

Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися литературными данными по зависимости пористости от температуры обжига керамики.

Л и т е р а т у р а

1. Беркман А.С., Мельникова И.Г. Структура и морозостойкость стеновых материалов, М., 1962.
2. Дубинин М.М. Поверхность и пористость адсорбентов. - В кн.: Основные проблемы теории физической адсорбции. М., 1970.
3. Дубинин М.М. Физико-химические основы сорбционной техники. М., 1935.
4. Лыков А.В. Теория сушки. М., 1968.
5. Блантер М.Е. Методика исследования металлов и обработка опытных данных. М., 1952.
6. Дударев Г.Н. Практикум по технологии керамики и огнеупоров. М., 1958.
7. Лыков А.В. Теоретические основы строительной теплофизики. Минск, 1961.
8. Будников П.П. Керамическая технология, ч. 1. М., 1932.

И.А. Конопелько

ТЕРМОДИНАМИКА ТЕПЛОГО РАСШИРЕНИЯ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА

Для процесса теплового расширения кварцевого песка, протекающего при постоянном давлении, первый закон термодинамики будет выражаться в виде следующего уравнения [1-3]:

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta v, \quad (1)$$

где ΔH - приращение энтальпии, или полная теплота процесса (при $p = \text{const}$ $\Delta H = \Delta Q$; ΔU - приращение внутренней энергии при $v = \text{const}$; Δv - приращение объема в результате теплового расширения тела при $p = \text{const}$).

Итак, при нагревании кварцевого песка, как и любого твердого тела, поглощаемое тепло идет на увеличение внутренней энергии ΔU при $V = \text{const}$, а следовательно, и теплоемкости в соответствии с соотношением $C_v = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v$, а

также на работу теплового расширения, равную $P \Delta v$.

Принципиальный механизм поглощения тепла при нагревании кварцевого песка объясняется преимущественно колебанием атомов кремния и кислорода относительно узлов кристаллической решетки. Что касается влияния поглощения тепла на увеличение кинетической энергии электронов, то оно весьма незначительно при обычных температурах нагревания. Внутриатомное движение электронов существенно изменяется лишь при температурах, достигающих многих тысяч градусов [4].

Колебательным движением атомов в кристаллической решетке определяется как теплоемкость при $v = \text{const}$, так и расширение тела при $p = \text{const}$.

Тепловые колебания составных частей кристаллической решетки являются простейшим видом атомных дефектов.

Средняя амплитуда атомных колебаний изменяется прямо пропорционально корню квадратному от абсолютной температуры [5]. Наряду с этим имеют место более серьезные нарушения порядка в кристалле. При любой температуре, отличной от абсолютного нуля, в кристалле существуют атомы, энергия которых настолько велика, что они способны покинуть регулярные позиции в узлах решетки и перейти в промежуточные положения, называемые междоузлиями. Согласно Я.И. Френкелю [6], число дефектов экспоненциально возрастает с повышением температуры. Это в свою очередь сказывается на общем характере теплового расширения кристалла.

Общее изменение энтропии колебательного движения в кристалле при увеличении температуры будет выражаться уравнением

$$\Delta S = \Delta S_v + \Delta S_p, \quad (2)$$

где ΔS_v - изменение энтропии за счет увеличения внутренней энергии при $v = \text{const}$; ΔS_p - изменение энтропии, обусловленное работой расширения при $p = \text{const}$.

Согласно квантовой теории, при $v = \text{const}$ изменение энтропии, приходящееся на 1 г-атом кристалла, при возрастании частоты колебаний осцилляторов от ν до ν' выражается уравнением [7]

$$\Delta S_v = 3R \ln \left(\frac{\nu'}{\nu} \right). \quad (3)$$

При сравнительно высоких температурах, когда $\frac{\theta}{T} \ll 1$ (θ - характеристическая температура, равная $\frac{h \nu_m}{k}$ $B \nu_m$, где h - постоянная Планка; ν_m - максимально разрешенная частота; k - постоянная Больцмана), значение $3R$ равно C_V . Тогда получим:

$$\Delta S_V = C_V \ln \left(\frac{\nu}{\nu'} \right). \quad (4)$$

Для случая теплового расширения твердого тела при $P = \text{const}$ изменение энтропии можно выразить следующим уравнением, аналогичным (4):

$$\Delta S_P = C_P \ln \left(\frac{\nu}{\nu'} \right). \quad (5)$$

Так как с повышением температуры возрастает скорость колебательного движения атомов относительно узлов кристаллической решетки, можно считать, что тепловое расширение тела будет определяться амплитудой скорости. В соответствии с гармоническим законом изменения скорости колебаний $\nu = -A \omega \sin(\omega t + a)$ амплитуда скорости B равна произведению амплитуды смещения A на частоту $\omega = 2\pi\nu$, т.е. $B = A \cdot 2\pi\nu$ [4]. Тогда в уравнении (5) отношение частот колебаний $\frac{\nu}{\nu'}$ можно выразить через отношение расширений $\frac{\epsilon}{\epsilon'}$ тела при соответствующих температурах

$$\Delta S_P = C_P \ln \left(\frac{\epsilon}{\epsilon'} \right). \quad (6)$$

Отсюда следует, что если значение теплового расширения возрастает, ΔS_P отрицательно. Отрицательное значение ΔS указывает на то, что процесс расширения твердого тела обусловлен поглощением тепла.

Поскольку процесс расширения твердого тела - обратимый, а для обратимых процессов $\Delta S = -\frac{\Delta Q}{T}$, то

$$\ln \left(\frac{\epsilon}{\epsilon'} \right) = -\frac{\Delta Q}{C_P T} \text{ или } \epsilon = \epsilon' \left(-\exp \frac{\Delta Q}{C_P} \cdot \frac{1}{T} \right). \quad (7)$$

Здесь ΔQ представляет собой теплоту расширения; ϵ' — предэкспоненциальный множитель.

Величина ϵ' имеет не эмпирический, а определенный физический смысл: она численно равна значению теплового расширения при максимально разрешенной частоте колебательного движения частиц при температурах, близких к температуре плавления твердого тела ($T \rightarrow T_{пл}$). Достоверность уравнения (7) подтверждается экспериментальными данными по расширению кварцевого песка при нагревании до 520°C . Об этом можно судить по прямолинейному ходу графиков зависимости $\lg \epsilon = \lg \epsilon' - \frac{K}{T}$, изображенных на рис. 1 ($K = 0,4343 \frac{\Delta Q}{C_p}$). Для построения графиков использованы результаты dilatометрического исследования кварцевого песка, измельченного до удельной поверхности, равной $3000 \text{ см}^2/\text{г}$. Эксперименты выполнены на образцах в виде балочек $10 \times 10 \times 120 \text{ мм}$, полученных прессованием кварцевого песка при удельном давлении 2500 Н/см^2 . Скорость нагревания образцов составляла 6, 9, 12, 15 град/мин. Пунктирная кривая 0 получена экстраполяцией и соответствует бесконечно медленному нагреванию ($v \rightarrow 0$).

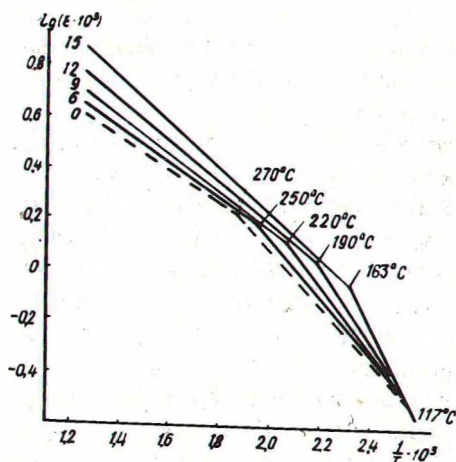


Рис. 1. Влияние скорости нагревания на температурную зависимость теплового расширения (ϵ) кварцевого песка. (Номера кривых соответствуют скорости нагревания образцов (в град/мин).)

По наклону прямых были определены коэффициенты K и ϵ' ; из выражения $K = 0,4343 \frac{\Delta Q}{C_p}$ вычислены значения величины $\frac{\Delta Q}{C_p}$; решением системы двух уравнений (7) рассчитаны значения температуры структурных превращений кремнезема ($T_{пр}^{\circ}\text{K}$), соответствующие точкам излома прямых.

Табл. 1. Термодинамические характеристики теплового расширения кварцевого песка при различной скорости нагревания, рассчитанные по уравнению

$$\epsilon = \epsilon' \left(- \exp \frac{\Delta Q}{C_p T} \right)$$

Скорость нагревал, град/мин	Температурный интервал, °С	T, °К	$\frac{\Delta Q}{C_p}, ^\circ\text{К}$	$\epsilon' \cdot 10^3$	T _{пр} , °К
0-15	до 117	1840	4237	15780	390
0	117-270	1068	2459	165	543
6	117-250	1120	2579	226	523
9	117-220	1240	2855	456	493
12	117-190	1468	3380	1754	463
15	117-163	1840	4237	15780	436
0	270-520	650	1497	28,2	543
6	250-520	655	1531	30,6	523
9	220-520	698	1607	36,4	493
12	190-520	763	1757	51,3	463
15	163-520	870	2003	80,2	436

Значения вычисленных термодинамических величин, характеризующих тепловое расширение образцов из кварцевого песка в определенных температурных интервалах при различной скорости нагревания, приведены в табл. 1.

Излом и угловое смещение прямых графика, их сходимости в точках, соответствующих температурам превращения тридимита (117° и 163°С), указывают на то, что термодинамическая сущность теплового расширения кварцевого песка обусловлена структурными и кинетическими закономерностями. Последние хорошо согласуются с уравнением (7) в температурной области 520°С. В области температур выше 520°С имеют место весьма заметные аномалии в расширении кварцевого песка, обусловленные завершением стабилизации структуры β-кварца и началом возможного его превращения в α-кварц.

Причина изменения теплового расширения кварцевого песка в зависимости от скорости его нагревания заключается в различной скорости превращений метастабильных фаз кремнезема, первоначально образующихся в результате тонкого измельчения песка. Наблюдаемый с замедлением скорости нагревания сдвиг аномальных точек излома прямых в области температур выше 163°С позволяет вполне определенно считать, что при большой скорости нагревания происходят превращения метастабильных фаз группы тридимита, а при замедленном нагревании — метафаз тридимита в метафазы кристобалита.

Аналогично стабильным модификациям кремнезема внутригрупповые превращения метафаз протекают с большей ско-

ростью, чем межгрупповые. Термодинамическая природа процесса теплового расширения кварцевого песка во всех случаях одинакова и заключается в увеличении подвижности структурных единиц с ростом температуры, при котором энтропия процесса принимает отрицательное значение. Однако специфические закономерности расширения песка в определенных температурных интервалах при различной скорости нагревания вытекают из различия в подвижности структурных элементов отдельных неустойчивых промежуточных фаз, близких к определенным модификациям SiO_2 , и из различия в скорости упорядочения структуры той или иной модификации. Поэтому в процессе существенную роль играет время, в течение которого происходит структурная перегруппировка.

Изменение кристаллической структуры кварцевого песка в связи с упорядочением структуры (превращением) метастабильных фаз кремнезема вызывает изменение параметров колебательного движения, в том числе и частоты колебаний. Этим обстоятельством объясняется то, что предэкспонента ϵ' и коэффициент K , а следовательно, и величина $\frac{\Delta Q}{C_p}$, как видно из табл. 1, изменяются в зависимости от скорости нагревания и имеют различные значения для отдельных интервалов температуры.

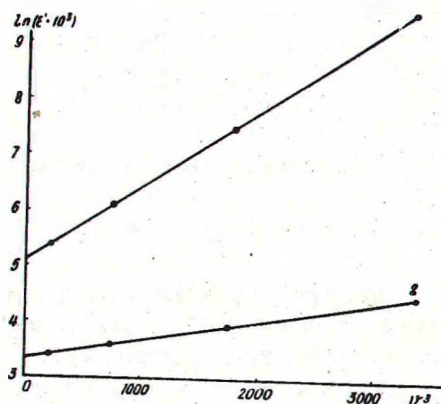


Рис. 2. Изменение предэкспоненты ϵ' в уравнении (7) в зависимости от скорости нагревания кварцевого песка (1 - для интервала, меньшего 163°C ; 2 - большего 163°C).

Математическим методом анализа была установлена взаимосвязь между величиной ϵ' и скоростью нагревания v град/мин. Эта зависимость выражается уравнением (рис. 2)

$$\ln \epsilon' = \ln \epsilon'_0 + av^3, \quad (8)$$

где ϵ'_0 - значение предэкспоненты при бесконечно медленном нагревании; a - константа.

Подставляя значение ϵ' в уравнение (7), получим окончательное уравнение, выражающее взаимосвязь между тепловым расширением, температурой и скоростью нагревания:

$$\ln \frac{\epsilon}{\epsilon'_0} = a \nu^3 - \frac{\Delta Q}{C_p} \cdot \frac{1}{T} \quad (9)$$

Графическим методом по ходу прямых рис. 2 были определены значения предэкспоненты ϵ'_0 и коэффициента a :

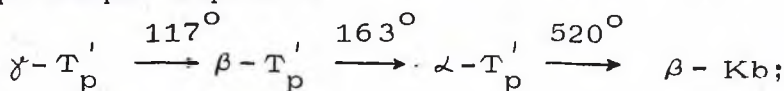
для интервала $< 163^\circ\text{C}$ $\epsilon'_0 = 0,1654$; $a = 0,00135049$;

для интервала $> 163^\circ\text{C}$ $\epsilon'_0 = 0,0282$; $a = 0,00036426$.

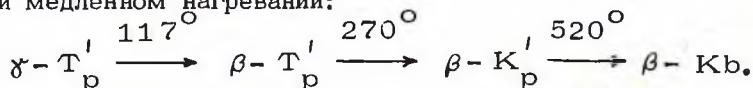
Результаты термодинамического анализа теплового расширения кварцевого песка показывают, что упорядочение структуры кварца при нагревании происходит через ряд промежуточных стадий, последовательность которых зависит от скорости нагревания кварцевого песка.

Учитывая, что скорость внутригрупповых превращений значительно больше скорости межгрупповых превращений, можно представить следующие схемы упорядочения структуры кварца в измельченном песке:

а) при быстром нагревании:



б) при медленном нагревании:



Приведенные схемы не исчерпывают всех возможных случаев превращений метастабильных форм кремнезема. Следует иметь в виду, что разнотернистость кварцевого песка определяет различную степень дефектности, а следовательно, неупорядоченности структуры образующихся метафаз. Это в свою очередь может видоизменять последовательность превращений при упорядочении структуры кварца при нагревании кварцевого песка.

Таким образом, результаты выполненного исследования подтверждают литературные данные об образовании неустойчивых

кристаллических фаз кремнезема [8] при измельчении кварцевого песка.

Природа упорядочения структуры кварца в процессе нагревания весьма многообразна и зависит не только от химического и минералогического состава кварцевого песка, но и от степени измельчения и скорости его нагревания.

Причину возникновения отдельных метастабильных фаз кристаллического кремнезема при измельчении кварцевого песка и различный характер упорядочения структуры кварца в процессе нагревания можно объяснить с единой термодинамической точки зрения. Так как любая система стремится к минимуму свободной энергии, то термодинамически стабильно такое структурное состояние, которое в данных условиях соответствует более низкой свободной энергии.

Л и т е р а т у р а

1. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М., 1965., 2. Киреев В.А. Курс физической химии. М., 1955., 3. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.-Л., 1953. 4. Ландау Л.Д. Ахиезер А.И., Лифшиц Е.М. Курс общей физики. Механика и молекулярная физика. М., 1969. 5. Третьяков Ю.Д. Точечные дефекты и свойства неорганических материалов. М., 1974. 6. Френкель Я.И. Теория твердых и жидких тел. Л.-М., 1934. 7. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния (пер. с англ.). М., 1968. 8. Эйтель В. Физическая химия силикатов (пер. с англ.). М., 1962.

И.А. Конопелько, Л.В. Крюк

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ, СОСТАВОМ И ТЕМПЕРАТУРОЙ ОБЖИГА СТЕКЛОКРЕМНЕЗЕМИСТОЙ КЕРАМИКИ

Механическая прочность относится к числу важнейших свойств твердых материалов, определяющих надежность и долговечность в процессе эксплуатации. Для керамических материалов она тесно связана с монолитностью и однородностью, которые в свою очередь характеризуются степенью уплотнения и зависят от количественного фазового состава масс и температуры обжига изделий.