V 0,106	Zr 0,087	Nb	Mo	
Cs 0,165	Ba 0,143	Лантаноиды 0,122-0,099	Hf 0,086	Ta	W	Re
	Ra	Ac	Th-U 0,110			

Рис. 2.10. Диагональные ряды гетерогентных изоморфных замещений в силикатах и алюмосиликатах (по Ферсману): цифры – размеры ионных радиусов, нм

Наиболее яркими примерами твердых растворов в силикатах являются полевые шпаты (плаггиоклазы) и слюды. Плаггиоклазы – это непрерывный ряд твердых растворов между альбитом и анортитом. Они разделяются на ряд типов, имеющих специальные минералогические названия. Так, например, плаггиоклаз, содержащий 50–70% анортитовой составляющей, называется лабрадором. Он входит в состав мономинеральной горной породы лабрадорита, широко используемой как облицовочный материал.

В слюдах  $Mg^{2+}$  замещается на  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , место  $Al^{3+}$  занимает  $Fe^{3+}$ , а иногда  $Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$ . В радикале  $[Si_4O_{10}]^{4-}$  часть  $Si^{4+}$  замещается  $Al^{3+}$ ; в решетку дополнительно входят крупные катионы: чаще всего  $K^+$ , а иногда  $Na^+$  или  $Ca^{2+}$ . Для слюд характерен и анионный изоморфизм: группы  $OH^-$  замещаются на  $F^-$ . Так, для биотита  $K(Mg, Fe)_3(OH)$ ,  $F_2[AlSi_3O_{10}]$  характерен изовалентный  $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$ ;  $OH^- \rightarrow F^-$  и гетеровалентный  $K^{1+} + Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$  изоморфизм.

Параметры кристаллических решеток являются функцией химического состава и изменяются линейно с изменением состава твердого раствора. Это правило носит название правила Вегарда. Отступление от этого правила обычно составляет не более нескольких процентов, причем чаще наблюдаются случаи, когда параметр решетки твердого раствора меньше, чем следует из линейного закона. Правило Вегарда может точно соблюдаться только тогда, когда коэффициенты сжимаемости изоморфных атомов равны нулю или одинаковы. Многие физические свойства, в частности плотность твердых растворов и их оптические свойства, также являются функцией состава, что позволяет использовать для анализа физические методы. Так, например, состав плагиоклазов может быть определен по показателю преломления ( $n_D$  альбита – 1,536, анортита – 1,589, промежуточные составы имеют промежуточные значения).

Роль изоморфизма существенна для практики и широко используется в технологии силикатов и новых неорганических материалов. Это обусловлено главным образом тем, что осуществление изоморфных замещений позволяет направленно изменять самые разнообразные свойства материалов. Например, в цементной технологии за счет изоморфных замещений можно существенно повысить прочностные характеристики цемента, придать ему декоративную окраску, улучшить размолоспособность. В керамической технологии это явление используется как средство для регулирования электрических и магнитных свойств керамических материалов, для изменения их термомеханических характеристик и т.д.

### ***2.3.2. Изучение твердых растворов минералов группы шеелита***

Оборудование и материалы:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  или  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ . Весы аналитические, ступка, тигли корундизовые, печь с силитовыми нагревателями, микроскоп металлографический, микроскоп поляризационный с набором иммерсионных жидкостей, стекла предметные, стекла покровные, фильтровальная бумага, мягкая ткань, линейка металлическая, таблицы межплоскостных расстояний ( $d/n$ ) для медного катода.

При изучении твердых растворов минералов группы шеелита в качестве исследуемых выбраны характеристические точки системы  $\text{CaMoO}_4 - \text{SrMoO}_4$ . Молибдаты и вольфраматы кальция и стронция, а также некоторых других двухвалентных элементов принадлежат к ми-

нералам группы шеелита  $ABO_4$  (тетрагональная сингония). Структура шеелита изображена на рис. 2.11. Она характеризуется объемноцентрированной элементарной ячейкой. Четверные оси представлены чередующимися правыми и левыми винтовыми осями  $4_1$  и  $4_3$ , проходящими через центры каждой из квадратных призм, на которые разделена структура на рис. 2.11. Тетраэдры  $MoO_4$  неизометричны, они слегка сжаты перпендикулярно  $[001]$ .

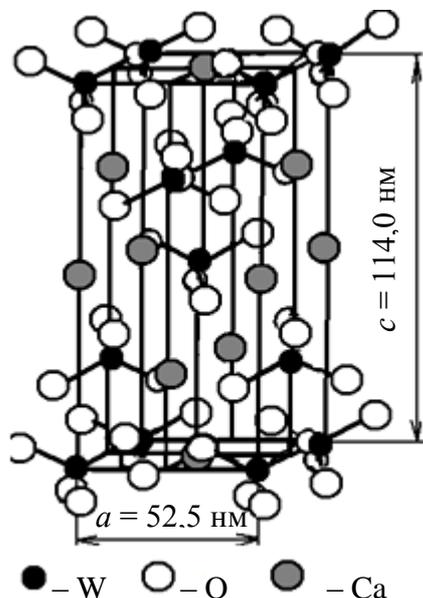


Рис. 2.11. Структура шеелита  $CaWO_4$

В техническом отношении шеелиты – одна из важных для практики групп минералов. Они находят применение в качестве люминофоров, диэлектриков, используются как основа квантовых генераторов.

Исходные шихты, состав которых приведен в табл. 2.13, готовят следующим образом. Взвешенные на аналитических весах пробы тщательно растирают в фарфоровой ступке и из полученных порошков прессуют таблетки диаметром 15 мм и высотой 2–3 мм. Давление прессования не должно превышать 200 МПа.

Твердые растворы синтезируют путем проведения реакции в твердой фазе. Таблетки помещают на керамическую подложку и подвергают термообработке в печи с силитовыми нагревателями при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

Таблица 2.13

Составы исходных шихт

№ состава	Содержание соединений, мол. %		Состав шихты, г		
	$CaMoO_4$	$SrMoO_4$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$MoO_3$
1	100	–	–	–	–
2	80	20	–	–	–
3	60	40	–	–	–
4	40	60	–	–	–
5	20	80	–	–	–
6	–	100	–	–	–

В рассматриваемых минералах группы шеелита осуществляется изовалентное замещение в катионной подрешетке, протекающее по схеме  $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Sr}^{2+}$ . Для того чтобы убедиться, что в системе  $\text{CaMoO}_4 - \text{SrMoO}_4$  происходит формирование непрерывных твердых растворов, необходимо провести кристаллооптическое исследование синтезированных образцов в полированных шлифах. Студенту предлагается убедиться, что при любом соотношении исходных соединений сохраняется мономинеральность продуктов синтеза. При исследовании образцов в иммерсии следует удостовериться, что длиннопризматические кристаллы всех исследуемых фаз обладают слабым двойным лучепреломлением, интерференционная окраска колеблется от белой до светло-желтой I-го порядка, кристаллы обладают прямым погасанием, удлинение положительное, оптический знак положительный. Спайность в направлении удлинения неясная.

Изотипность полученных кристаллических фаз выявляется с помощью рентгенографического исследования. Производится тщательное сопоставление ионизационных рентгенограмм синтезированных образцов. Поскольку исходные соединения  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{SrMoO}_4$  кристаллизуются в одном и том же структурном типе шеелита и имеют достаточно близкие периоды идентичности, рентгенограммы их и промежуточных составов сходны между собой, однако дифракционные максимумы достаточно заметно смещаются в сторону меньших углов по мере увеличения содержания  $\text{SrMoO}_4$ , что является рентгенографическим признаком увеличения параметров элементарной ячейки и находится в хорошем соответствии с размерными характеристиками взаимозамещающихся ионов ( $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,099$  нм,  $r_{\text{Sr}^{2+}} = 0,112$  нм).

Функциональная связь между физическими свойствами и химическим составом для твердых растворов системы  $\text{CaMoO}_4 - \text{SrMoO}_4$  хорошо прослеживается как на параметрах элементарной ячейки, так и на рентгеновской плотности. Для проверки выполнимости закона Вегарда для твердых растворов в данной системе необходимо определить графические зависимости параметров кристаллической решетки  $a$ ,  $c$  и рентгеновской плотности  $d$  от состава.

Параметры кристаллической решетки для кристаллов тетрагональной сингонии определяют по формуле

$$1 / d^2 = (H^2 + K^2) / a^2 + L^2 / c^2, \quad (2.15)$$

где  $H$ ,  $K$ ,  $L$  – индексы соответствующих плоскостей кристаллической решетки,  $a$  и  $c$  – значения параметров ячейки.

Параметр  $a$  удобнее определять по межплоскостному расстоянию  $d_{220}$ , параметр  $c$  – по межплоскостному расстоянию  $d_{004}$ . Приведенная формула (2.15) легко преобразуется в следующие:

$$a = d_{220} \sqrt{8}, \quad (2.16)$$

$$c = 4d_{004}, \quad (2.17)$$

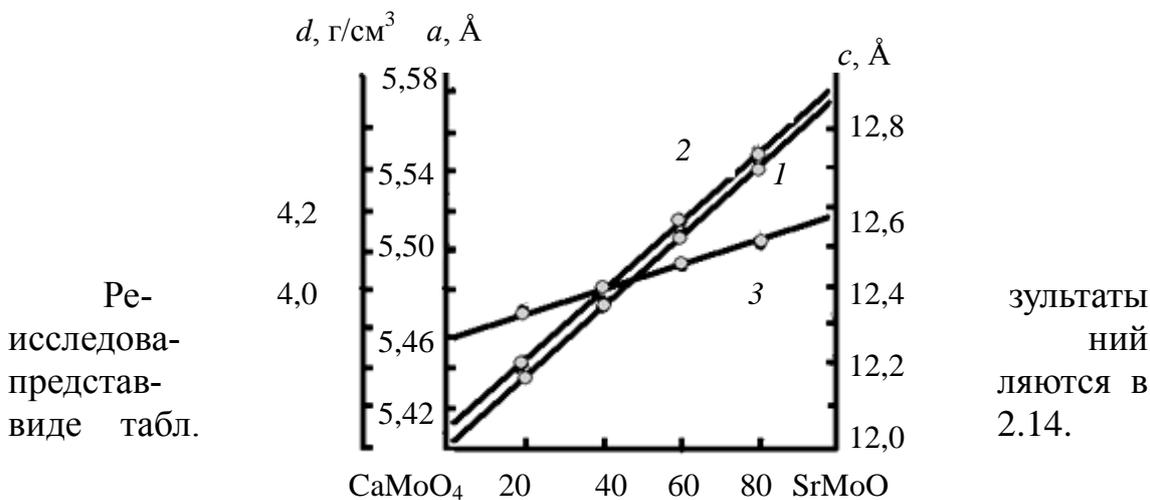
По ним определяют параметры элементарных ячеек всех составов и строят графики зависимостей  $a$  и  $c$  от состава.

Рентгеновскую плотность рассчитывают по формуле

$$d = mzM / V, \quad (2.18)$$

где  $m = 1,672 \cdot 10^{-24}$  г (масса протона);  $z$  – число формульных единиц в элементарной ячейке ( $z = 4$ );  $M$  – молекулярная масса, определяемая по правилу аддитивности;  $V$  – объем элементарной ячейки (объем правильной тетрагональной призмы равен  $a^2 c$ ).

Определяют значения рентгеновской плотности всех составов и наносят их на тот же график. Зависимости  $a$ ,  $c$  и  $d$  от состава должны быть близки к прямолинейным (рис. 2.12).



Результаты исследования представлены в виде табл.

Результаты исследования являются в табл. 2.14.

Таблица 2.14  
Результаты исследований

Рис. 2.12. Зависимости параметров элементарной ячейки  $a$  (1) и  $c$  (2) и рентгеновской плотности  $d$  (3) от состава образцов системы  $\text{CaMoO}_4 - \text{SrMoO}_4$

лица 2.14 исследования

№ состава	Параметр кристаллической решетки, Å		Рентгеновская плотность, $d$
	$a$	$c$	

## 2.4. Изучение кинетики твердофазовых реакций

### 2.4.1. Общие сведения

Под твердофазовыми понимают реакции, протекающие при непосредственном взаимодействии между частицами твердых веществ без участия жидкой или газовой фазы.

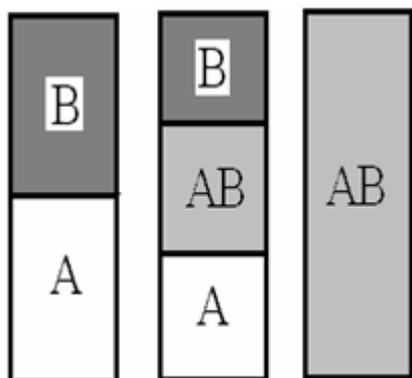
Твердофазовые реакции ввиду ряда специфических особенностей отличаются по своему характеру от реакций, протекающих в газах и жидкостях. Вследствие большой подвижности частиц, реакции в газовых и жидких смесях при термодинамической возможности их осуществления протекают сравнительно легко, и закономерности, описывающие ход таких реакций, сравнительно просты. При взаимодействии твердых тел, элементы решетки которых имеют малую подвижность, способность веществ вступать в химическое взаимодействие друг с другом часто является далеко не достаточным условием протекания реакции. Это обусловлено тем, что химическому взаимодействию веществ в твердом состоянии неизбежно сопутствуют, а часто и предшествуют, разнообразные физические и физико-химические процессы, которые во многом определяют характер и кинетику твердофазовых реакций.

Учение о реакциях в твердой фазе имеет большое значение для химии и технологии силикатов, поскольку при производстве разнообразных силикатных материалов взаимодействие компонентов начинается именно с реакций в твердой фазе.

В общем виде схему твердофазовой реакции (без участия газа и жидкости) можно представить следующим образом (рис. 2.13).

При некоторой температуре, характерной для каждого из реагирующих веществ (например, А и В), на поверхности их контакта амплитуда колебаний атомов в решетке оказывается настолько большой, что становится возможным процесс обмена местами между отдельными атомами реагирующих веществ, т. е. начинается химическая реакция с образованием продукта реакции – вещества АВ.

После образования на поверхности контакта слоя вещества АВ дальнейшее протекание реакции будет возможным только при наличии диффузии вещества А через слой продукта реакции АВ к веще-



ству В и (или) наоборот – диффузия вещества В через слой АВ к веществу А. При этом способ роста слоя будет зависеть от способности А и В диф-

Рис. 2.13 Схема твердофазовой реакции между веществами А и В

фундировать через слой АВ. Если А может диффундировать, а В – нет (предельный случай), то А будет переходить через поверхность раздела А / АВ, диффундировать через АВ и реагировать с В на поверхности раздела АВ / В. При этом слой АВ будет расти лишь на той стороне, где находится В. Кажущаяся «реакция» на стороне А в действительности будет являться процессом растворения продукта А в продукте реакции АВ. Если же А и В одинаково способны к диффузии, то их взаимодействие с образованием продукта реакции будет происходить в самом слое АВ, рост которого будет идти одновременно со сторон А и В за счет расходования их масс.

Твердофазовые реакции обычно протекают в порошкообразных смесях. При этом одно из реагирующих веществ называют «покрывающим», а другое «покрываемым». «Покрывающий» компонент более подвижен и обладает большей способностью к диффузии; обычно (но не всегда) он имеет более низкую температуру плавления. При реакции частицы «покрывающего» компонента как бы обволакивают, покрывают зерна «покрываемого» компонента.

Из вышеприведенной схемы твердофазовой реакции следует, что ее скорость может лимитироваться двумя факторами: скоростью химического взаимодействия компонентов и скоростью процесса диффузии. В силикатных и ряде других систем скорость взаимодействия между твердыми фазами на самых ранних стадиях процесса может определяться скоростью химической реакции. Сразу же после образования слоя продукта скорость реакции будет лимитироваться скоростью процесса диффузии, поскольку скорость химической реакции намного превышает скорость диффузии. Поэтому именно процесс диффузии оказывает решающее влияние на ход большинства твердофазовых реакций.

Основным условием протекания твердофазовой реакции является наличие массообмена между твердыми веществами. Перенос вещества при массообмене осуществляется за счет диффузии. *Диффузия* представляет собой перемещение вещества в результате хаотического движения его частиц, обладающих определенной кинетической энергией, или направленного их движения, обусловленного наличием градиента концентраций или разности химических потенциалов.

Количество вещества, диффундирующего в направлении, перпендикулярном какой-то плоскости в образце, определяется первым законом Фика:

$$dG = -D \frac{dc}{dx} dS dt, \quad (2.19)$$

где  $dG$  – количество вещества, моль;  $D$  – коэффициент диффузии в диффузионном слое,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $\frac{dc}{dx}$  – градиент концентраций диффундирующего вещества в диффузионном слое ( $c$  – концентрация, моль/ $\text{см}^3$ ;  $x$  – расстояние в направлении диффузии,  $\text{см}$ );  $dS$  – площадь,  $\text{см}^2$ ;  $dt$  – время,  $\text{с}$ .

Обозначив  $\frac{dG}{dS dt}$  через  $J$ , получаем

$$J = -D \frac{dc}{dx}, \quad (2.20)$$

т. е. количество вещества, диффундирующего в единицу времени через единицу площади, перпендикулярной направлению диффузии, пропорционально градиенту концентраций. Знак «минус» в правой части выражения (2.19) указывает на направление диффузии в сторону убывания концентраций.

Скорость диффузионного процесса определяется величиной коэффициента диффузии  $D$ , который показывает количество вещества, диффундирующего в единицу времени через единицу поверхности при градиенте концентраций, равном 1. Величина коэффициента диффузии зависит от многих факторов. Одним из факторов, оказывающих существенное влияние на величину  $D$ , является температура. Так, значение  $D$  для многих твердых тел при увеличении температуры от 18–20 до 1500°С возрастает с  $10^{-20}$  до  $10^{-4}$   $\text{см}^2/\text{с}$ . В жидкостях коэффициент диффузии на несколько порядков выше, чем в твердых телах.

В зависимости от вида диффундирующих частиц различают само- и гетеродиффузию: в первом случае в решетке данного вещества диффундируют «собственные» атомы, а во втором – «чужие». В одной и той же решетке энергия активации самодиффузии обычно выше, чем энергия активации гетеродиффузии.

В зависимости от пути перемещения диффундирующих частиц различают объемную диффузию (в глубине решетки), диффузию по «внутренним» поверхностям (вдоль граней и дефектов кристаллов, входящих в состав зерна), поверхностную диффузию (по поверхности зерен). Соотношение величин коэффициентов диффузии и энергий активации  $Q$  для указанных случаев дается следующими рядами:

$$Q_{\text{пов}} < Q_{\text{гр. крист}} < Q_{\text{объемн}}$$

$$D_{\text{пов}} > D_{\text{гр. крист}} > D_{\text{объемн}}$$

т. е. поверхностная диффузия при прочих равных условиях начинается при меньших энергетических затратах и протекает быстрее, чем диффузия вдоль граней кристаллов и объемная диффузия.

Ввиду малой подвижности анионов, реакции в твердой фазе чаще всего осуществляются за счет диффузии более подвижных катионов в неподвижной анионной подрешетке (теория диффузии Вагнера). При этом одноименные катионы движутся в одном направлении, а разноименные – во встречных, и электронейтральность решетки сохраняется за счет встречного компенсирующего движения катионов или за счет встречного движения электронов. Поскольку подвижность разноименных катионов различна, в системе возникает электрический потенциал, регулирующий скорость миграции катионов: движение более подвижных катионов замедляется, а менее подвижных – ускоряется.

Вагнеровская теория диффузии реализуется весьма часто, однако для ряда случаев она не получила подтверждения. Так, при твердофазовых реакциях образования шпинелей (соединений типа  $R^{2+}O \cdot R_2^{3+}O_3$ ) природа диффундирующих частиц может быть различной. Например, при образовании  $MgO \cdot Al_2O_3$  из  $MgO$  и  $Al_2O_3$  происходит противодиффузия магния и алюминия в неподвижной кислородной подрешетке (вагнеровская теория диффузии), а при образовании  $ZnO \cdot Al_2O_3$  из  $ZnO$  и  $Al_2O_3$  наблюдается миграция цинка и кислорода, т. е. не только катиона, но и аниона.

Диффундирующие частицы чаще всего представляют собой ионы. Представления о миграции молекул в процессе диффузии плохо согласуются с ионной структурой большинства твердых веществ, в том числе и силикатов. Тем не менее, отсутствие заметной ионной проводимости в некоторых системах, в которых наблюдается быстрое протекание твердофазовых реакций, свидетельствует о том, что в таких системах вряд ли происходит миграция ионов. Поэтому вполне возможно, что в некоторых случаях диффузия обусловлена движением молекул. Таким образом, в принципе могут диффундировать как катионы (что наблюдается чаще), так и анионы и незаряженные частицы (атомы, а возможно, и молекулы). Все зависит от природы и свойств реагирующих веществ и условий реакции.

В настоящее время считают, что движение ионов в решетке происходит в основном по следующим механизмам:

1) в результате усиления тепловых колебательных движений (обусловленных, например, повышением температуры) ион из узла решетки (регулярное положение) может переместиться в междуузлие (иррегулярное положение), а затем вновь в узел за счет выталкивания находящегося там иона *1* (рис. 2.14);

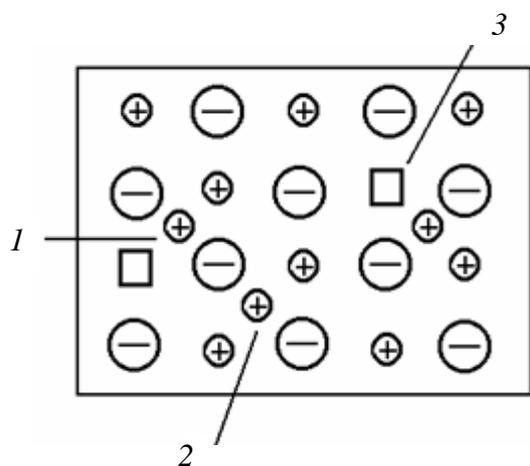


Рис. 2.14. Миграция ионов в кристаллической решетке с дефектами структуры:

⊕ – катион; ⊖ – анион; □ – вакантный узел

2) перемещение дислоцированного иона из междуузлия *1* в междуузлие *2* (рис. 2.14);

3) перемещение иона из узла или междуузлия в вакантный узел *3* (рис. 2.14).

При этом перемещение иона из угла в вакансию равносильно движению последних в противоположном направлении.

В принципе, возможны все указанные механизмы диффузии, но в каждом конкретном случае преобладает один из них. Поскольку дислоцированные ионы и вакансии обладают

повышенной подвижностью, энергия активации движения иона по второму и третьему механизмам меньше, чем по первому, т. е. первый механизм при прочих равных условиях менее предпочтителен, чем два других. При сопоставлении вероятности второго и третьего механизмов последнему следует отдать предпочтение, так как энергия активации перемещения вакансий в 2–3 раза меньше энергии их образования.

Процесс взаимодействия твердых компонентов имеет ступенчатый характер: образованию конечного соединения (продукта твердофазовой реакции) предшествует последовательное образование других соединений, существующих в данной системе. При любом соотношении исходных компонентов, т. е. при различном составе исходного продукта реакции, первичным для данной системы всегда является одно и то же определенное соединение. Например, при взаимодействии CaO и SiO<sub>2</sub> при любом молекулярном соотношении CaO и SiO<sub>2</sub> в исходной смеси вначале всегда образуется ортосиликат кальция – 2CaO · SiO<sub>2</sub>.

Реакции в твердом состоянии всегда идут с выделением тепла, т. е. являются экзотермическими. Данные о кинетике твердофазовых реакций имеют большое практическое значение, так как позволяют выявить влияние технологических факторов на скорость протекания реакций.

Твердофазовые реакции складываются из ряда стадий.

Яндер предложил выражать степень химического превращения компонента, покрываемого слоем продукта реакции, через общее количество прореагировавшего вещества, что легко определить методами количественного анализа. Для изотермических условий формула Яндера имеет вид:

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - y}{100}}\right)^2 = K'\tau, \quad (2.21)$$

где  $y$  – количество покрываемого компонента, вошедшего в реакцию, мас. %;  $K'$  – коэффициент, включающий в себя коэффициент диффузии, концентрацию диффундирующего компонента и первоначальный радиус частиц покрываемого компонента;  $\tau$  – время реакции.

Это уравнение выведено для случая диффузии через плоский слой.

Гинстлинг и Броунштейн предложили уравнение, учитывающее сферичность зерен в реакционной зоне:

$$1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{2/3} = K\tau, \quad (2.22)$$

где  $G$  – степень превращения покрываемого компонента для сферических частиц в долях единицы (количество покрываемого компонента, вступившего в реакцию);  $K$  – константа;  $\tau$  – время.

Это уравнение дает более точные результаты.

На скорость твердофазовых реакций влияют:

1) температура, т. к. скорость реакций определяется температурной зависимостью коэффициента диффузии  $D$

$$D = A e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (2.23)$$

где  $A$  – константа;  $Q$  – энергия активации, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К;  $T$  – температура, К.

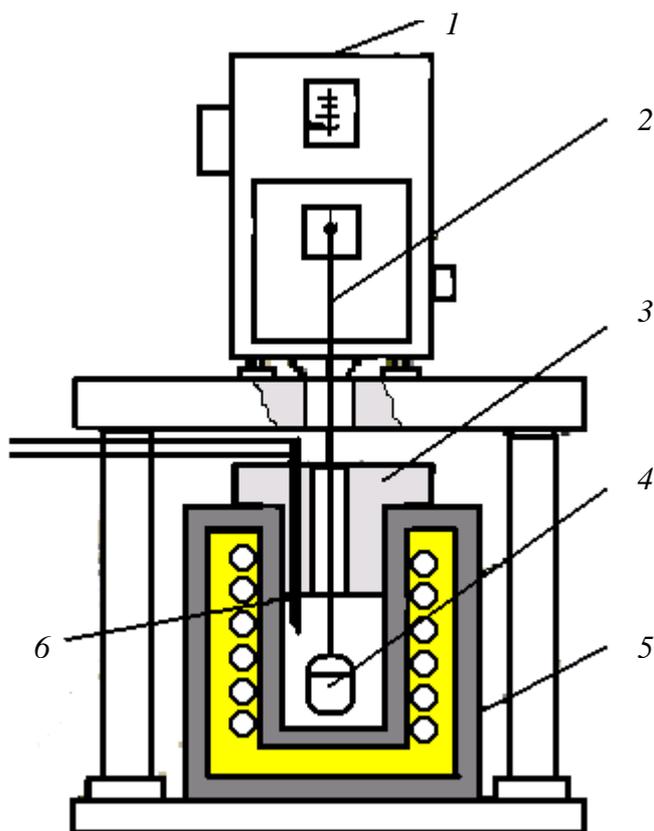
2) увеличение поверхности контакта между зернами исходных веществ за счет повышения степени дисперсности реагентов и уплотнения смеси.

### 2.4.2. Определение кинетических параметров протекания твердофазовой реакции

Оборудование и материалы: торсионные весы, электропечь с нихромовым нагревателем, технические или электронные весы, фарфоровая ступка, фарфоровый тигель,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ .

Изучение кинетики твердофазовой реакции проводится методом термогравиметрического анализа. Установка состоит из торсионных весов и электропечи с нихромовым нагревателем, снабженной блоком автоматического регулирования температуры, а также тигля с исследуемой навеской. Схема установки приведена на рис. 2.15.

Навеску исследуемой порошкообразной смеси в тигле 4 укрепляют на нихромовой подвеске 2 на коромысле торсионных весов, помещают в рабочую камеру печи и закрывают ее крышкой 3. Измерения проводят в изотермических условиях по достижению заданной постоянной температуры, измеряемой хромель-алюмелевой термопарой 6 и поддерживаемой с помощью блока автоматического регулирования. В процессе проведения эксперимента фиксируют изменение массы исследуемого образца (порошкообразной навески) в зависимости от продолжительности выдержки при заданной температуре, для чего периодически перемещают шкалу весов, устанавливая каждый раз рабочую стрелку на нулевом делении правой шкалы. Текущий отсчет фиксируют по левой шкале.



В данной работе изучается кинетика твердофазовых реакций в системах  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{SiO}_2$ ;  $\text{CaCO}_3 - \text{SiO}_2$  или  $\text{BaCO}_3 - \text{SiO}_2$  при различных молярных соотношениях компонентов и различных температурах (в соответствии с конкретным заданием, данным преподавателем). Исходные компоненты – соот-

Рис. 2.15. Схема установки для термогравиметрического анализа:

1 – торсионные весы; 2 – нихромовая подвеска; 3 – крышка; 4 – тигель с исследуемой навеской; 5 – электропечь; 6 – термопара

ветствующий карбонат и кремнезем, отвешенные на технических весах с точностью до 0,01 г в количествах, необходимых для получения 10 г смеси заданного состава, тщательно смешивают (не менее 20 мин) в фарфоровой ступке для обеспечения равномерного взаимного распределения покрываемого и покрывающего компонентов. Затем навеску исследуемой порошкообразной смеси (около 3 г), отвешенную на аналитических весах в предварительно взвешенном тигле с точностью до 0,0001 г, помещают в установку, разогретую до заданной температуры (750–850°C). Выдерживают 10–15 мин для удаления гиропскопической влаги и фиксируют массу навески  $P_n$ . Периодически через каждые 10 мин производят измерения – фиксируют изменение массы образца в изотермических условиях во времени в течение 1,5–2 ч.

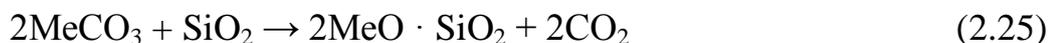
По полученным данным определяют  $\Delta i$  – потерю массы при каждом значении времени ( $\tau$ ) и степень превращения покрываемого компонента  $y$ , %, по формуле

$$y = \frac{\Delta i M}{P_n C}, \quad (2.24)$$

где  $y$  – степень превращения покрываемого компонента, в данном случае кремнезема, %;  $\Delta i$  – потери массы образца за время  $\tau$ , мг;  $P_n$  – начальная масса навески, мг;  $M$  – коэффициент, соответствующий доле удаленного  $\text{CO}_2$  по отношению к  $\text{SiO}_2$ ;  $C$  – концентрация покрываемого компонента в исследуемой смеси, мас. %.

Рассчитывается он следующим образом.

Первичным продуктом твердофазовых реакций в системе  $\text{MeO} - \text{SiO}_2$ , являются ортосиликаты, т. е. соединения  $2\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$ . При образовании ортосиликата по уравнению



на 1 моль  $\text{SiO}_2$  (молярная масса 60,06) требуется 2 моля карбоната, а потеря массы составит  $2\text{CO}_2$  (молярная масса  $2 \cdot 44 = 88$ ). Отсюда получим относительную потерю массы, приходящуюся на 1 моль  $\text{SiO}_2$ , т. е.

$$M = 1 \frac{60,06}{88} = 0,6825.$$

Используя полученные данные, вычисляют толщину слоя продукта реакции из уравнения (2.21)  $K\tau = \left(1 - \sqrt[3]{\frac{100-y}{100}}\right)^2$  и строят

график в координатах  $\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100-y}{100}}\right)^2$  – ось ординат, и  $\tau$  – ось абсцисс,

мин. Все точки для заданной температуры должны ложиться на одну прямую, проходящую через начало координат. Тангенс угла наклона прямой соответствует значению константы скорости реакции  $K'$ .

Далее для каждого найденного значения  $J$  по уравнению (2.21) рассчитывают значение константы скорости реакции  $k'$ .

Запись результатов производится в виде табл. 2.15.

Таблица 2.15

**Результаты исследований и расчетов**

Время $\tau$ , мин	Показания торсионных весов $P$ , мг	Потеря мас- сы образца $\Delta i$ , мг	Степень превращения по- крываемого компонента $y$ , %	$J \times 10^3$	$K' \times 10^4$

## 2.5. Изучение явлений ликвации в силикатных системах

### 2.5.1. Общие сведения

В ряде силикатных систем наблюдается явление *ликвации*, когда одна жидкая фаза распадается на две не смешивающиеся между собой жидкости. Это обусловлено ограниченной растворимостью в жидком состоянии, когда лишь небольшое количество одной жидкости может растворяться в другой и наоборот. Предельный случай полного ликвационного разделения – образование двух несмешивающихся слоев жидкости, различных по составу и свойствам.

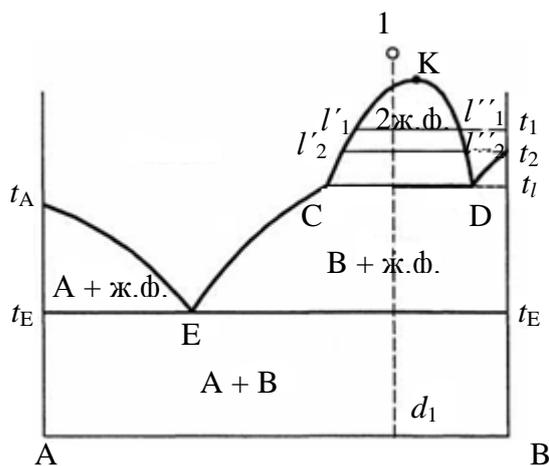


Рис. 2.16. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью в жидком состоянии (с ликвацией)

между точками С и D, на линии СКD одна жидкая фаза распадается на две, и составы этих фаз при понижении температуры изменяются вдоль линий КС и КD. Так, для расплава смеси  $d_1$  составы сосуществующих жидких фаз при температуре  $t_1$  будут отвечать точкам  $l'_1$  и  $l''_1$ , а при температуре  $t_2$  –  $l'_2$  и  $l''_2$ . Точки С и D соответствуют составам насыщенных жидких фаз с предельными значениями растворимости. Количественные соотношения между жидкими фазами определяются с помощью правила рычага.

В области купола ликвации система моновариантна, поскольку в равновесии находятся две фазы. При произвольном изменении одного

На диаграмме состояния такой системы (рис. 2.16) на линии ликвидуса появляется горизонтальный участок CD, в области которого не наблюдается эвтектического понижения температуры ликвидуса. Над участком CD формируется так называемый «купол» ликвации, ограничивающий область сосуществования двух несмешивающихся жидких фаз.

Выше критической точки К возможно существование лишь однородной жидкости. При охлаждении расплава, состав которого располагается

из параметров, например температуры, меняется состав сосуществующих жидкостей.

При температуре  $t_l$  начинают выделяться кристаллы В из жидкости D, более богатой веществом В. Однако при этом между жидкостями происходит перераспределение вещества таким образом, что составы их приходят в точки С и D. Меняется лишь их количественное соотношение так, что относительное содержание жидкости D уменьшается. Пока сосуществуют обе жидкости, кристаллы В выделяются при постоянной температуре  $t_l$ . Иначе говоря, на линии CD система инвариантна, и до исчезновения одной из фаз нельзя менять ни температуру, ни состав этих жидкостей без изменения фазового состояния системы. Только тогда, когда исчезнет вся жидкость D, температура будет понижаться и в равновесии будут кристаллы В и жидкость. После охлаждения до температуры эвтектики расплав полностью затвердевает. Ниже этой температуры в равновесии находятся кристаллы А и В (либо эвтектическая смесь + кристаллы В).

Практически процесс кристаллизации можно рассматривать более упрощенно, считая, что при температуре  $t_l$  вначале кристаллизуется жидкость D и лишь после ее исчезновения – жидкость С. Описанная ликвация называется *стабильной* (отвечает условиям термодинамического равновесия) и проявляется только в надликвидусной области.

Составы, располагающиеся между вертикалью В и точкой D, при кристаллизации сначала выделяют кристаллы В и жидкую фазу, состав которой при понижении температуры приближается к точке D. При температуре  $t_l$  происходит постепенный распад жидкости D на кристаллы В + жидкость С. Следовательно, на линии  $t_l$  и в этом случае будут сосуществовать две жидкие фазы, не смешивающиеся между собой, и такие составы также будут проявлять ликвацию при их охлаждении. Ниже  $t_l$  кристаллизация идет обычным путем.

В последнее время большое практическое значение приобрела ликвация, наблюдающаяся в переохлажденных системах. В отличие от стабильной ликвации она является подликвидусной и носит название *метастабильной*. Несмотря на то, что метастабильная ликвация не отвечает условиям истинного равновесия и соответствует неустойчивому состоянию системы, случаи проявления ее довольно часты. В обычных условиях метастабильная ликвация может существовать сколько угодно долго (сравните с возможностью существования веществ в стеклообразном состоянии, также являющемся метастабильным).

На рис. 2.17 пунктирными линиями показаны области метастабильной ликвации в системах со стабильной ликвацией (а) и в системах с пологим ходом кривой ликвидуса (б).

Если однофазный переохлажденный расплав 1, состав которого лежит между точками С и D, выдерживать при температурах ниже  $t_1$ ,

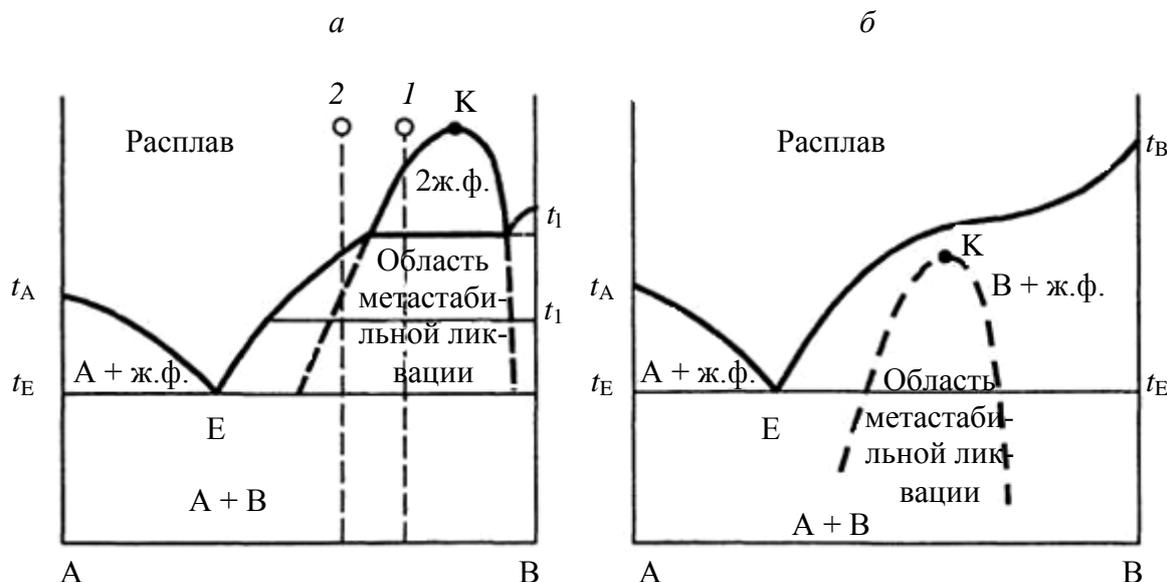


Рис. 2.17. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем с областями метастабильной ликвации

то вначале получим две несмешивающиеся между собой жидкости и только потом начнут выделяться кристаллы В. Характерно, что явления расслаивания в переохлажденном расплаве будут наблюдаться и у состава 2, у которого путь кристаллизации пересекает область метастабильной ликвации, но не затрагивает купол стабильной ликвации. Поэтому явлениям метастабильной ликвации подвержено большее количество составов, чем стабильной ликвации.

В системах с пологим или S-образным ходом кривой ликвидуса купол стабильной ликвации отсутствует, но, как правило, обнаруживается купол метастабильной ликвации. Критическая точка К может располагаться вблизи кривой ликвидуса (при очень пологом ликвидусе) или в значительном отдалении от нее (при слабо выраженной пологости кривой ликвидуса) и даже ниже линии солидуса. Все переохлажденные расплавы, пути кристаллизации которых пересекают область метастабильной ликвации, будут сначала расслаиваться на две жидкие фазы при выдерживании их в интервале температур, соответ-

ствующих области метастабильной ликвации, и лишь затем выделять твердую фазу.

Области метастабильной ликвации располагаются только в подликвидусной части диаграмм состояния.

Ликвация как фазовое разделение протекает в две стадии:

1) химический распад, приводящий к возникновению зародышей новой фазы;

2) рост частиц новой фазы с последующей переконденсацией, т. е. ростом крупных частиц за счет более мелких.

С позиций термодинамики любая система стремится перейти в равновесное состояние с минимумом свободной энергии. В двойной системе, имеющей область ликвации, зависимость свободной энергии  $F$  от состава имеет вид кривой с максимумом (рис. 2.18). Рост концентрации компонента В на участке I–II или компонента А на участке VI–V повышает устойчивость системы, так как свободная энергия  $F$  при этом понижается. Дальнейшее увеличение концентрации второго компонента на участках II – III и V – IV приводит к повышению свободной энергии, и система становится термодинамически неустойчивой. Понижение свободной энергии на участке II – V достигается разделением на фазы разного состава. При распаде жидкости состава С на две фазы С' и С'' свободная энергия уменьшается:

$$\Delta F = F_2 - F_1 < 0.$$

Следовательно, все составы в области С'–С'' склонны к ликвации. Однако на различных участках этого концентрационного интер-

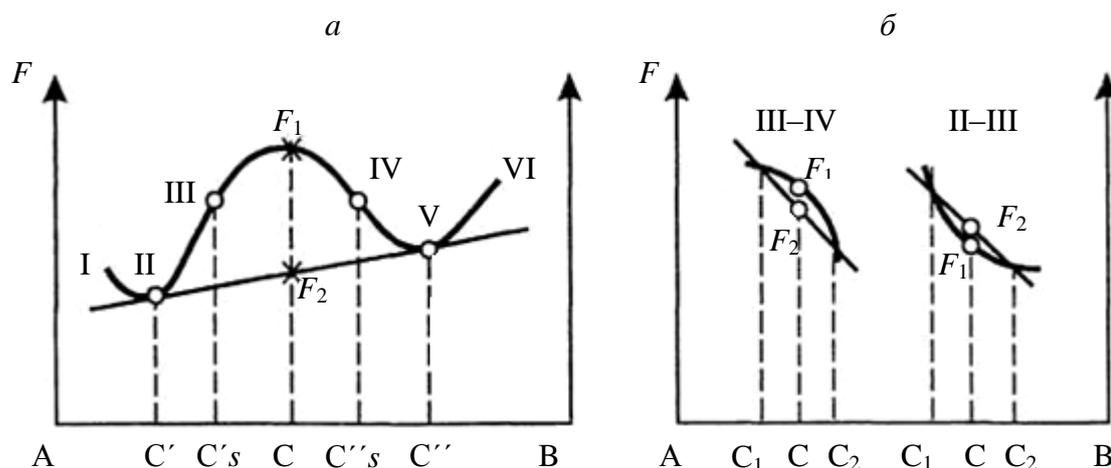


Рис. 2.18. Зависимость свободной энергии от концентрации в двухкомпонентной системе с ликвацией в случае однофазного состояния (а) и изменение свободной энергии в результате малых отклонений состава  $C_1$  и  $C_2$  от средних значений  $C$  на участках III–IV и II–III (б)

вала механизм ликвационного разделения неодинаков. На участке III–IV (кривая свободной энергии выпукла) появление любых незначительных флуктуаций расплава, т. е. областей, отличающихся по составу от средней концентрации  $C$  (рис. 2.18, б), ведет к понижению свободной энергии системы (от точки максимума  $F_1$  вправо и влево). Поэтому любая флуктуация вызывает фазовый распад, не сопровождающийся преодолением каких-либо энергетических барьеров.

Ликвация в такой нестабильной области системы называется

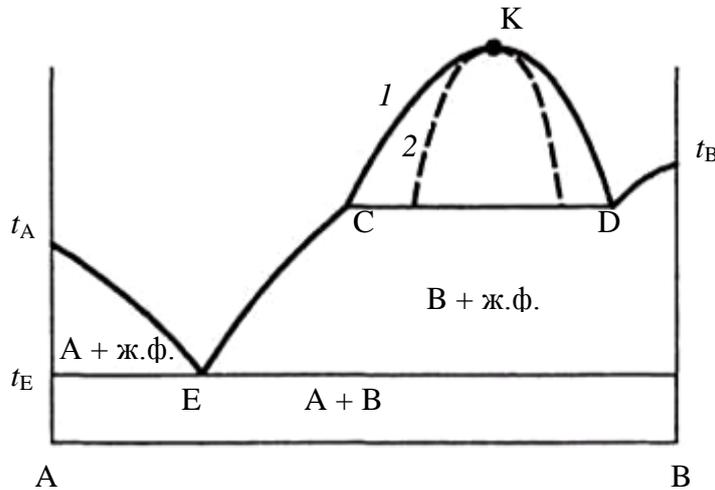


Рис. 2.19. Купол ликвации двухкомпонентной системы:

1 – бинодаль; 2 – спинопаль

*спинопальной*, а кривая, ограничивающая область нестабильного состояния жидкости внутри купола ликвации, – *спинопалью* (рис. 2.19).

На начальном этапе спинопальной ликвации границ раздела фаз не образуется, увеличиваются лишь различия в составе флуктуаций.

На участках II–III и IV–V, где кривая свободной энергии во-

гнута, небольшие флуктуации не понижают свободной энергии (рис. 2.18, б) и фазовый распад не наступает. Такое состояние системы метастабильно, поскольку свободная энергия не минимальна. Для понижения свободной энергии в этом случае необходимо образование областей, состав которых резко отличается от исходного и которые обладают суммарной свободной энергией ниже исходного состава. Такие образования не будут рассасываться, а будут расти, превращаясь в зародыши новой фазы, имеющие четкие фазовые границы.

Распад, при котором необходимо предварительное образование устойчивых зародышей определенного размера, называют *нуклеационным*, а ликвацию, протекающую по этому механизму, *бинодальной* (области составов между кривыми 1 и 2 на рис. 2.19).

Обычно в области бинодальной ликвации образуется капельная структура с четко оформленными границами раздела (рис. 2.20), а в спиnodальной – взаимопроникающая или двухкаркасная, хотя возможны и отклонения от этих особенностей внешнего проявления ликвации в зависимости от условий охлаждения расплава.

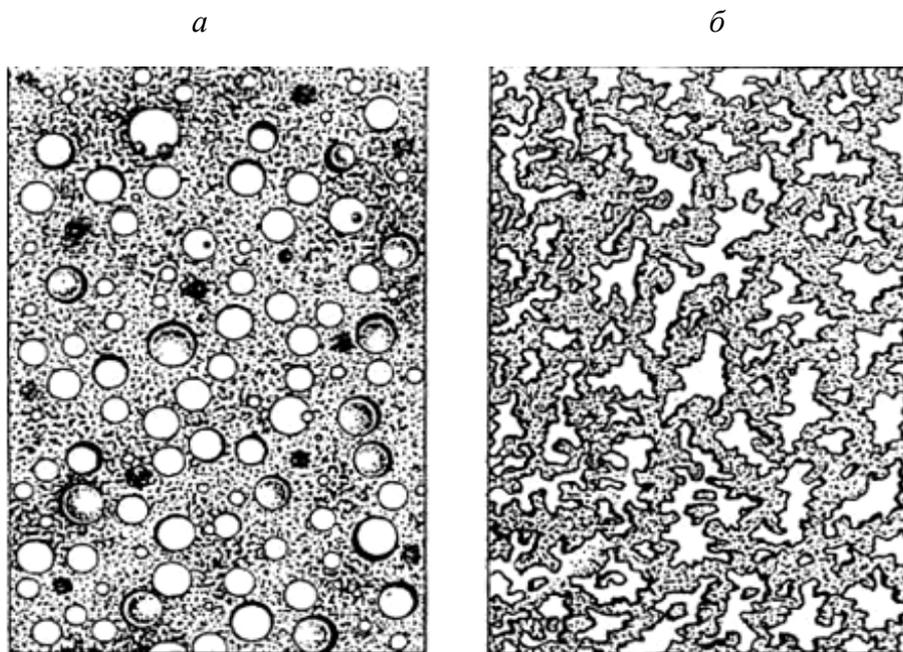


Рис. 2.20. Различные формы проявления ликвации:  
*a* – капельная; *б* – двухкаркасная

В несиликатных системах, в которых расплавы обладают низкими значениями вязкости, наблюдается полное разделение двух несмешивающихся жидкостей на два слоя.

Явления ликвации играют весьма существенную роль в ряде технологических процессов. Наиболее наглядно они проявляются в металлургии при выплавке металлов из руд (разделение расплавов металла и шлака), стекловарении. Изменяя условия тепловой обработки, можно регулировать размеры, взаимное распределение и состав несмешивающихся жидкостей, регулировать процессы последующей кристаллизации стекол при получении ситаллов.

### 2.5.2. Изучение явлений стабильной ликвации на примере системы $ZnO-B_2O_3$

Оборудование и материалы:  $ZnO$ ,  $B_2O_3$  или  $H_3BO_3$ , технические и аналитические весы, фарфоровая ступка, фарфоровые тигли, электрическая печь, щипцы, молоток, пикнометры.

Одной из систем, в которых наблюдается обширная область ликвации, является система  $ZnO - B_2O_3$ . На рис. 2.21 приведен фрагмент этой системы.

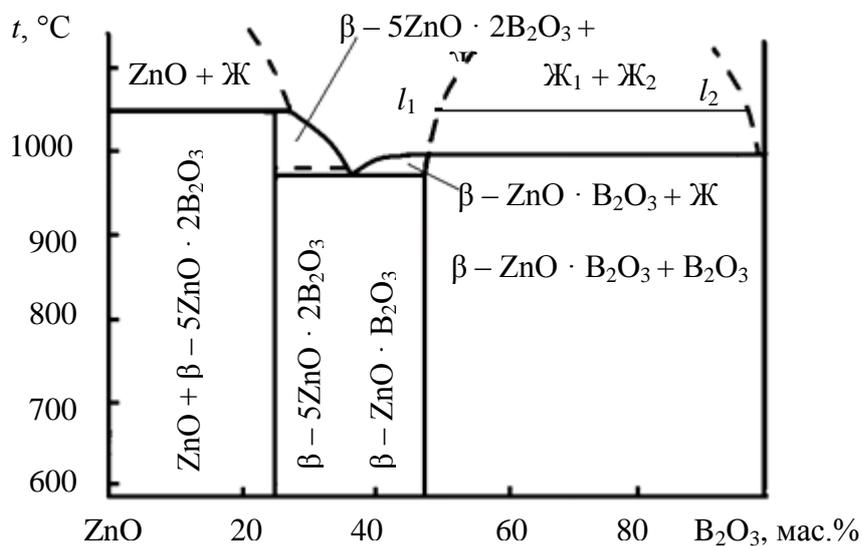


Рис. 2.21. Фрагмент диаграммы состояния системы  $ZnO - B_2O_3$

Как видно из приведенной диаграммы, имеется довольно широкая область ликвации, которую можно наблюдать при умеренно высоких температурах (ниже  $1000^\circ C$ ).

Для исследования выбираются (задаются преподавателем) 3–4 наиболее характерные точки системы  $ZnO - B_2O_3$ . Содержание компонентов в смесях выбранных составов, а также результаты пересчета на требуемую навеску исходных сырьевых материалов (около 10–20 г) с учетом улетучивания при нагревании  $B_2O_3$  (15%) и потерь  $ZnO$  (3%) приводятся в виде табл. 2.16.

Исходные компоненты для выбранных смесей взвешивают на технических весах с точностью до  $\pm 0,01$  г. Тщательно смешивают и растирают смесь в фарфоровой ступке.

Готовые смеси переносят в тигли, помеченные соответствующими номерами, и помещают в печь.

Таблица 2.16

**Заданные составы исходных смесей**

Содержание оксидов в смесях, мас. %		Содержание компонентов в шихте, г	
ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Термообработку образцов ведут при температуре 1000–1100°С в течение 20–30 мин. По окончании тигли достают щипцами из печи и охлаждают на воздухе. Содержимое извлекают из тиглей.

Осматривают образцы, отмечают отсутствие фазового разделения или наличие его в виде двух слоев стекла: матового, обогащенного борным ангидридом, и прозрачного, обогащенного оксидом цинка; отмечают их толщину и сравнивают с соотношением исходных компонентов в соответствующих смесях. Тщательно разделяют матовое и прозрачное стекла и определяют их плотность.

Плотность (истинная) стекол изменяется в пределах (2,2–7,0) · 10<sup>3</sup> кг/м<sup>3</sup> и зависит от атомной массы элементов, входящих в их состав. Плотность синтезированных стекол в данной работе определяется пикнометрическим или гидростатическим методом на средних пробах (3–5 г) от двух разных составов любого из слоев (прозрачного или матового).

При определении плотности необходимо проводить по 2 параллельных опыта на каждый состав стекла. Результаты определений и расчетов вносятся в табл. 2.17.

Таблица 2.17

**Результаты определения и расчета плотности стекол**

№ образца	Масса пикнометров $m \cdot 10^3$ , кг				Плотность $\rho \cdot 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>
	пустого	со стеклом	со стеклом и водой	с водой	

Сравнивают рассчитанные значения плотностей стекол разных исходных составов и делают вывод о составе жидких фаз в области ликвации.

По диаграмме состояния определяют положение экспериментальных точек и по правилу рычага рассчитывают химический состав несмешивающихся жидкостей, их количественные соотношения.

ПРИМЕР: Состав содержит, мас. %: ZnO – 30; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 70.

При 1050°С внутри купола ликвации проводят конноду до пересечения с бинадальными кривыми. Состав несмешивающихся жидкостей определяют точками  $l_1$  и  $l_2$  и выражают следующим образом, мас. %:

–  $l_1$ : ZnO – 48, В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 52;

–  $l_2$ : ZnO – 4, В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 96.

Количественное соотношение жидкостей определяют следующими соотношениями:

$l_1 = (x - l_2) / (l_1 - l_2) = (48 - 30) / (48 - 4) = 0,41$ , или 41%;

$l_2 = (x - l_1) / (l_1 - l_2) = (30 - 4) / (48 - 4) = 0,59$ , или 59%.

Полученные результаты анализируют и делают вывод о зависимости составов несмешивающихся жидкостей и их соотношения от состава исходной смеси и температуры расплава.

### 2.5.3. Изучение явлений метастабильной ликвации на примере боросиликатной системы Na<sub>2</sub>O – В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>

Оборудование и материалы: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, технические и аналитические весы, фарфоровая ступка, фарфоровые тигли, электрическая печь, щипцы, молоток, пикнометры.

Наиболее характерной боросиликатной системой, имеющей область ликвации, является система Na<sub>2</sub>O – В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> (рис. 2.22).

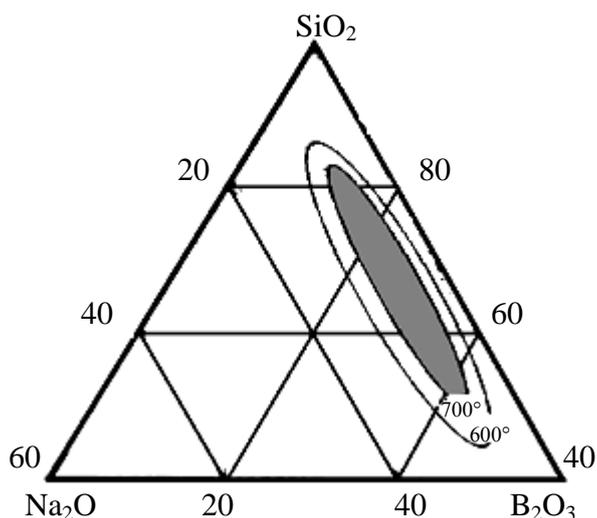


Рис. 2.22. Область ликвации в системе Na<sub>2</sub>O – В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>

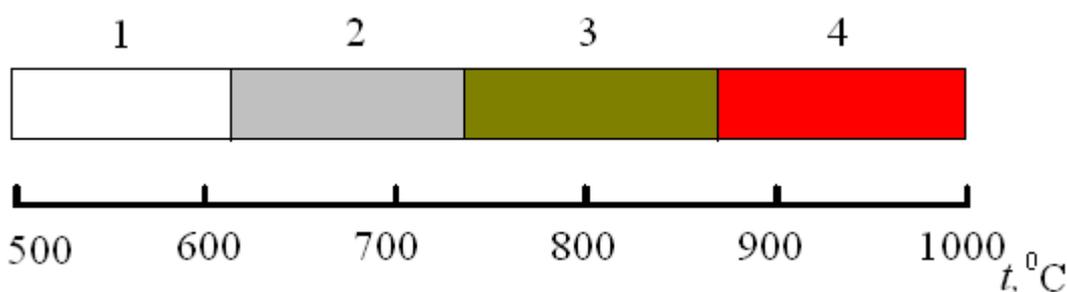
В области ликвации содержание Na<sub>2</sub>O не превышает 11 мас. %. Поэтому составы стекол выбирают в малощелочной области и с высо-

ким содержанием  $B_2O_3$  (от 50 до 70%). В качестве сырьевых материалов используют  $Na_2CO_3$ , борную кислоту  $H_3BO_3$  и кварцевый песок (лучше аморфный кремнезем  $SiO_2 \cdot H_2O$ ). После расчета шихты составляют смесь в соответствии с рецептом, помещают ее в фарфоровый тигель и плавят при температуре 1000–1100°C. Для сравнения синтезируют стекло, состав которого находится за пределами области ликвации.

Полученный расплав отливают на металлическую пластину. Остывшее стекло в виде кусочков размещают на керамическую лодочку и подвергают термообработке в интервале температур 600–1000°C в нагретой градиентной печи в течение 1–3 ч. Лодочку затем охлаждают и описывают температурные пределы проявления ликвации (опалесценции и помутнения).

Результаты представляют в виде графического изображения структурного состояния термообработанных стекол в зависимости от температуры.

Пример представления результатов:



- 1 – стекло прозрачное;
- 2 – опалесценция;
- 3 – ликвация;
- 4 – признаки кристаллизации (или растекаемость).

Структуру ликвирующих стекол желательно исследовать с помощью просвечивающегося электронного микроскопа. Описать характер ликвации.

## 2.6. Изучение взаимосвязи вязкости со строением расплава

### 2.6.1. Общие сведения

Одним из наиболее важных физико-химических и технологических свойств силикатных расплавов является их вязкость. Последняя обусловлена взаимодействием каждой из частиц вещества с окружающими ее частицами.

Вязкость характеризует силу внутреннего трения жидкости и определяется уравнением Ньютона:

$$F = \eta S \frac{dV}{dX}, \quad (2.26)$$

где  $F$  – приложенная сила, вызывающая сдвиг слоев жидкости друг относительно друга;  $\eta$  – коэффициент пропорциональности или коэффициент динамической вязкости;  $S$  – поверхность соприкасающихся слоев;  $dV/dX$  – градиент скорости движения  $V$  на расстоянии  $X$  между слоями.

Таким образом, коэффициент вязкости можно представить как силу, которую надо приложить к слою жидкости площадью в  $1 \text{ м}^2$ , чтобы переместить его относительно другого слоя такой же площади, отстоящего от первого на расстоянии  $1 \text{ м}$ , со скоростью  $1 \text{ м/с}$ .

Коэффициент вязкости  $\eta$  в Международной системе единиц СИ (система интернациональная) измеряется в паскаль-секундах, в метрической системе коэффициент вязкости выражается в пуазах ( $\text{дин}\cdot\text{с}/\text{см}^2$ ). Более крупной, чем пуаз, является техническая единица вязкости, выражаемая в килограмм-секундах на метр квадратный. Вязкость, выражаемую в паскаль-секундах, часто называют динамической вязкостью. Иногда бывает удобно использовать величину, равную отношению вязкости жидкости в паскаль-секундах  $\eta$  к ее плотности  $d$ . Эта величина  $\nu = \eta/d$  называется кинематической вязкостью и выражается в метрах квадратных на секунду, или стоксах. Величина, обратная вязкости  $1/\eta$ , называется текучестью.

Ниже приводятся соотношения между некоторыми единицами вязкости:

$$1 \text{ пз} = 1 \text{ дин}\cdot\text{с}/\text{см}^2 = 0,01 \text{ технической единицы вязкости};$$

$$1 \text{ техническая единица вязкости} = 1 \text{ кгс}\cdot\text{с}/\text{м}^2 = 98,1 \text{ пз};$$

$$1 \text{ пз} = 0,1 \text{ Па}\cdot\text{с}; 1 \text{ кгс}\cdot\text{с}/\text{м}^2 = 9,81 \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

*Влияние вязкости расплава на процесс получения и свойства силикатных материалов.* При изготовлении большинства основных видов силикатных продуктов в процессе их обжига происходит частичное или даже полное плавление материала. Свойства образующейся при этом жидкой фазы и ее вязкость оказывают чрезвычайно большое влияние как на технологический процесс производства, так и на конечные свойства готового продукта.

Роль жидкой фазы при производстве силикатных материалов весьма многообразна. Прежде всего жидкая фаза является той средой, в которой происходят многие реакции образования химических соединений, определяющих в конечном итоге свойства готовых силикатных изделий, а также средой, в которой происходят процессы кристаллизации, играющие важную роль в формировании структуры синтезируемых материалов. Скорость и полнота химических реакций, а также процессов кристаллизации зависит от скорости диффузии ионов или атомов в силикатном расплаве, которая, в свою очередь, находится в прямой зависимости от вязкости расплава: чем больше вязкость, тем меньше скорость диффузионных процессов и, следовательно, меньше скорости реакций и роста кристаллов. Снижение вязкости расплавов позволяет увеличить скорость и полноту процессов образования силикатных соединений.

Однако не во всех случаях следует стремиться к возможно большему понижению вязкости силикатных расплавов.

В некоторых случаях достаточно вязкая жидкая фаза, благодаря энергии поверхностного натяжения, играет при высоких температурах роль своеобразной связки, не позволяя деформироваться обжигаемым изделиям. Например, образующаяся при обжиге фарфора жидкая фаза не должна обладать малой величиной вязкости, поскольку в противном случае фарфоровые изделия в процессе обжига приобретают большую склонность к деформациям под влиянием собственного веса. Однако наличие жидкой фазы в фарфоре влияет на его качество, обеспечивая более высокую просвечиваемость и возможность получения тонкостенных изделий.

Особенно большое значение имеет вязкость силикатного расплава при производстве стекла, когда буквально на всех стадиях технологического процесса, начиная от варки стекломассы и заканчивая формированием изделия, вязкость расплава определяет режимы всех без исключения звеньев технологической схемы производства. Для правильного ведения процесса стекловарения и изготовления стеклоизделий

вязкость стекломассы должна поддерживаться в совершенно определенных пределах (табл. 2.18).

В зоне варки стекловаренной печи вязкость стекломассы должна быть достаточно низкой, чтобы облегчить процессы стекло- и силикаобразования; в зоне осветления вязкость также должна быть минимальной (в пределах 10 Па·с), чтобы обеспечить быстрый подъем и удаление газовых пузырей из стекломассы. При ручном наборе стекла вязкость должна быть не ниже 100 Па·с, при прессовании и молировании (сгибании) стекла – не более  $4 \cdot 10^7$  Па·с, спекание стекла возможно при вязкости не более  $10^8$  Па·с и т. д. Вязкость определяет во многом также и кристаллизационные свойства стекол, так как от ее величины зависит скорость образования в стекле центров кристаллизации и скорость роста кристаллов.

Таблица 2.18

**Характерные температуры для стекол и соответствующие им значения вязкости**

Процесс	Температура стекла, °С			Вязкость, Па·с
	высшая	низшая	обычная	
Осветление	1550	1000	1200–1400	10
Начало выработки	1350	850	1000–1100	$10^2$
Деформация	900	650	700–800	$10^7$
Спекание	750	450	550–650	$10^8$
Отжиг	650	400	580–600	$10^{12}$
Температура стеклования $t_g$	600	300	500-600	$10^{12,3}$
Твердое состояние	600	290	Менее 550	$10^{13,5} - 10^{19}$

**Вязкость силикатных расплавов.** В табл. 2.19 приведены значения вязкости ряда силикатных расплавов и для сравнения вязкости некоторых жидкостей при различных температурах. Как видно из таблицы, характерной особенностью расплавов силикатов является прежде всего их большая вязкость.

**Вязкость силикатных и некоторых других систем**

Вещество	Температура, °С	Вязкость, Па·с
Вода	20	0,001
Касторовое масло	20	1
Глицерин	20	1–1,5
Калиевый полевой шпат	1400	$10^4 \sim 10^7$
Натриевый полевой шпат	1400	$10^3 \sim 10^4$
Обычное техническое стекло	1400	10
Кварцевое стекло	1400	$10^{11}$
Кварцевое стекло	2000	$10^5$

Даже при высоких температурах вязкость типичных силикатных расплавов и стекол имеет порядок  $10^4 \text{--} 10^{12}$  Па·с. Высокая вязкость расплавов в силикатных системах является следствием присутствия в них крупных полимерных кремнекислородных ионов, крупных ассоциированных частиц и цепочек различного размера и формы, мешающих течению жидкости под действием напряжений сдвига.

Другой характерной особенностью многих силикатных расплавов является характер изменения их вязкости с изменением температуры. В отличие от расплавов металлов и солей, для которых характерно скачкообразное, резкое повышение вязкости при температуре кристаллизации, для типичных силикатных расплавов, застывающих при охлаждении в виде стекла, при понижении температуры характерно быстрое, но постепенное нарастание вязкости. Быстрое возрастание вязкости силикатных расплавов препятствует возникновению правильной ориентировки ионов, атомов или групп атомов, образованию центров кристаллизации и росту кристаллов, что способствует фиксации силикатных расплавов в стеклообразном состоянии, в то время как у большинства металлов и расплавов солей большая подвижность атомов и ионов при температуре затвердения препятствует фиксации их в стеклообразном состоянии и способствует легкой кристаллизации.

*Зависимость вязкости расплавов от температуры.* С повышением температуры вязкость силикатных расплавов понижается, а при охлаждении возрастает. Вязкость является сложной функцией от температуры и универсальной формулы зависимости вязкости от температуры не существует. Предложен ряд эмпирических формул зависимости вязкости от температуры, которые, как правило, применимы только для определенного ограниченного интервала температуры. Так,

например, изменение вязкости  $\eta$  в зависимости от температуры  $T$  для силикатных расплавов может быть выражено уравнением Френкеля:

$$\eta = Ae^{\frac{B}{T}}, \quad (2.27)$$

где  $A$  и  $B$  – постоянные, зависящие от химической природы расплава.

Это уравнение применимо для жидкостей, в которых ассоциация полностью отсутствует либо степень ее в рассматриваемом интервале температур остается неизменной. Для силикатных расплавов степень ассоциации с температурой меняется, поэтому указанное уравнение применимо только в области очень высоких (когда процессы ассоциации малы) или очень низких (когда процессы ассоциации уже завершены и ее степень остается неизменной) температур.

К. С. Евстропьев предложил упрощенную формулу температурной зависимости вязкости:

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T^2}. \quad (2.28)$$

Указанное уравнение можно применять для оценки вязкости расплавов промышленных стекол и шлаков в практически наиболее важном интервале температур, лежащем выше соответствующей температуры ликвидуса.

В настоящее время для обработки экспериментальных данных и для интерполяционных расчетов используют также уравнение Фулчера – Таммана:

$$\eta = Ae^{\frac{B}{T-T_0}}$$

или

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T - T_0}, \quad (2.29)$$

Здесь постоянные  $A$  и  $B$  имеют тот же физический смысл, что в формуле Евстропьева, а постоянная  $T_0$  по величине близка к температуре  $T_g$  (см. ниже). Это уравнение дает хорошие результаты в интервале вязкости  $10-10^{12}$  Па·с.

Кривые зависимости вязкости от температуры для силикатных расплавов имеют различный вид. На рис. 2.23 представлена характер-

ная для обычных силикатных стекол кривая зависимости вязкости от температуры. Температура  $T_g$  (для промышленных стекол  $\approx 500^\circ\text{C}$ ) является температурной границей хрупкого состояния, ей отвечает вязкость примерно  $10^{12,3}$  Па·с. Температура  $T_f$  представляет собой температуру размягчения стекла (для промышленных стекол  $\approx 650\text{--}700^\circ$ ), при этом вязкость падает до  $10^8$  Па·с и стекло приобретает способность вытягиваться в нити и спекаться. Интервал температур  $T_f\text{--}T_g$  называется переходным интервалом или интервалом стеклования, ввиду скачкообразного изменения ряда свойств стекол в этом температурном интервале. Температуру  $T_s$  можно назвать условной температурой плавления стекла ( $1400^\circ\text{C}$  для обычных промышленных стекол) и верхним пределом их способности кристаллизоваться, вязкость, соответствующая этой температуре, равна  $10\text{--}10^2$  Па·с. Выработка стекла осуществляется в интервале вязкости  $10^2\text{--}10^4$  Па·с, изготовление стеклоизделий  $\sim 10^{1,5}\text{--}10^8$  Па·с.

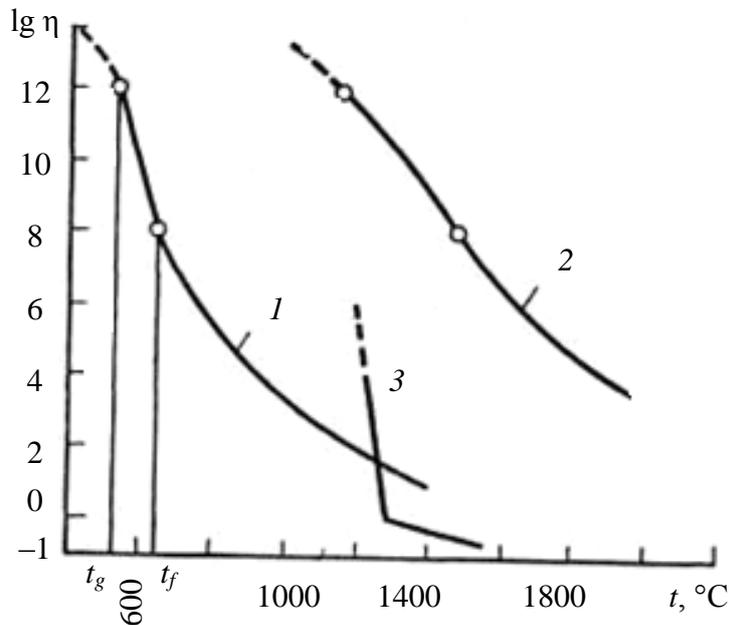


Рис. 2.23. Зависимость вязкости силикатных расплавов от температуры:

1 – оконное стекло; 2 – кварцевое стекло; 3 – шлак

Таким образом, для обычных стекол вязкость увеличивается от  $10$  Па·с в области условной температуры плавления ( $\sim 1400^\circ\text{C}$ ) до  $10^2\text{--}10^8$  Па·с при выработке и до  $10^{12,3}$  при отжиге ( $\sim 550^\circ\text{C}$ ), т. е. в сравнительно небольшом температурном интервале вязкость изменяется на

10–12 порядков. В связи с этим при изготовлении стеклоизделий, в отличие от других материалов, где вязкость мало меняется с температурой, необходим очень тщательный контроль вязкости.

*Зависимость вязкости от состава силикатных расплавов.* Влияние состава силикатных расплавов на их вязкость очень сложно и не следует правилу аддитивности (правилу слагаемости). Характер влияния зависит от многих переменных: состава самого расплава, вида вводимых в него добавок, их количества, температуры и т. д. Для неассоциированных жидкостей существуют определенные закономерности, связывающие их вязкость с составом и другими свойствами. Однако эти закономерности не всегда полностью описывают поведение силикатных расплавов, что связано с наличием в силикатных расплавах крупных ассоциированных частиц, а также с их образованием и распадом при изменении температуры.

Поэтому когда речь идет о зависимости вязкости от состава для силикатных расплавов, можно говорить лишь о самых общих закономерностях. Например, к оксидам, повышающим вязкость расплавов стекла при всех температурах, относятся  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и другие, к оксидам, понижающим вязкость при всех температурах, –  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaO}$ . Весьма сложно влияют на вязкость стекла борный ангидрид и  $\text{CaO}$ . При высоких температурах  $\text{V}_2\text{O}_5$  значительно понижает вязкость стекол. При низких температурах введение до 15%  $\text{V}_2\text{O}_5$  повышает вязкость стекла, а при дальнейшем увеличении содержания  $\text{V}_2\text{O}_5$  происходит ее уменьшение.  $\text{CaO}$  при низких температурах повышает вязкость стекла, а при высоких температурах ее действие более сложно: при введении небольших количеств (до 8–10 %) вязкость снижается, а при больших количествах возрастает.

Хотя каких-либо общих закономерностей по влиянию на вязкость состава стекла не установлено, богатый экспериментальный материал все же позволяет сделать некоторые обобщения. Так, например, в ряду одновалентных катионов  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb}$  наиболее сильно понижает вязкость стекла литий, т.е. катион с наименьшим ионным радиусом. В ряду двухвалентных катионов  $\text{Pb} > \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Mg}$ , наоборот, больше всего понижает вязкость стекла свинец, т.е. катион с наибольшим ионным радиусом. Ион  $\text{Mg}^{+2}$  в некоторых составах также повышает вязкость.

Причины и механизм влияния добавок на вязкость стекол полностью пока недостаточно ясны. По всей видимости, понижение вязкости под действием некоторых добавок является следствием разрушения

крупных ассоциированных групп под действием того или иного катиона. Уменьшение размеров ассоциаций увеличивает их подвижность и тем самым понижает вязкость. При введении, например,  $\text{Na}_2\text{O}$  в кремнеземистое стекло образуются разрывы в бесконечной пространственной сетке, образованной тетраэдрами  $[\text{SiO}_4]$ , и стекло становится более текучим. Кварцевое стекло при  $1400^\circ\text{C}$  имеет вязкость около  $10^{11}$  Па·с, добавка 20%  $\text{Na}_2\text{O}$  снижает вязкость до 10 Па·с. Этот эффект прямо обусловлен изменением доли атомов кислорода, связанных в пространственной решетке друг с другом через атомы кремния.

### **2.6.2. Методы определения вязкости силикатных расплавов**

Наиболее распространенными методами определения вязкости силикатных расплавов являются метод вращающегося цилиндра, метод падающего шара и метод растяжения стеклянного образца.

*Метод вращающегося цилиндра.* В расплав, вязкость которого исследуется, погружается небольшой цилиндр из материала, который при температуре опыта не взаимодействует с расплавом. Цилиндр приводится во вращение вокруг вертикальной оси. Скорость вращения цилиндра при этом обратно пропорциональна вязкости. Вязкость рассчитывается по формуле

$$\eta = k \frac{P - P_0}{n}, \quad (2.30)$$

где  $\eta$  – вязкость;  $k$  – константа прибора, определяемая при его градуировке по эталонному веществу с известной вязкостью;  $P$  – вес падающего груза;  $P_0$  – поправка на трение прибора,  $n$  – скорость вращения цилиндра.

Видоизменением этого способа определения вязкости является метод, по которому вычисление вязкости производится по углу закручивания гибкой нити, на которой подвешен цилиндр. Если привести во вращение нить, то цилиндр, погруженный в расплав, окажет сопротивление вращению, при этом нить будет закручена на некоторый угол, величина которого пропорциональна вязкости. Вязкость рассчитывается по формуле

$$\eta = k \frac{\varphi}{\omega}, \quad (2.31)$$

где  $\varphi$  – угол закручивания нити;  $\omega$  – угловая скорость вращения.

В расплав может быть погружен не один, а два цилиндра, расположенных коаксиально, т. е. цилиндр меньшего диаметра внутри цилиндра большего диаметра. Внутренний цилиндр подвешен на гибкой нити. Вращение внешнего цилиндра передается через расплав, находящийся между стенками цилиндров, на внутренний цилиндр, в результате чего нить, на которую он подвешен, закручивается. При таком устройстве легче отсчитывать угол закручивания нити, но труднее производить наладку прибора, главным образом его центрировку.

Вискозиметры (т. е. приборы для определения вязкости), основанные на вращении в расплаве цилиндра или тела какой-либо другой формы, называются ротационными. Большинство наиболее распространенных методов этой группы применяются для измерения вязкости расплавов в пределах от минимальных значений до  $10^6$ – $10^7$  Па·с.

*Метод падающего шара* основан на измерении скорости падения платино-родиевого или платино-иридиевого шара в расплаве, тигель с которым помещен в электропечь (разновидность метода Стокса). Момент начала и конца падения шара для определения скорости его падения может быть установлен различными способами. Например, момент начала и конца падения может быть установлен путем замыкания электрических контактов реле с помощью емкостного воздействия шарика на колебательный контур при прохождении его мимо конденсатора или какими-либо другими методами.

Метод падающего шара дает возможность получать абсолютные и очень точные значения вязкости. Этот метод является наилучшим для вычисления так называемых «постоянных» приборов, если определение вязкости производится по другому методу. Метод падающего шара позволяет измерять вязкость в пределах примерно от  $10^{1,5}$  до  $10^6$  Па·с.

Описанные выше методы определения вязкости применимы для расплавов силикатов, вязкость которых не превышает приблизительно  $10^7$  Па·с. Однако при исследовании силикатных материалов часто имеют дело с гораздо большими величинами вязкости. В стеклоделии, например, одной из важнейших операций является отжиг стекла, т. е. снятие путем термической обработки механических напряжений в стекле, которые образуются при его резком охлаждении в процессе производства. Вязкость промышленных стекол в интервале температур отжига находится в пределах  $10^{12}$ – $10^{14}$  Па·с. Вязкость тех же стекол в области температур размягчения стекла, которая также имеет большое значение в стеклоделии, составляет примерно  $10^8$  Па·с. Такую вязкость нельзя измерить описанными выше методами. В этом

случае обычно применяется определение вязкости по методу растяжения стеклянного образца, который позволяет определять вязкость в пределах от  $10^7$  до  $10^{15}$  Па·с.

Описание методик определения вязкости стекла по растяжению стеклянного образца и по методу падающего шара приведено ниже.

### 2.6.3. Определение вязкости стекла по методу растяжения стеклянного образца

Оборудование и материалы: трубчатая электрическая печь, регулятор напряжения, показывающий и регулирующий потенциометр, термопара ХА, разновес, секундомер, стеклянные палочки.

Определение вязкости по методу растяжения стеклянного образца основано на измерении скорости вязкого течения материала, которая определяется по величине удлинения образца за определенное время при его растяжении в процессе нагревания.

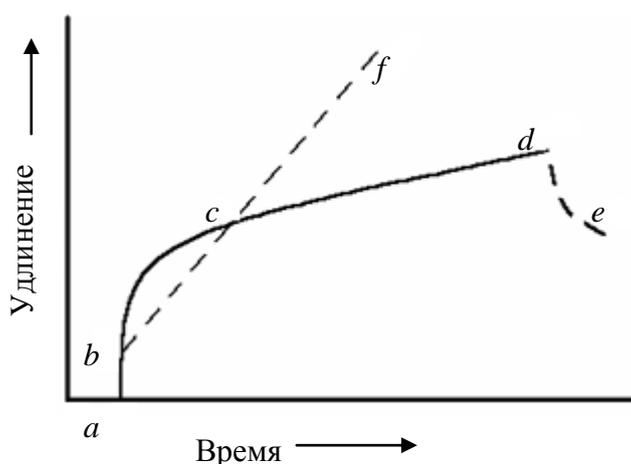


Рис. 2.24. Удлинение стеклянного образца при определенной температуре под действием приложенной нагрузки

Удлинение стеклянного образца при определенной температуре под действием приложенной к нему нагрузки складывается из трех величин (рис. 2.24): упругого удлинения ( $ab$ ), замедленно-упругого удлинения ( $bc$ ) и из равномерного удлинения вязкого течения ( $cd$ ).

Упругое удлинение завершается обычно почти мгновенно после приложения нагрузки.

Замедленно-упругое удлинение имеет постепенно замедляющуюся скорость и представляет собой не что иное, как хорошо известное в учении о сопротивлении материалов явление остаточной деформации. Длительность замедленно-упругого удлинения зависит от величины вязкости: чем выше вязкость, тем более длительное время протекает этот вид деформации. При вязкости порядка  $10^{12}$  Па·с замедленно-упругое удлинение протекает очень быстро и при обычных условиях ее не удастся обнаружить (зависимость удлинения от времени в этом случае выражается

кривой  $abf$ ). Замедленно-упругая деформация частично обратима: если снять нагрузку с деформируемого образца, то он испытывает вначале мгновенное, а затем замедленное упругое сокращение, постепенно приводящее длину образца к ее равновесному состоянию ( $de$ ). Третий вид деформации, выражающийся отрезком  $cd$  кривой зависимости удлинения от времени, называется удлинением вязкого течения. В отличие от замедленно-упругой деформации удлинение вязкого течения имеет постоянную скорость, зависящую от вязкости расплава и величины приложенной нагрузки. На этой зависимости и основано определение вязкости стекол по методу растяжения нити. Практически это осуществляется путем определения величины удлинения образца стекла (в виде палочки или штабика) под действием нагрузки за определенный промежуток времени при постоянной температуре, т. е. другими словами определение скорости удлинения, или скорости вязкого течения.

Прибор для определения вязкости стекла по методу растяжения нити изображен на рис. 2.25.

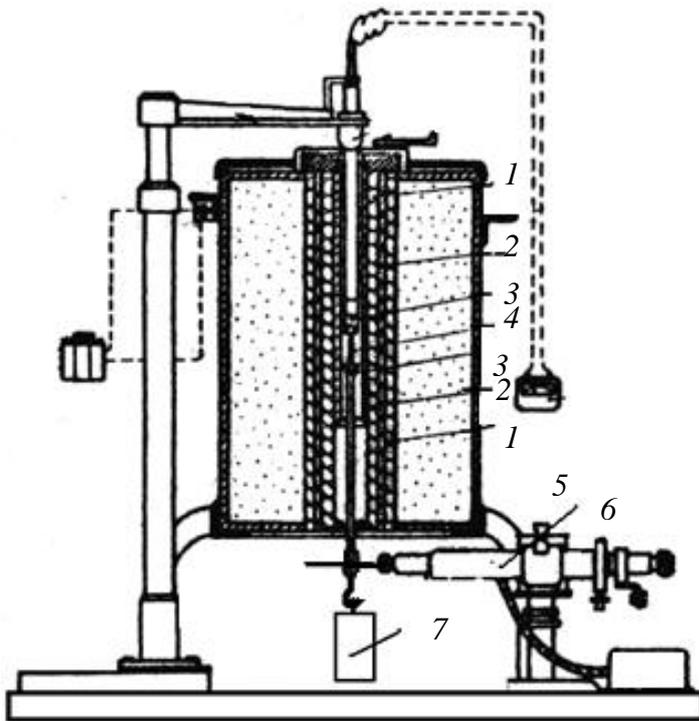


Рис. 2.25. Схема прибора:  
 1 – термопара; 2 – крючки; 3 – огнеупорная цилиндрическая трубка; 4 – стеклянный образец; 5 – нагреватели; 6 – микроскоп Бринелля; 7 – чаша с грузом

Основную часть прибора составляет трубчатая электропечь сопротивления с никромовой обмоткой и автоматической регулировкой температуры. Огнеупорная цилиндрическая трубка 3 изготовлена из шамотной массы. На внешнюю поверхность трубки намотана никромовая проволока определенного сечения. Во внутреннюю полость жаровой трубки вмонтирован металлический цилиндр для выравнивания температуры.

Стеклянный образец 4 укрепляется с по-

мощью крючков 2. К нижнему свободному концу держателя подвешена чашка с грузом 7. Для определения удлинения стеклянного стержня используют отсчетный микроскоп Бринелля  $\delta$  с ценой деления 0,1 мм. Температуру в печи измеряют хромель-алюмелевой термопарой 1, присоединенной к стрелочному гальванометру. Печь нагревают со скоростью 10°C/мин.

Для испытания требуются стеклянные стержни диаметром 1,2–1,5 мм с шарообразными утолщениями на концах. Перед измерениями производится определение следующих величин (рис. 2.26):

- масса нижнего держателя, г;
- масса стеклянного образца, г;
- длина стеклянного образца между шариками;
- диаметр  $d$ .

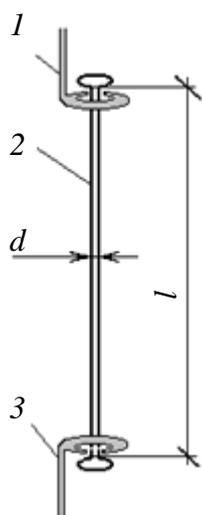


Рис. 2.26. Способ крепления образца в держателях:

- 1 – стержень верхнего держателя; 2 – образец; 3 – стержень нижнего держателя

Диаметр и длина образца определяют штангенциркулем. За величину диаметра принимается среднее арифметическое из трех замеров в разных точках по длине образца. Все указанные величины определяют с точностью до 0,01 см.

Образец помещают в жаровую полость печи только после того, как в печи будет достигнута определенная температура (на 20–30°C выше температуры измерения вязкости). После установки образца в печи температура в ней понижается до заданной и эту температуру выдерживают в течение 2–3 мин. Затем на чашку помещают соответствующий груз и при помощи микроскопа Бринелля отмечают исходное положение стрелки прибора, при начавшемся удлинении образца (примерно после прохождения одного деления шкалы) включают секундомер. После того, как стрелка прибора переместится на 10 делений, секундомер останавливают

и опыт заканчивается. После первого определения вязкости образец извлекают из печи, а печь охлаждают на 25–30°C, затем опыт повторяют при следующей, более низкой температуре, используя новый образец.

Величину вязкости рассчитывают по следующей формуле

$$\eta = \frac{P \cdot g \cdot l_0 \cdot \tau}{3\pi \cdot r^2 \Delta l}, \quad (2.32)$$

где  $\eta$  – вязкость, Па·с;  $P$  – нагрузка, прилагаемая к образцу (нагрузка определяется как сумма массы груза, нижнего держателя и половины массы образца), кг;  $g$  – ускорение силы тяжести, равное 9,81 м/сек<sup>2</sup>;  $l_0$  – длина образца между шариками, м;  $\tau$  – время опыта (время прохождения риски определенной количества делений шкалы), с;  $r$  – радиус образца, м;  $\Delta l$  – удлинение образца (удлинение определяется как произведение числа малых делений окулярной шкалы, на которое переместилась риска за время  $\tau$ , на цену деления шкалы, равную 0,006 см), м.

Для каждой температурной точки требуется отдельный образец стекла. Величина прилагаемой к образцу нагрузки в зависимости от температуры может изменяться в пределах от нескольких граммов до 1 кг и более.

Результаты измерений записываются в табл. 2.20 и изображаются в виде графика  $t - \eta$ .

Таблица 2.20

**Результаты измерений**

№ опыта	Диаметр образца, м	Длина образца, м	Температура, °С	Масса груза, кг	Время, с	Удлинение образца, м	Вязкость стекла, Па·с

#### **2.6.4. Определение вязкости жидкого (растворимого) стекла по методу падающего шара (метод Стокса)**

Оборудование и материалы: стеклянная измерительная трубка, набор металлических шариков, термометр, штатив, секундомер, жидкое стекло.

Жидкие стекла представляют собой водные растворы щелочных силикатов с общей формулой  $R_2O \cdot nSiO_2$ , в которой  $R_2O$  – оксид щелочного металла (обычно  $Na_2O$  или  $K_2O$ ). Кремнеземистый модуль  $n$  соответствует количеству молей  $SiO_2$ , приходящихся на один моль  $R_2O$  в данном щелочном силикате. Концентрацию раствора щелочного силиката характеризует его водосодержание  $W$  в молях

$H_2O$  на моль силиката. С ростом  $W$  концентрация падает и, соответственно, уменьшается вязкость и плотность жидкого стекла.

Жидкие стекла получают либо путем растворения стеклообразных щелочных силикатов в автоклавах (при повышенных температуре и давлении), либо путем растворения аморфных форм кремнезема в кипящем растворе гидроксида  $NaOH$  или  $KOH$ .

Жидкие стекла широко применяются в различных отраслях техники: для укрепления грунтов, изготовления специальных конструкционных клеев и защитных покрытий, кислотостойких и огнеупорных цементов, сварочных электродов, формовочных и стержневых смесей в литейном производстве, многих видов катализаторов и адсорбентов. Во всех этих случаях вязкость жидких стекол в значительной мере предопределяет возможность их технического использования, поскольку от нее зависят реологические, формовочные, сушильные и ряд других свойств композиций, получаемых на основе жидкого стекла.

Концентрационная зависимость вязкости жидких стекол подчиняется формуле, аналогичной формуле Фулчера – Таммана (см. выше) для температурной зависимости вязкости силикатных расплавов, в которой значение абсолютной температуры заменено на значение водосодержания жидкого стекла

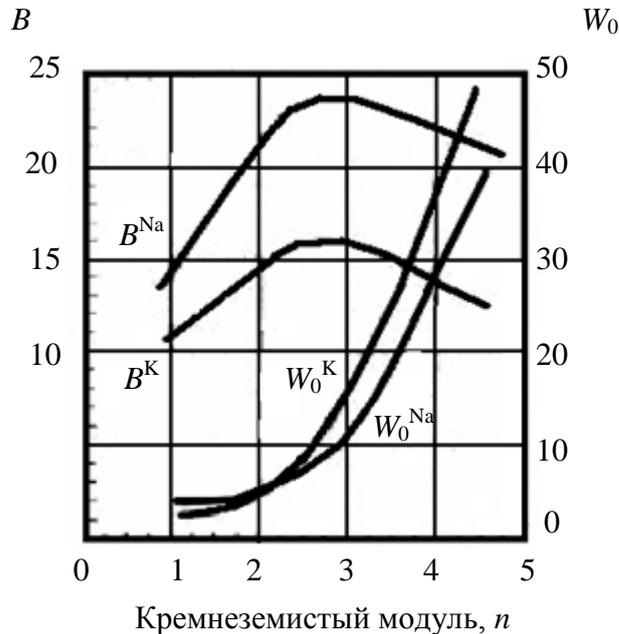


Рис. 2.27. Зависимость постоянных  $B$  и  $W_0$  из уравнений (1) и (2) от кремнеземистого модуля натриевых и калиевых жидких стекол

держания жидкого стекла

$$W: \eta = e^{\frac{B}{W-W_0}}, \quad (2.33)$$

$$\ln \eta = \frac{B}{W - W_0}, \quad (2.34)$$

где  $\eta$  – вязкость, Па·с;  $B$  и  $W_0$  – постоянные, зависящие от кремнеземистого модуля и вида щелочного оксида, входящего в состав жидкого стекла (рис. 2.27).

Из формул (2.33) и (2.34) видно, что вязкость жидкого стекла уменьшается при увеличении  $W$  (при уменьшении его концентрации) и при бесконечном разбавлении ( $W \rightarrow \infty$ ) становится равной 0,001 Па·с, т. е.

вязкости растворителя (воды). Поэтому в выражении (2.33) отсутствует предэкспоненциальный множитель  $A$ , имеющийся в формуле Фулчера – Таммана. При данной концентрации вязкость жидкого стекла растет по мере увеличения его кремнеземистого модуля. Постоянная  $W_0$  соответствует тому критическому водосодержанию (концентрации) жидкого стекла, при котором его вязкость стремится к бесконечности. Чем выше кремнеземистый модуль, тем больше значение  $W_0$  (рис. 2.27), т. е. тем ниже та критическая концентрация, при которой жидкое стекло теряет текучесть. Такой характер изменения вязкости жидких стекол обусловлен увеличением степени полимеризации (разветвленности) присутствующих в нем кремнекислородных анионов с ростом кремнеземистого модуля.

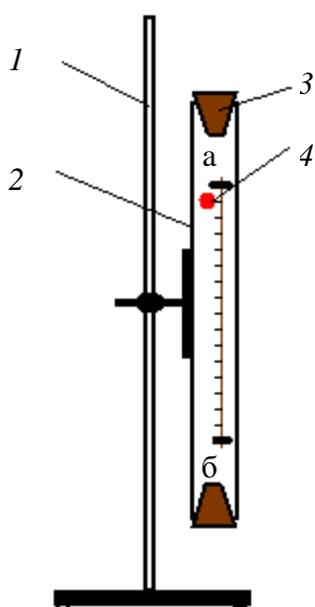


Рис. 2.28. Схема вискозиметра для определения вязкости по методу падающего шара

Рассмотренные закономерности изменения вязкости жидких стекол в зависимости от их кремнеземистого модуля и концентрации позволяют рассматривать их как низкотемпературную модель силикатных расплавов, вязкость которых также определяется степенью ассоциации (полимеризации) присутствующих в них кремнекислородных анионов.

Схема вискозиметра приведена на рис. 2.28. На штативе 1 укреплен стеклянный корпус, в центре которого находится измерительная трубка 2, закрываемая пробками 3.

В измерительную трубку вискозиметра заливают исследуемую жидкость и опускают туда шар 4. Измерение вязкости сводится к определению времени падения шара в исследуемой жидкости между метками а и б, нанесенными на измерительную трубку прибора.

Формула Стокса, используемая для расчета вязкости по методу падающего шара, имеет вид:

$$\eta = \frac{2gr^2(D-d)}{9V}, \quad (2.35)$$

где  $\eta$  – вязкость, Па·с;  $r$  – радиус шара, м;  $D$  и  $d$  – плотности шара и исследуемой жидкости, соответственно, кг/м<sup>3</sup>;  $g$  – ускорение силы тяжести, м/с<sup>2</sup>;  $V$  – скорость падения шара, м/с.

Обозначив  $V = l/\tau$  ( $\tau$  – время прохождения шара между метками  $a - b$ ,  $l$  – расстояние между метками) и, объединив постоянные величины, получим выражение для расчета вязкости, измеренной на вискозиметре рассматриваемой конструкции:

$$\eta = K(D - d)\tau, \quad (2.36)$$

где  $K$  – постоянная шара.

Значения константы  $K$  определяют при калибровке вискозиметра путем измерения вязкости эталонных жидкостей, например смесей воды с глицерином, для которых значения вязкости известны.

В данной работе определение вязкости жидких стекол проводят двумя методами – расчетным и экспериментальным.

Расчетный метод позволяет определить порядок величины коэффициента вязкости жидкого стекла, исходя из его состава (содержания  $R_2O$ ,  $SiO_2$  и  $H_2O$  в мас. %). Для этого исходный состав жидкого стекла (в мас. %) пересчитывают на молярные доли, а затем находят его молекулярную формулу, которая дает значения кремнеземистого модуля  $n$  и водосодержания  $W$ . Для найденного значения  $n$  по графику (рис. 2.27) находят значения постоянных  $B$  и  $W_0$  и проводят расчет вязкости по формуле (2.34).

Рассмотрим пример расчета вязкости натриевого жидкого стекла известного исходного состава (см. табл. 2.21). Для найденного значения  $n = 3,1$ , по графику (рис. 2.27) находим:  $B = 23,6$ ,  $W_0 = 11$ , тогда по формуле (2.34)

$$\ln \eta = \frac{23,6}{20,7 - 11,0} = 2,4330,$$

и соответственно,

$$\eta = 11,39 \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

При определении вязкости экспериментальным методом соблюдают следующую последовательность операций.

1. По известному составу жидкого стекла (эти данные получают у преподавателя) определяют его вязкость ранее рассмотренным расчет-

ным методом. По найденному значению вязкости выбирают шар, пригодный для измерения вязкости данного образца.

Таблица 2.21

**Определение кремнеземистого модуля  $n$  и водосодержания  $W$  жидкого стекла при расчете его вязкости**

Компоненты жидкого стекла	Состав		
	мас. %	молярные доли	молекулярная формула
Na <sub>2</sub> O	10	0,1613	Na <sub>2</sub> O · 3,1SiO <sub>2</sub> · 20,7H <sub>2</sub> O
SiO <sub>2</sub>	30	0,5000	
H <sub>2</sub> O	60	3,3333	

*Примечание* – Молярная доля – отношение массовой концентрации компонента к его молекулярному весу. Коэффициенты молекулярной формулы получают делением молярных долей SiO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O на молярную долю R<sub>2</sub>O.

2. Заливают жидкое стекло в измерительную трубку вискозиметра, опускают в нее шар и закрывают трубку пробкой и крышкой. Перед закрытием измерительной трубки необходимо убедиться в том, что в ней не остались пузырьки воздуха.

3. Выдерживают жидкое стекло в подготовленном к работе вискозиметре в течение 20–30 мин для того, чтобы его температура стабилизировалась. Температуру в вискозиметре контролируют по вмонтированному в него термометру. Определение вязкости производят при температуре 25°C.

Требования к продолжительности выдержки исследуемого образца в вискозиметре (до начала измерений), а также к правильности показаний контрольного термометра необходимо строго соблюдать, поскольку (как видно из вышеприведенных формул для температурной зависимости вязкости расплавов) вязкость изменяется с температурой по экспоненциальному закону, в связи с чем несоблюдение указанных требований приводит к значительной погрешности проводимых измерений.

4. К моменту начала измерений шар будет находиться в нижней части измерительной трубки. Перемещают шар из нижней части измерительной трубки в ее верхнюю часть. Для этого, освободив стопорный винт, разворачивают корпус вискозиметра на 180°, вращая его на оси, соединяющей корпус со штативом. После этого корпус вискозиметра вновь устанавливают в исходное положение и следят за перемещением шара в измерительной трубке. В тот момент, когда верхняя метка измерительной трубки окажется в положении касательной к нижней кромке падающего шара, включают секундомер. Выключение

секундомера производят в тот момент, когда нижняя метка примет положение касательной к нижней кромке падающего шара. Измеренное время падения шара в секундах в исследуемом образце записывают в лабораторный журнал.

5. Операции, описанные в п. 4, повторяют 2–3 раза и из полученных величин вычисляют среднее время падения шара в исследуемом образце. Эту величину используют при расчете вязкости по формуле (2.36). Необходимые для расчета значения плотности шара и постоянной  $K$  берут у преподавателя, а значение плотности жидкого стекла определяют с помощью ареометра.

После окончания измерений необходимо сразу же слить жидкое стекло из вискозиметра в соответствующую емкость, а измерительную трубку вискозиметра тщательно промыть дистиллированной водой и вытереть насухо фильтровальной бумагой.

Сопоставляют расчетное и экспериментальные значения вязкости жидкого отекла, для чего вычисляют относительную разницу между этими величинами  $\Delta\eta$ , %:

$$\Delta\eta = \frac{\eta_{\text{расч}} - \eta_{\text{экс}}}{\eta_{\text{экс}}} 100. \quad (2.37)$$

Полученные экспериментальные и расчетные данные представляются в виде табл. 2.22.

Таблица 22

**Полученные экспериментальные и расчетные данные**

№ опыта	Постоянная $K$	Плотность шара, кг/м <sup>3</sup>	Плотность исследуемой жидкости, кг/м <sup>3</sup>	Время, с	Вязкость стекла, Па·с

## **2.7. Поверхностное натяжение силикатных расплавов на границе раздела фаз**

### **2.7.1. Общие сведения**

Поверхности веществ обладают специфическими свойствами, вытекающими из особого положения поверхностных атомов. В отличие от атомов, находящихся внутри вещества, поверхностные атомы окружены другими атомами только частично, часть их силы притяжения не используется для связи с решеткой, вследствие чего поверх-

ность любого вещества обладает избытком свободной энергии. Любая система стремится уменьшить свою свободную энергию, что применительно к поверхностной энергии выражается в стремлении сократить величину поверхности (чем, кстати, объясняется стремление жидких капель в свободном состоянии принять сферическую форму). Поэтому для того чтобы увеличить или создать новую поверхность, необходимо затратить определенную работу. Работа, которую необходимо затратить для увеличения поверхности на единицу площади, называется свободной (или удельной) поверхностной энергией, выражаемой в джоуль на метр квадратный или ньютон на метр.

Наличие свободной поверхностной энергии проявляется в действии на поверхности твердых и жидких фаз определенной силы. Величина этой силы, действующей на единицу длины тангенциально (т. е. по касательной) к поверхности, называется поверхностным натяжением, выражаемым в ньютон на метр или дин на сантиметр.

Величина поверхностного натяжения на поверхности раздела фаз определяет такое важное свойство жидкостей, как их способность смачивать поверхности твердых тел. Степень смачивания определяется соотношением между величинами свободной поверхностной энергии или поверхностного натяжения соприкасающихся фаз. Способность к смачиванию характеризуется краевым углом смачивания.

Краевым углом смачивания в капле расплава, находящейся на твердой поверхности, называется угол, образуемый касательной, проведенной к поверхности капли из точки соприкосновения трех фаз: жидкой (капля расплава), твердой (твердая поверхность) и газообразной (газовая атмосфера) и замеренный в жидкой фазе (рис. 2.29). Краевой угол служит мерой смачивающей способности расплава. При зна-

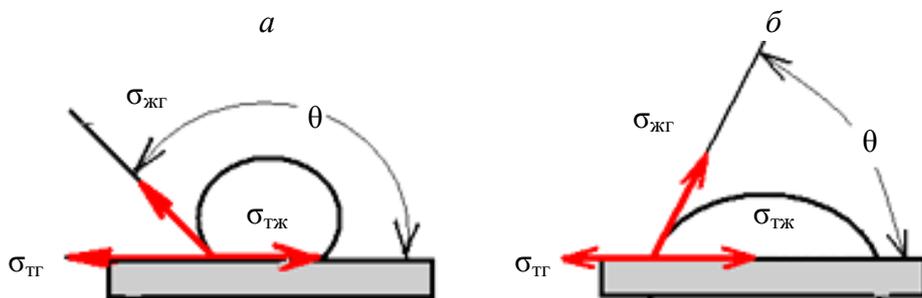


Рис. 2.29. Краевой угол смачивания  $\theta$  :  
*a* – капля не смачивает поверхность твердой фазы;  
*б* – капля смачивает поверхность твердой фазы

значениях  $\theta < 90^\circ$ , т.е. при остром угле, расплав

смачивает твердую поверхность; при  $\theta > 90^\circ$ , т. е. при тупом угле – практически не смачивает. Чем больше краевой угол, тем хуже смачивание, и наоборот.

Условия равновесия на границе трех фаз (рис. 2.29) описываются следующим уравнением:

$$\sigma_{\text{т-г}} = \sigma_{\text{т-ж}} + \sigma_{\text{ж-г}} \cos\theta, \quad (2.38)$$

где  $\sigma_{\text{т-г}}$  – поверхностное натяжение на границе твердая фаза – газ;  $\sigma_{\text{т-ж}}$  – поверхностное натяжение на границе твердая фаза – жидкость;  $\sigma_{\text{ж-г}}$  – поверхностное натяжение на границе жидкость – газ; краевой угол смачивания.

Из приведенного уравнения следует:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{т-ж}}}{\sigma_{\text{ж-г}}} \quad (2.39)$$

т. е. смачивающая способность тем лучше (угол  $\theta$  меньше, а  $\cos\theta$  больше), чем меньше поверхностное натяжение на границах твердая фаза – жидкость  $\sigma_{\text{т-ж}}$  и жидкость – газ  $\sigma_{\text{ж-г}}$  и чем больше поверхностное натяжение на границе твердая фаза – газ  $\sigma_{\text{т-г}}$ .

Другими словами, вектор  $\sigma_{\text{т-г}}$  (рис. 2.29) стремится как бы растянуть каплю по поверхности твердой фазы, увеличить площадь соприкосновения жидкой и твердой фаз, т. е. улучшить смачивание, и чем он больше, тем лучше смачивающая способность расплава. Векторы  $\sigma_{\text{т-ж}}$  и  $\sigma_{\text{ж-г}}$ , наоборот, стремятся как бы сжать каплю, придать ей сферическую форму, т. е. ухудшить смачивание, и чем они больше, тем хуже смачиваемость. Таким образом, при прочих равных условиях смачивающая способность расплава тем лучше, чем меньше его поверхностное натяжение. При  $\theta = 0$  ( $\cos\theta = 1$ ) имеет место полное смачивание и предельное растекание жидкости по поверхности твердой фазы, при этом  $\sigma_{\text{т-г}} = \sigma_{\text{т-ж}} + \sigma_{\text{ж-г}}$ . Абсолютное несмачивание отвечает значению  $\theta = 180^\circ$  ( $\cos\theta = -1$ ), при этом  $\sigma_{\text{т-г}} = \sigma_{\text{т-ж}} - \sigma_{\text{ж-г}}$ . Краевой угол, равный  $90^\circ$ , практически считается граничным углом между смачиванием и несмачиванием.

Свойства поверхностей и, в частности, величина поверхностного натяжения и связанная о ней смачивающая способность оказывают

существенное влияние как на процесс получения различных силикатных материалов, так и на их свойства. При варке стекла, например, величина поверхностного натяжения расплава влияет на удаление газовых пузырей из стекломассы (осветление стекла) и на процесс гомогенизации стекла, поскольку от этой величины зависит скорость роста и подъемная сила пузырей. Растворение свилей (дефект стекла, представляющий собой включение стекла другого состава в основную массу стекла) зависит от соотношения поверхностного натяжения основного стекла и стекла свилей. Если поверхностное натяжение свили больше, чем у основного стекла, то свиль будет стремиться принять шарообразную форму, что будет затруднять ее растворение в основном стекле. В противоположном случае свиль будет стремиться растянуться в пленку, что будет способствовать ее растворению. Величина поверхностного натяжения сильно влияет и на процесс изготовления стеклоизделий. Например, при формовании стекла на расплаве металла флоат-способом лента стекла под действием сил поверхностного натяжения стремится уменьшить свою ширину, острые края стеклоизделий при оплавлении принимают сферическую форму также под влиянием сил поверхностного натяжения.

Смачивающая способность силикатных расплавов имеет решающее значение для процессов эмалирования и глазурования. При глазуровании керамических изделий состав и свойства глазури, а также температура обжига изделий должны быть подобраны таким образом, чтобы обеспечить достаточную степень смачивания керамики глазурью, при которой глазурь будет хорошо растекаться по поверхности, например, фарфора или другой керамики и не отставать от ее поверхности, собираясь в капли.

Смачивающая способность жидкой фазы оказывает существенное влияние на физико-химические процессы, происходящие при обжиге силикатных материалов. Чем больше поверхность контакта между жидкой и твердой фазами в обжигаемом материале (например, цемента, керамике и пр.), тем легче, полнее и быстрее протекают и завершаются химические реакции и физико-химические процессы, обеспечивающие получение материала с заданными свойствами. Величина же этой поверхности тем больше, чем лучше расплав смачивает твердую фазу. Проникновение силикатного расплава в поры и капилляры твердой фазы при обжиге непосредственно связано с поверхностным натяжением и смачивающей способностью расплава: чем лучше смачивание, тем легче это проникновение.

В табл. 2.14 приведены величины поверхностного натяжения различных веществ в обычной атмосфере. Интервал значений поверхностных натяжений неорганических веществ довольно велик: от нескольких тысяч для таких материалов с высокой твердостью, как алмаз, карбид кремния, до 0,073 Н/м для воды. Как видно из таблицы, вещества в твердом состоянии обладают значительно большим поверхностным натяжением по сравнению с веществами в жидком состоянии. Для расплавов силикатов характерно довольно высокое значение поверхностного натяжения, оно, например, больше поверхностного натяжения расплавов неорганических солей, в 3–4 раза больше поверхностного натяжения воды и сравнимо с поверхностным натяжением расплавов металлов.

Таблица 2.23

**Величина поверхностного натяжения некоторых неорганических веществ**

Вещество	Температура, °С	Поверхностное натяжение $\sigma$ , Н/м
Алмаз	20	Несколько тысяч
Медь	20	1,2
Силикатные стекла	20	1,0
Вода	20	0,073
Ртуть	20	0,48
NaCl	800	0,114
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	884	0,196
Na <sub>2</sub> O · SiO <sub>2</sub>	1130	0,302
PbO · SiO <sub>2</sub>	1000	0,2
Натриевое боросиликатное стекло	1000	0,26
Фарфоровая глазурь	1300	0,4-0,5

Сравнительно высокую величину поверхностного натяжения силикатных расплавов можно объяснить особенностям их строения и, в частности, наличием ассоциированных групп со значительной величиной силы связи между входящими в их состав частицами.

Величина поверхностного натяжения силикатных расплавов и их смачивающая способность зависит прежде всего от природы (состава) соприкасающихся фаз (твердой, жидкой и газообразной) и температуры.

Однозначной зависимости между составом силикатных расплавов и их поверхностным натяжением не установлено. Опытные данные показывают, что влияние отдельных оксидов на поверхностное натяжение силикатных расплавов весьма сложно и зависит от состава расплава. Например, для обычных известково-натриевых стекол поверхностное натяжение уменьшается с увеличением содержания  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и отчасти  $\text{Na}_2\text{O}$ , при возрастании количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (в пределах от 2 до 8%) поверхностное натяжение почти линейно возрастает. В противоположность этому для свинцово-силикатных стекол увеличение содержания  $\text{SiO}_2$  приводит к увеличению поверхностного натяжения.

В общем случае можно ожидать, что увеличение энергии связи между катионом и анионом должно приводить к повышению поверхностного натяжения расплавов. Действительно, замена катиона с большим ионным радиусом на катион с меньшим радиусом, приводит в силикатных расплавах в ряде случаев к увеличению поверхностного натяжения. Однако указанная закономерность не является всегда справедливой, в некоторых случаях наблюдаются существенные отклонения, которые еще раз подчеркивают сложную взаимосвязь состава расплава и его поверхностного натяжения.

Некоторые оксиды, вводимые в силикатные расплавы, имея в жидком состоянии более низкую поверхностную энергию, чем основной расплав, стремятся сконцентрироваться на поверхности, снижая величину поверхностного натяжения. Такие вещества называются поверхностно-активными веществами. Для силикатных расплавов поверхностно-активными служат такие малорастворимые в расплавах силикатов оксиды, как  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$  и пр. Уменьшая поверхностное натяжение, поверхностно-активные вещества увеличивают смачивающую способность силикатных расплавов. Это используется практически для улучшения смачивания керамики расплавами глазурей, что достигается прибавлением к ним поверхностно-активных веществ.

Поверхностное натяжение является функцией температуры. Поскольку повышение температуры ослабляет действие межмолекулярных сил, поверхностное натяжение для всех веществ с ростом температуры уменьшается. Зависимость величины поверхностного натяжения от температуры характеризуется температурным коэффициентом поверхностного натяжения ( $K$ ), Н/м·град, показывающим изменение величины поверхностного натяжения при изменении температуры на 1°C:

$$K = \Delta\sigma / \Delta t.$$

По сравнению с другими жидкостями для силикатных расплавов характерна весьма незначительная величина этого коэффициента (порядка  $0,02-0,06 \cdot 10^{-3}$  Н/м·град), т. е. их поверхностное натяжение с ростом температуры уменьшается довольно мало. Практически можно считать, что повышение температуры на  $100^\circ\text{C}$  соответствует понижению величины поверхностного натяжения на 1%.

### **2.7.2. Методы определения поверхностного натяжения силикатных расплавов**

Существует несколько различных методов определения поверхностного натяжения силикатных расплавов. Все их можно разделить на две группы:

а) динамические (например, метод отрыва и взвешивания капль);

б) статические (метод втягивания в расплав полого цилиндра, метод максимального давления пузырьков, метод сидячей капли).

*Метод взвешивания капль.* В печь помещается платиновая воронка с выпускным отверстием, рабочее сечение которого регулируется специальным конусом. В воронке расплавляют исследуемый силикат. Регулируя глубину погружения в расплав конуса, обеспечивают медленное вытекание капли расплава из воронки. Процесс формирования капли фотографируется через специальное отверстие в печи. Капля удерживается на конце выпускного отверстия силой поверхностного натяжения, причем в момент отрыва эта сила уравнивает вес капли. Когда он превысит силу поверхностного натяжения, она обрывается, падает через отверстие в дне печи и подвергается резкому охлаждению. После охлаждения капль взвешивается. Поверхностное натяжение  $\sigma$  вычисляется по формуле

$$\sigma = \frac{mg}{2\pi rk}, \quad (2.40)$$

где  $m$  – масса капль;  $g$  – ускорение силы тяжести;  $r$  – радиус у основания капль;  $k$  – определяемый экспериментально поправочный коэффициент, являющийся функцией радиуса и объема капль.

*Метод втягивания в расплав платинового цилиндра.* Платиновый полый цилиндр в виде стакана подвешивается за дно на проволоке к одной из чашек коромысла аналитических весов. Поднимая печь с

находящимися в ней платиновой чашкой с расплавом, приводят в соприкосновение поверхность расплава с торцом цилиндра. За счет сил поверхностного натяжения цилиндр будет втягиваться в расплав. С помощью микроскопа по отклонению коромысла весов измеряют глубину втягивания. Поверхностное натяжение  $\sigma$  рассчитывается по формуле

$$\sigma = \left( \frac{K}{2L} + \frac{wd}{2} \right) \frac{hg}{\cos \theta}, \quad (2.41)$$

где  $K$  – определяемая при калибровке прибора величина силы, вызывающей опускание цилиндра на 1 см;  $L$  – длина окружности цилиндра;  $w$  – толщина стенок цилиндра;  $d$  – плотность расплава;  $h$  – глубина погружения цилиндра в расплав при втягивании;  $g$  – ускорение силы тяжести;  $\theta$  – краевой угол смачивания (для платины, смачиваемой силикатными расплавами  $\cos \theta = 1$ ).

*Метод максимального давления пузырьков.* Сущность этого метода состоит в том, что в расплав погружается небольшой платиновый капилляр, через который продувается воздух или какой-либо другой газ. Для отрыва пузырька газа от поверхности требуется произвести работу против сил поверхностного натяжения, поэтому он будет отрываться только при совершенно определенном давлении газа. С помощью присоединенного к установке манометра определяют максимальное давление внутри пузырька, необходимое для его отрыва. Это давление представляет собой функцию поверхностного натяжения, плотности расплава при данной температуре и радиуса отверстия капилляра. При калибровке установки по эталонной жидкости с известной величиной поверхностного натяжения из расчета можно исключить значения плотности расплава и радиуса отверстия капилляра. Вычисление поверхностного натяжения  $\sigma$  производится по следующей формуле:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{P}{P_0}, \quad (2.42)$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение расплава эталонной жидкости;  $P$  – давление внутри газового пузырька для исследуемого расплава;  $P_0$  – давление внутри газового пузырька для эталонной жидкости.

*Метод «сидячей» капли.* Из всех методов определения поверхностного натяжения расплавов наиболее простым является метод «си-

дядчей» (или неподвижной) капли. Суть этого метода сводится к расчету или графическому определению величины поверхностного натяжения по измеренным размерам капли и величине краевого угла смачивания, т. е. фактически по форме неподвижной капли. Недостатком этого метода является меньшая по сравнению с другими методами точность измерения. Несмотря на это, определение поверхностного натяжения по методу сидячей капли довольно часто применяется ввиду его простоты. Кроме того, несмотря на известные погрешности, этот метод все же позволяет получать достаточно точные для практических целей результаты.

### 2.7.3. Методика измерения краевого угла смачивания и определения поверхностного натяжения

Оборудование и материалы: трубчатая электрическая печь, регулятор напряжения, показывающий и регулирующий потенциометр, термопары ХА, осветитель с конденсором, объектив, экран, измерительное устройство, керамическая подложка, глазурь.

Схема прибора представлена на рис. 2.30.

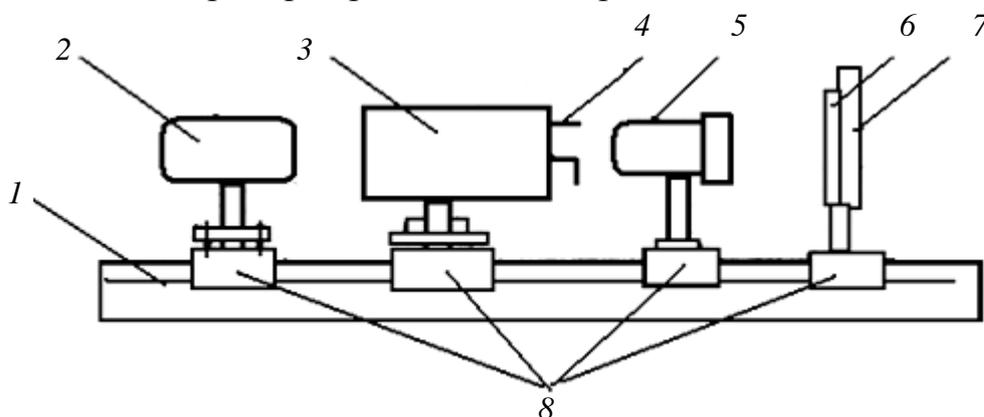


Рис. 2.30. Схема прибора для измерения краевого угла смачивания (вид сбоку):

1 – станина; 2 – осветитель с конденсором; 3 – электрическая печь; 4 – термопара; 5 – объектив; 6 – экран; 7 – измерительное устройство; 8 – подвижные основания;

На станине 1 прибора на подвижном основании 8 укреплены осветитель 2 с конденсором, электрическая печь 3, объектив 5 и экран 6. Образец порошка глазури в виде конуса, находящегося на керамической подложке, помещается в электрическую трубчатую печь 3.

Печь закрывается керамической заслонкой с отверстием, через заслонку проходит термопара 4 для измерения температуры в печи. Луч

света от осветителя 2 проходит через печь и с помощью объектива 5 дает на экране 6 теневое перевернутое изображение конуса образца, находящегося на керамической подложке. На экране смонтировано измерительное устройство 7 для определения краевого угла смачивания.

Схема экрана с измерительным устройством показана на рис. 2.31. Экран 1 представляет собой матовое стекло, заключенное в металлическую рамку. На экране подвешен металлический сектор 5, который с помощью каретки 4 может перемещаться по плоскости экрана

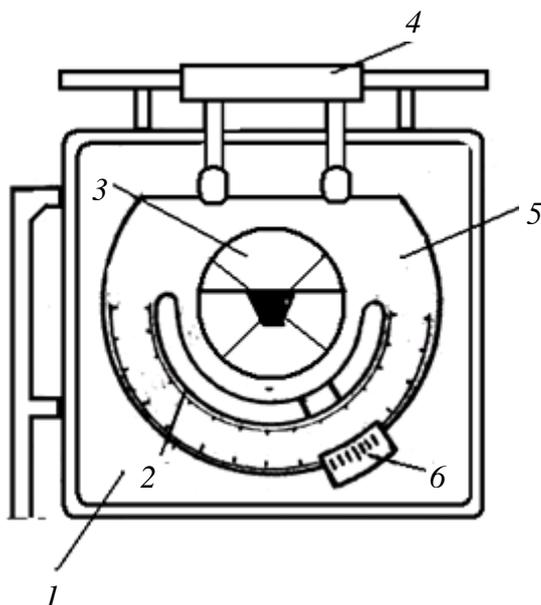


Рис. 2.31. Схема экрана с измерительным устройством:

1 – экран из матового стекла; 2 – шкала сектора; 3 – круговой транспортер с перекрестием; 4 – каретка; 5 – подвижный металлический сектор; 6 – движок транспорта

в горизонтальном и вертикальном направлениях. В центре сектора имеется круговой транспортер 3 с перекрестием из двух взаимно перпендикулярных линий. Круговой транспортер, на который проектируется перевернутое изображение образца, вращается с помощью движка 6 с делениями. Движок перемещается по окружности металлического сектора 5, имеющего верхнюю и нижнюю шкалы 2, градуированные в градусах.

Задачей работы является изучение изменения краевого угла смачивания керамических материалов глазурями в зависимости от температуры и определение величины

поверхностного натяжения расплава глазури при определенной температуре. Измерение складывается из следующих операций:

1) приготовление образца. Примерно 1–2 г исследуемой эмали или глазури растирают в ступке в тонкий порошок до такой степени, чтобы на ощупь не чувствовалось присутствие грубых зерен. Поверхность керамической подложки, на которую будет наноситься эмаль или глазурь, тщательно очищают от грязи и пыли. Порошок слегка увлажняют на листе бумаги и шпателем плотно набивают в специаль-

ную форму-конус. Форму ставят основанием на середину подложки и, постукивая шпателем по ее стенкам, снимают с образца. На подложке остается образец глазури в виде конуса (рис. 2.32). Для того чтобы в дальнейшем определить величину увеличения, которую дает оптическая система прибора, измеряют штангенциркулем высоту конуса  $h_1$  с точностью до 0,1 мм;

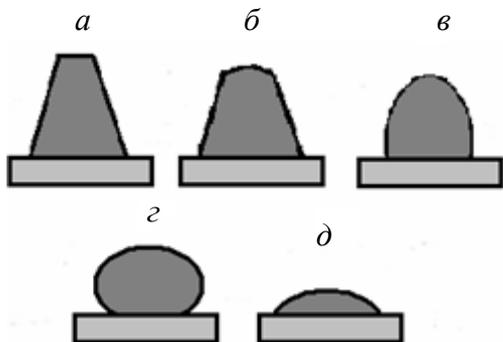


Рис. 2.32. Изменение формы образца эмали или глазури по мере повышения температуры

2) подложку с образцом помещают в печь по ее центру и закрывают печь керамической заслонкой с отверстием. Спай термопары должен находиться вблизи образца. После включения осветителя перемещением объектива и экрана по станине прибора добиваются четкого изображения образца на круговом транспорте экрана (изображение на круговом транспорте экрана получается перевернутым).

Штангенциркулем измеряют высоту теневого изображения конуса на экране ( $h_2$ ). Находят величину увеличения

$$K = \frac{h_2}{h_1};$$

3) включают печь и с помощью трансформатора по заранее заданному режиму поднимают температуру. По мере ее повышения происходит постепенное размягчение глазури (эмали), что проявляется в оплавлении ребер и деформации образца (рис. 2.32, б и в), после чего образуется жидкая капля. Именно с этого момента, когда глазурь расплавится и на подложке сформируется капля расплава, начинаются замеры краевого угла смачивания. Сначала капля вследствие недостаточной температуры не смачивает подложку и имеет вид, показанный на рис. 2.32, г, а затем по достижении соответствующей температуры приобретает способность к смачиванию и растекается по подложке, рис. 2.33, д (острый угол смачивания);

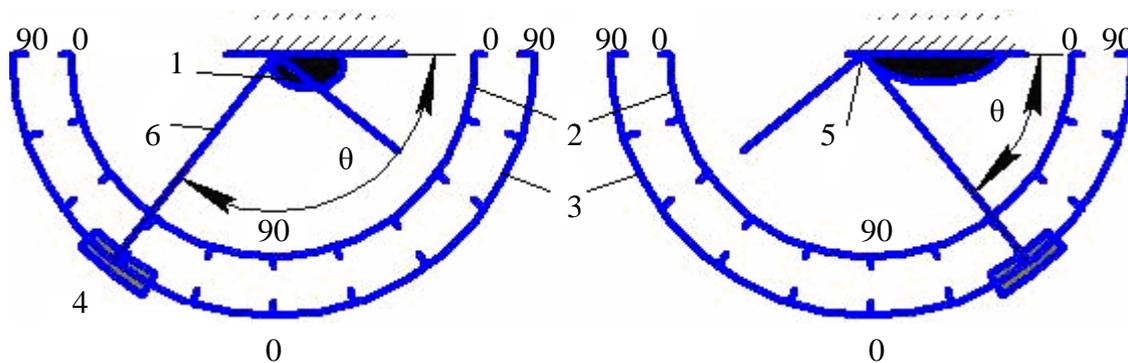


Рис. 2.33. Измерение краевого угла смачивания:

1 – капля расплава; 2 – верхняя шкала; 3 – нижняя шкала; 4 – движок транспорта; 5 – точка соприкосновения трех фаз; 6 – вертикальная линия перекрестия;  
 $\theta$  – краевой угол смачивания

4) замер краевого угла смачивания после образования капли производится следующим образом.

Продвигая с помощью каретки 3 (рис. 2.33) подвижный металлический сектор 2 параллельно плоскости экрана из матового стекла, устанавливают точку перекрестия кругового транспорта 4 точно в точке соприкосновения трех фаз – твердой (керамическая подложка), жидкой (капля расплава) и газообразной (воздух), при этом горизонтальная линия перекрестия должна совпадать с линией поверхности подложки, т. е. с основанием конуса образца. Исходным положением движка 5 будет являться крайнее нижнее положение (средняя риска движка против отметки  $90^\circ$  верхней шкалы). После этого, передвигая движок транспорта, устанавливают перекрестие таким образом, чтобы его вертикальная линия образовывала касательную к поверхности капли, проведенную из точки соприкосновения трех фаз (рис. 2.33). Отсчет краевого угла смачивания производится на верхней и нижней шкалах, нанесенных по окружности металлического сектора (одно малое деление соответствует  $1^\circ$ ), по положению центральной риски движка транспорта;

5) замеры краевого угла смачивания производятся через каждые  $20^\circ$ . Результаты заносятся в таблицу, где фиксируется температура и соответствующий ей угол смачивания. По полученным данным строится график в координатах температура (ось абсцисс) – угол смачивания (ось ординат);

6) при определенной температуре (задаваемой преподавателем) наряду с измерением краевого угла смачивания на экране производит-

ся измерение теневой высоты капли от экватора (наибольшего сечения капли) до вершины  $h_1$  (рис. 2.34). Делением полученного значения на величину увеличения  $K$  определяют истинную высоту капли:

$$h = h_1 / K.$$

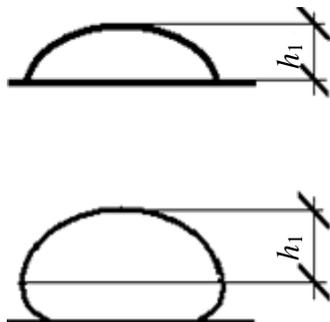


Рис. 2.34. Определяемые размеры капли

По краевому углу смачивания и размерам капли вычисляют поверхностное натяжение расплава при данной температуре;

7) вычисление поверхностного натяжения производится по уравнению Квинке:

$$\sigma_{\text{ж-г}} = \frac{g\rho h^2}{2(1 + \cos\theta)}$$

где  $\sigma_{\text{ж-г}}$  – поверхностное натяжение на границе раздела жидкость – газ, Н/м;  $g$  – ускорение силы тяжести,  $g = 9,81 \text{ м/с}^2$ ;  $\rho$  – плотность расплава при данной температуре (дается преподавателем),  $\text{кг/м}^3$ ;  $\theta$  – краевой угол смачивания (измеренный в жидкой фазе), град;  $h$  – высота капли от основания до вершины.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер, Р. К. Химия кремнезема: в 2 ч./Р. К. Айлер.– М.: Мир. 1982. – 2 т.
2. Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1974. – 365 с.
3. Бабкова, Н. М. Фізичная хімія тугаплаукіх неметалічных і сілікатных матэрыялау / Н. М. Бабкова. – Мінск: БГТУ, 1997. – 334 с.
4. Бабкова, Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / Н. М. Бабкова. – Минск: Вышэйшая школа, 2007. – 301 с.
5. Бартенев, Г. М. Строение и механические свойства неорганических стекол / Г. М. Бартенев. – М.: Стройиздат, 1966. – 216 с.
6. Бобкова, Н. М. Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких соединений / Н. М. Бобкова, Л. М. Силич, И. М. Терещенко. – Минск: Университетское изд-во, 1998. – 175 с.
7. Бережной, А. С. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. – Киев, Наукова думка, 1970. – 542 с.
8. Методические указания к лабораторным работам по физической химии силикатов и других тугоплавких соединений / В. К. Бочаров [и др.]. – Белгород, БТИСМ, 1986. – 62 с.
9. Бокий, Г. В. Кристаллохимия / Г. В. Бокий. – М.: Химия, 1960. – 400 с.
10. Брэгг, У. Кристаллическая структура минералов / У. Брэгг, Г. Кларингбулл. – М., Мир. 1967. – 390 с.
11. Будников, П. П. Реакции в смесях твердых веществ / П. П. Будников, А. М. Гингтлинг. – М., Стройиздат, 1971. – 474 с.
12. Вест, А. Химия твердого тела: в 2 т. / А. Вест. – М., Мир, 1988. – 2 т.
13. Галахов, Ф. Я. Ликвационные явления в стеклах / Ф. Я. Галахов, Б. Т. Варшал. – Л.: Химия, 1969. – 196 с.
14. Горшков, В. С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров. – М., Высшая школа. 1988. – 400 с.
15. Кешишян, Т. Н. Практикум по химии кремния и физической химии силикатов / Т. Н. Кешишян, В. Т. Савельев. – М., 1970. – 80 с.
16. Керамические материалы / под ред. Г. Н. Масленниковой. – М., Стройиздат, 1991. – 314 с.

17. Клюев, В. П. Методы и аппаратура для контроля вязкости стекла: Обзор / В. П. Клюев, А. С. Тотеш. – М.: ВНИИЭСМ, 1975. – 59 с.
18. Куколев, Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов / Г. В. Куколев. – М., Стройиздат. 1966. – 463 с.
19. Кузнецова, Т. В. Физическая химия вязущих материалов / Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов, В. В. Тимашов. – М., Высшая школа. 1989. – 654 с.
20. Андреев, Н. С. Явления ликвации в стеклах / Н. С. Андреев, О. В. Мазурин, Е. А. Порай-Кошиц и др. / – Л., Наука, 1974. – 227 с.
21. Павлов, П. В. Физика твердого тела / П. В. Павлов, А. В. Хохлов. – М., Высшая школа 2000. – 494 с.
22. Терещенко, И. М. Теоретические основы получения неорганических неметаллических материалов: в 2 ч. / И. М. Терещенко. – Минск, БГТУ 1999. – 227 с.
23. Федоров, Н. Ф. Лабораторный практикум по физической химии силикатов / Н. Ф. Федоров, Т. А. Туник. – Л., МТИ 1987. – 82 с.
24. Химическая технология керамики и огнеупоров / под ред. П. П. Будникова. – М., Стройиздат, 1972. – 552 с.
25. Химическая технология стекла и ситаллов / под ред. Н. М. Павлушкина. – М., Стройиздат, 1983. – 431 с.
26. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник: в 4 т. – Л., Наука. 1969–1974. – 4 т.

**НАБОР ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ  
ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ**

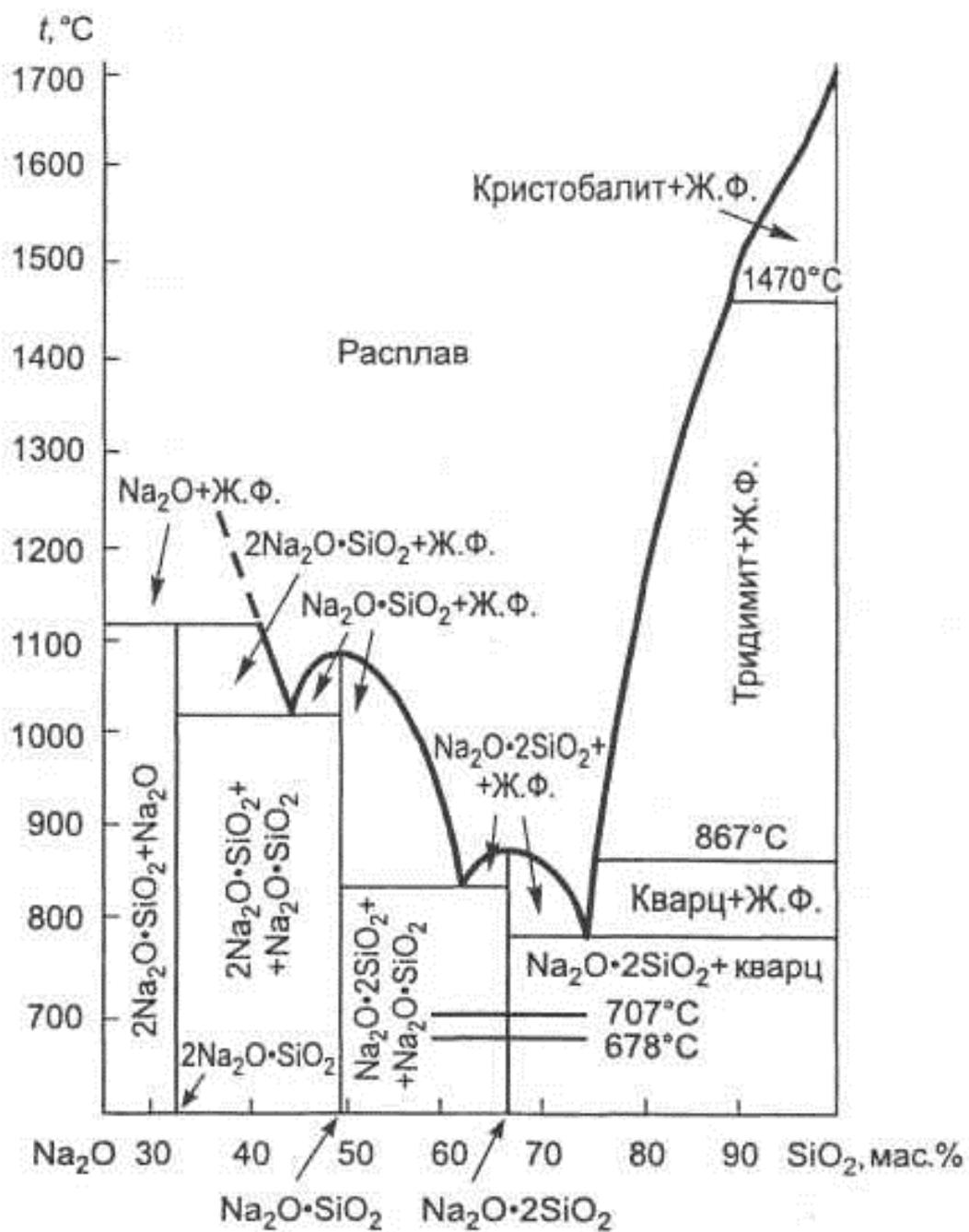


Рис. П1. Диаграмма состояния системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  (по Ф.Крачеку)

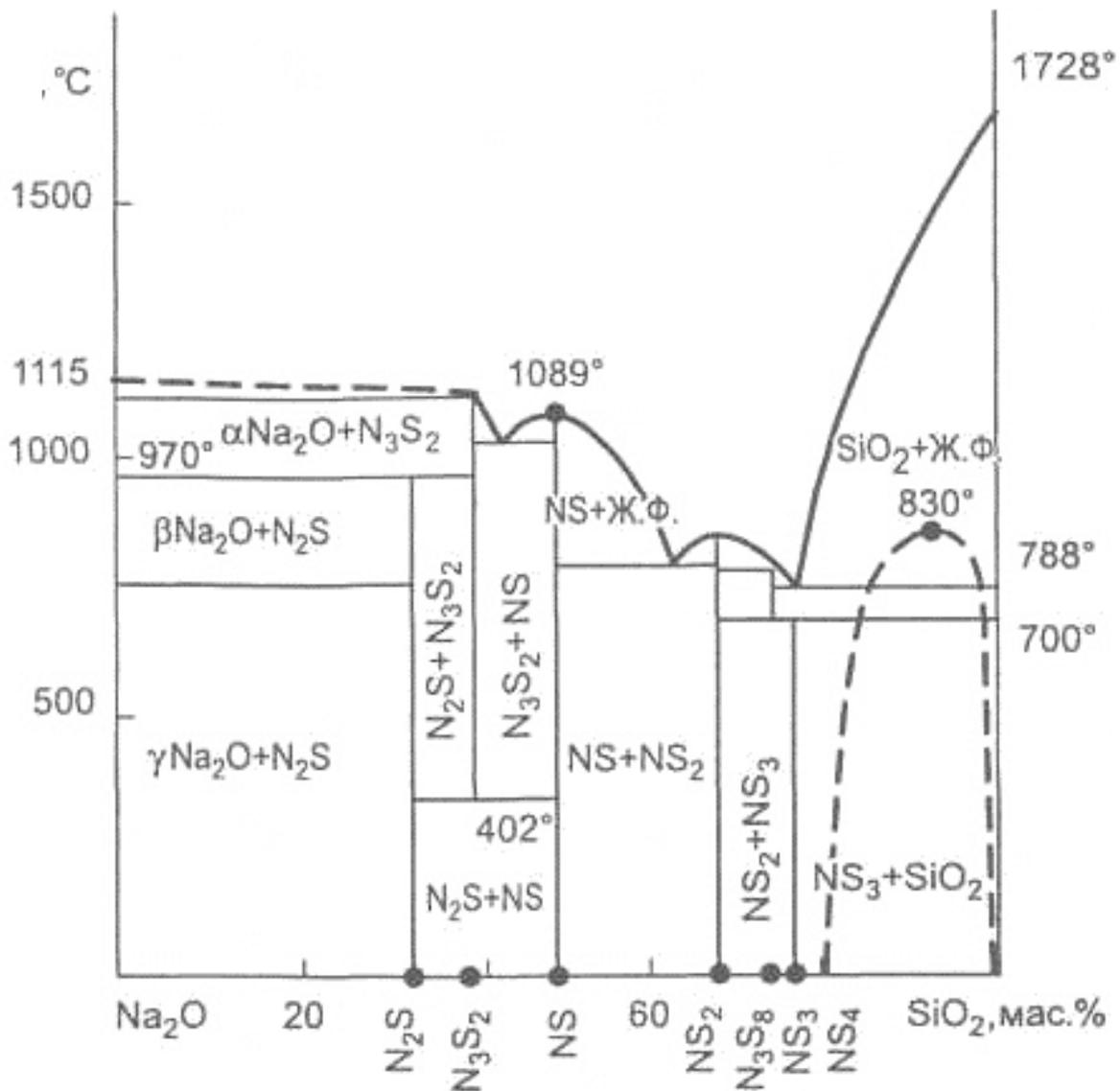


Рис. П2. Диаграмма состояния системы Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> (по А.С. Бережному):  
 NS-Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>; NS<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub>; NS<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O·3SiO<sub>2</sub>; NS<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>O·4SiO<sub>2</sub>; N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-  
 3Na<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub>; NS-2Na<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub>; N<sub>3</sub>S<sub>8</sub>-3Na<sub>2</sub>O·8SiO<sub>2</sub>

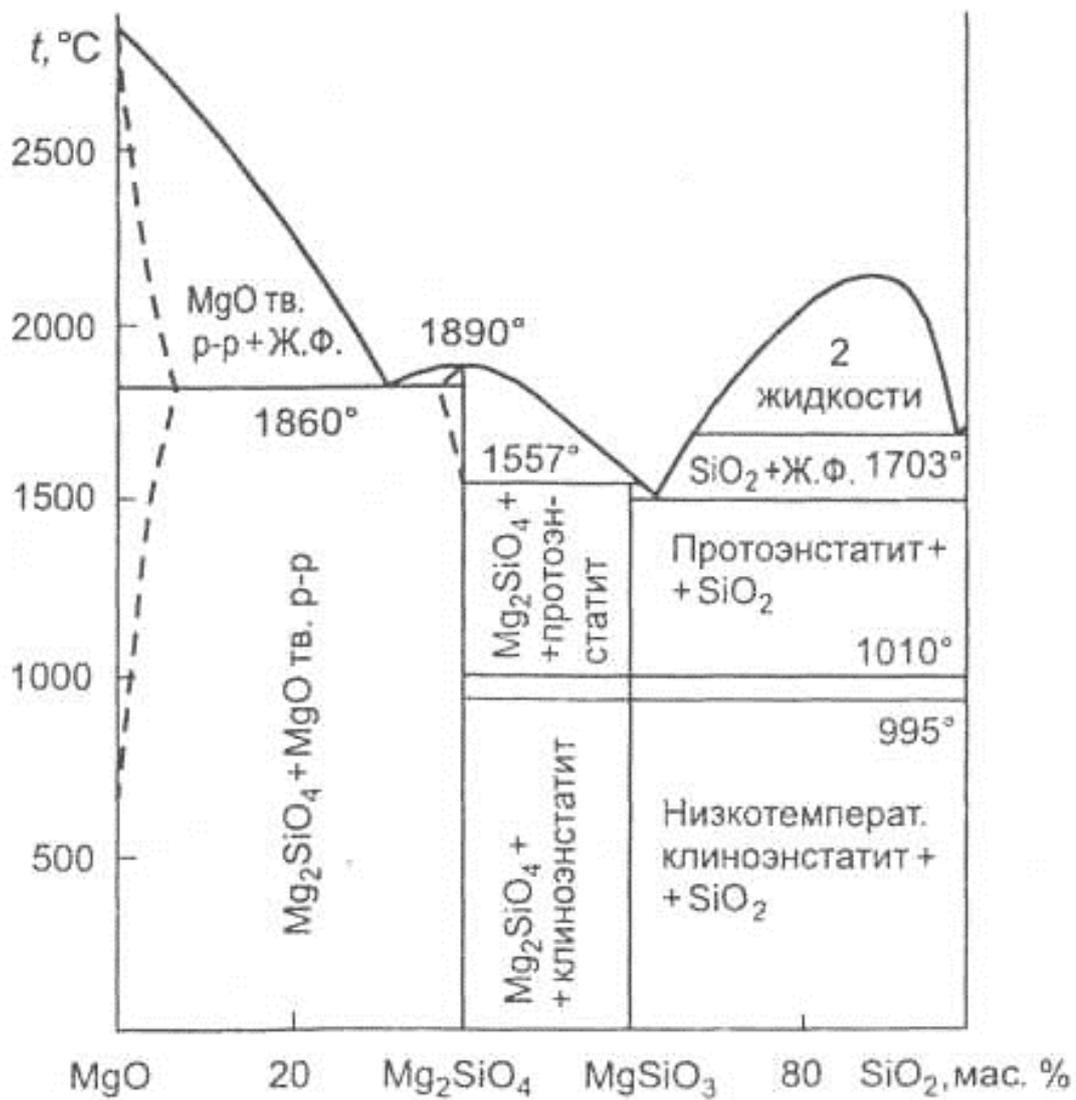


Рис. ПЗ. Диаграмма состояния системы MgO-SiO<sub>2</sub>

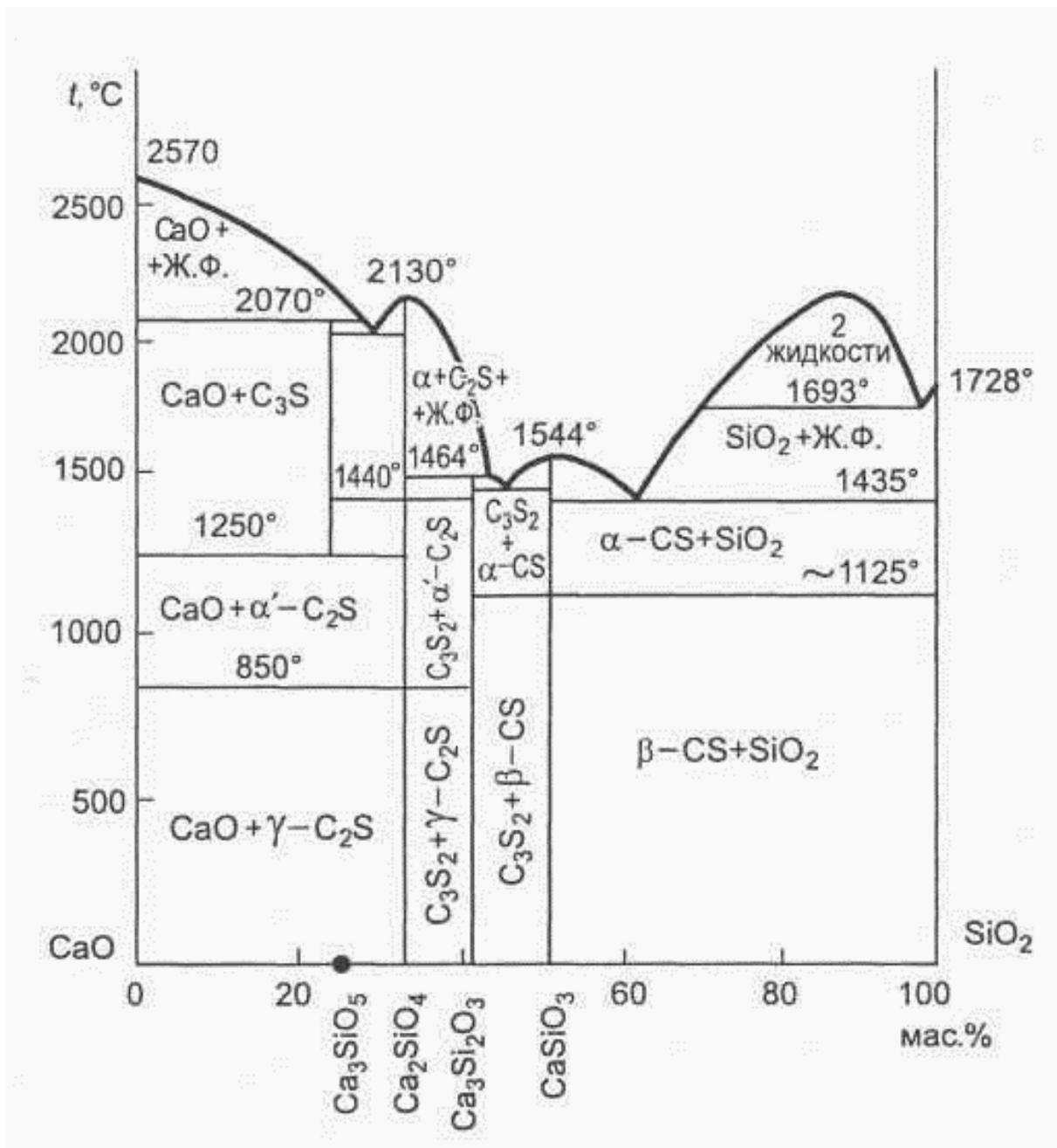


Рис. П4. Диаграмма состояния системы CaO-SiO<sub>2</sub>; CS-CaO-SiO<sub>2</sub>; C<sub>2</sub>S-2CaO-SiO<sub>2</sub>; C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-3CaO·2SiO<sub>2</sub>; C<sub>3</sub>S-3CaO·SiO<sub>2</sub>

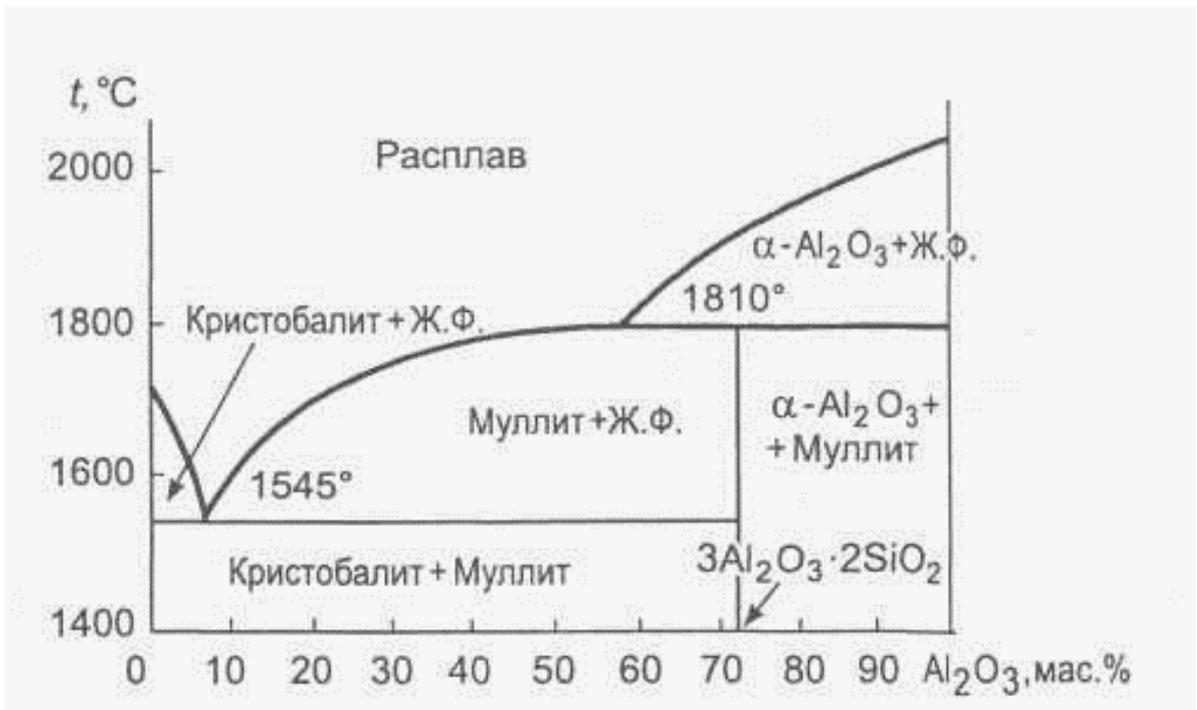


Рис. П5. Диаграмма состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (по Н. Боуэну и Дж. Грейгу) (метастабильный вариант)

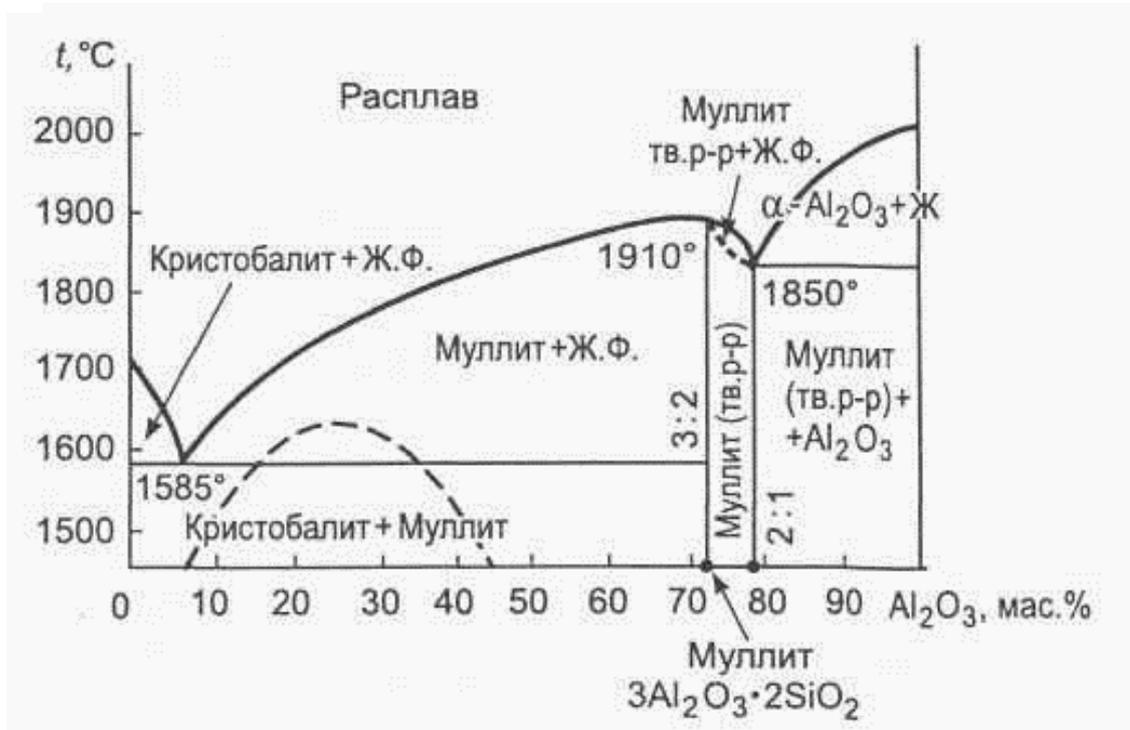


Рис. П6. Диаграмма состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (по Н.А. Торопову и Ф. Я. Галахову) (стабильный вариант)

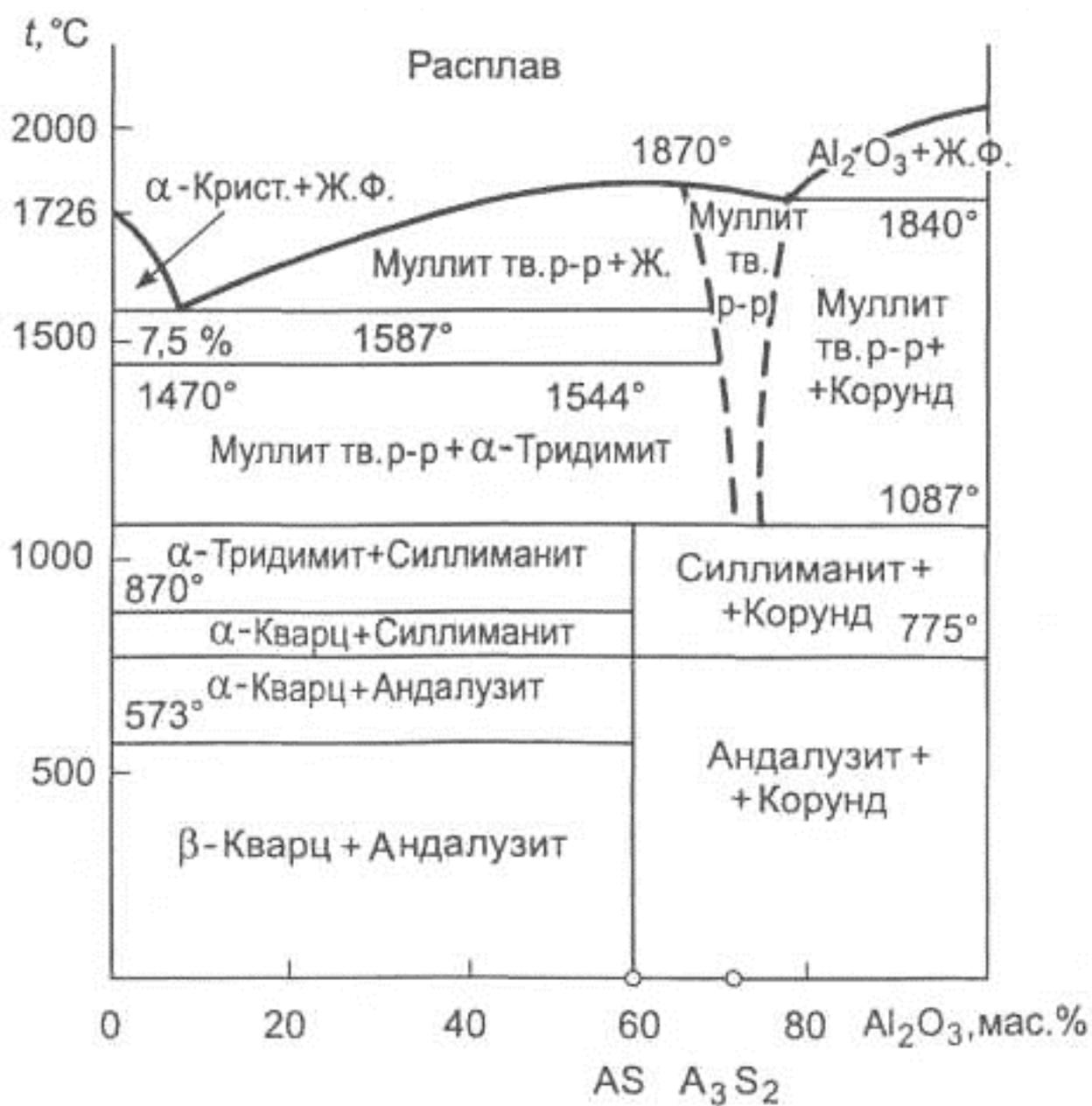


Рис. П7. Диаграмма состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  (по А.С. Бережному):  
 $\text{AS}-\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ;  $\text{A}_3\text{S}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

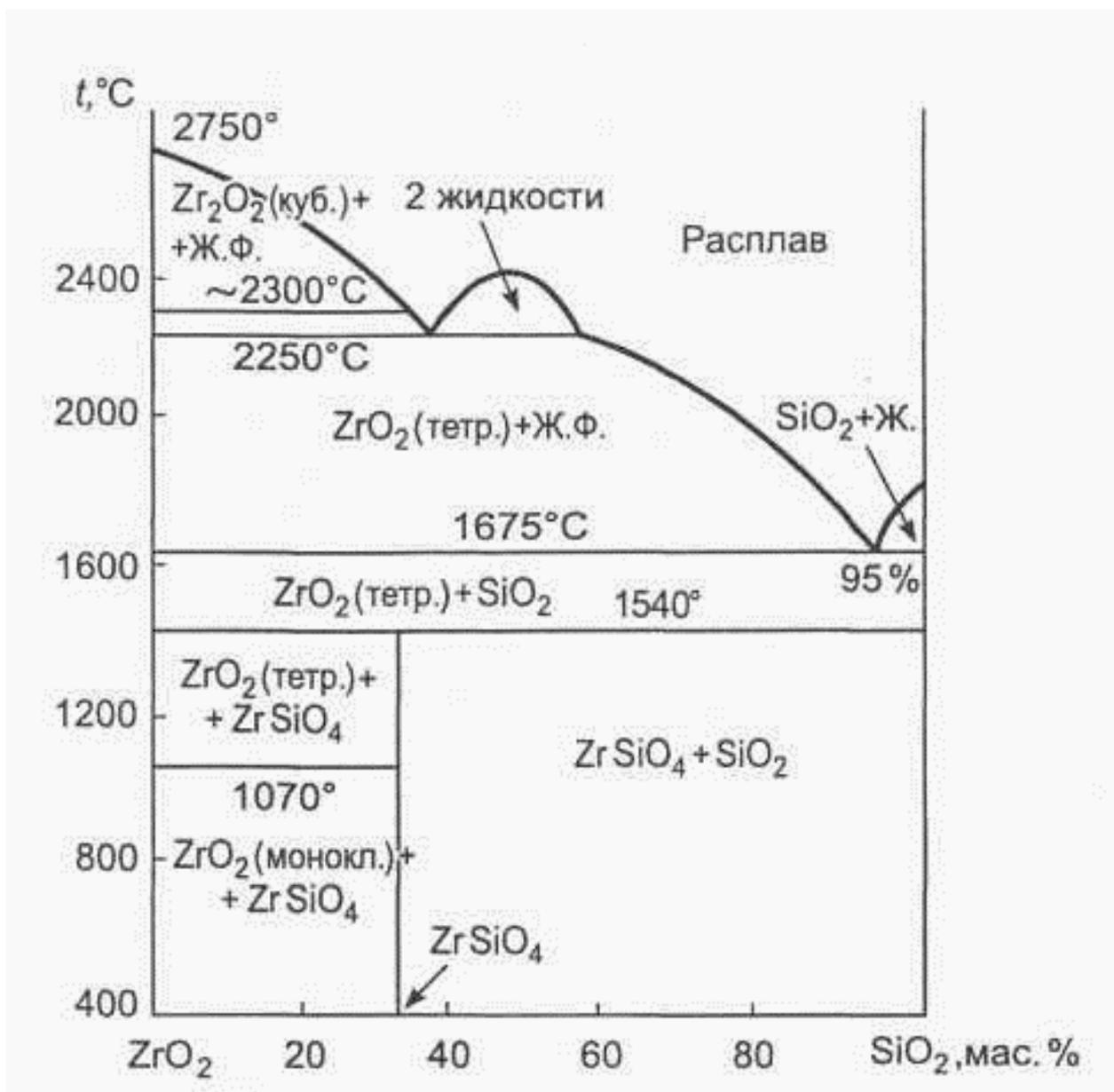


Рис. П8. Диаграмма состояния системы  $ZrO_2$ - $SiO_2$

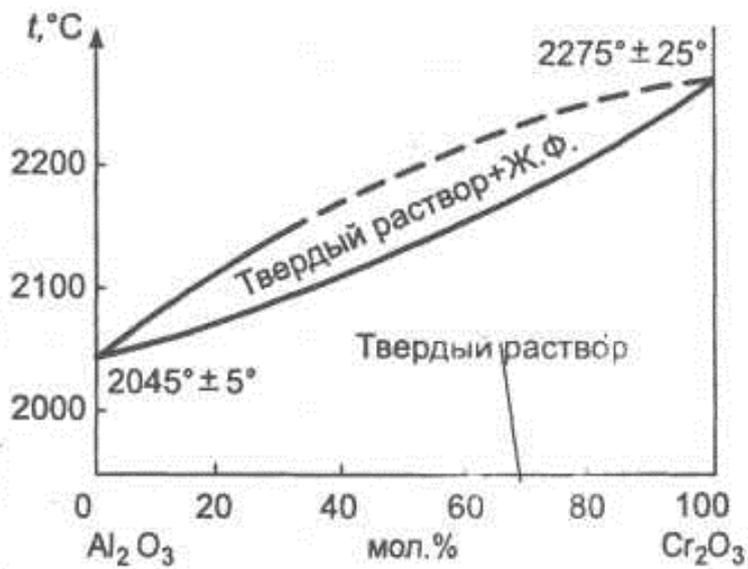


Рис. П9. Диаграмма состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

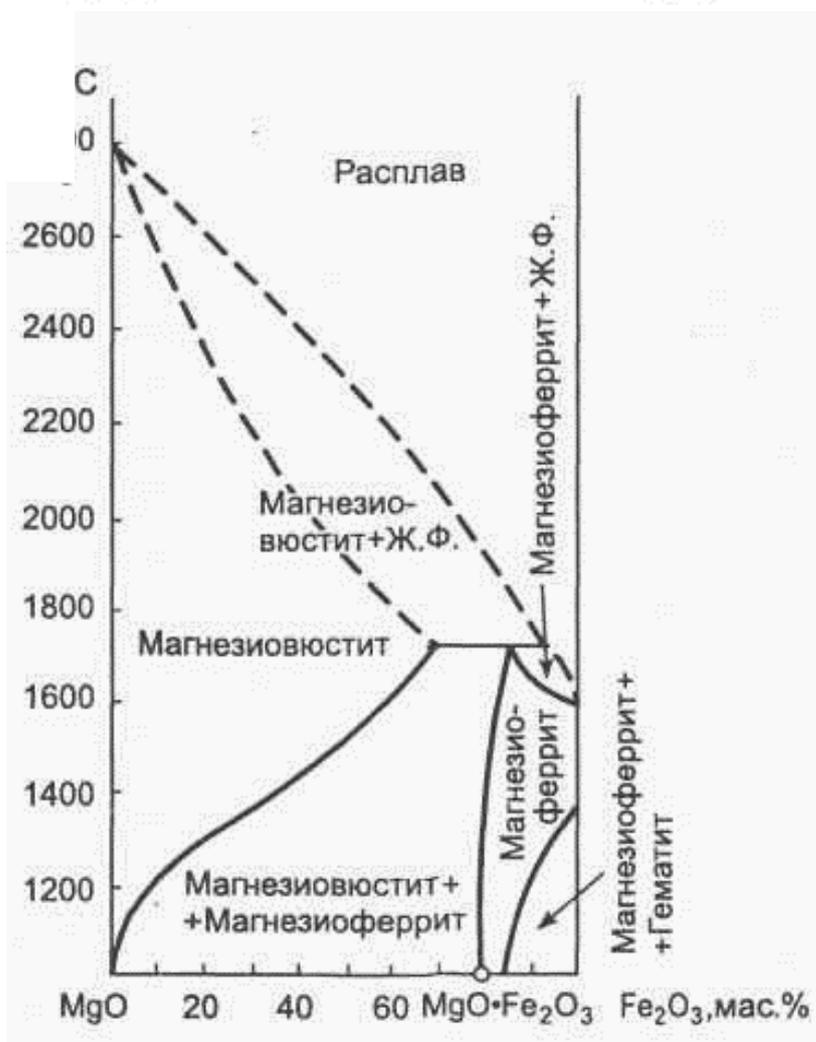


Рис. П10. Диаграмма состояния системы  $\text{MgO}$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$

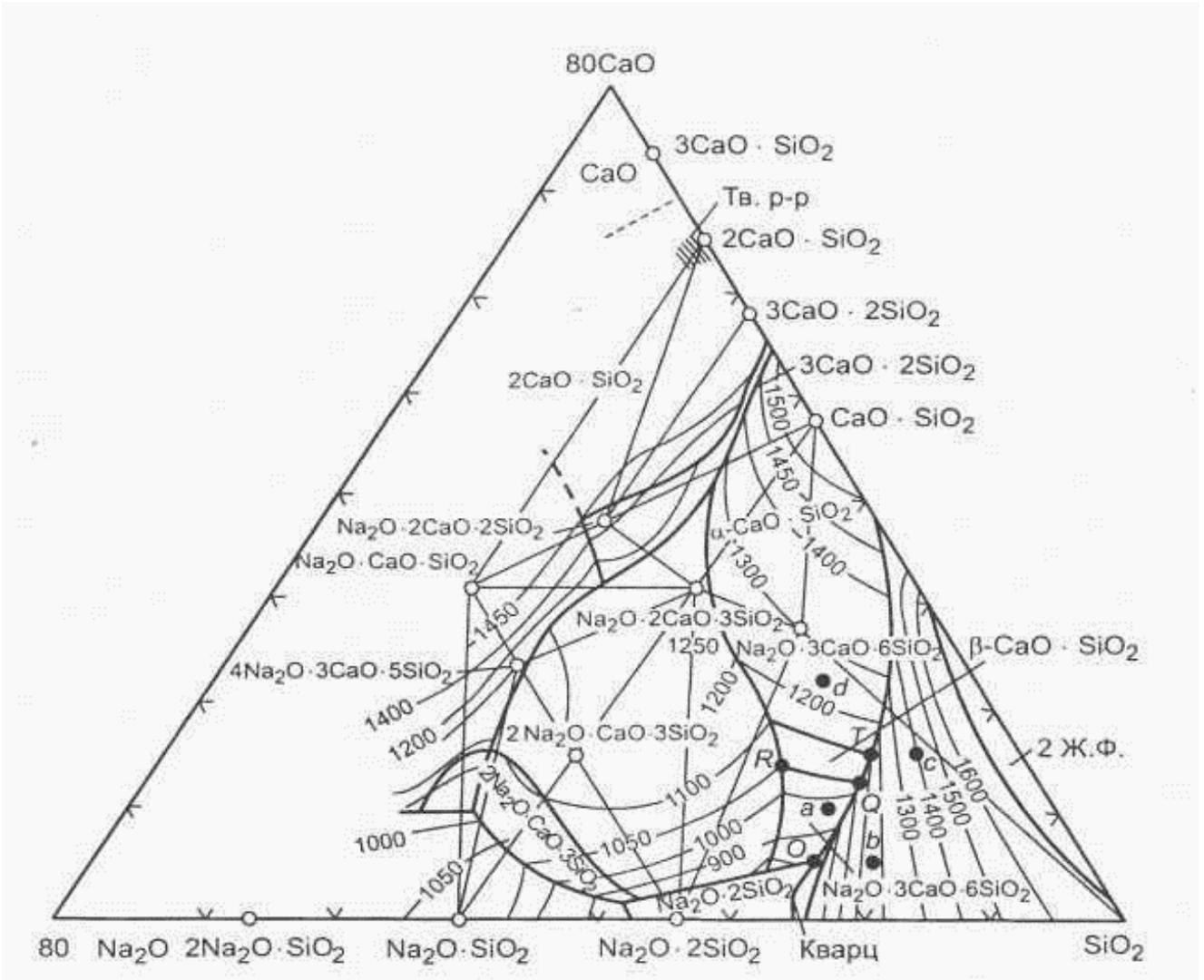


Рис. П11. Диаграмма состояния системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

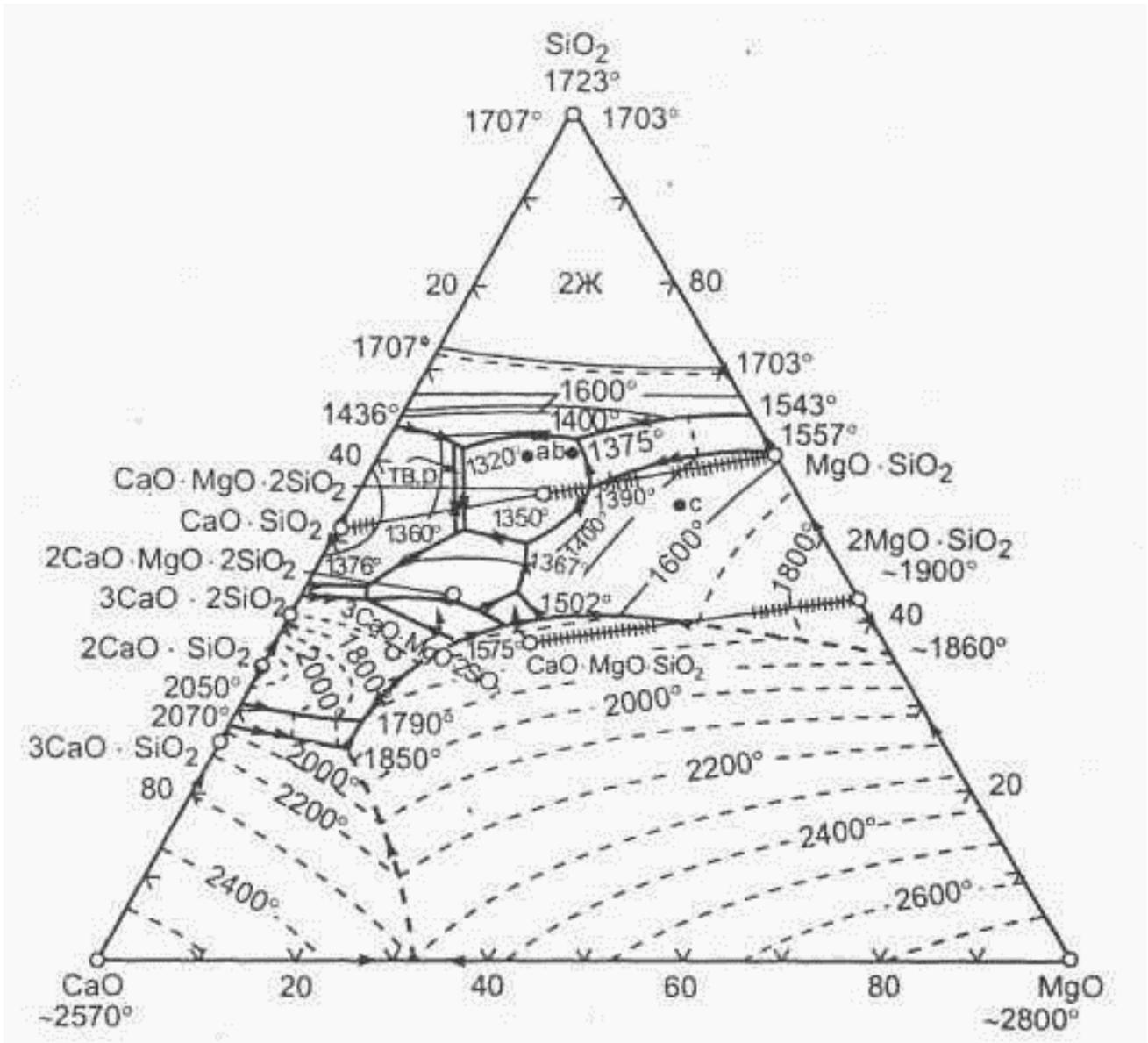


Рис. П12. Диаграмма состояния системы MgO–CaO–SiO<sub>2</sub>

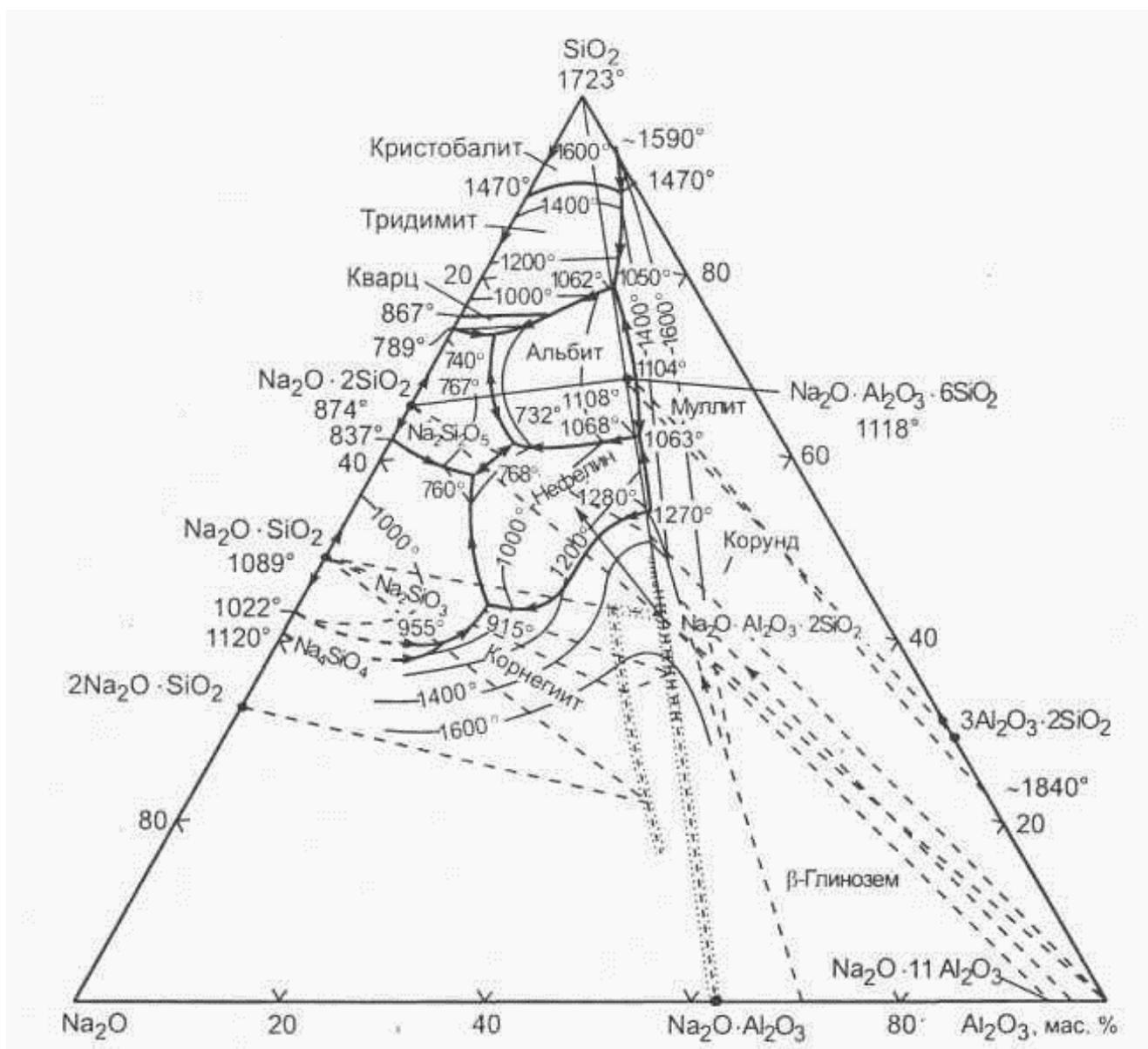


Рис. П13. Диаграмма состояния системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

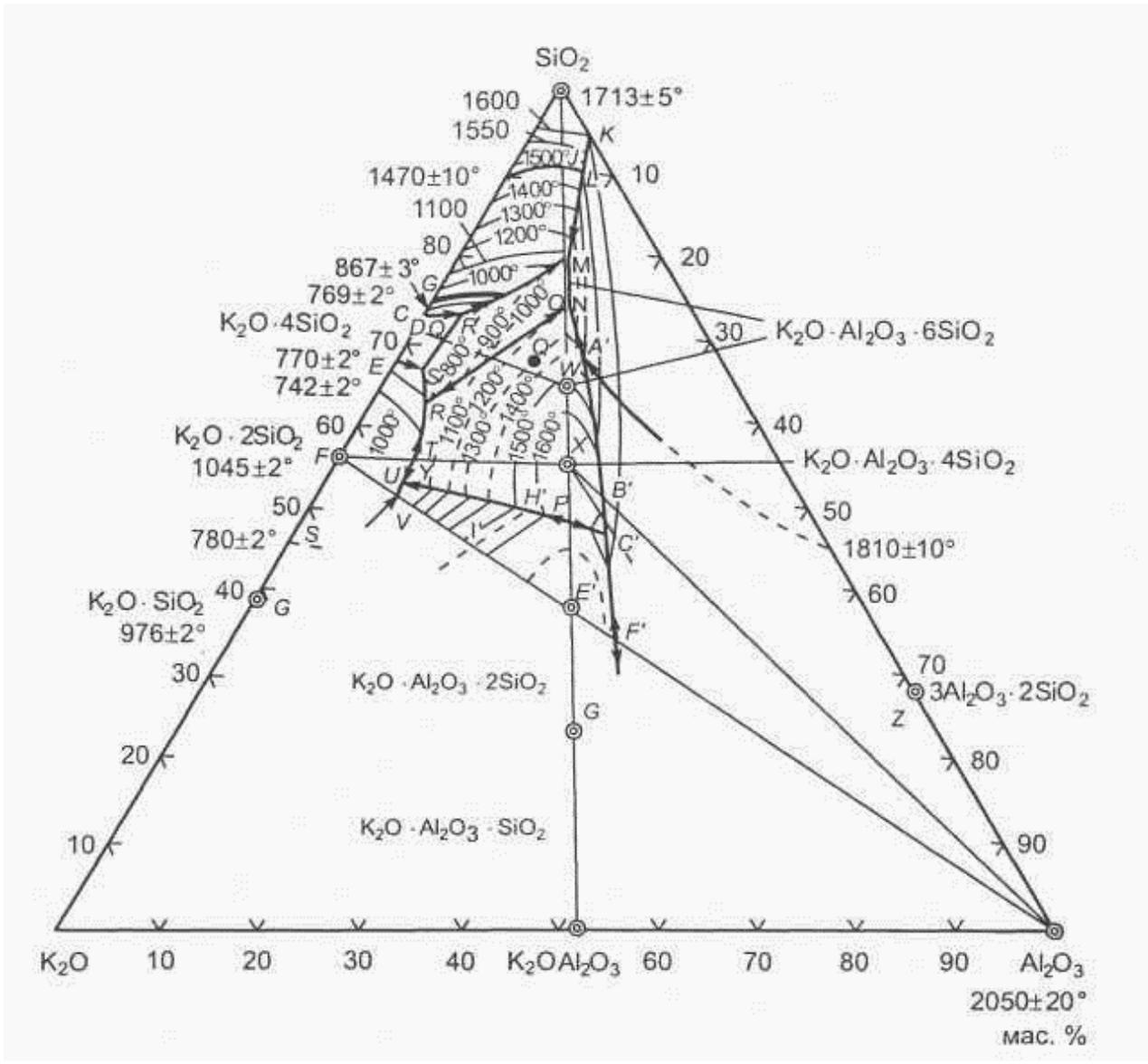


Рис. П14. Диаграмма состояния системы  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$

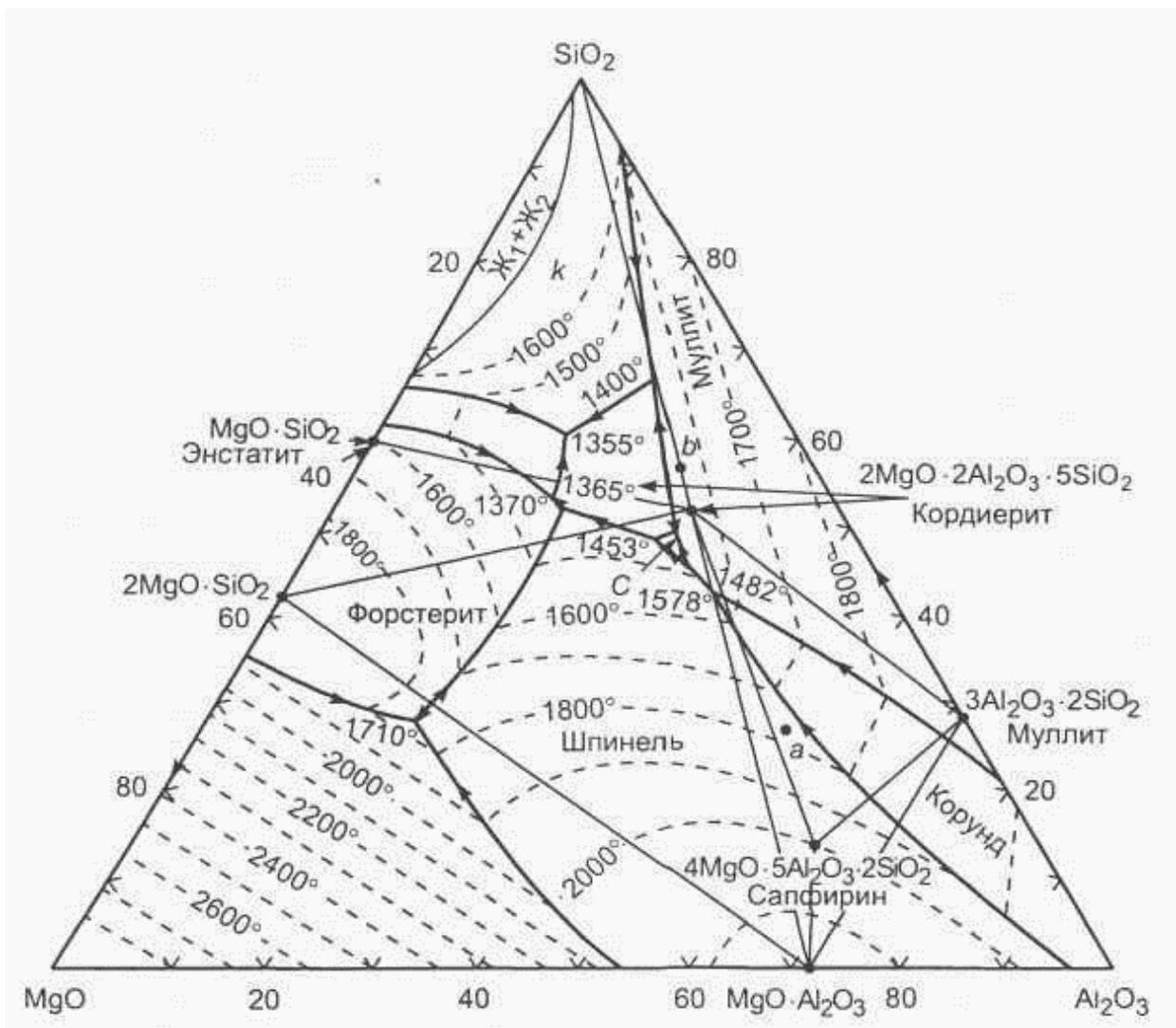


Рис. П15. Диаграмма состояния системы MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

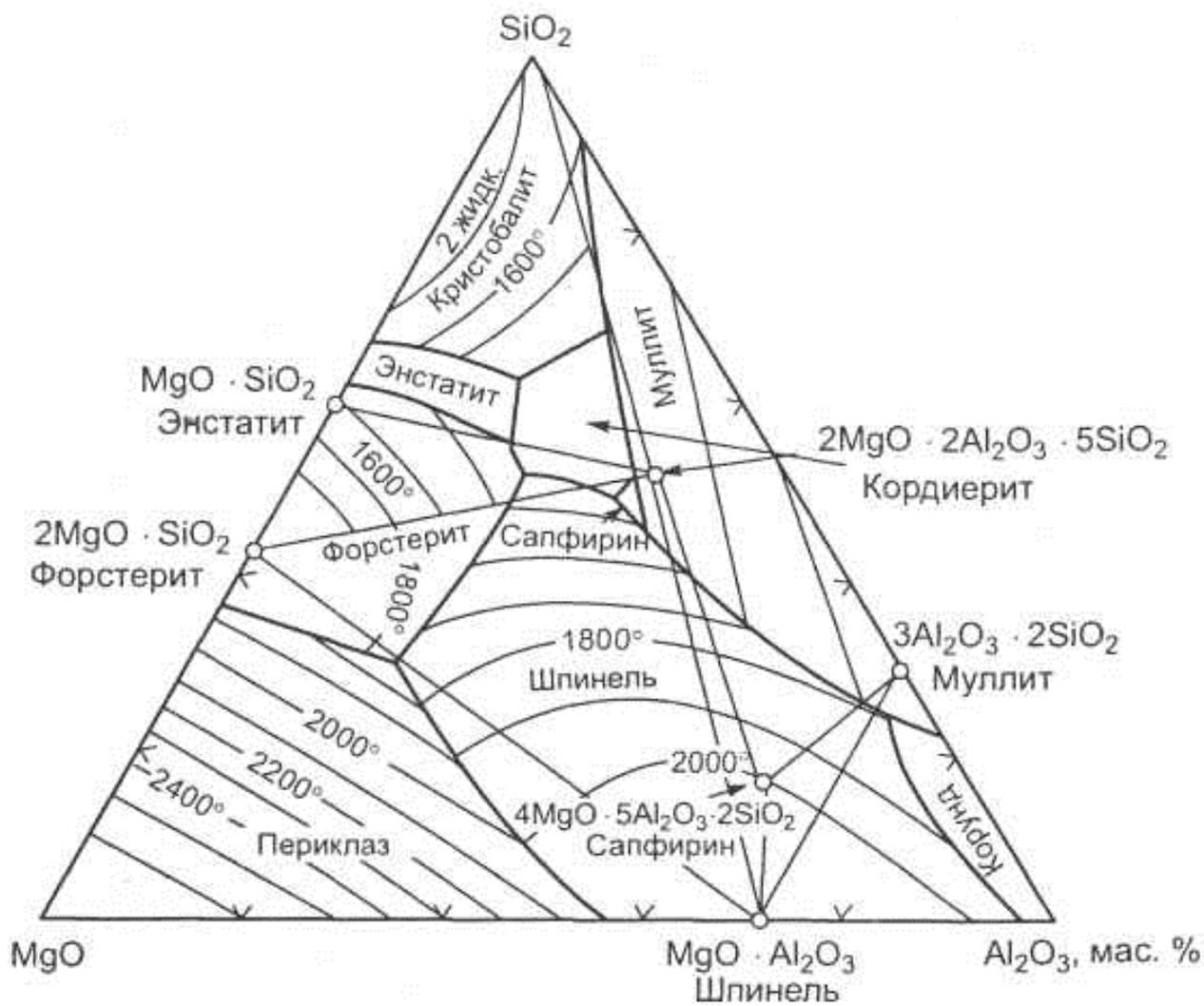


Рис. П16. Диаграмма состояния системы  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$   
(с уточнениями Н.М. Бобковой)

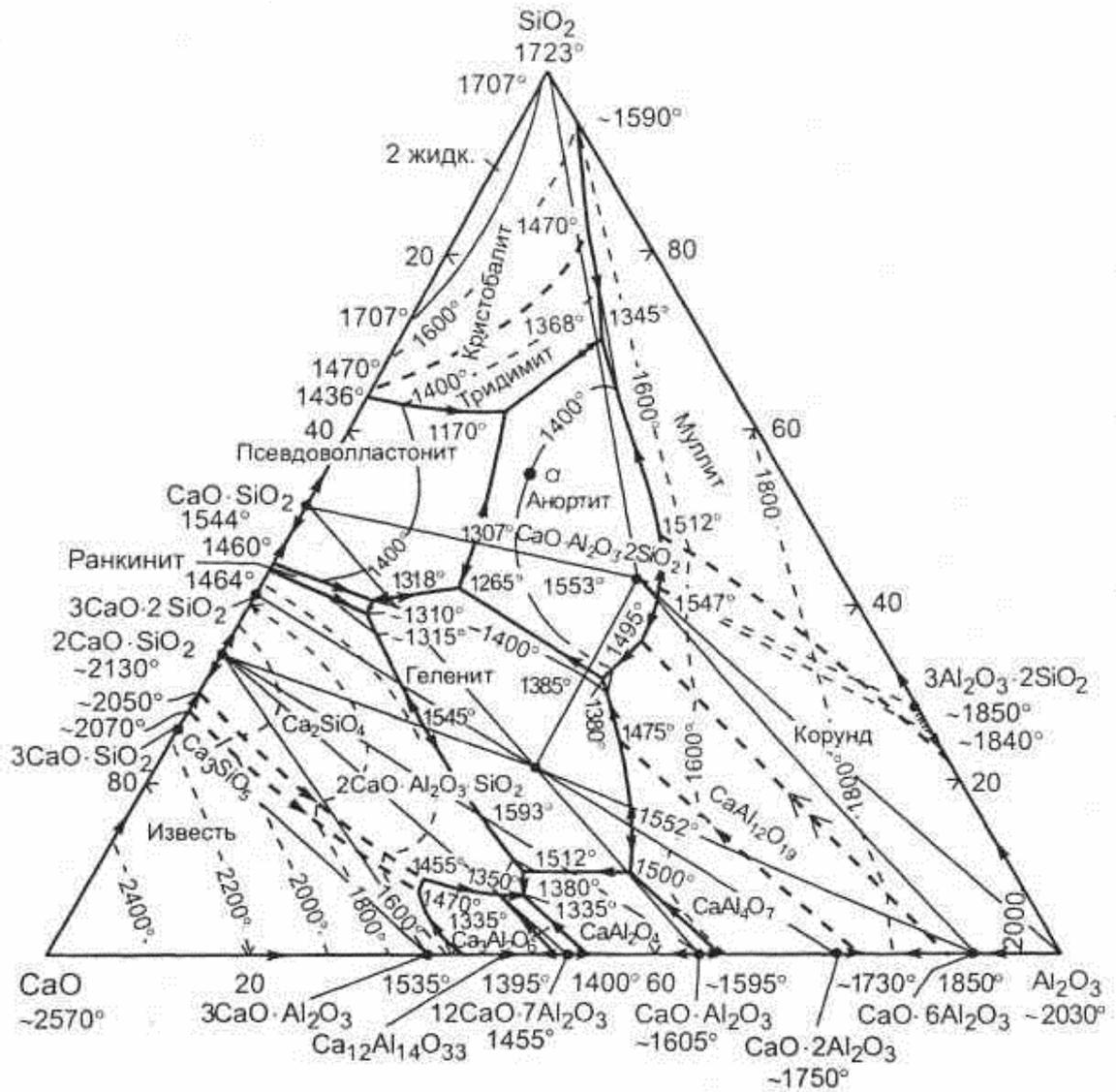


Рис. П17. Диаграмма состояния системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

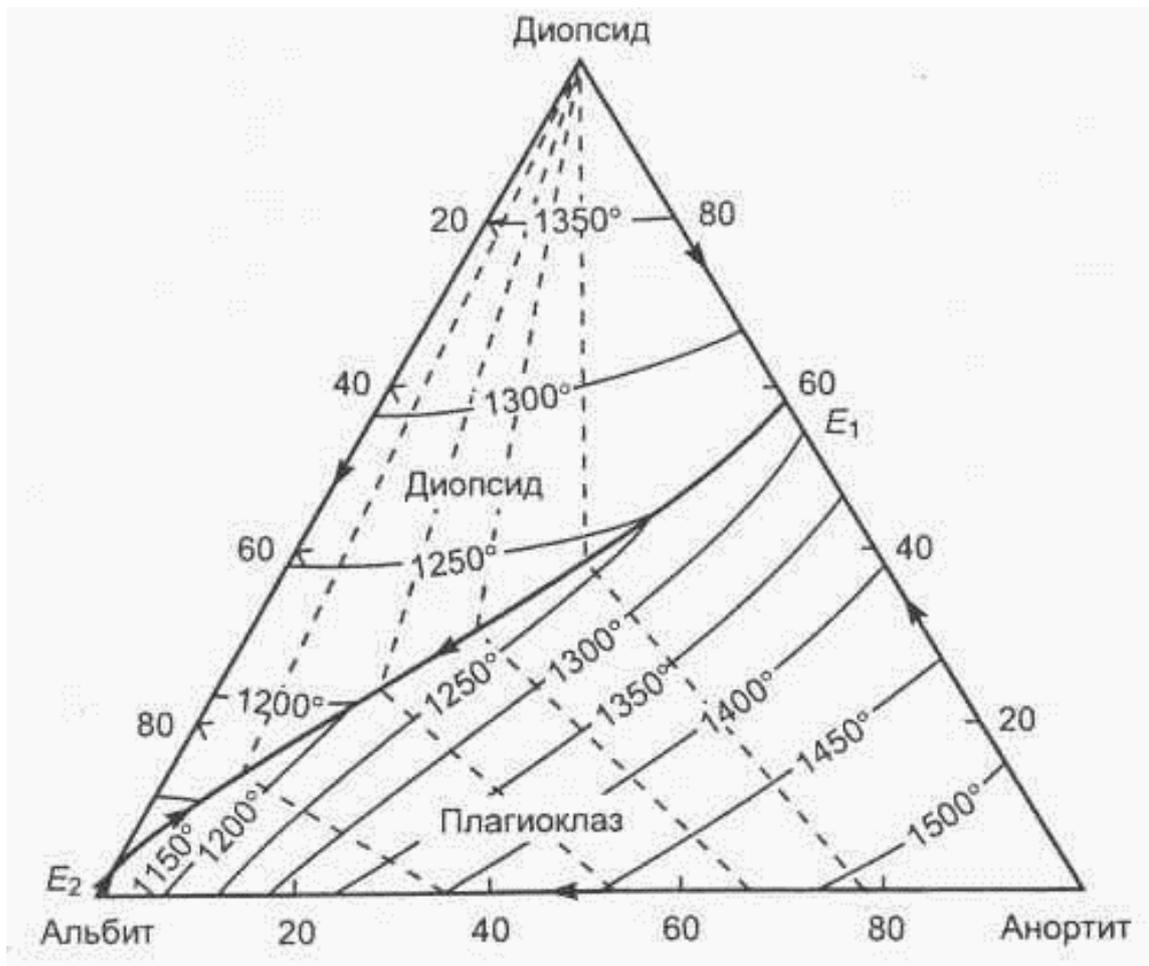


Рис. П18. Диаграмма состояния системы альбит—анортит—диопсид

Учебное издание

**Бобкова** Нинель Мироновна, **Терещенко** Игорь Михайлович,  
**Павлюкевич** Юрий Геннадьевич

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИ-  
ЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ПРАКТИКУМ**

Учебное пособие

Редактор

Подписано в печать                      2007. Формат 60×84/16.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л.                      . Уч.-изд. л.  
Тираж                      экз. Заказ                      .

Учреждение образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220050. Минск, Свердлова, 13а.  
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220050. Минск, Свердлова, 13.  
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.