

**Физическая химия
тугоплавких
неметаллических и
силикатных
материалов (часть I)**

Литература

1. Бобкова Н.М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов . – Минск: Высшая школа, 2007.
2. Бобкова Н.М., Терещенко И.М., Павлюкевич Ю.Г. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов .Практикум. – Минск: БГТУ, 2008.
3. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. – М.: Высшая школа, 2005.
4. Бобкова Н.М. Физико-химия твердого состояния силикатных тугоплавких неметаллических материалов. – Мн.: Изд. БГТУ, 1996.
5. Терещенко И.М. Теоретические основы получения неорганических неметаллических материалов. – Мн.: Изд. БГТУ. – Ч.1, 1999.
6. Терещенко И.М. Теоретические основы получения неорганических неметаллических материалов. – Мн.: Изд. БГТУ. – Ч.2, 2001.
7. Терещенко И.М. Теоретические основы получения неорганических неметаллических материалов. – Мн.: Изд. БГТУ. – Ч.3, 2005.

**ТЕМА 1. Исторический обзор
возникновения и эволюция создания
тугоплавких неметаллических и
силикатных материалов. Современные
направления науки в разработке и создании
твердых материалов**

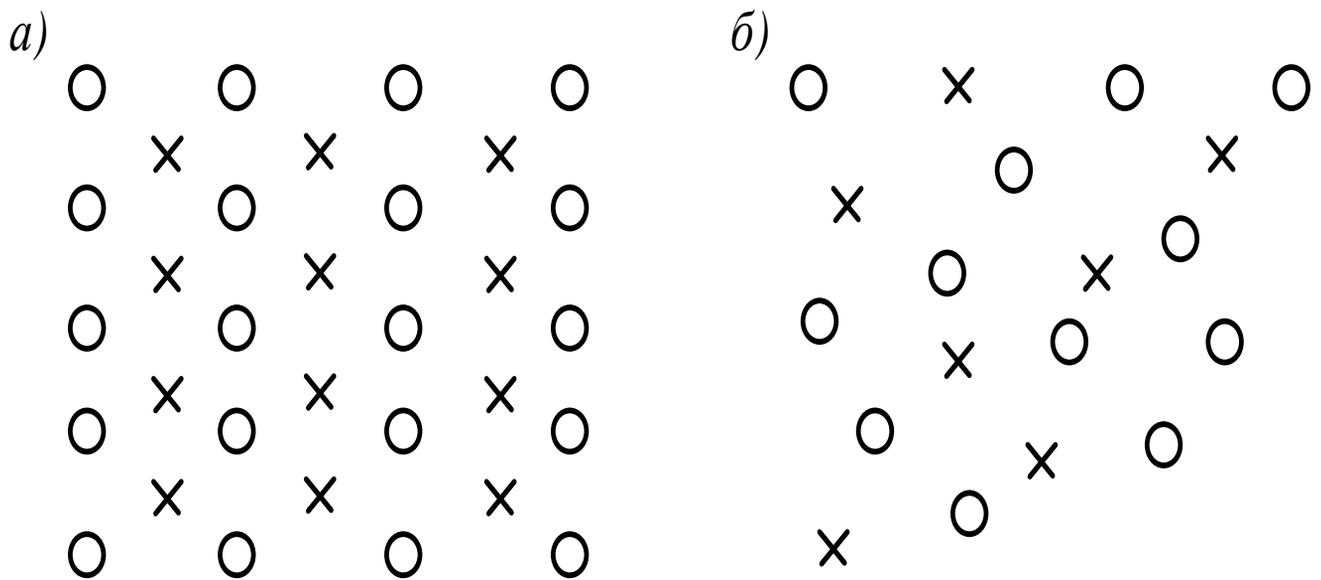
Керамика



Стекло

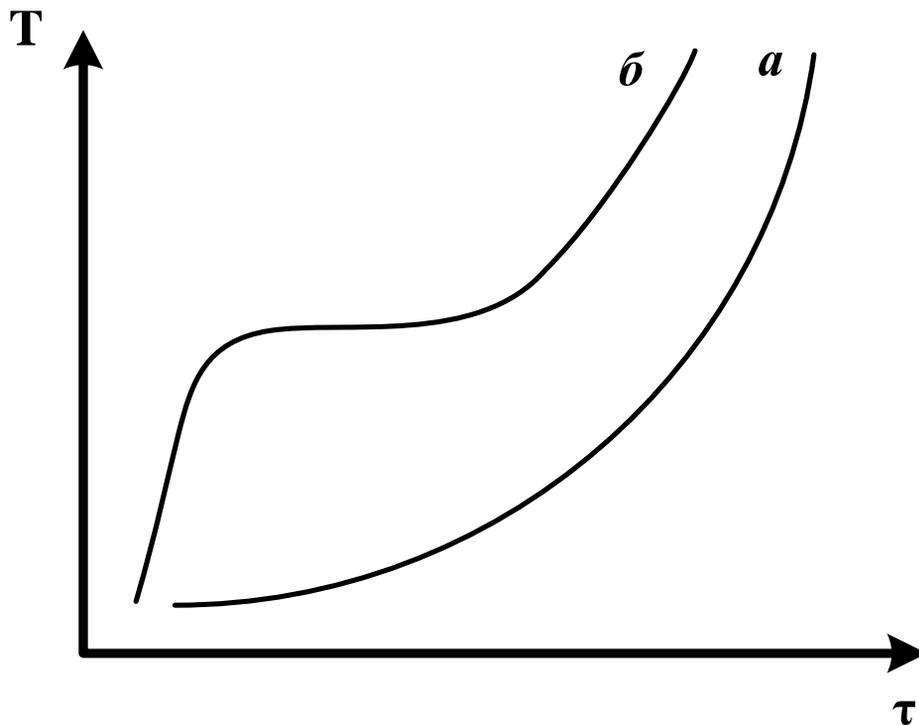


• **ТЕМА 2. Общая характеристика и основные свойства твердых материалов. Классификация тугоплавких неметаллических и силикатных материалов**



Схематическое расположение атомов кремния и кислорода в кристаллическом (*a*) и аморфном (*б*) кварце

Характер поведения аморфных (*a*) и кристаллических (*б*) веществ при нагревании



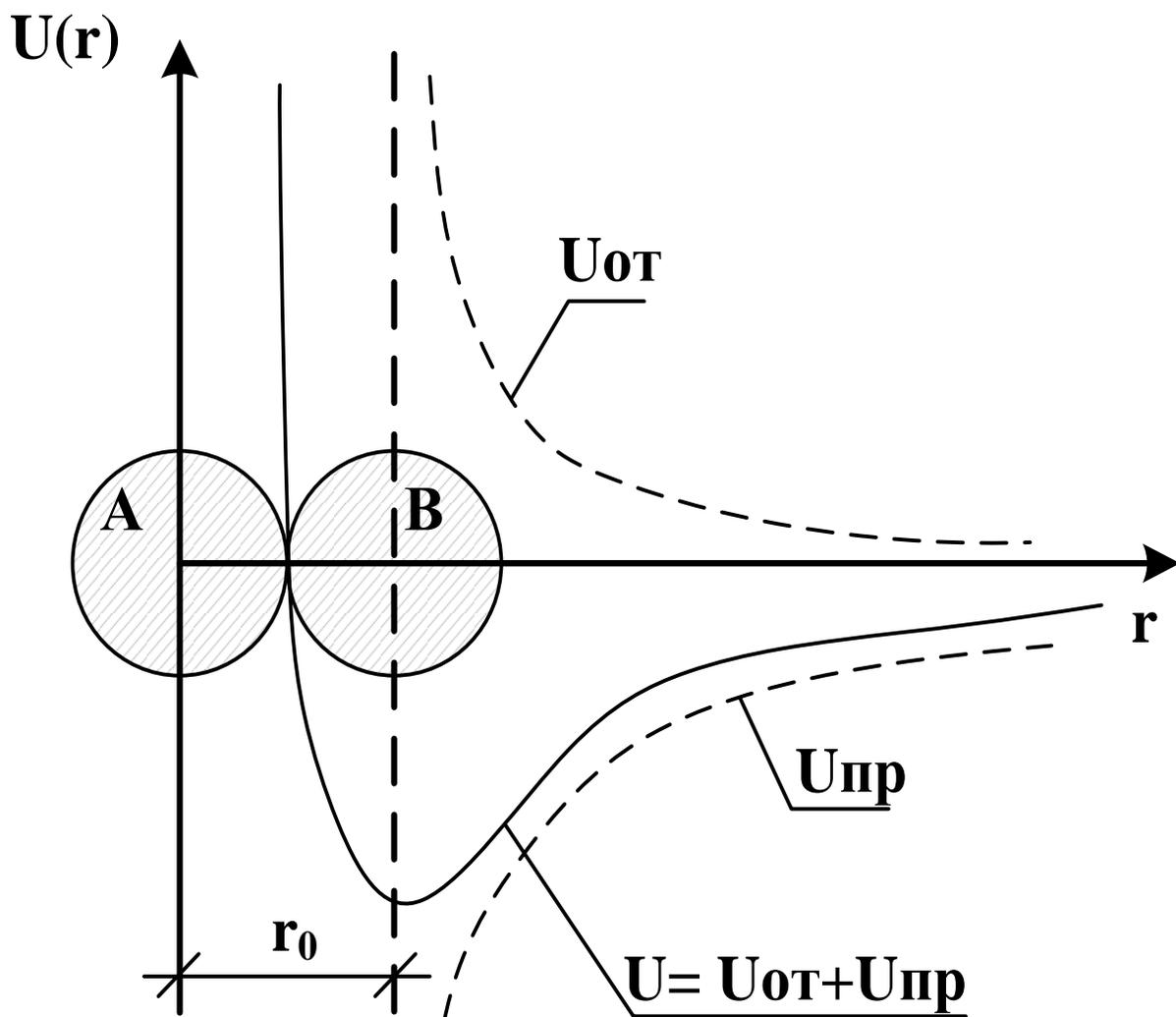
Классификация тугоплавких неметаллических и силикатных материалов

- Стекло и стеклоизделия.
- Керамические материалы.
- Вяжущие вещества и материалы на их основе.

ТЕМА 3. Особенности строения твердых материалов

Строение идеальных твердых тел

Схема силового взаимодействия между разноименно заряженными частицами



Значения энергии связи различных кристаллических веществ

| Кристалл | Ar | СН ₄ | Алм аз | SiC | LiF | NaCl | Fe | Na |
|-------------------------|-------------------|-----------------|-------------|------|--------|------|---------------|-----|
| Энергия связи, кДж/моль | 7,5 | 10 | 750 | 1180 | 1000 | 750 | 390 | 110 |
| Тип связи | Ван-дер-Ваальсова | | Ковалентная | | Ионная | | Металлическая | |

Схема строения молекулярных кристаллов

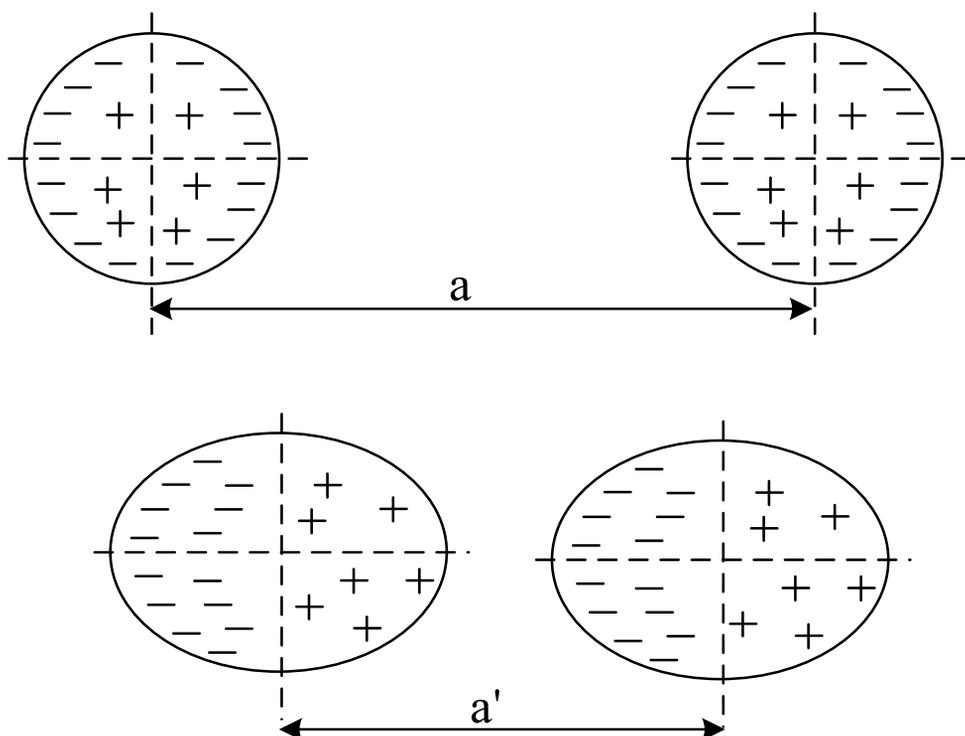


Схема строения металлических кристаллов

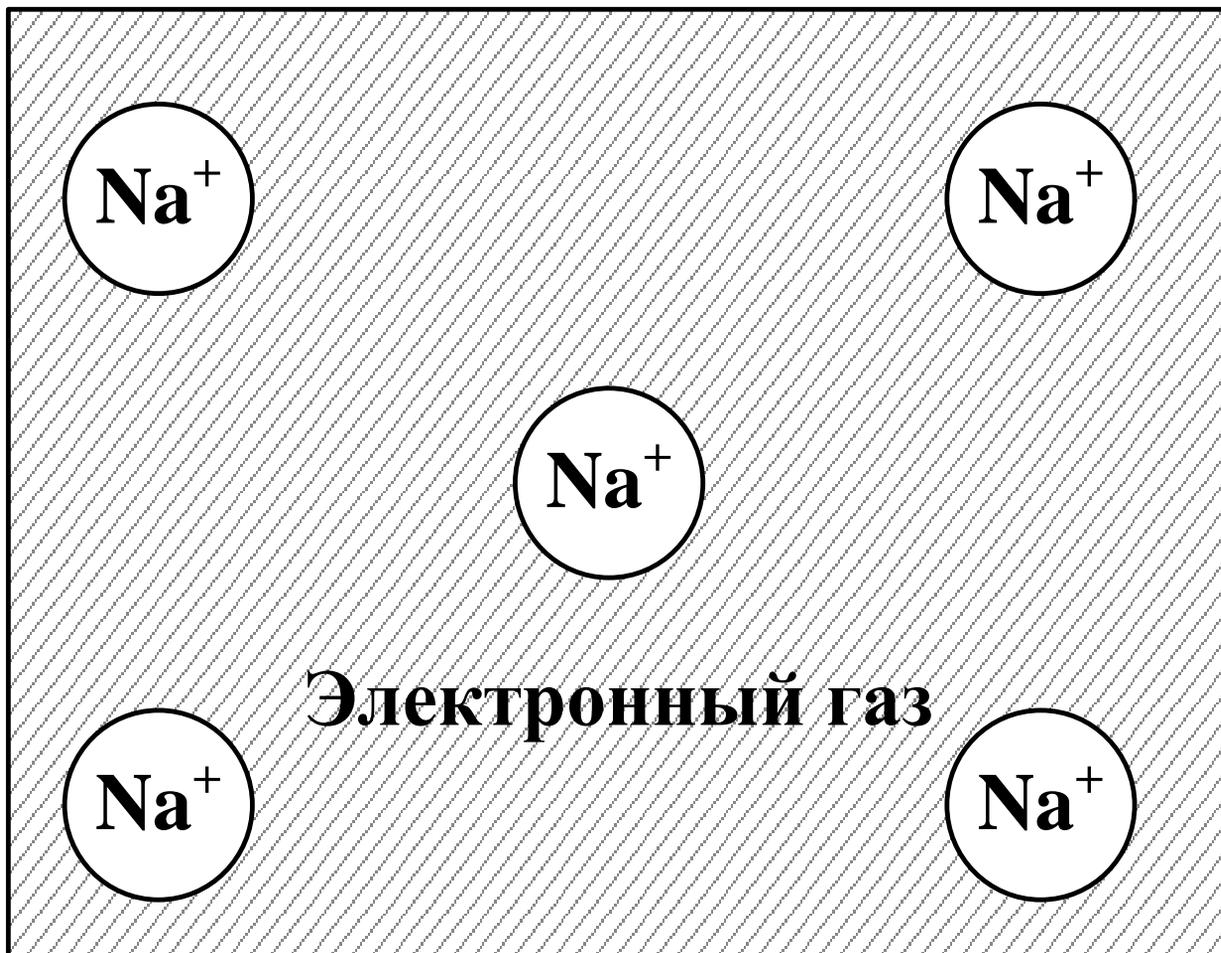


Схема строения ионных кристаллов

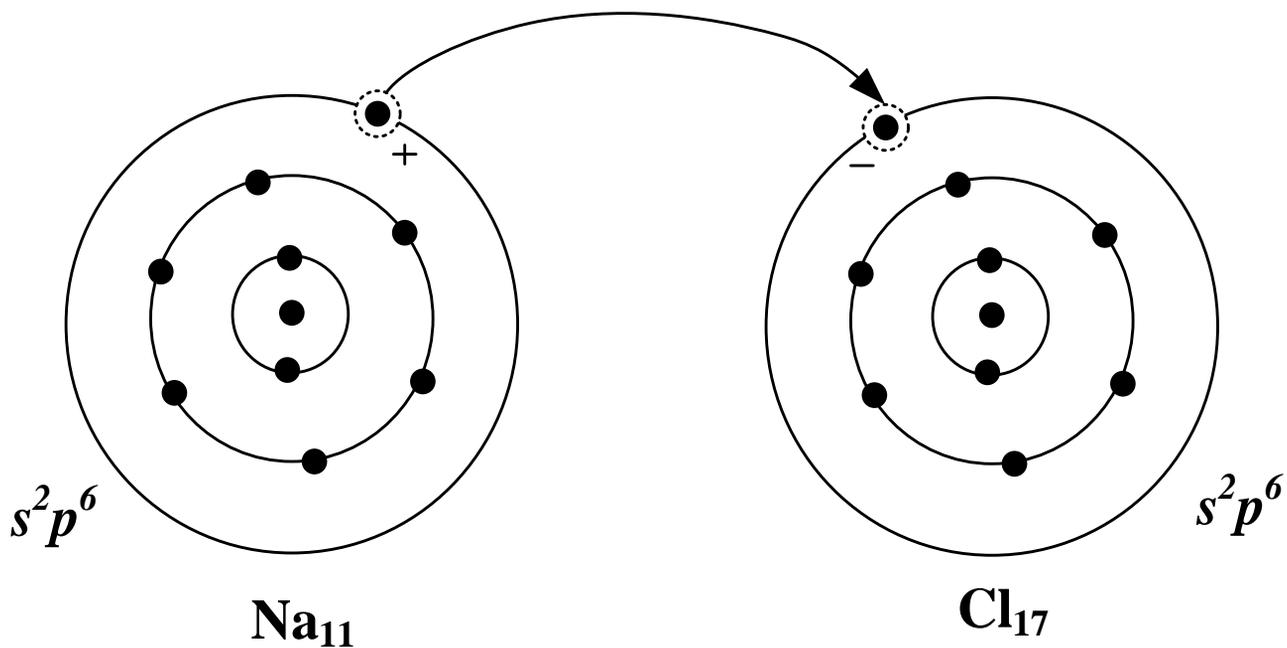
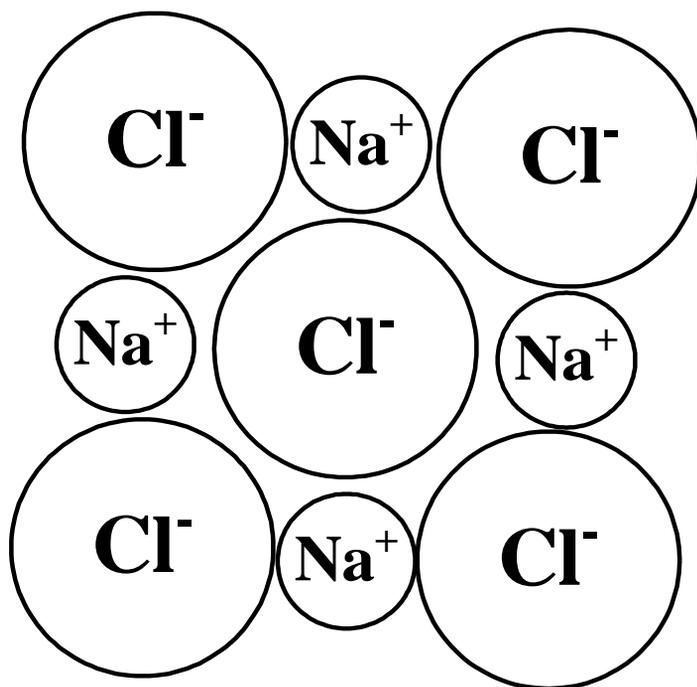
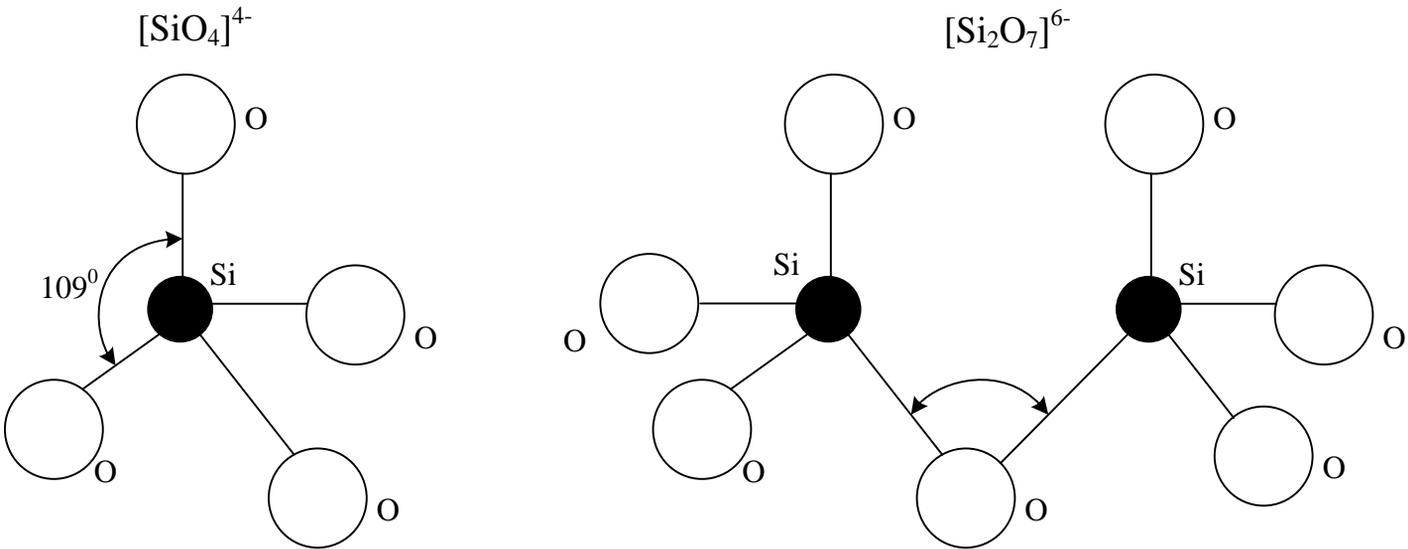


Схема строения калийной соли



Структура кремнийкислородного тетраэдра

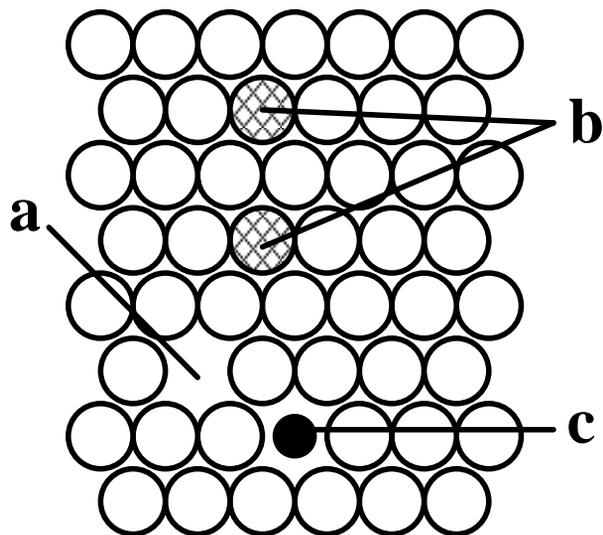


Виды дефектов

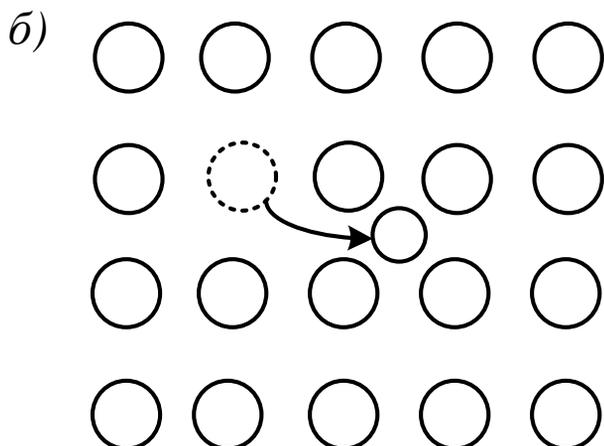
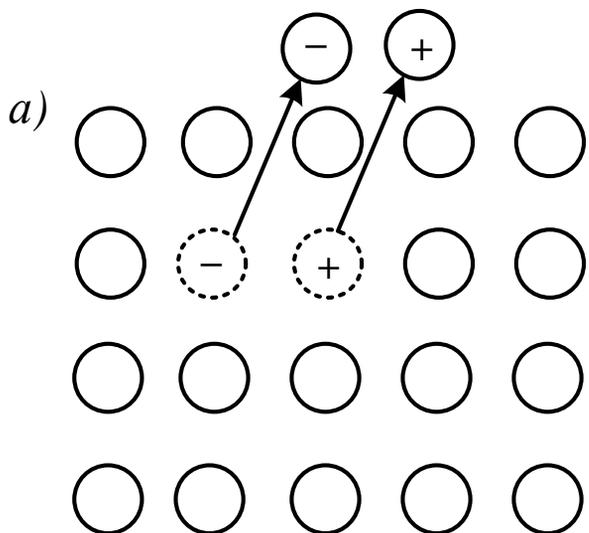
- точечные или нульмерные дефекты
- линейные или одномерные дефекты
- поверхностные или двумерные дефекты
- объемные или трехмерные дефекты

Точечные дефекты

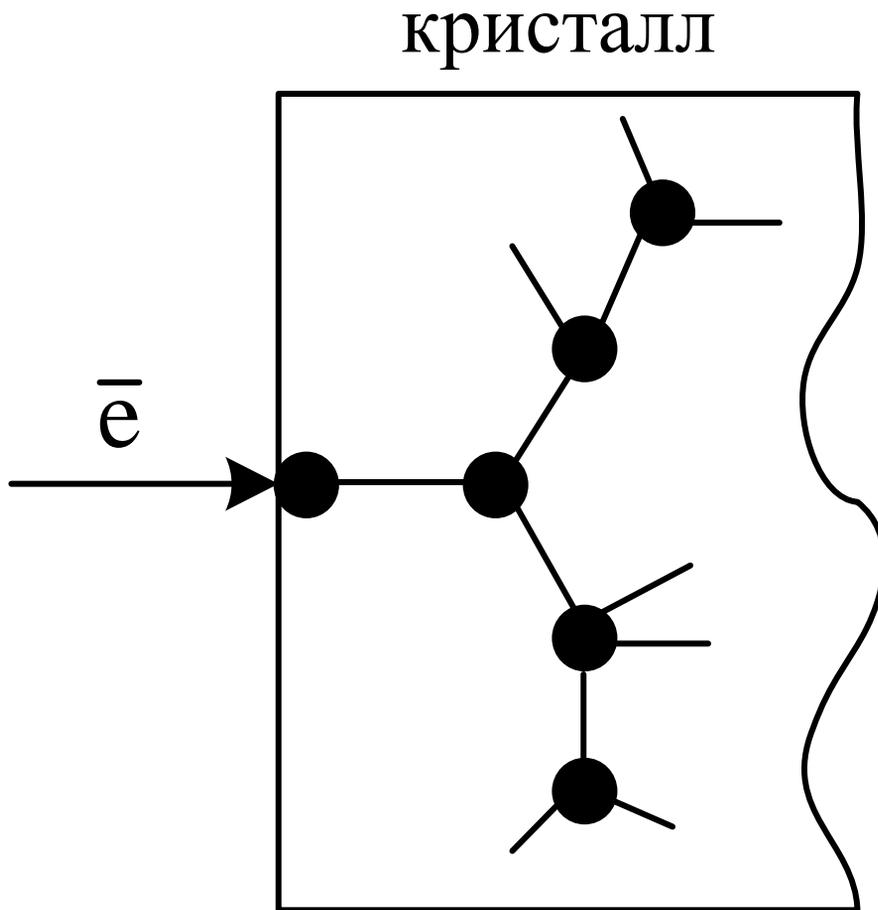
энергетические, электронные и атомные



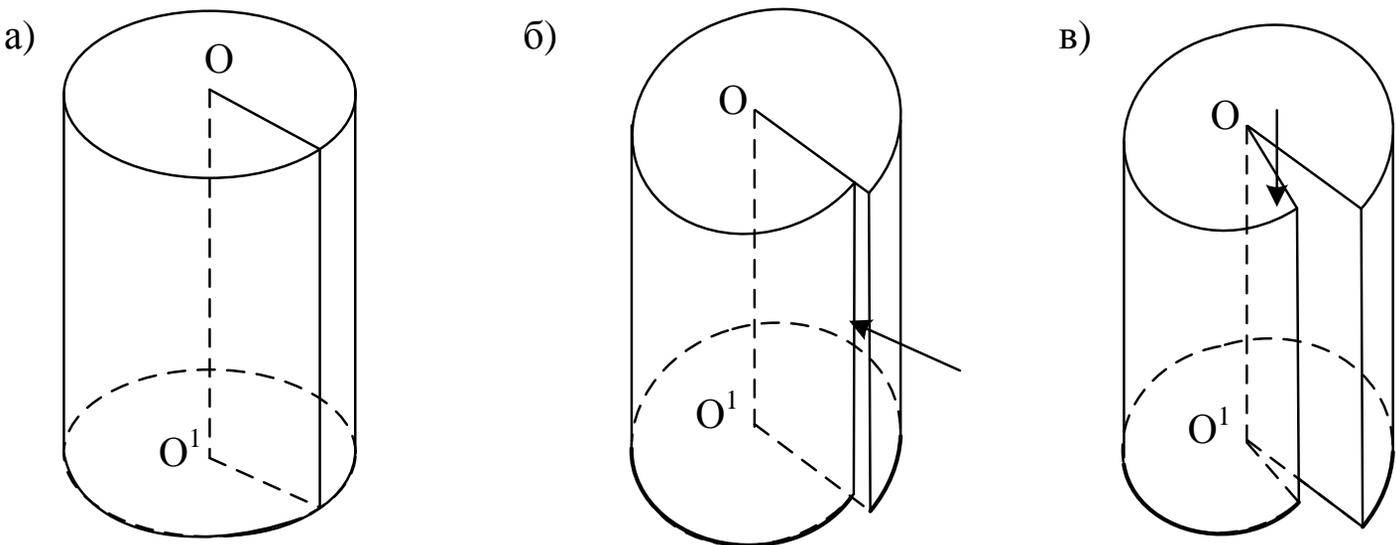
Дефекты по Шоттки (*a*) и Френкелю (*b*)



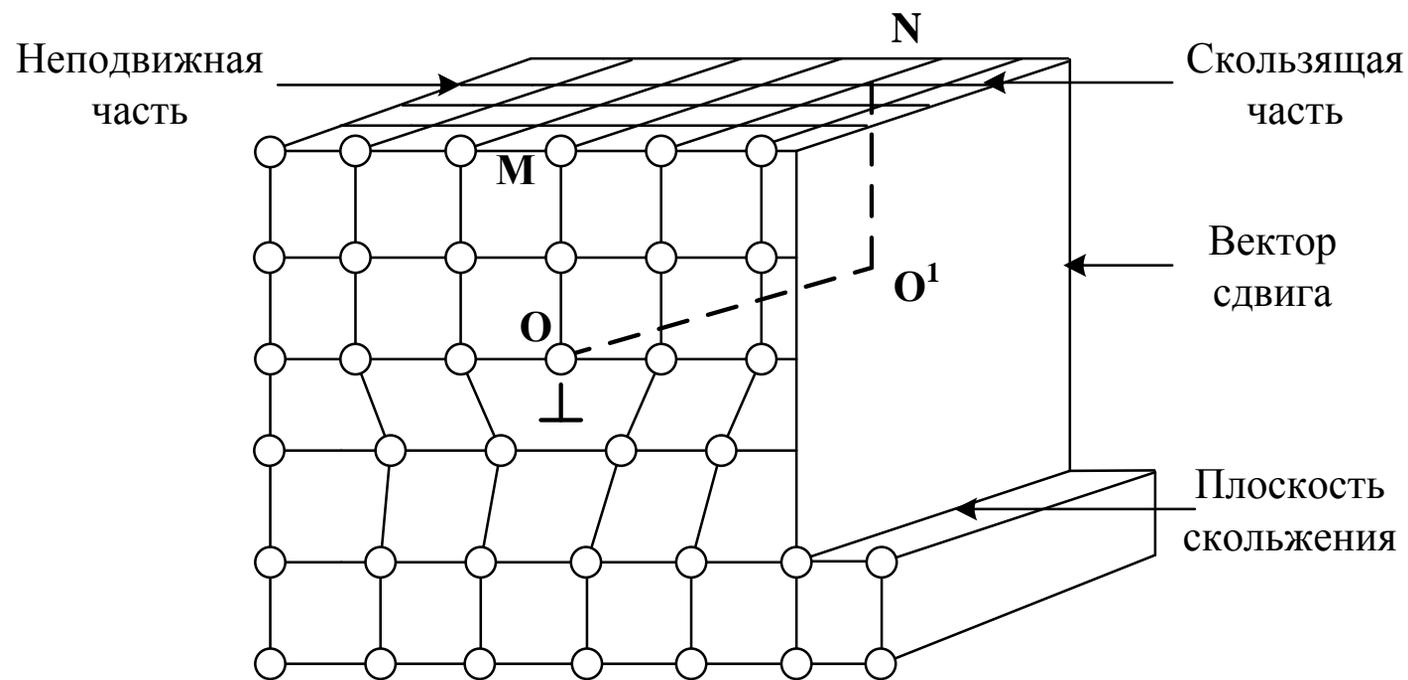
Образование радиационных дефектов



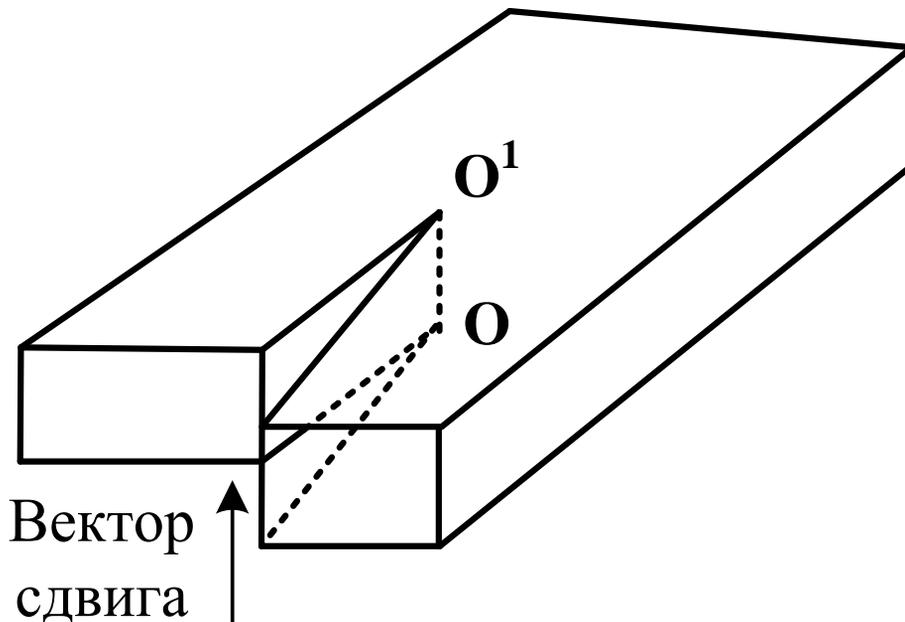
Образование дислокационной линии в упругом цилиндре



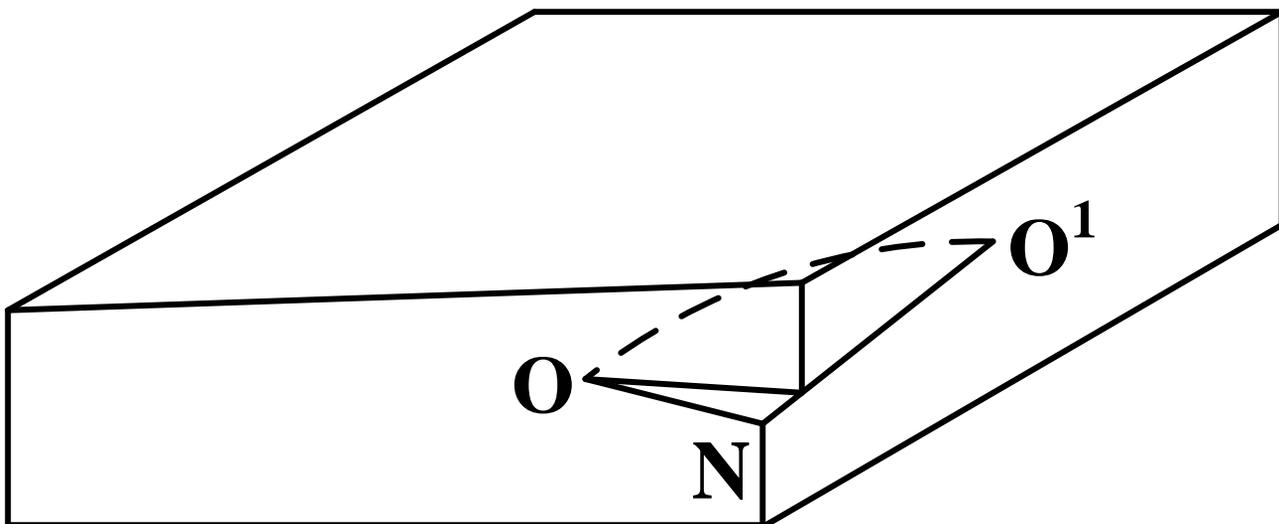
Механизм образования краевой дислокации



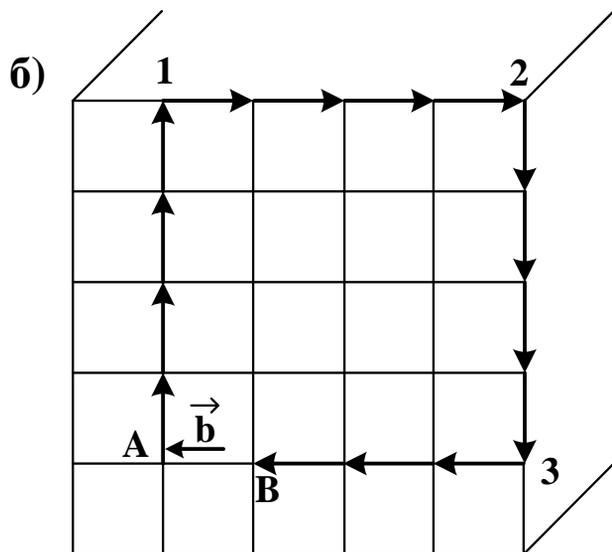
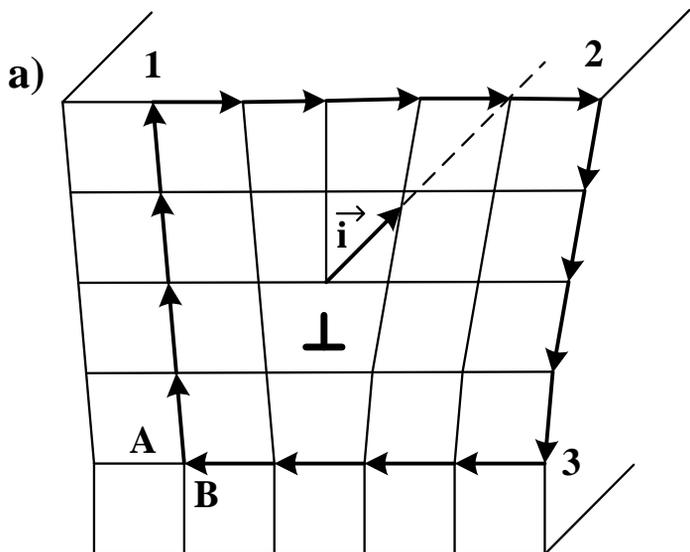
Механизм образования винтовой дислокации



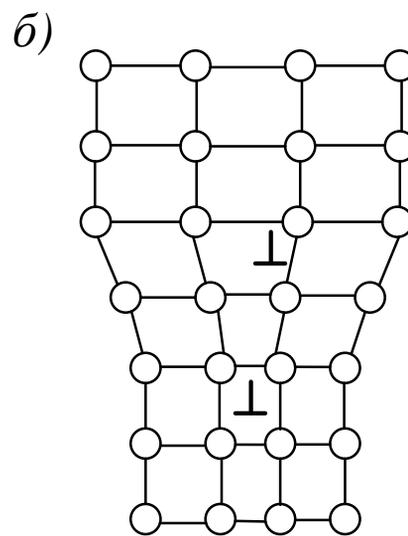
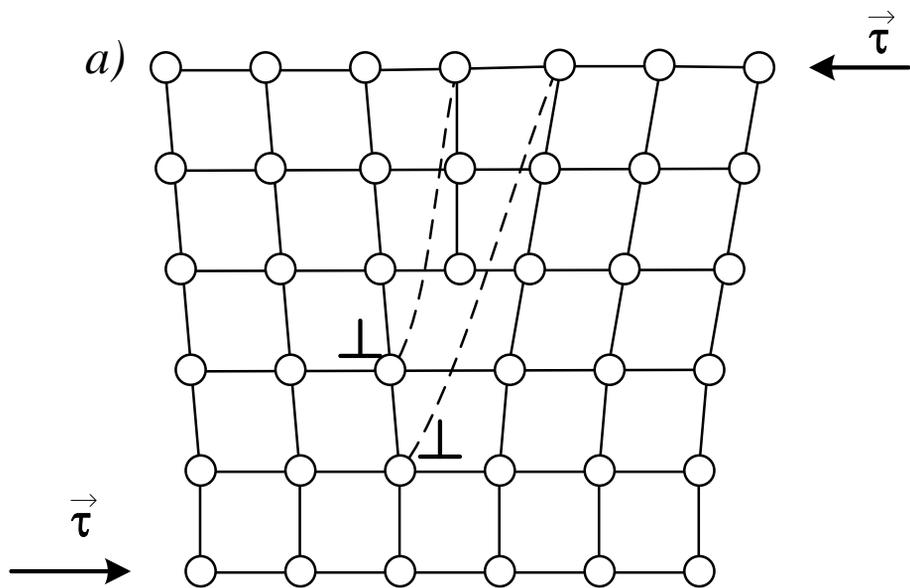
Механизм образования криволинейной дислокации



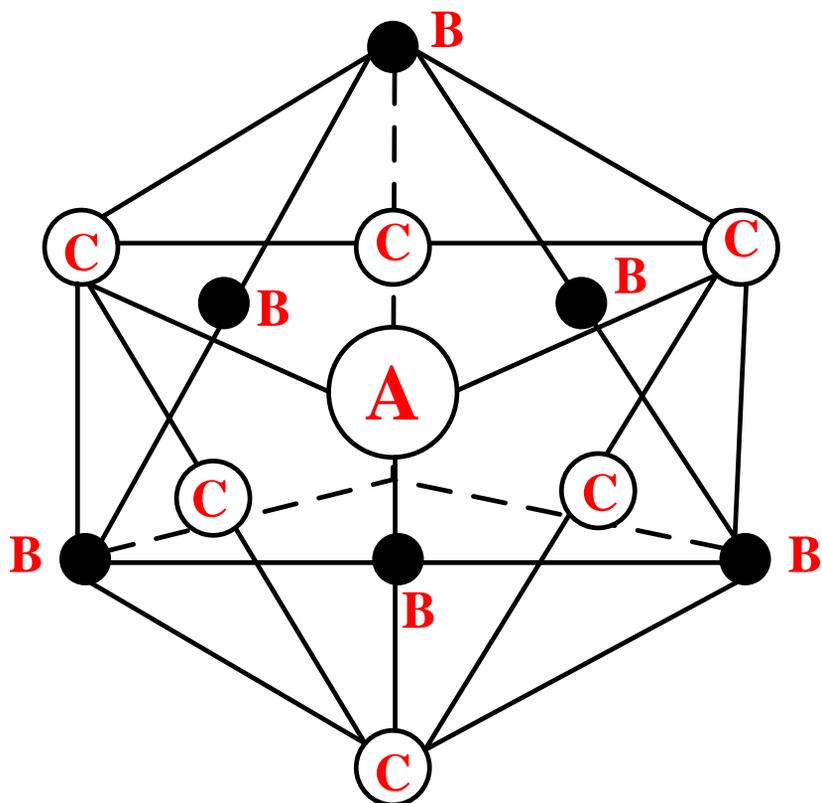
Контур Бюргерса краевой дислокации в реальном (а) и исходном идеальном кристалле (б)



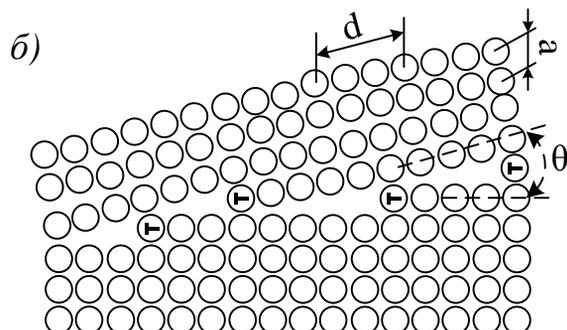
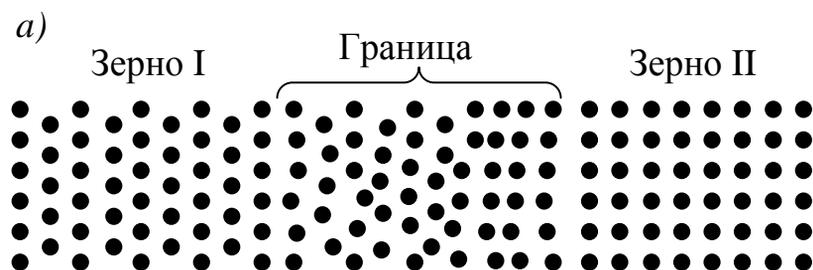
Способы движения дислокаций путем скольжения (а) и путем переползания (б)



Гранецентрированная кристаллическая решетка

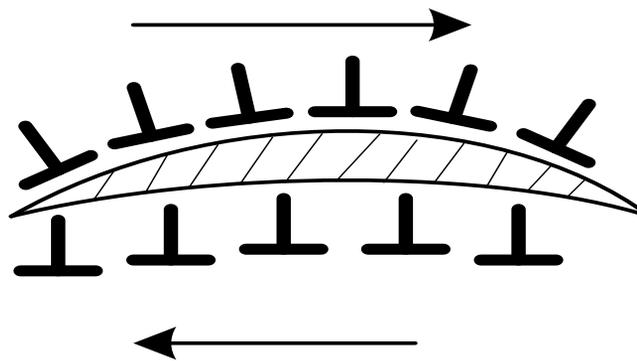
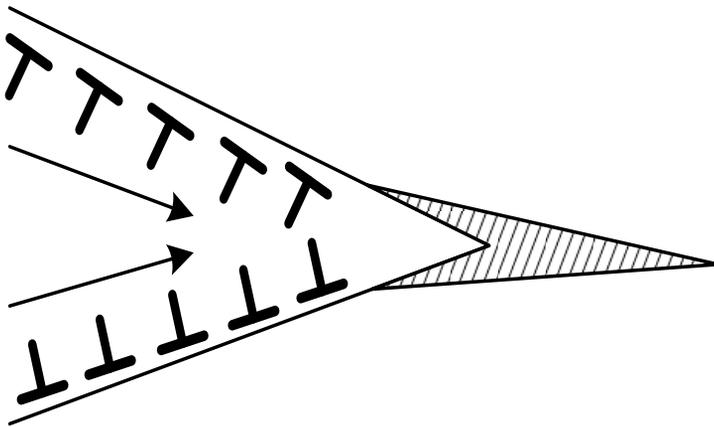
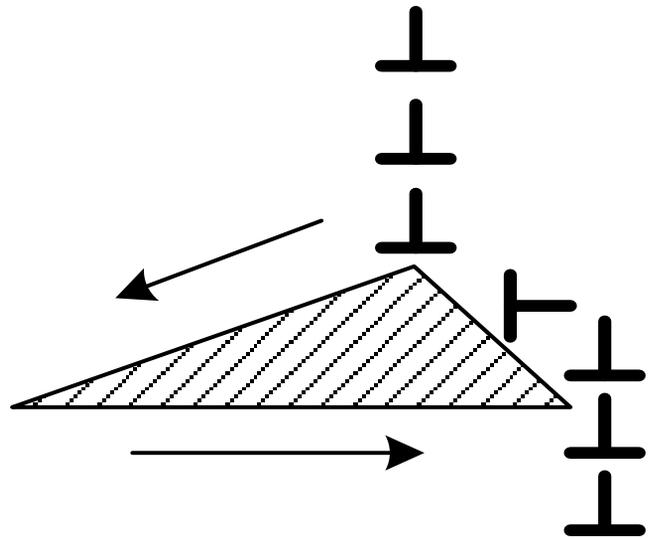
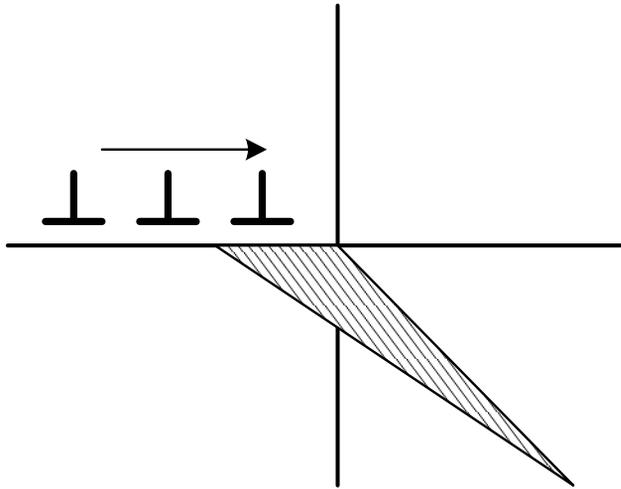


Схемы строения большеугловых (*а*) и
малоугловых (*б*) границ зерен

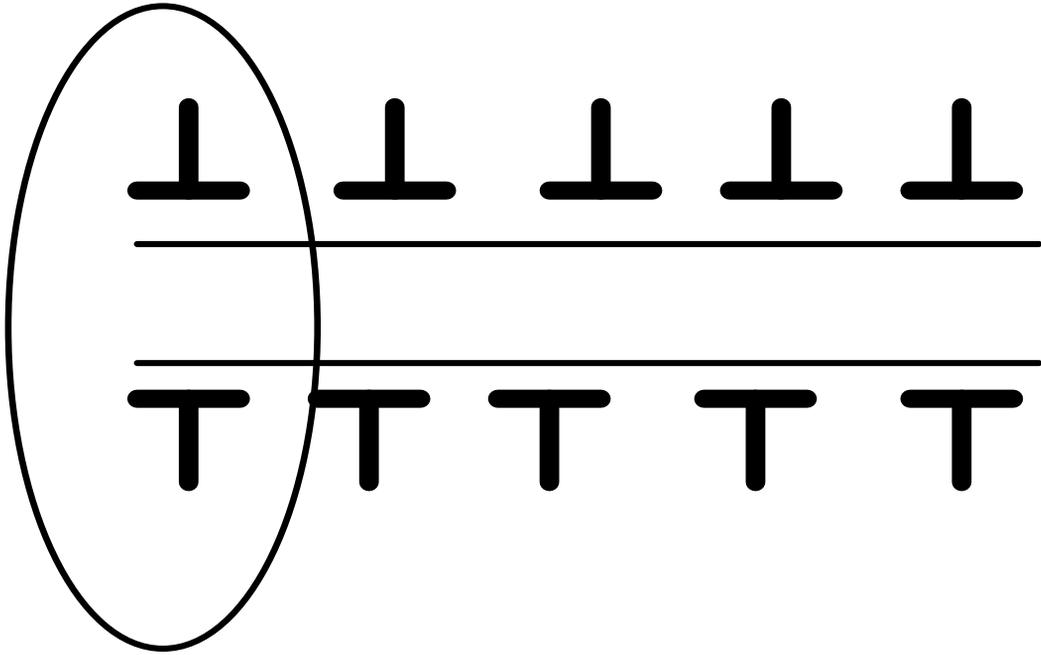


Механизмы образования трещин:

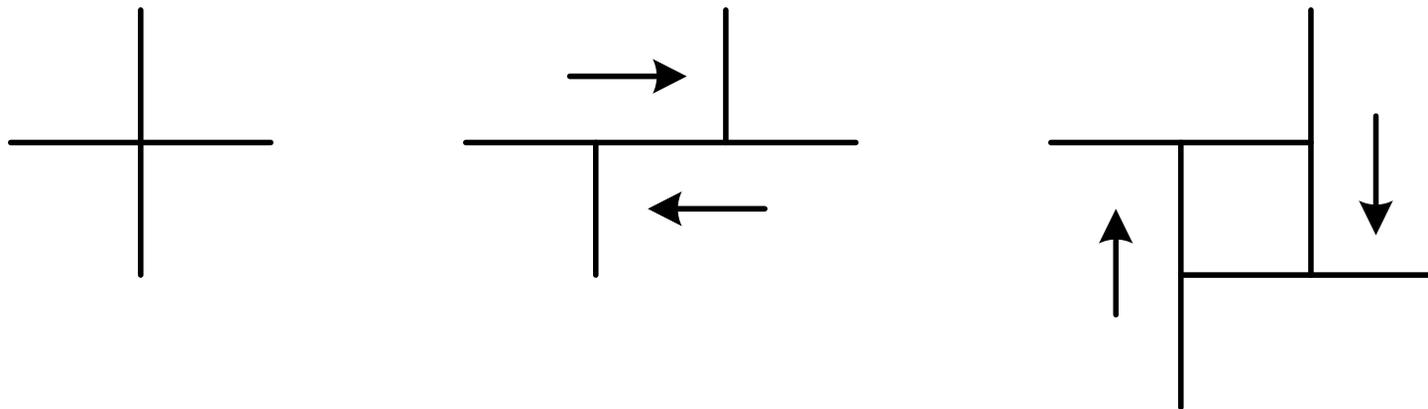
- а)* механизм Зинера-Стро; *б)* механизм Стро-Фриделя; *в)* механизм Коттрелла; *г)* криволинейный механизм



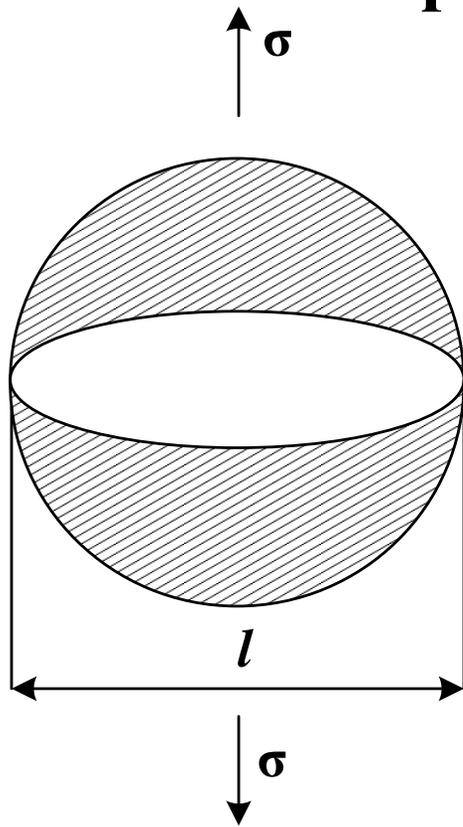
Образование пор при слиянии диполей



Образование пор при пересечении плоскостей скольжения дислокаций



Образование и рост трещины по Гриффитсу



$$\sigma_k = \sqrt{\frac{2E\gamma}{l\pi}}$$

Свойства силикатных материалов с аморфно-кристаллической структурой

| Наименование материала | Содержание стеклофазы, % | Плотность, кг/м ³ | Прочность, МПа | Водопоглощение, % |
|------------------------|--------------------------|------------------------------|----------------|-------------------|
| Фарфор | 40-60 | 2300-2500 | 680 | < 0,5 |
| Плитка керамическая | 10-30 | 2000-2200 | 20-50 | 1,5-4,0 |
| Каменное литье | < 5 | 2600-3000 | 200-250 | 0 |
| Ситаллы | 5-10 | 2300-2500 | ~ 500 | 0 |

Свойства силикатных материалов с аморфно-кристаллической структурой

| Наименование материала | Содержание стеклофазы, % | Плотность, кг/м ³ | Прочность, МПа | Водопоглощение, % |
|------------------------|--------------------------|------------------------------|----------------|-------------------|
| Фарфор | 40-60 | 2300-2500 | 680 | < 0,5 |
| Плитка керамическая | 10-30 | 2000-2200 | 20-50 | 1,5-4,0 |
| Каменное литье | < 5 | 2600-3000 | 200-250 | 0 |
| Ситаллы | 5-10 | 2300-2500 | ~ 500 | 0 |

Сравнительная характеристика

пористости некоторых материалов

| Наименование материала | Плотность, кг/м ³ | | Пористость, % |
|------------------------|------------------------------|-----------|---------------|
| | истинная | кажущаяся | |
| Гранит | 2700-2800 | 2600-2700 | 0,5-1 |
| Тяжелый бетон | 2600-2700 | 2200-2500 | 8-12 |
| Кирпич | 2500-2600 | 1400-1800 | 25-45 |
| Керамзит | 2400-2600 | 250-1000 | 60-90 |
| Пеностекло | 2350-2450 | 100-300 | 88-95 |
| Древесина | 1500-1600 | 400-800 | 45-70 |

Классификация по размеру пор (по Г.И Горчакову):

- макропоры $> 10\text{мкм}$;**
- капиллярные поры $> 1\text{мкм}$;**
- контракционные – $1\cdot 10^{-2}$ мкм;**
- поры геля – $10^{-2}\text{-}10^{-4}\text{мкм}$**

Количество адсорбированного газа или водяного пара (α)

$$\alpha = K \cdot p^{1/n}$$

где $p^{1/n}$ – давление газа; K – эмпирический коэффициент, постоянный для адсорбента и газа при определенной температуре.

Газопроницаемость

Сопротивление воздухопроницанию
некоторых материалов и конструкций

| Материал конструкции | Толщ ина слоя, мм | Сопротивление воздухопроница нию, $\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па} / \text{кг}$ |
|--|--------------------------------------|---|
| Кирпичная кладка | 120 | 2000 |
| Плиты минераловатные, жесткие | 50 | 2 |
| Легкий бетон, слитный | 400 | 13000 |
| Цементно- песчаная штукатурка | 15 | 373 |
| Пенобетон автоклавный | 100 | 1960 |
| Бетон тяжелый, слитный | 100 | 19620 |

Паропроницаемость

– материаловедческом – защита структуры и конструкции в целом от разрушительного действия конденсата;

– теплофизическом – решение проблемы создания надлежащего тепловлажностного режима помещения

Сопротивление паропроницанию некоторых материалов и конструкций

| Материал | Толщина слоя, мм | Сопротивление паропроницанию, $\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па} / \text{кг}$ |
|-----------------------------------|------------------|---|
| Листы древесноволокнистые жесткие | 10 | 0,11 |
| Листы гипсовые (сухая штукатурка) | 10 | 0,12 |
| Картон обыкновенный | 1,3 | 0,016 |
| Листы асбестоцементные | 6 | 0,3 |
| Пленка полиэтиленовая | 0,16 | 7,3 |

Водопроницаемость

– значительным различием величин вязкости жидкостей и газа;

– возможным образованием застойных зон жидкости вследствие отрыва вязкой жидкости в процессе обтекания твердого тела;

– уменьшением фильтрации жидкости, связанным с действием электростатических сил между жидкостью и твердой фазой.

Свойство, обратное водопроницаемости – водонепроницаемость

Физико-химические основы получения тугоплавких неметаллических и силикатных материалов

Поверхностные явления

Поверхностное натяжение

$$W = \sigma \cdot S$$

где σ – поверхностное натяжение, Н;
 S – площадь поверхности, м².

Смачивание

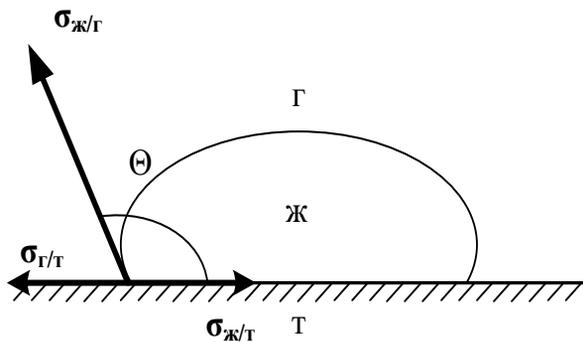
$$\sigma_{\text{Т/Ж}} + \sigma_{\text{Ж/Г}} \cdot \cos\Theta = \sigma_{\text{Т/Г}} \quad \text{ИЛИ}$$

$$\sigma_{\text{Ж/Г}} \cdot \cos\Theta = \sigma_{\text{Т/Г}} - \sigma_{\text{Т/Ж}}$$

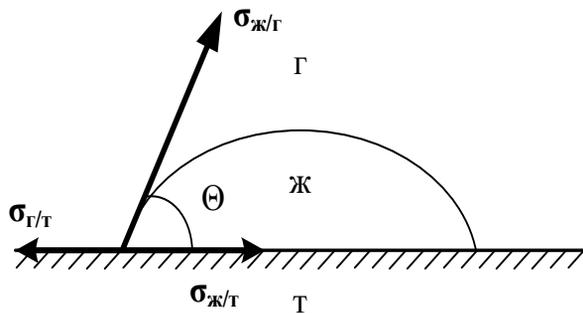
где $\sigma_{\text{ж/г}}$, $\sigma_{\text{т/ж}}$, $\sigma_{\text{т/г}}$ — удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение), возникающая на границе раздела фаз: жидкость – газ, твердое тело – жидкость, твердое тело – газ, соответственно; Θ – угол между поверхностью твердого тела и касательной к точке контакта с жидкой фазой (отсчитывается всегда в сторону жидкости).

Межфазные взаимодействия между поверхностью твёрдого вещества и жидкостью:

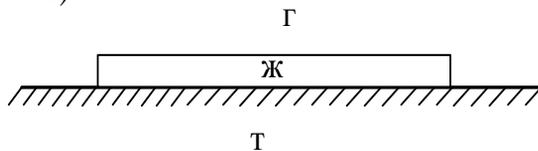
а)



б)



в)



а) $\Theta > 90$, б) $\Theta < 90$, в) $\Theta = 0$.

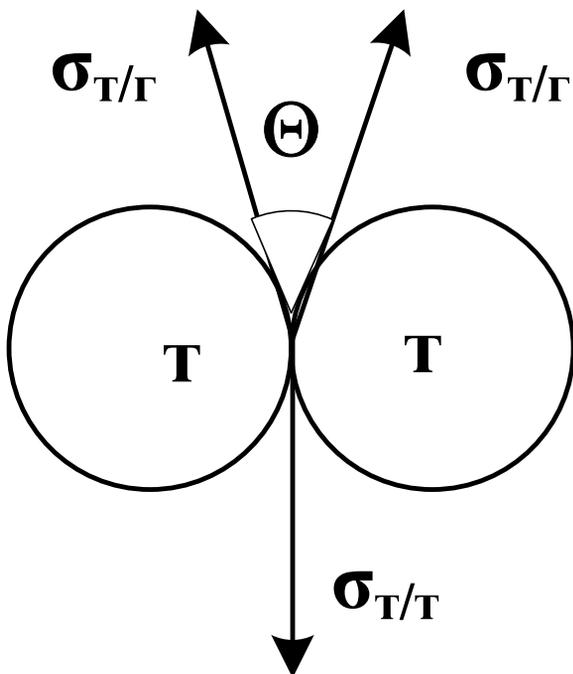
Адгезия

$$A_a = \sigma_{\text{Т/Ж}} (1 - \cos\Theta)$$

Когезия

$$A_k = 2\sigma_{\text{Т/Ж}}$$

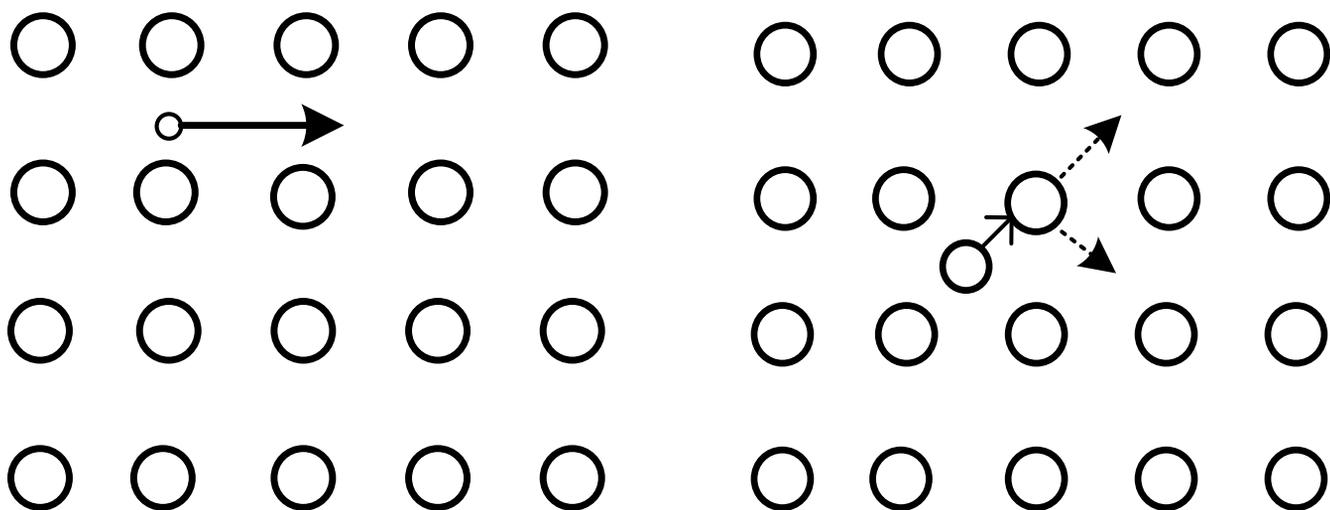
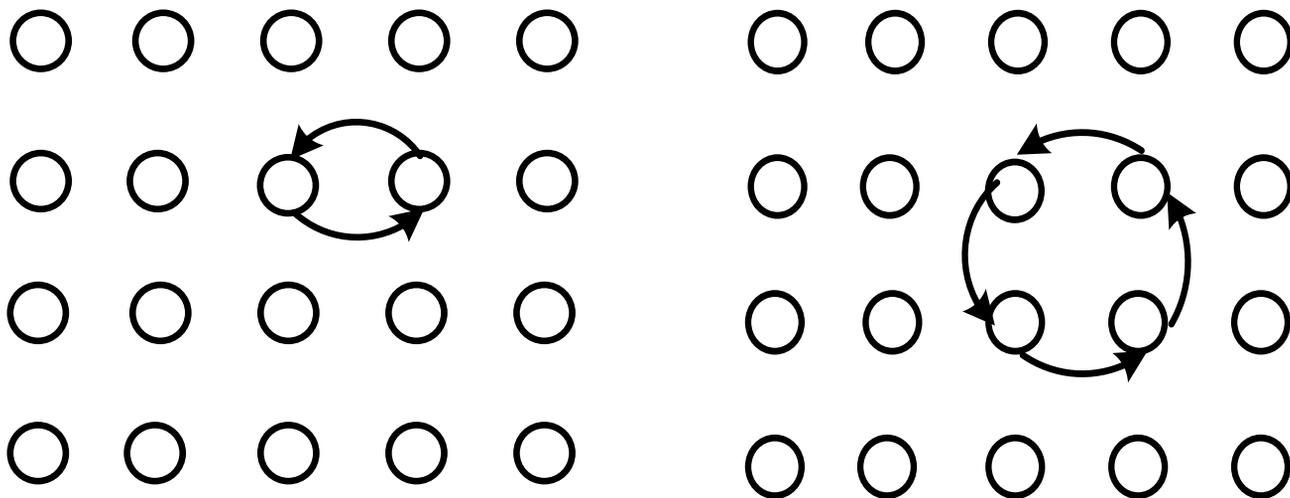
Межфазные взаимодействия между ТВЕРДЫМ И ТВЕРДЫМ

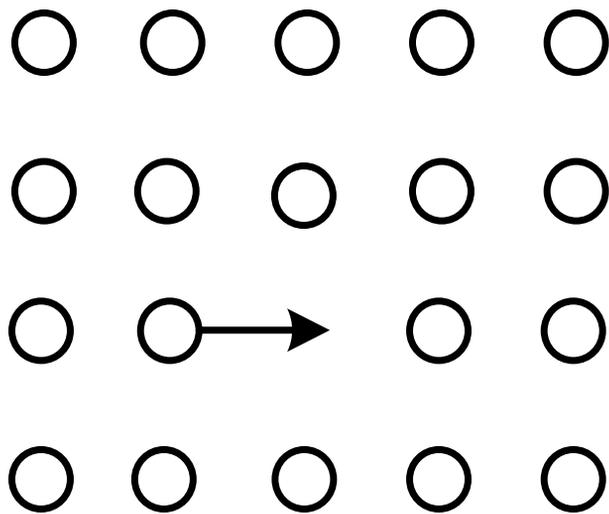


$$\sigma_{\text{Т/Г}} = 2\sigma_{\text{Т/Г}} \cos\Theta/2$$

Диффузия

Механизмы диффузии:





- a)* прямого обмена, *б)* кольцевой механизм;
- в)* прямое перемещение по междоузлиям; *г)* не прямое перемещение по междоузлиям;
- д)* вакансионный механизм

Первый закон Фика

$$I = -D \operatorname{grad} C$$

где D – коэффициент диффузии, который характеризует частоту переходов атома из одного состояния в другое.

Второй закон Фика

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2}$$

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{k_b \cdot T}}$$

где E_a – энергия активации диффузии;

D_0 – частота колебаний атомов в кристаллической решетке; K_b – постоянная Больцмана.

Спекание

– *жидкофазное спекание* – происходит в случае образования расплава при термообработке, когда массоперенос осуществляется путём вязкого течения жидкости;

– *твёрдофазное спекание* – наблюдается, когда образование жидкой фазы недопустимо; массоперенос осуществляется непосредственно между твердыми частицами;

– *реакционное спекание* – сопровождается взаимодействиями между спекаемым материалом и газовой средой в тепловой установке.

**Тепловые свойства
тугоплавких
неметаллических и
силикатных материалов**

Теплоемкость

$$C = T \cdot (dS/dT),$$

$$C = dQ/dT$$

Удельная теплоемкость C_m ,

[Дж/кг·К]

молярная теплоемкость C_M ,

[Дж/моль·К]

$$C_p = (dH/dT)_p; \quad C_v = (dU/dT)_v$$

где Q – количество теплоты, Дж;

U – внутренняя энергия, Дж;

T – абсолютная температура, К;

H – энтальпия, Дж.

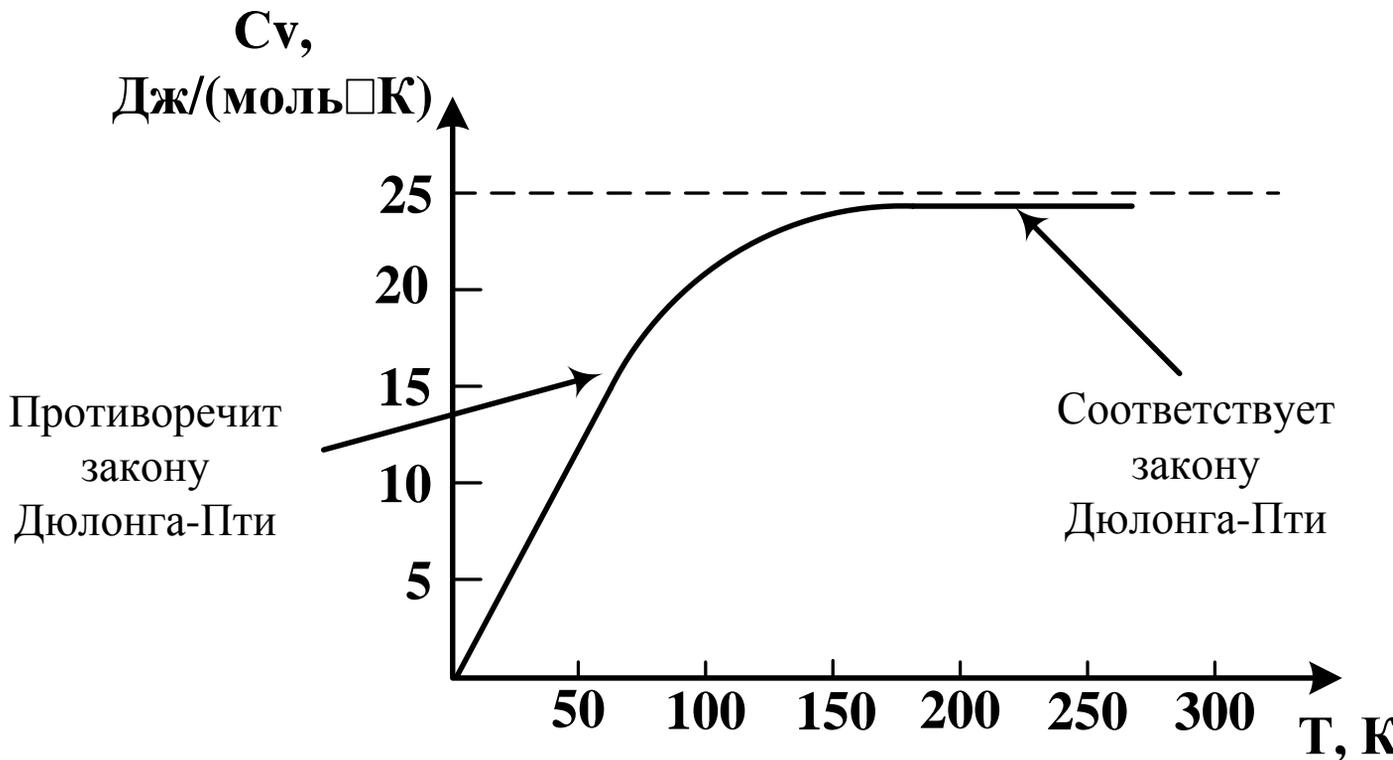
Закон

П.Л. Дюлонга и А.Т. Пти

Принципа Больцмана

$$U = 3N_A \cdot K_B \cdot T$$

$$C_V = (dU/dT)_v = 3N_A \cdot K_B = 3R = 24,94 \text{ [Дж/моль}\cdot\text{К]},$$



Теория Эйнштейна

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

где ε - степень свободы осциллятора

$$U = 3N_A \langle \varepsilon \rangle = \frac{3N_A h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

$$C_\mu = \frac{dU}{dT} = 3N_A k \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}$$

При больших T ($h\nu/kT \ll 1$) имеем $C=3R$, т. е. приведенное выражение переходит в закон Дюлонга-Пти.

**В случае низких температур,
когда $h\nu/kT \gg 1$**

$$C_{\mu} = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

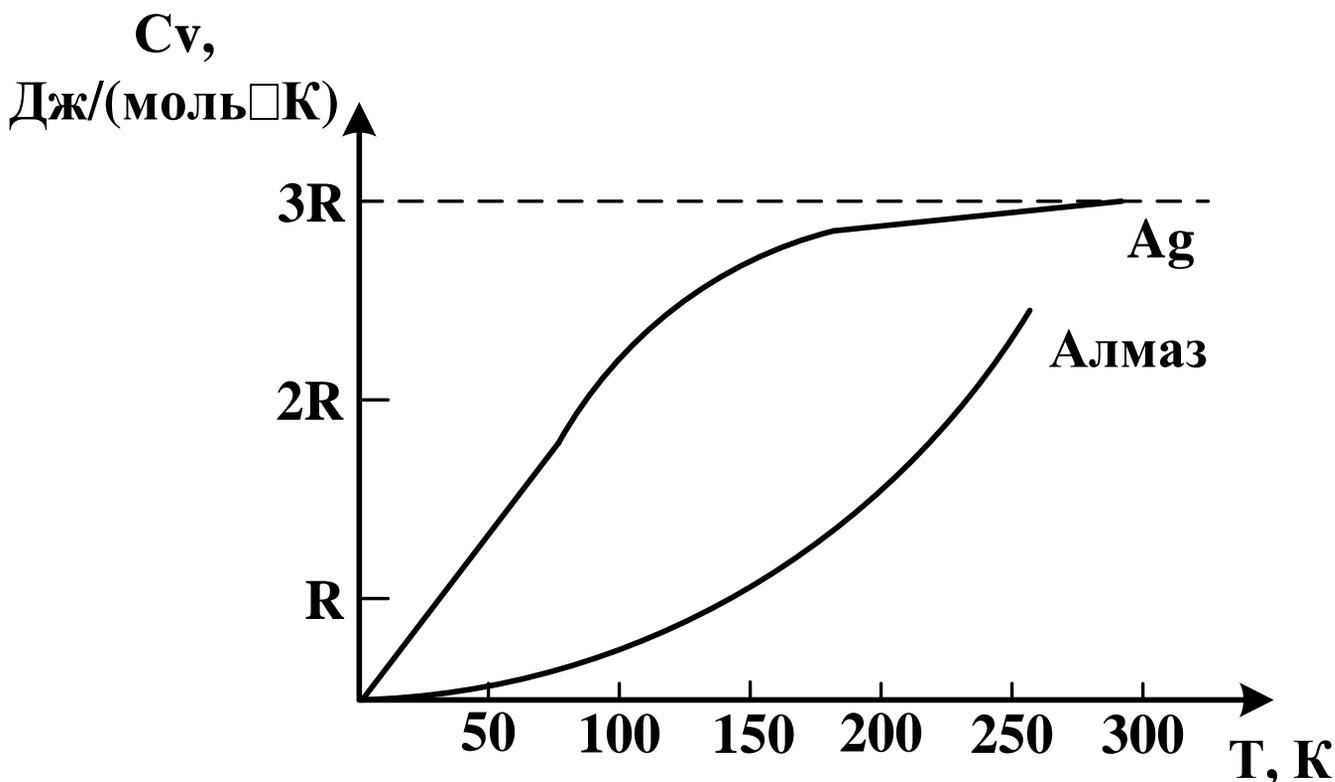
Теория Дебая

$$k\theta_D = h\nu_m$$

$$\theta_D = h\nu_m / k.$$

*где θ_D - характеристическая
температура Дебая*

Зависимость теплоемкости твердых тел от температуры



Значения удельной теплоемкости некоторых материалов при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

| Материал | Удельная теплоемкость, кДж/кг С | Материал | Удельная теплоемкость кДж/кг С |
|------------------|---------------------------------|----------------|--------------------------------|
| железо | 0,45 | известняк | 0,92 |
| сталь | 0,48 | перлит | 1,05 |
| гранит | 0,65 | пенополистирол | 1,34 |
| стекло | 0,74 | пенополиуретан | 1,47 |
| бетон, цемент | 0,84 | битумы | 1,68 |
| строит. керамика | 0,88 | древесина | 2,30 |

$$C = \lambda / a \cdot \rho$$

где λ – коэффициент теплопроводности, Вт/м·К;
 a – температуропроводность, м²/с;
 ρ – кажущаяся плотность, кг/м³.

Удельная теплоемкость влажных материалов

$$C = (C_o + C_e \cdot 0,01W) / (1 + 0,01W)$$

где C_o – удельная теплоемкость материала в сухом состоянии, кДж/кг·К; C_e – удельная теплоемкость воды, кДж/кг·К; W – влажность материала, % по массе

На практике теплоемкость тела учитывают:

- при изучении строения веществ и их свойств;
- при исследовании фазовых переходов и критических явлений;
- при расчете суммарного количества примеси в веществе;
- при определении тепловых эффектов химических реакций.

Уравнение Кирхгофа

$$\Delta C_p = \Sigma n \cdot \Delta C_p^{np} - \Sigma m \cdot \Delta C_p^{ив}$$

где n и m — количество исходных веществ и продуктов реакции, %.

Тепловой эффект реакции в зависимости от температуры определяется из уравнения:

$$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 \text{ или } \Delta H = \int \Delta C_p dT.$$

$$Q_{\text{фут.}} = \Sigma q_{i \text{ слоя}} \cdot C_{i \text{ слоя}} \cdot T_{i \text{ слоя}},$$

где $q_{i \text{ сл.}}$, $C_{i \text{ сл.}}$, $T_{i \text{ сл.}}$ — масса, теплоемкость и температура каждого слоя футеровки соответственно.

Теплопроводность

Закон Фурье

$$Q = - \lambda \text{ grad } T \text{ или } Q = - \lambda (dT/dx)$$

где λ – коэффициент теплопроводности [Вт/м·К], который не зависит от градиента температуры в направлении x , а зависит от агрегатного состояния вещества, его атомно-молекулярного строения, состава, температуры, давления и других физических показателей.

При $L \gg l \gg d$, где d – диаметр твердой сферической молекулы газа

$$\lambda = 1/3 \rho \cdot C_v \cdot v \cdot l,$$

где ρ – плотность газа, моль/м³;

C_v – удельная теплоемкость газа при $V=\text{const}$, Дж/моль С;

v – средняя скорость движения молекул, м/с;

l – средняя длина свободного пробега частиц, м.

В идеальных газах

$$\lambda = 5/2 \eta \cdot C_v$$

В зависимости от молекулярной массы атомов M

$$\lambda = 1/M^{0,5}$$

В жидкостях

$$\lambda = \rho \cdot C_v \cdot v_{зв} \cdot l$$

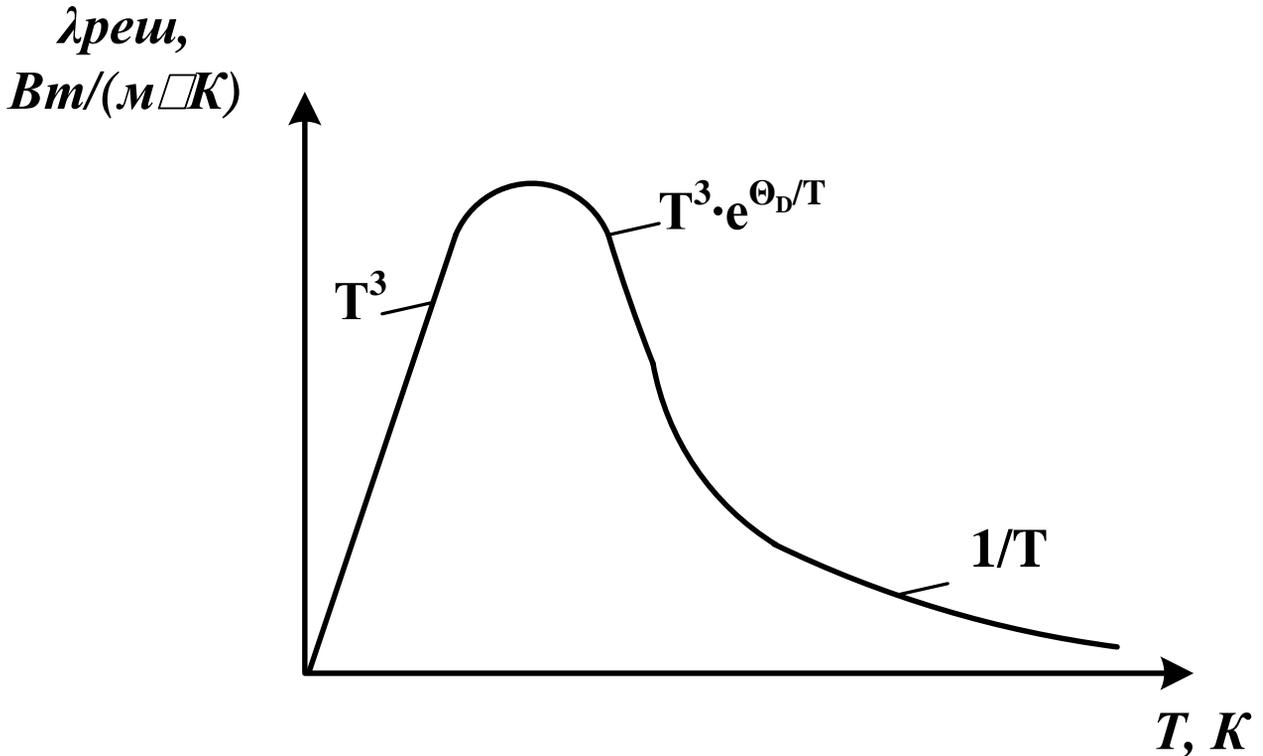
В твердых телах

$$\lambda = C \cdot v \cdot l / 3$$

Факторы, влияющие на величину теплопроводности:

- теплоемкость;**
- средняя скорость движения частиц (фононов);**
- средняя длина свободного пробега частиц (фононов);**
- степень гармоничности (ангармоничности) колебаний решетки.**

Температурная зависимость теплопроводности



Значения коэффициента теплопроводности материалов при $t = 25 \text{ C}$

| Материал | Коэффициент теплопроводности, Вт/м К | Материал | Коэффициент теплопроводности, Вт/м К |
|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|
| Корунд (Al_2O_3) | 30 | Кварцевое стекло | 1,72 |
| Периклаз (MgO) | 36 | Листовое стекло | 0,8 |
| Шпинель ($MgO \cdot Al_2O_3$) | 15 | Керамический кирпич | 0,62 |
| Кварц (SiO_2) | 0,63 | Силикатный кирпич | 0,83 |
| Муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) | 5,8 | Бетон | 10,46 |
| Графит (C) | 180 | Стандартное | 0,23 |

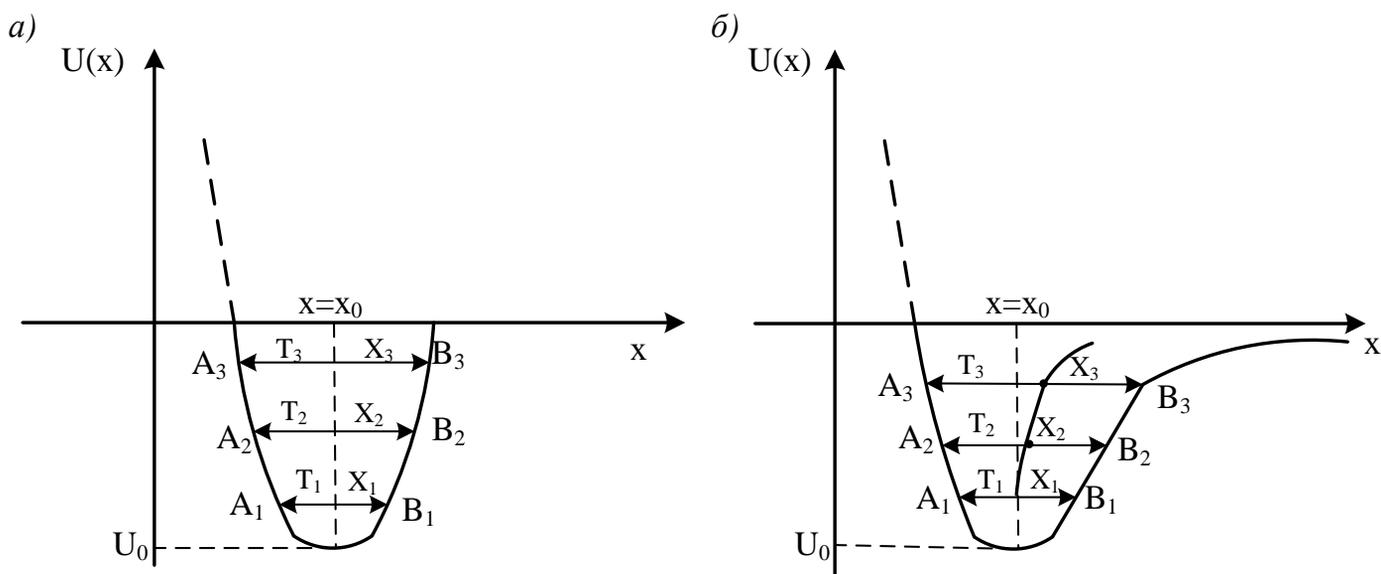
Уравнение Максвелла-Эйкена

$$\lambda = \lambda_{cp}(1-P)(1+0,5P),$$

где λ, λ_{cp} – соответственно теплопроводности системы и твердой фазы в абсолютно плотном состоянии; P – пористость системы

Тепловое расширение

Кривые изменения потенциальной энергии в случае гармонических (а) и ангармонических (б) колебаний атомов



Коэффициент объемного теплового расширения β

$$\beta = (1/V)(dV/dT)_p$$

где V – объем тела;

T – его абсолютная температура

$$\beta = (V_1 - V_2)/V_1(T_2 - T_1)$$

где T_1 и T_2 – температуры соответственно до и после нагревания; V_1 и V_2 – объемы тела соответственно при T_1 и T_2 .

Для среднего расстояния между атомами получено выражение:

$$x = (3g/4b^2)(K_B T)$$

где g – коэффициент ангармоничности, b – жесткость связи.

*Температурный коэффициент
линейного расширения (ТКЛР)*

$$\alpha = (1/x_0)(dx/dT) = 3K_B \cdot g/4b^2 \cdot x_0,$$

**Истинный температурный коэффициент
линейного расширения при данной
температуре**

$$\alpha_{\text{ист}} = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{dl}{dT}$$

**Средний коэффициент линейного
расширения**

$$\alpha_{\text{ср}} = \frac{l_1 - l_0}{l_0 T - T_0}$$

Относительное удлинение, %

$$\frac{l_t - l_0}{l_0} \cdot 100\% = \alpha \Delta T \cdot 100\%,$$

где l_0 – первоначальная длина образца при 0°C или комнатной температуре;
 l_t – длина образца при температуре измерения

Температурный коэффициент объемного расширения

$$\beta = \frac{V - V_0}{V_0(T - T_0)}$$

где V_0 – первоначальный объем образца при 0°C ; V – объем образца после нагревания до температуры $T^\circ\text{C}$.

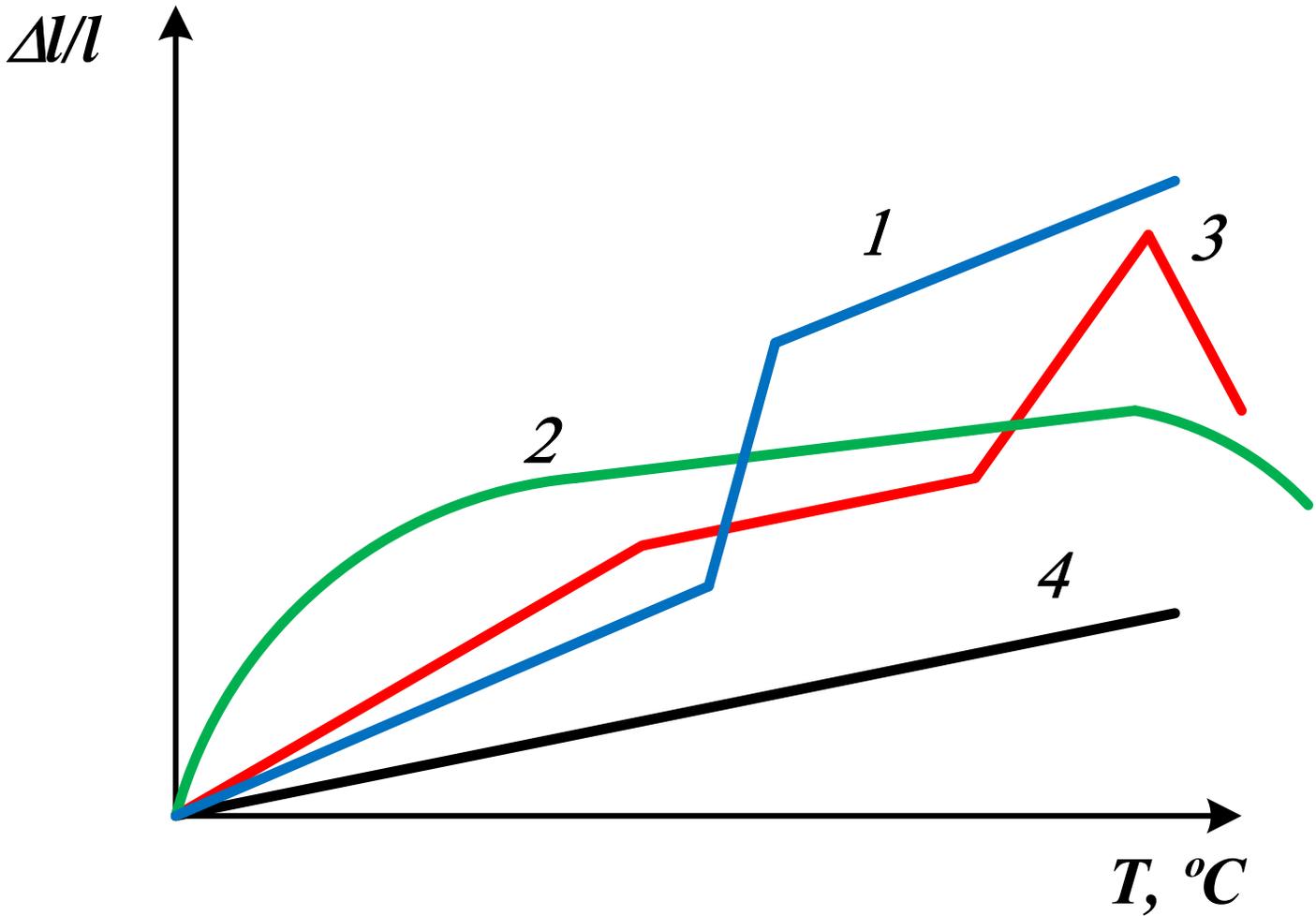
$$\beta = 3\alpha + 3\alpha^2 \cdot \Delta T + \alpha^3 \cdot \Delta T$$

Значения температурного коэффициента линейного расширения для материалов с разным типом химической связи

| Материал | Тип химической связи | ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6$ K^{-1} |
|---------------------|----------------------|--|
| Алмаз | Ковалентная | 0,9 |
| Кордиерит | | 1,7 |
| Муллит | | 5,0 |
| Карбид кремния | | 5,6 |
| Периклаз | Ионная | 13,5 |
| Хлористый натрий | | 40 |
| Железо | Металлическая | 11,6 |
| Свинец | | 29,3 |
| Цинк | | 39,7 |
| Полиметилметакрилат | Ван-дер-Ваальсовая | 50 |
| Сложный полиэфир | | 55 – 100 |
| Полиэтилен | | 120 |

Кривые линейного расширения кварца:

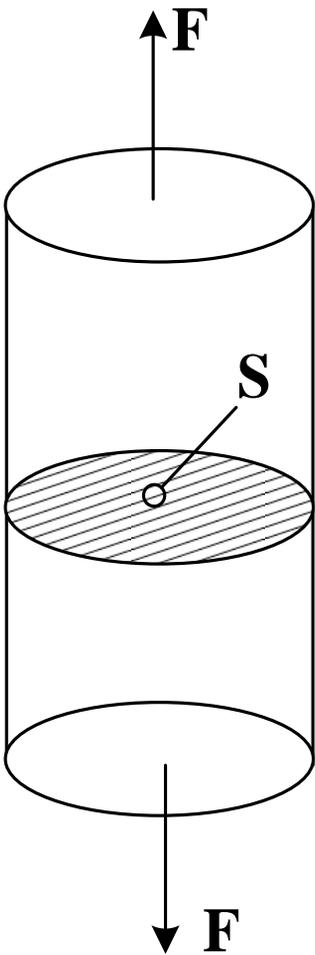
- 1* – кристобалит,
2 – тридимит, *3* – кварц,
4 – кварцевое стекло



- - кварцевое стекло; — - кварц;
— - тридимит; — - кристобалит

Механические свойства тугоплавких неметаллических и силикатных материалов

Схема к определению напряжения

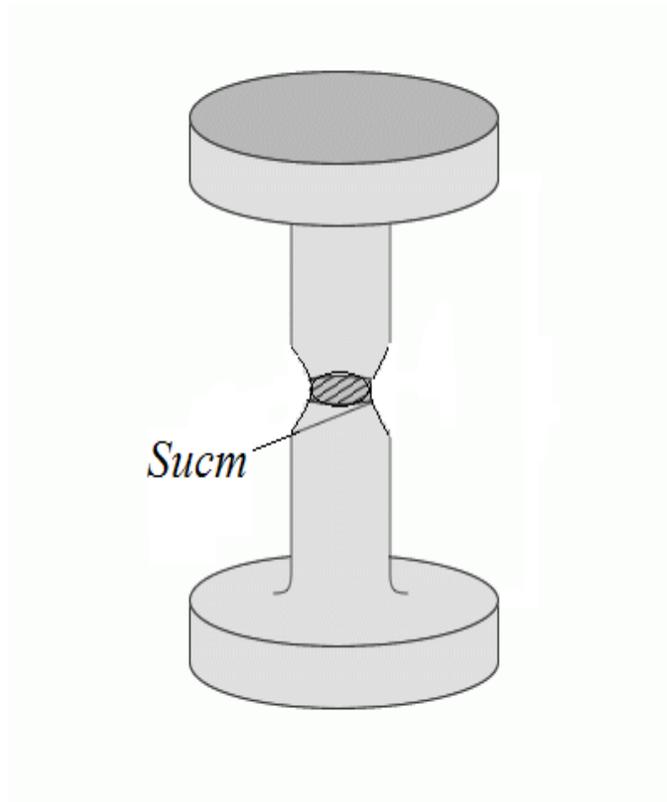


$$F = \int \sigma \cdot dS$$

где σ – напряжение
поперечного сечения
стержня; S – площадь
сечения

$$\sigma = F/S$$

Схема к определению истинных напряжений



Деформационное состояние

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100\%$$

Схема к определению удлинения

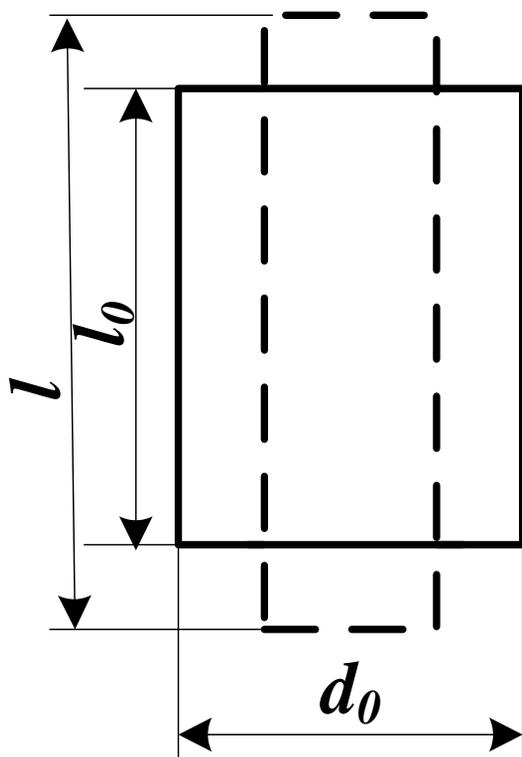


Схема к определению угла сдвига

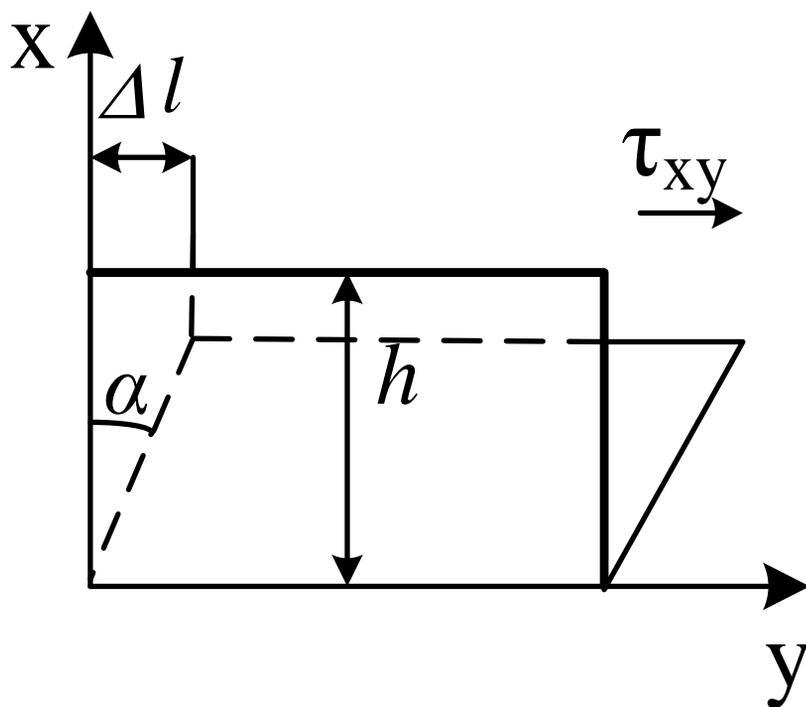
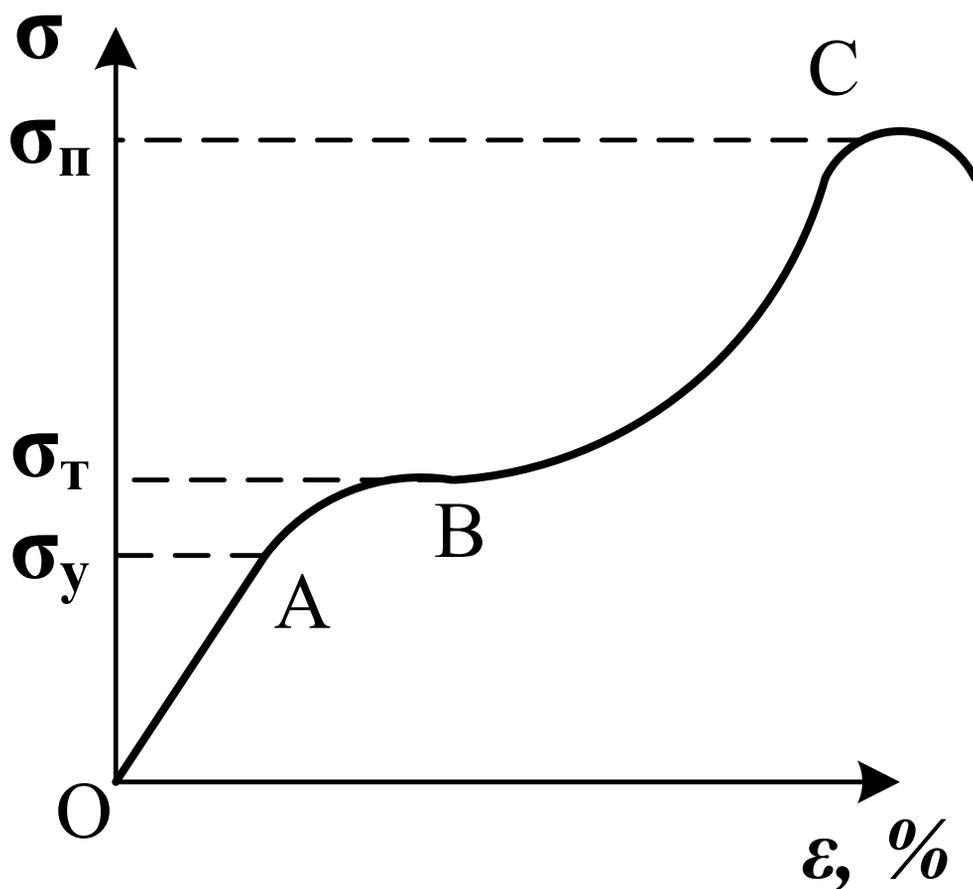


Диаграмма деформаций



Упругая деформация

$$\varepsilon = \sigma \cdot \alpha$$

где α – константа упругой
податливости образца
(коэффициент упругости)

$$E = 1/\alpha$$

где E – константа упругой жесткости (модуль упругости) или модуль Юнга

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

Для сдвиговой деформации

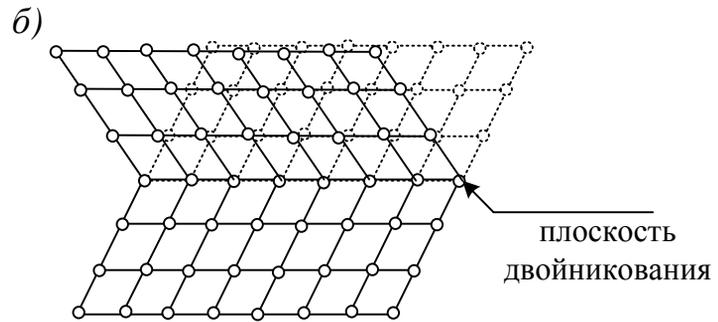
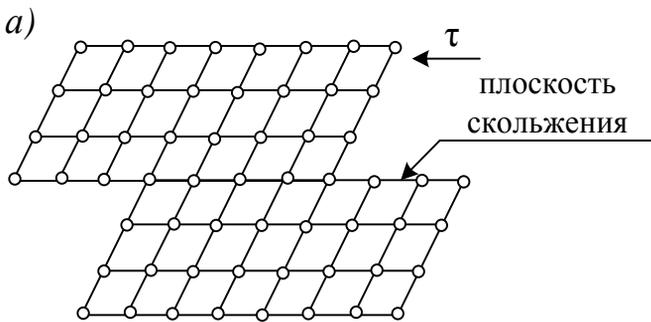
$$\tau = F/S = G \cdot \Delta l/h = G \cdot \operatorname{tg} \alpha$$

где τ – касательные (скалывающие) напряжения; G – модуль сдвига

$$G = E/[2(1 + \nu)]$$

Типы пластических деформаций:

а) скольжения; б) двойникования

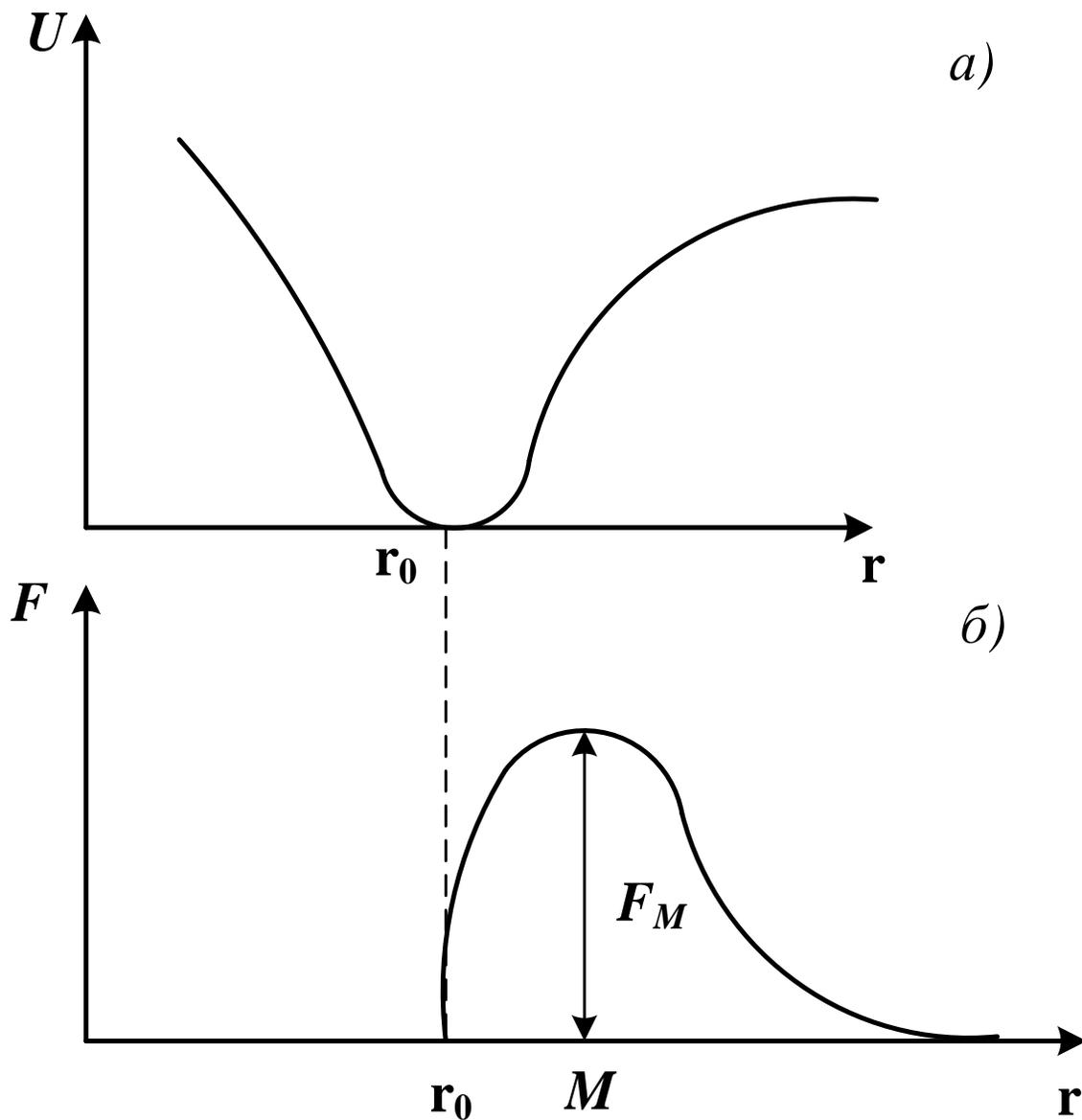


$$\tau_{\text{теор}} = \frac{b \cdot G}{2 \cdot \pi \cdot a}$$

где G – модуль сдвига; b – расстояние между атомами в области скольжения; a – расстояние между плоскостями скольжения

$$\tau_{\text{теор}} = \frac{G}{30}$$

Кривые потенциальной энергии (*a*) и сил взаимодействия между атомами (*б*) при растяжении материала



Максимальной силе взаимодействия F_M соответствует теоретическая прочность, равная

$$\sigma_{\text{теор}} = N_i \cdot F_M$$

где N_i – число химических связей, приходящихся на 1 см^2 твердого тела.

Первые расчеты теоретической прочности были выполнены на ионных кристаллах:

$$\sigma_{\text{теор}} = \frac{1.75B \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot l^2 \cdot S}{6\gamma \cdot r_0^3 \cdot (r_a + r_b)}$$

где Z_1 и Z_2 – валентности двух ионов, S – число ионов в химической формуле, r_0 – расстояние между соседними атомами кристалла в недеформированном состоянии, $(r_a + r_b)$ – расстояние между ионами a и b в гранецентрированной решетке, γ – коэффициент, связывающий объем и расстояние, B – фактор прочности.

Уравнение Е. Орована для определения теоретической прочности твердых тел

$$\sigma_T = \sqrt{\frac{E \cdot \gamma_s}{a}} = 0,1\sqrt{E}$$

где γ_s – удельная поверхностная энергия

Реальная прочность

**Хрупкое разрушение
Теория А.А. Гриффитса**

$$\sigma = \sqrt{\frac{E \cdot \gamma_s}{2L}}$$

Критический размер трещины будет равен

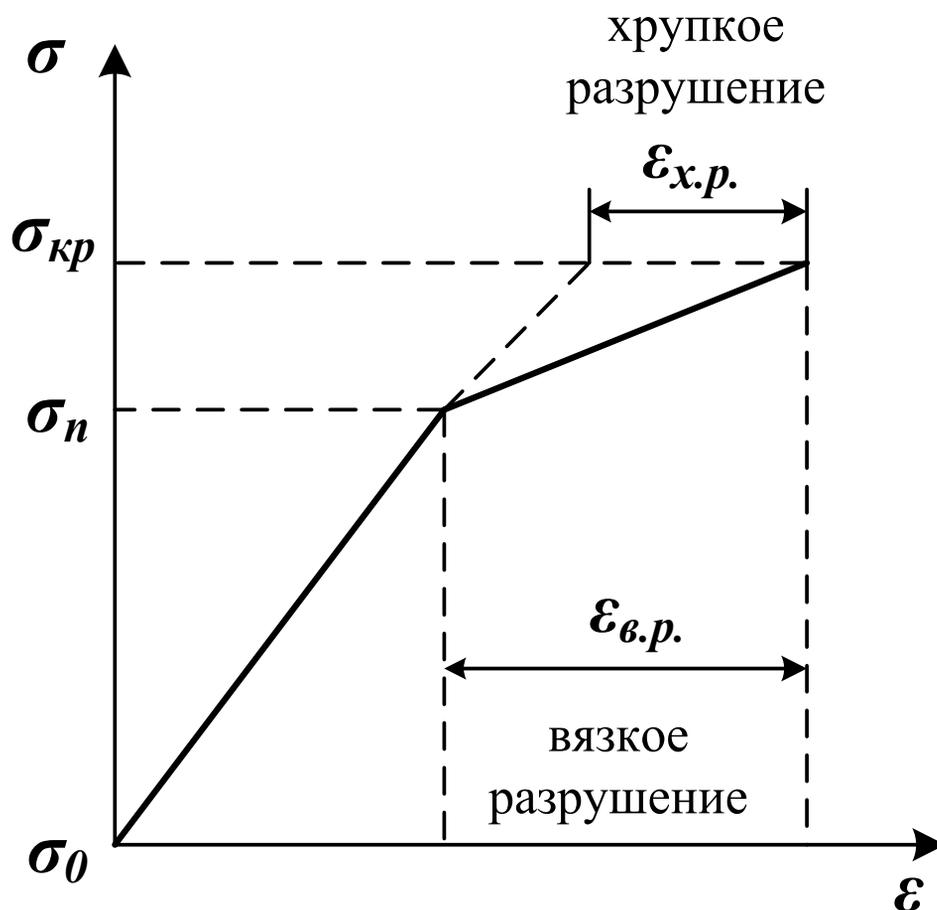
$$L_{кр} = \frac{4\gamma_s \cdot E}{\pi\sigma^2}$$

Напряжение, необходимое для того, чтобы тело, содержащее трещину, разрушилось:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2 \cdot \gamma_s \cdot E}{\pi \cdot L_{кр}}}$$

Вязкое разрушение

Диаграмма динамики разрушений

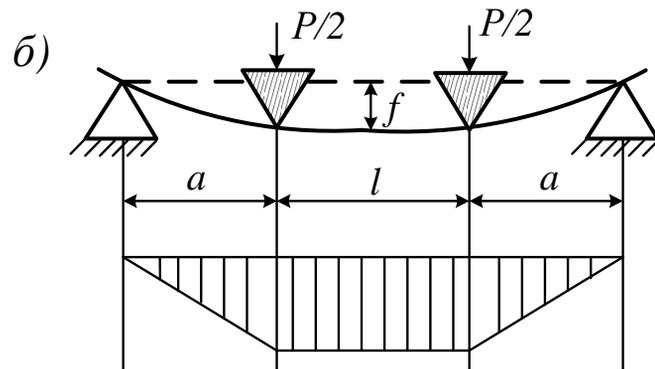
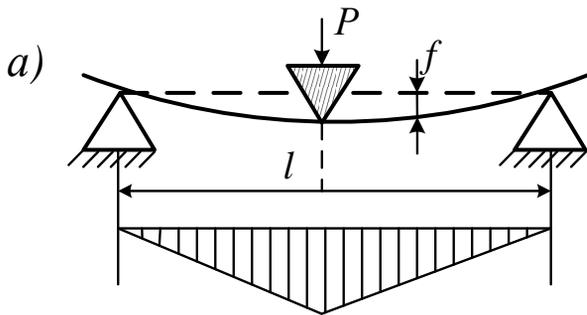


Практическое определение прочности:

- ✓ при изгибе,
- ✓ при сжатии,
- ✓ на разрыв,
- ✓ на сдвиг.

Схемы нагружения образца при определении прочности при изгибе:

а) трехточечный изгиб; *б)* четырехточечный изгиб



Предел прочности при изгибе

$$\sigma_{изг} = M/W$$

где M – наибольший изгибающий момент; W – момент сопротивления сечения

$$M = P \cdot l / 4$$

Для круглого сечения

$$W = \pi \cdot d^2 / 4$$

Для прямоугольного сечения

$$W = b \cdot h^2 / 6$$

где b , h – ширина и высота образца;
 l – расстояние между опорами

Определение прочности при сжатии

$$\sigma_{сж} = P/S$$

где P – нагрузка; S – площадь поперечного сечения.

Основной единицей измерения прочности является Па (Паскаль)

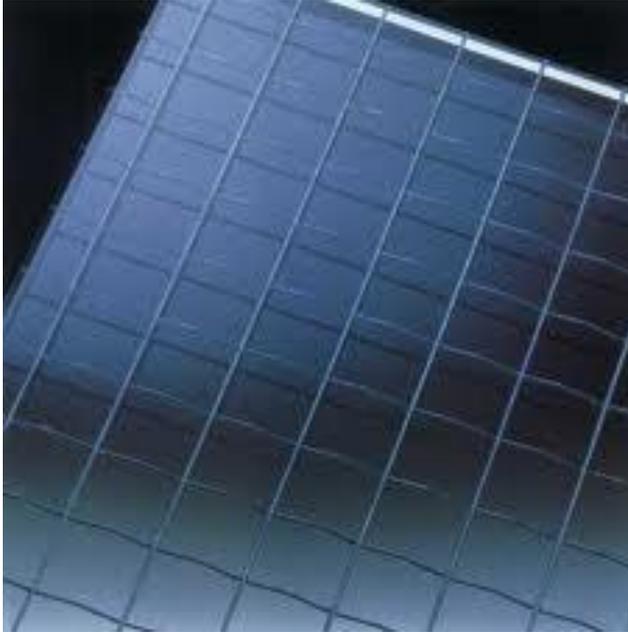
$$1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2,$$

$$1 \text{ кгс/см}^2 = 0,1 \text{ Па},$$

$$1 \text{ Бар} = 100 \text{ 000 Па}$$

Армирование

Армированное стекло



Армированный бетон



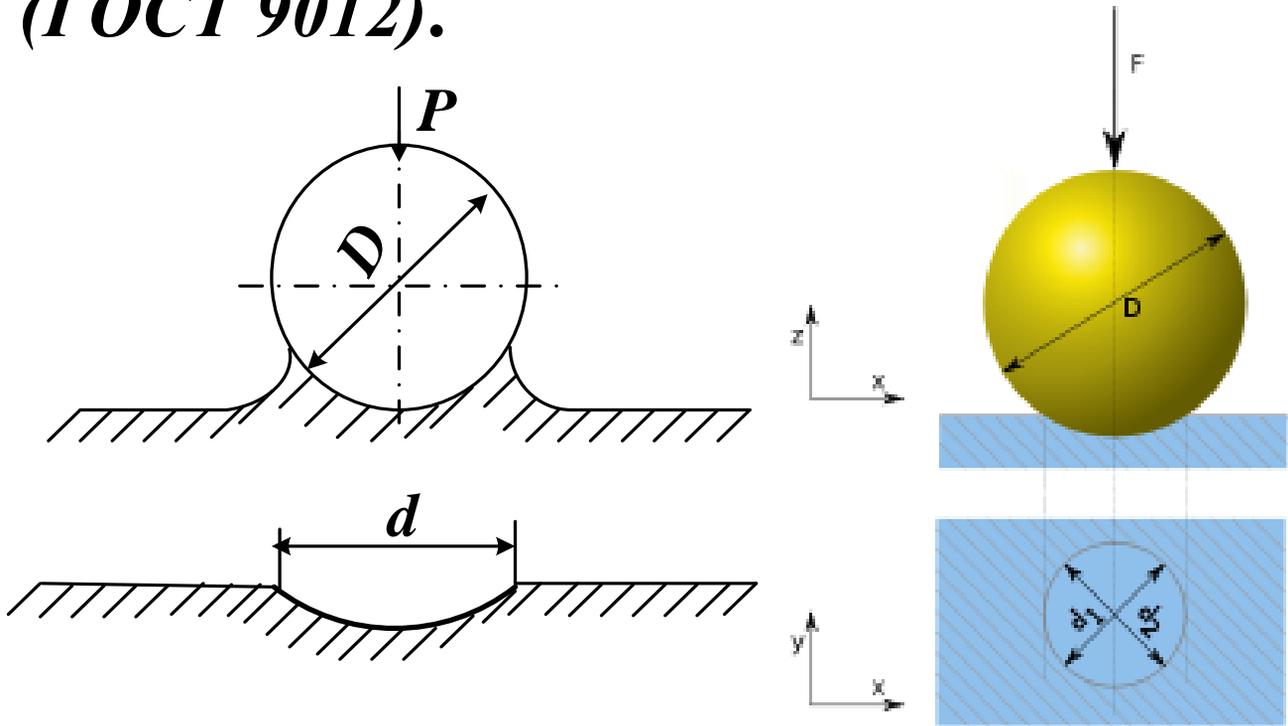
Закалка
Закаленное стекло



*Механически прочная
керамика*

Твердость

Определение твердости по Бринеллю (ГОСТ 9012).



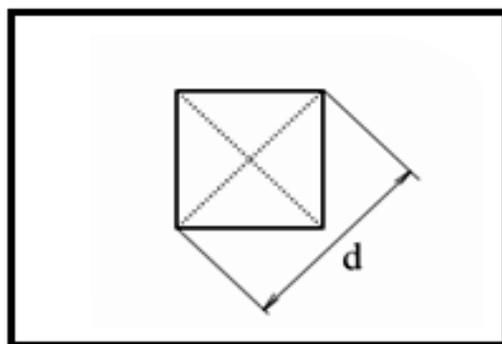
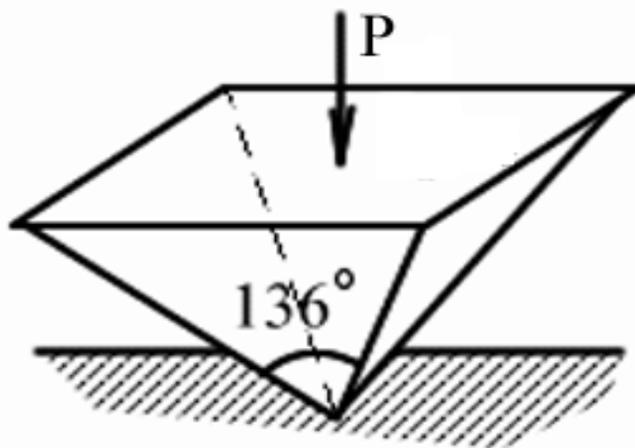
Число твердости по Бринеллю $HВ$

$$HВ = \frac{2 \cdot P}{\pi \cdot d \cdot (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

где D – диаметр шарика; d – диаметр отпечатка; P – нагрузка.

Твердость по Бринеллю ($HВ$) – безразмерная величина.

Твердость по Виккерсу (ГОСТ 2999)



Число твердости по Виккерсу HV

$$HV = 0,189 \cdot P/d^2, \text{ МПа}$$

Твердость по Виккерсу коррелирует с твердостью по Моосу

$$\lg HV = k \cdot M$$

где k – коэффициент пропорциональности (для металлов равен $\lg 1,2$; для ТНиСМ – $\lg 1,6$), M – число твердости по Моосу.

Твердость по Кнунну

$$HK = 14,23 \cdot P/l^2$$

Твердость по Роквеллу (ГОСТ 9013)

– алмазным конусом с общей нагрузкой 150 кгс. Твердость измеряется по шкале С и обозначается HRC (например, 65 HRC). Таким образом определяют твердость закаленной и отпущенной сталей, материалов средней твердости, поверхностных слоев толщиной более 0,5 мм;

– алмазным конусом с общей нагрузкой 60 кгс. Твердость измеряется по шкале А, совпадающей со шкалой С, и обозначается HRA. Применяется для оценки твердости очень твердых материалов, тонких поверхностных слоев (0,3 – 0,5 мм) и тонколистового материала;

– стальным шариком с общей нагрузкой 100 кгс. Твердость обозначается HRВ и измеряется по красной шкале В. Так определяют твердость мягкой (отожженной) стали и цветных сплавов.

Микротвердость (ГОСТ 9450)

определяют по размеру отпечатка в МПа.
Расчет осуществляется по формуле
Виккерса.

Прибор для испытания на твердость по микро-Виккерсу 401/402-MVD





Технические характеристики

Измерительная нагрузка, гс – 10-25-50-100-200-500-1000/2000
кгс – 0.3-0.5-1-3-5-10-20-30

Длительность нагружения – от 5 до 99 с (с шагом 5 с)

Объективы – 10х

Измерительный монокуляр – 10х с цифровым энкодером

Общее увеличение – 100х

Диапазон линейных измерений – 100:800 мкм

Механические свойства при высоких температурах

Возникновение термических напряжений

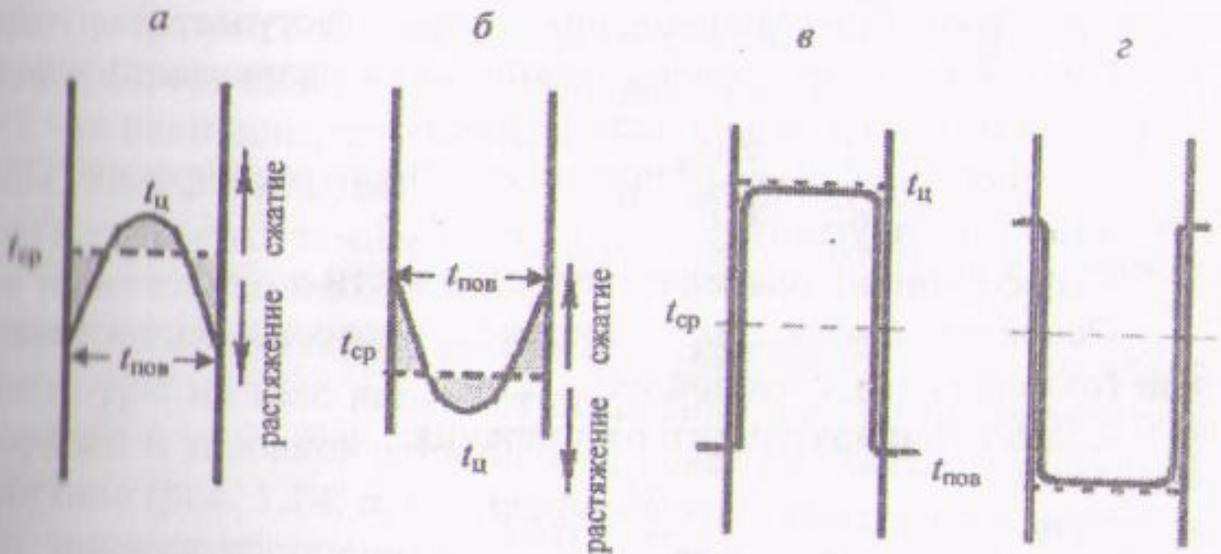
ВОЗМОЖНО ПО ДВУМ МЕХАНИЗМАМ:

– появление градиента температур в материале при нестационарном нагреве или охлаждении в течение промежутка времени;

– внезапное изменение температуры, сопровождаемое большими термическими напряжениями, т.н. термический «шок» или термоудар.

Этюры распределения напряжений в материале

а – нестационарное охлаждение; б – нестационарный нагрев; в – термоудар (охлаждение), г – термоудар (нагрев)



К факторам, влияющим на термические напряжения, относят скорость нагрева, длительность термического воздействия, структуру и форму материала, а также его физические характеристики (прочность, пластичность, твердость и др.).

$$\sigma = E \cdot \alpha \cdot \Delta T$$

Величина разрушающего градиента температур

$$\Delta T_p = \frac{\varepsilon_{\text{пред}}}{\alpha} \quad \Delta T_p = \frac{\sigma_{\text{пред}}}{E \cdot \alpha}$$

Фактор R характеризует сопротивление материала термическим напряжениям.

$$R = \frac{\sigma_{\text{пр}^{\text{в}}}}{E \cdot \alpha}$$

Свойство, характеризующее чувствительность материала к термическим напряжениям, называют термостойкостью

$$\Delta T = \frac{1}{\sqrt{b}}$$

где b – толщина стенки изделия.

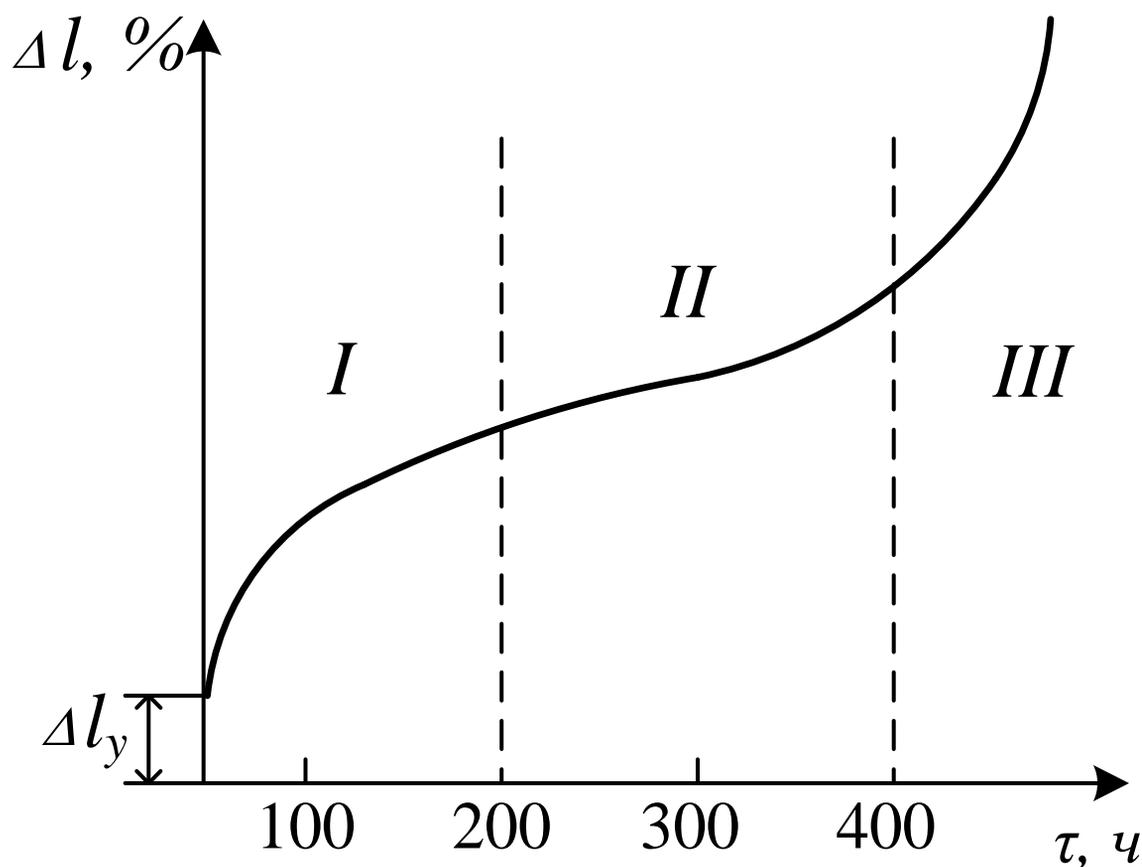
Методы повышения термостойкости

- создание микротрещановатой структуры (например, шамотный огнеупор выдерживает 20-30 теплосмен от 1300 до 20 °С);**
- армирование материала волокнами;**
- введение в состав материала металлов, способствующих повышению пластичности (например, керметы);**
- создание материалов со слоистой структурой.**

Методы определения термостойкости сводятся к определению числа теплосмен или величины перепада температур, приводящей к разрушению (потере прочности).

**Возникновение
термомеханических напряжений**

Кривая деформации материала во времени при действии температуры



Максимальный градиент температур, который может перенести изделие будет равен

$$\Delta T = \frac{\sigma}{E \cdot \alpha} = \frac{50}{75000 \cdot 6 \cdot 10^{-6}} = 111^{\circ}\text{C}$$

Оптические свойства тугоплавких неметаллических и силикатных материалов



Оптические свойства тугоплавких неметаллических и силикатных материалов

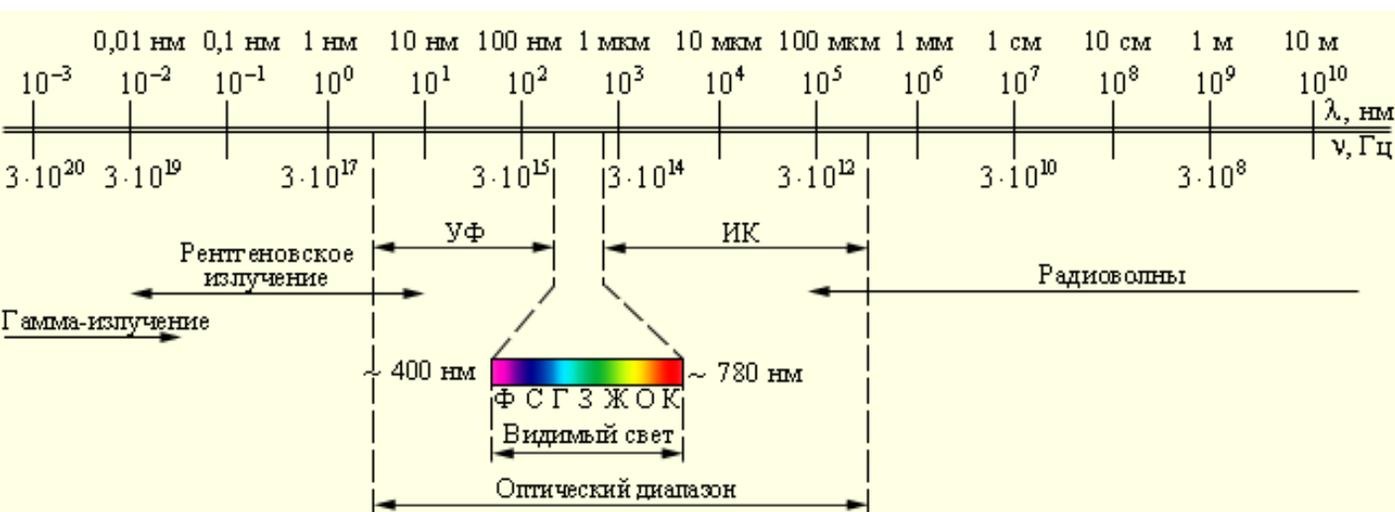
Оптический диапазон длин волн (180-5000 нм) включает три области:

ультрафиолетовую (180-400 нм),

видимую (400-780 нм)

инфракрасную (780-5·10⁵ нм).

Шкала электромагнитных волн

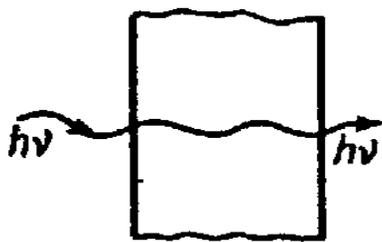


Для измерения длин волн в оптическом диапазоне используются единицы длины 1 нанометр (нм) и 1 микрометр (мкм): $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-7} \text{ см} = 10^{-3} \text{ мкм}$.

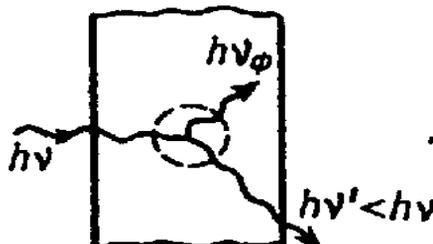
Взаимодействие света с твёрдым материалом можно разделить на два типа:

- с сохранением энергии кванта света;
- с превращением энергии кванта света.

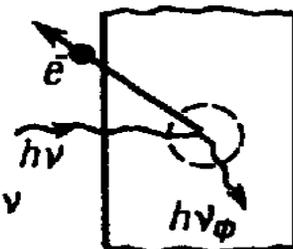
Виды взаимодействия света твёрдым телом:)
 процессы с сохранением энергии кванта; *б*) и *в*) процессы с превращением энергии кванта
 (*б* - незлектрические, *в* - электрические)



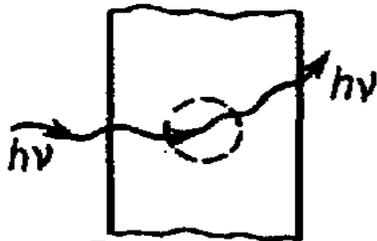
Пропускание



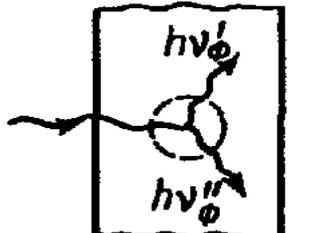
Фотолуминесценция



Эмиссия электрона



Рассеяние



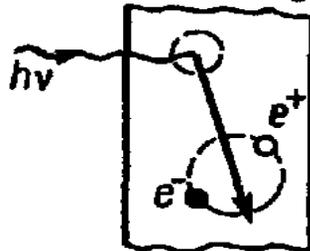
Преобразование в теплоту



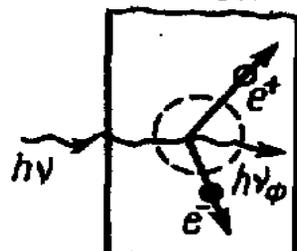
Генерация свободного электрона



Отражение



Генерация экситона



Генерация пары электрон-дырка

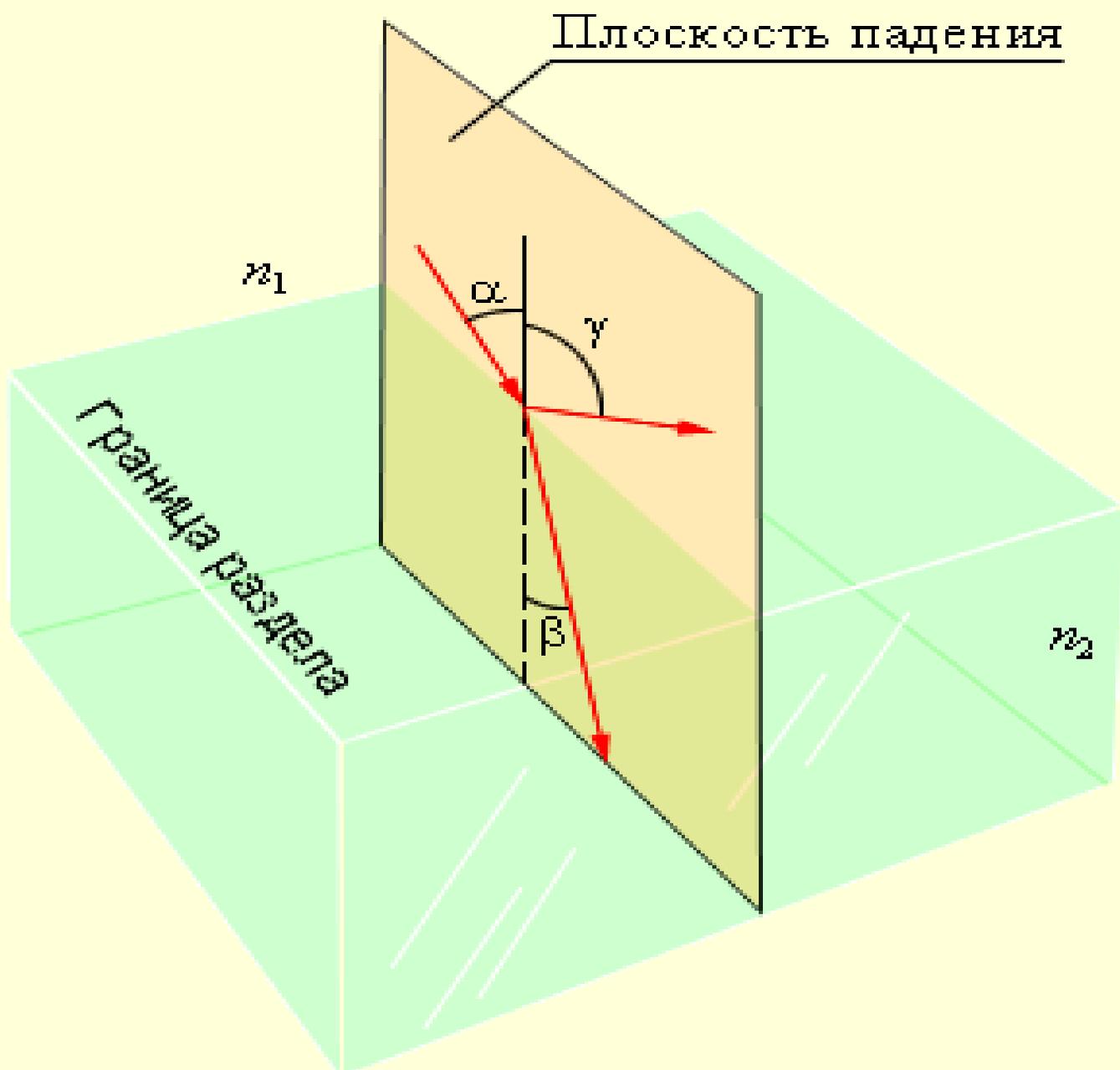
а)

б)

в)

Законы отражения и преломления:

$$\gamma = \alpha; \quad n_1 \cdot \sin \alpha = n_2 \cdot \sin \beta$$



$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Постоянную величину n называют относительным показателем преломления второй среды относительно первой.

Показатель преломления среды относительно вакуума называют абсолютным показателем преломления.

Относительный показатель преломления двух сред равен отношению их абсолютных показателей преломления:

$$n = n_2 / n_1$$

Физический смысл показателя преломления состоит в отношении скорости распространения волн в первой среде v_1 к скорости их распространения во второй среде v_2 :

$$n = v_1 / v_2$$

Абсолютный показатель преломления равен отношению скорости света c в вакууме к скорости света v в среде

$$n = c / v$$

Для угла падения $\alpha = \alpha_{np} \cdot \sin \beta = 1$; значение $\sin \alpha_{np} = n_2 / n_1 < 1$.

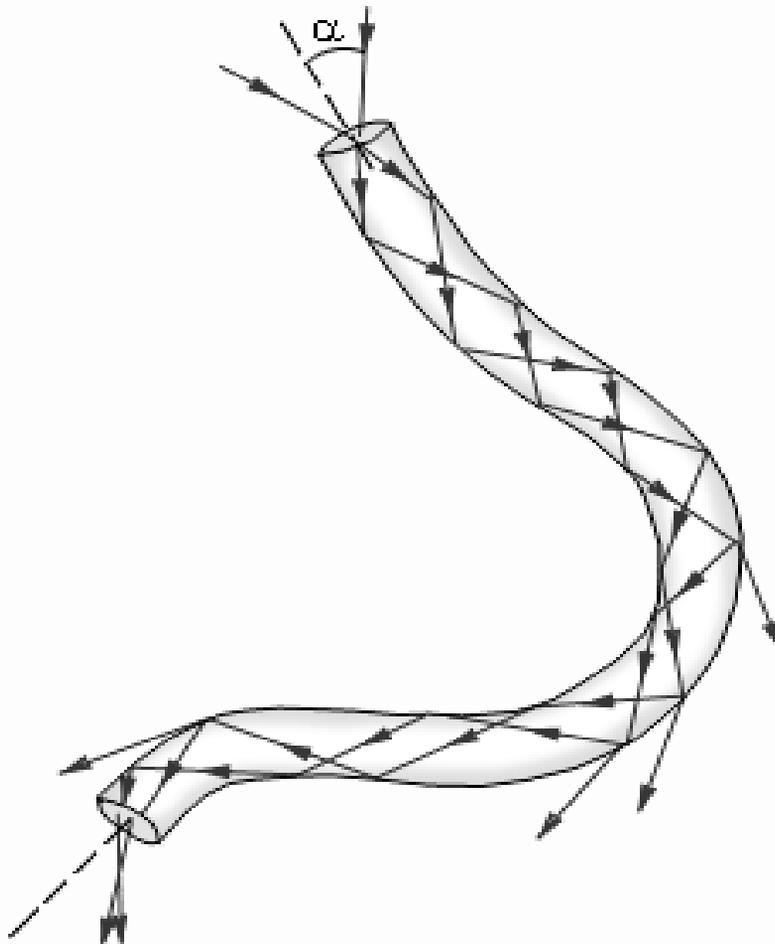
Если второй средой является воздух ($n_2 \approx 1$), то формулу удобно переписать в виде

$$\sin \alpha_{np} = 1 / n,$$

где $n = n_1 > 1$ – абсолютный показатель преломления первой среды.

Для границы раздела стекло–воздух ($n = 1,5$) критический угол равен $\alpha_{np} = 42$, для границы вода–воздух ($n = 1,33$) $\alpha_{np} = 48,7$.

Распространение света в волоконном световоде



В видимой области спектра имеются стандартные длины волн, называемые фраунгоферовыми линиями.

На практике чаще используют излучение желтого цвета в спектре свечения натрия ($\lambda=589,3$ нм) – *D*-линия и две линии в спектре свечения водорода: красную ($\lambda=656,3$ нм) – *C*-линия и синюю ($\lambda=486,1$ нм) – *F*-линия.

Преломляющее вещество характеризуется величиной относительной дисперсии:

$$\frac{n_F - n_C}{n_D - 1}$$

или коэффициентом дисперсии – числом Аббе:

$$v_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

стекла для которых

$v_D > 60$ называются кроны

$v_D < 60$ – флинты

Коэффициент отражения

$$R = I_R/I$$

где I_R – интенсивность (доля) света отраженного материалом, %; I – интенсивность света падающего на образец, %

Коэффициент пропускания

$$T = I_T/I$$

где I_T – интенсивность (доля) света прошедшего через материал, %

Коэффициент рассеивания

$$A = I_A/I$$

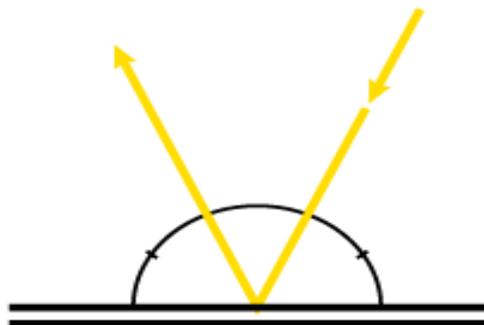
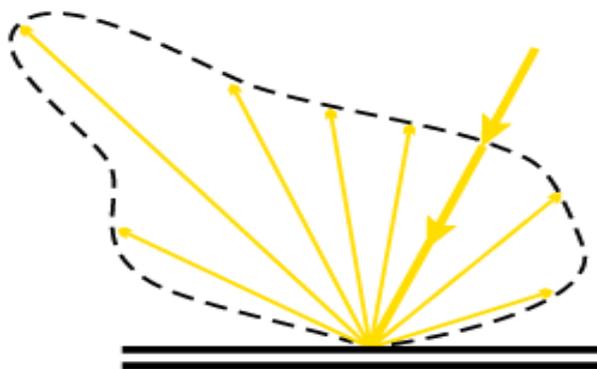
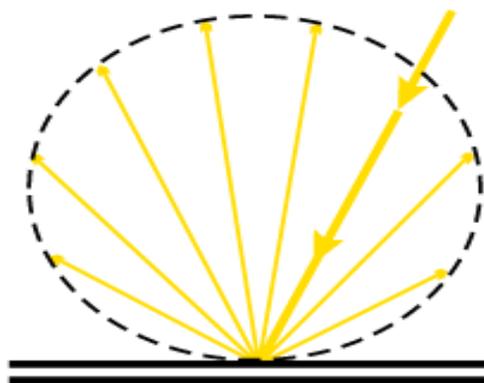
где I_A – интенсивность (доля) рассеянного света, %.

$$T+R+A=1$$

Коэффициент отражения зависит от показателя преломления

$$R = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2$$

Усиление диффузионного отражения от гладкой поверхности (а) к шероховатой (б и в)



Коэффициент пропускания зависит от толщины образца, что выражается соотношением

$$T = e^{-E_e x}$$

где E_e – натуральный показатель ослабления потока, x – толщина образца

Основное влияние на рассеяние светового потока при прохождении через материал оказывают:

- наличие микронеоднородностей с размерами сопоставимыми с длиной волны падающего света;
- значительное различие показателей преломления дисперсной фазы и среды (например, кристаллической и стекловидной фазы);
- наличие включений газовой фазы (пор и трещин).

Факторы, оказывающие влияние на прозрачность

1. Гетерогенность (гомогенность) материала
2. Анизотропия (изотропия) материала.
3. Размер кристаллов
4. Пористость
5. Чистота обработки поверхности

Цветность

Закон Ламбера

$$F = F_0 \cdot 10^{a \cdot l}$$

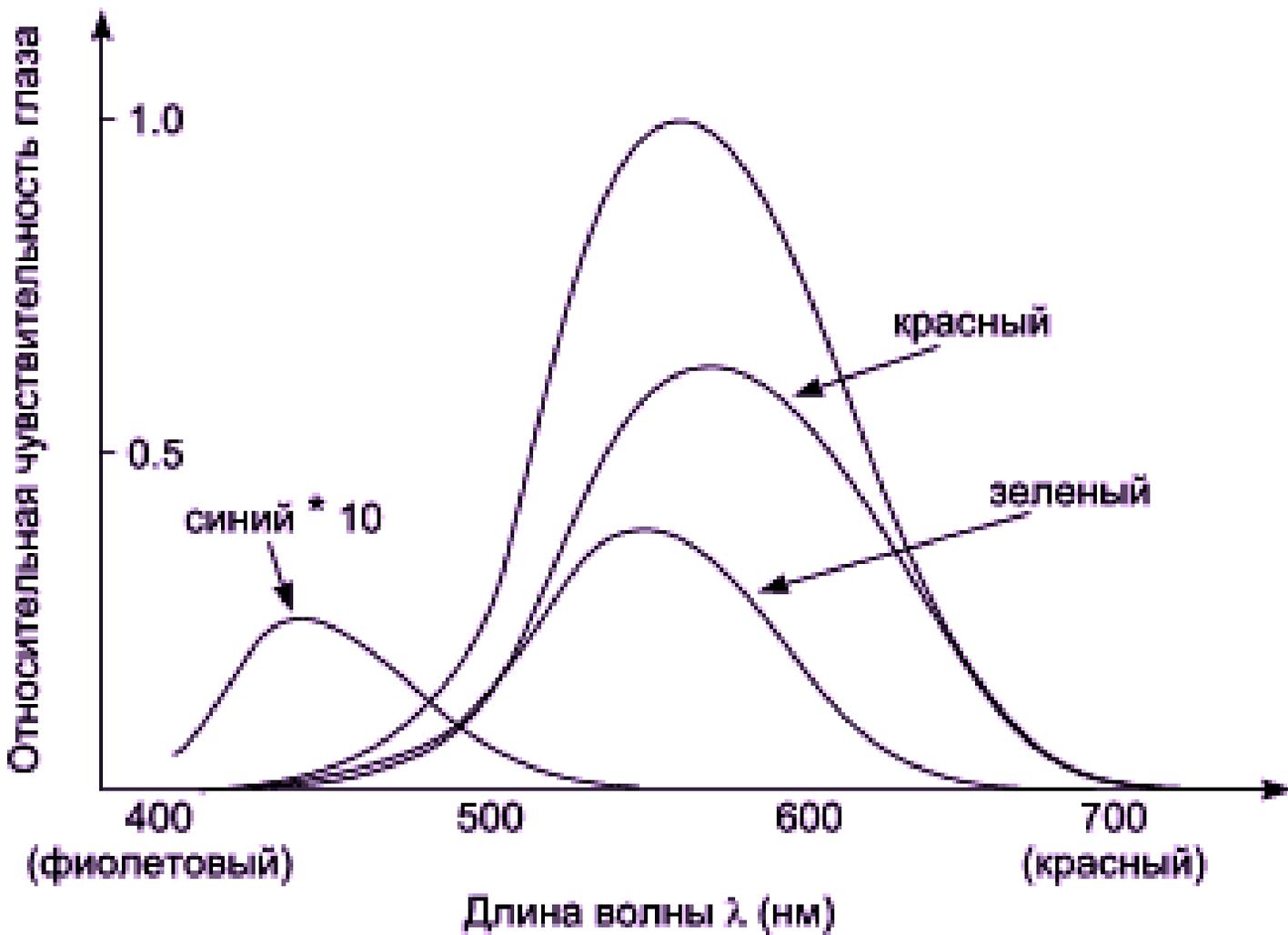
где F_0 - поток вошедший в пластину стекла,
 a – показатель поглощения, l – толщина образца стекла

Закон Бера

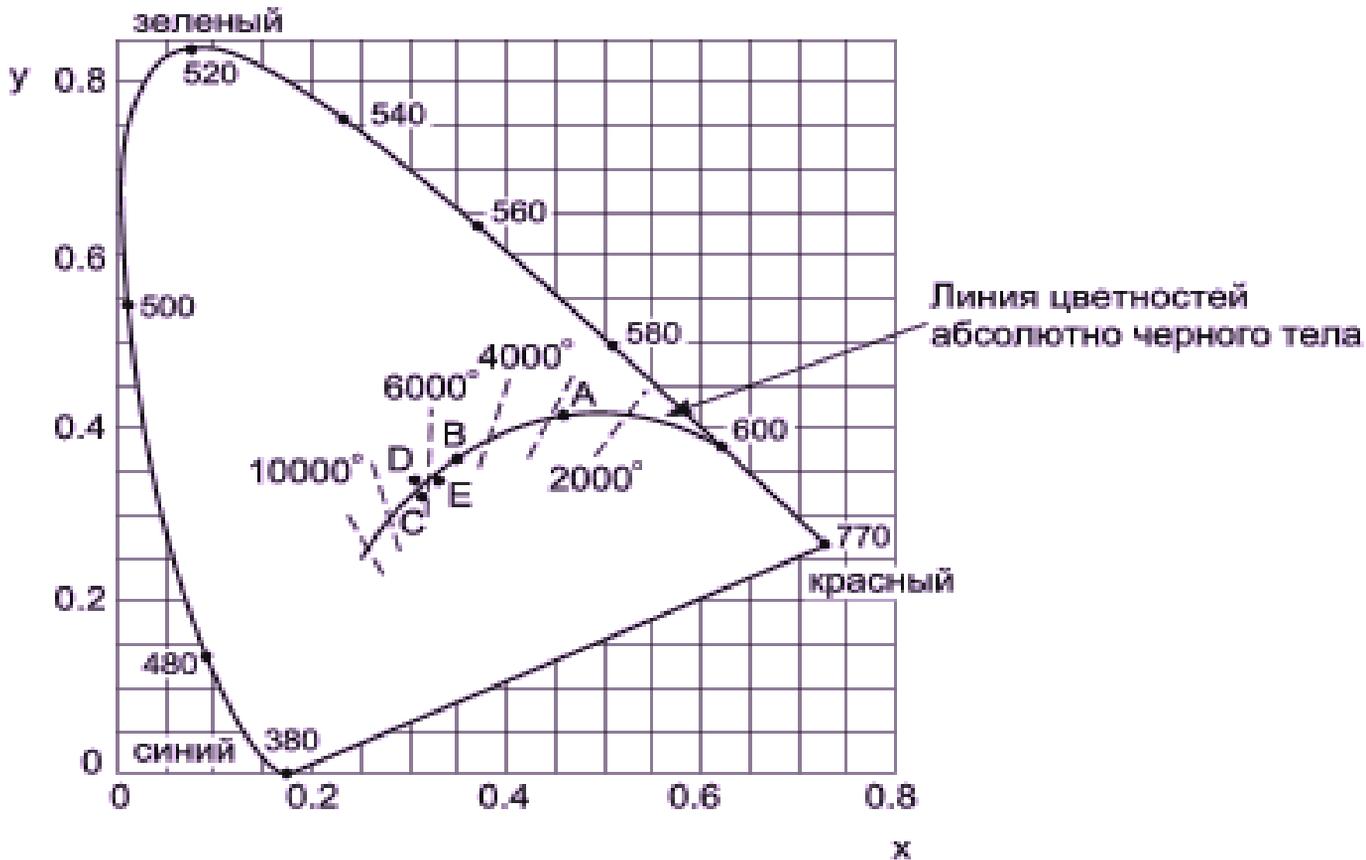
$$F = F_0 \cdot 10^{-bcdl}$$

где d - плоскость стекла, c – концентрация красителя в стекле, b - светопоглощение красителя

Кривая чувствительности глаза

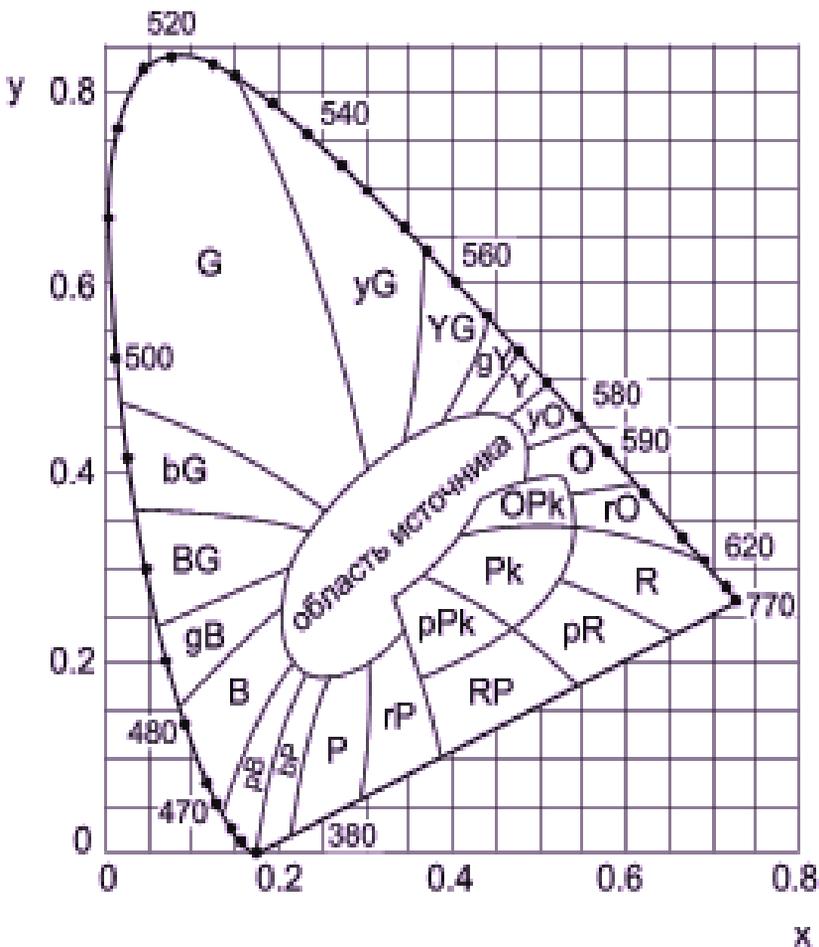


Треугольник цветности МКО



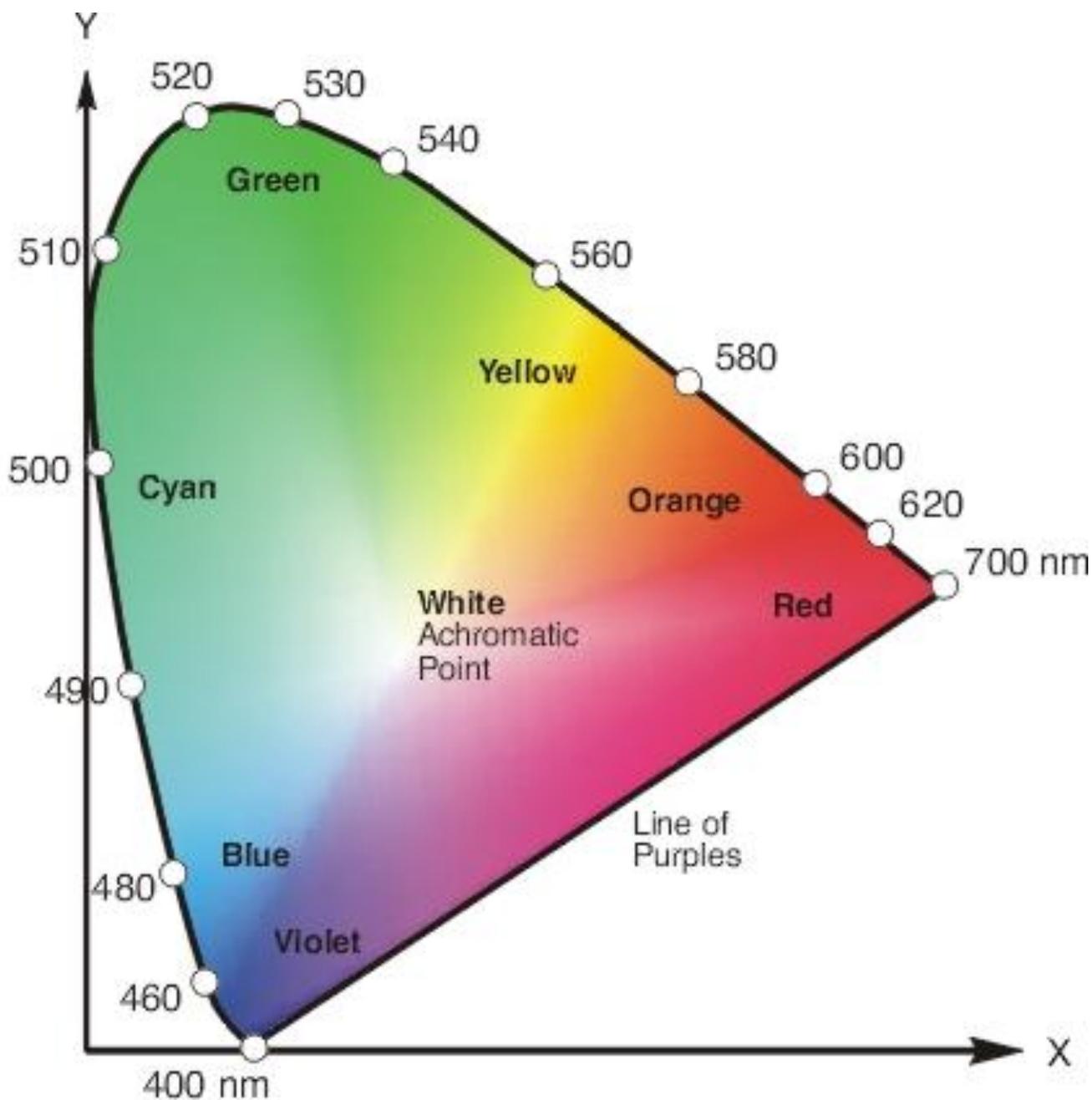
Опорный цвет белый – это точка равных энергий E ($x = 0,33, y = 0,333$), а стандартные источники МКО –
 A ($x = 0,448, y = 0,408$),
 B ($x = 0,349, y = 0,352$),
 C ($x = 0,310, y = 0,316$),
 D_{65} ($x = 0,313, y = 0,329$).

Треугольник МКО с названиями ЦВЕТОВ



- R - Red (красный)
- B - Blue (синий)
- G - Green (зеленый)
- Y - Yellow (желтый)
- O - Orange (оранжевый)
- P - Purple (пурпурный)
- Pk - Pink (розовый)

Треугольник МКО с названиями цветов



✓ *Цветовой тон или доминирующая
длина волны*

✓ *Насыщенность или чистота*

✓ *Светлота или яркость*

Координаты цветности МКО

$$x = X/(X+Y+Z),$$

$$y = Y/(X+Y+Z),$$

$$z = Z/(X+Y+Z)$$

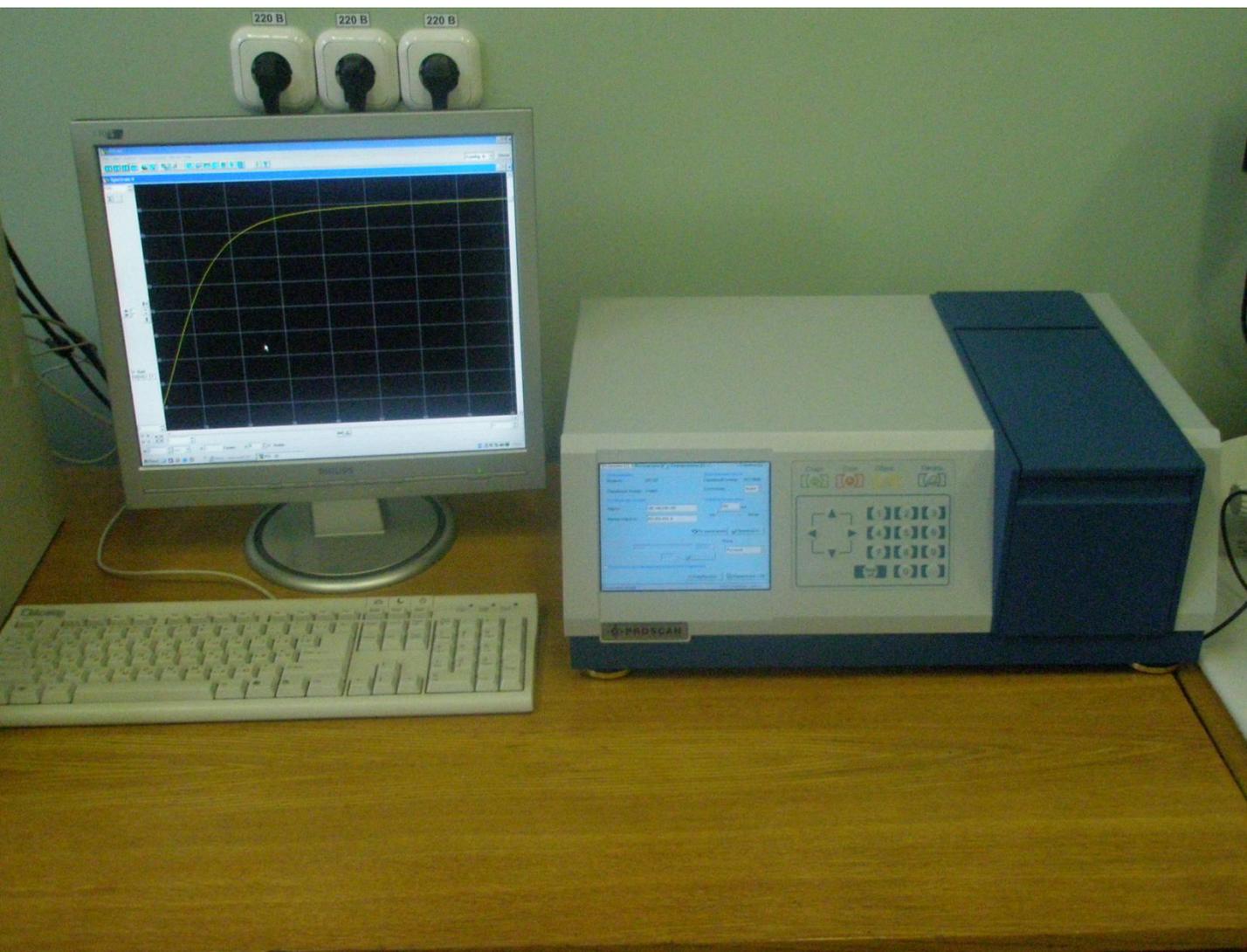
$$x + y + z = 1$$

$$X = x \cdot (Y/y),$$

$$Y = Y,$$

$$Z = (1 - x - y) \cdot (Y/y)$$

Спектрофотометр МС 122



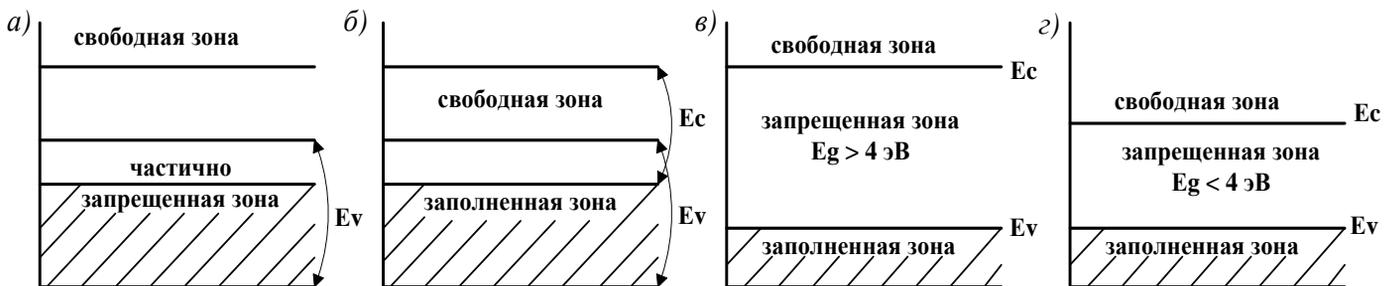
Рабочий спектральный диапазон – от 190 до 1100 нм.

Минимальны шаг спектрального сканирования – 0,1 нм.

Электрические свойства тугоплавких неметаллических и силикатных материалов

- проводники
- диэлектрики
- полупроводники

Классификация твердых материалов в зависимости от расположения энергетических зон: *а, б*) проводники; *в*) диэлектрики; *г*) полупроводники



E_v - граница валентной зоны; E_c - граница свободной зоны; E_g - ширина запрещенной зоны

Значения ширины запрещенной зоны различных химических соединений

| Химическая формула вещества | Al_2O_3 | MgO | C | Si | PbS | Sn |
|-----------------------------|-------------------------|--------------|------------|-------------|--------------|-------------|
| Ширина запрещенной зоны, эВ | 7 | 6,8 | 6 | 1,0 | 0,35 | 0,08 |

Основные электрические свойства твердых материалов

- электропроводность и электросопротивление;
- диэлектрическая проницаемость;
- диэлектрические потери;
- электрическая прочность.

Электропроводность

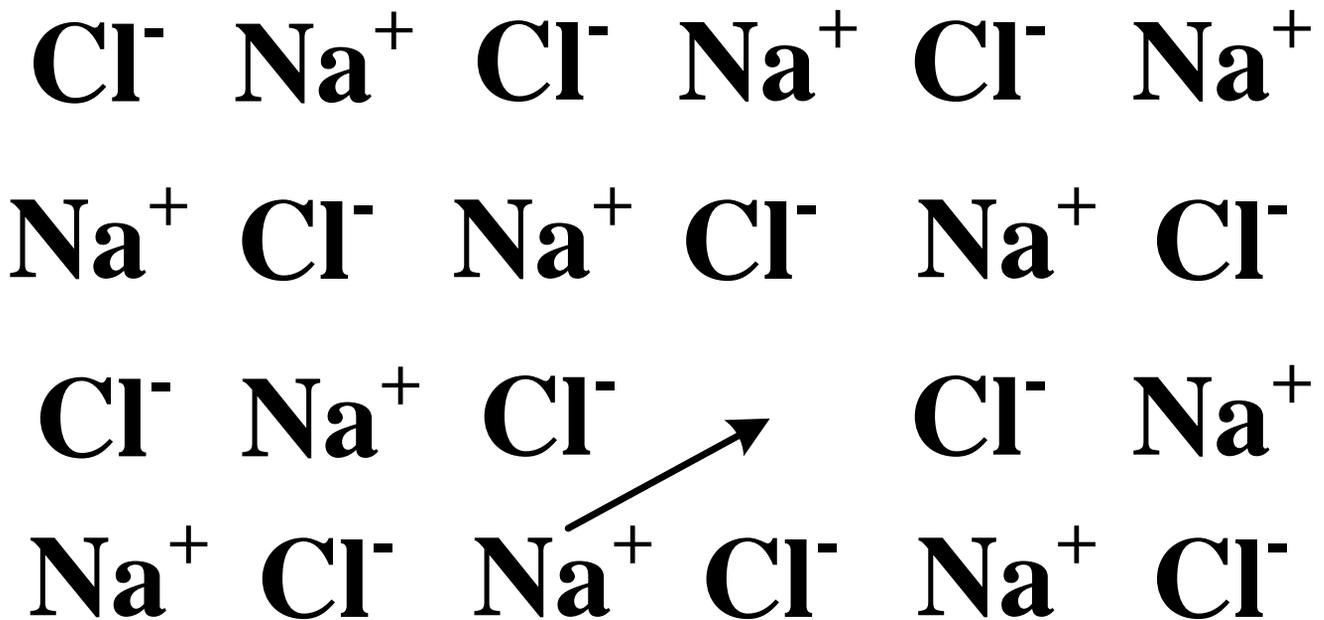
Единицы измерения - [Ом⁻¹ м⁻¹]

Удельная проводимость:

$$\sigma = \sum n_i \cdot e_i \cdot \mu_i$$

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

**Ионная проводимость по катионным
вакансиям в кристаллах NaCl**

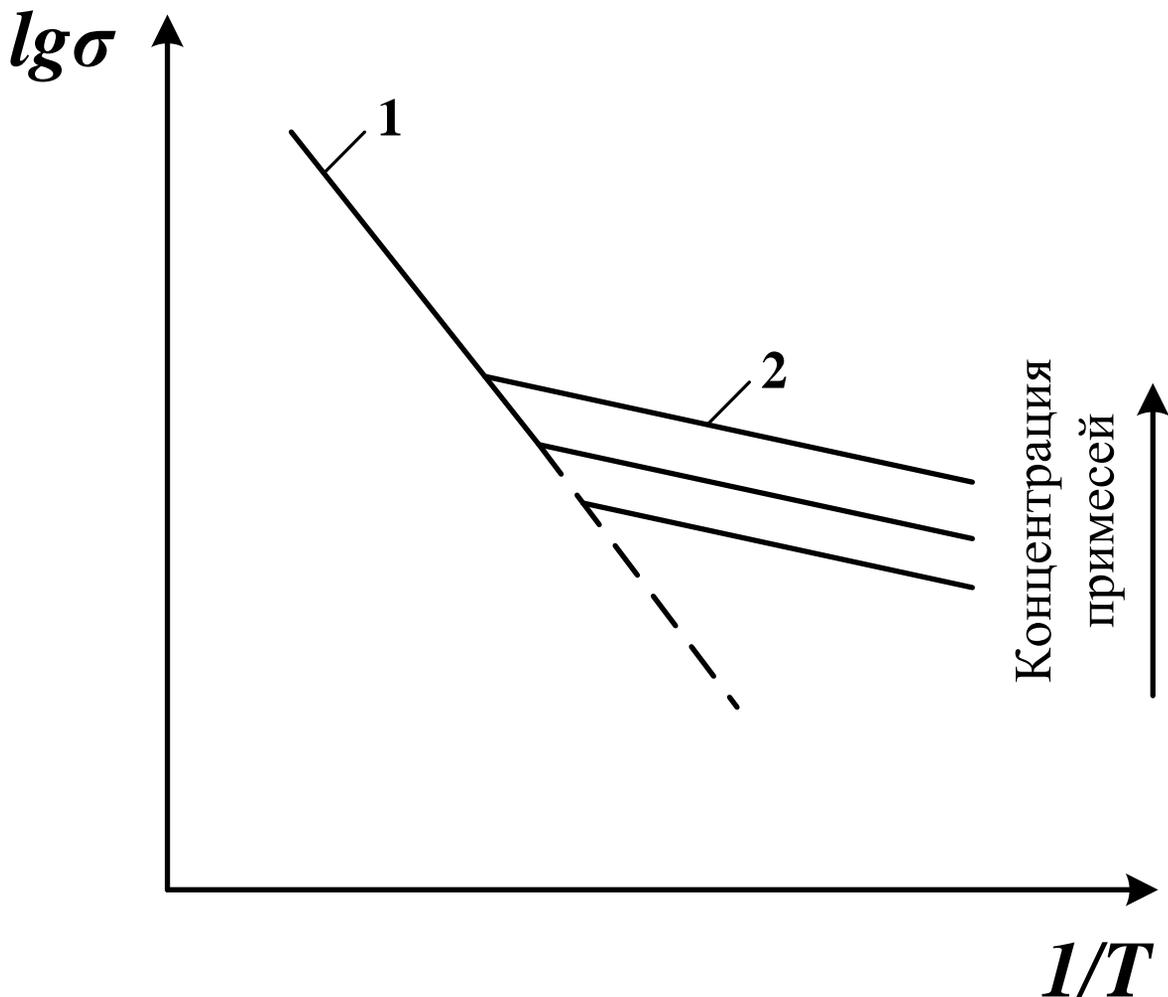


Уравнение Аррениуса

$$\sigma = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

где E – энергия активации электропроводности;
 A – постоянная Аррениуса

Температурная зависимость ионной проводимости NaCl



**Собственная проводимость выражается
прямой линией с углом наклона**

$$\operatorname{tg} \alpha = - \frac{E}{R}$$

$$\mu = \mu_0 \cdot e^{-\frac{E_m}{RT}}$$

где E_m – энергия активации миграции
катионных вакансий

Число вакансий

$$n = N \cdot \operatorname{const} e^{-\frac{E_{\text{обр}}}{RT}}$$

где $E_{\text{обр}}$ – энергия образования 1 моля
катионных вакансий.

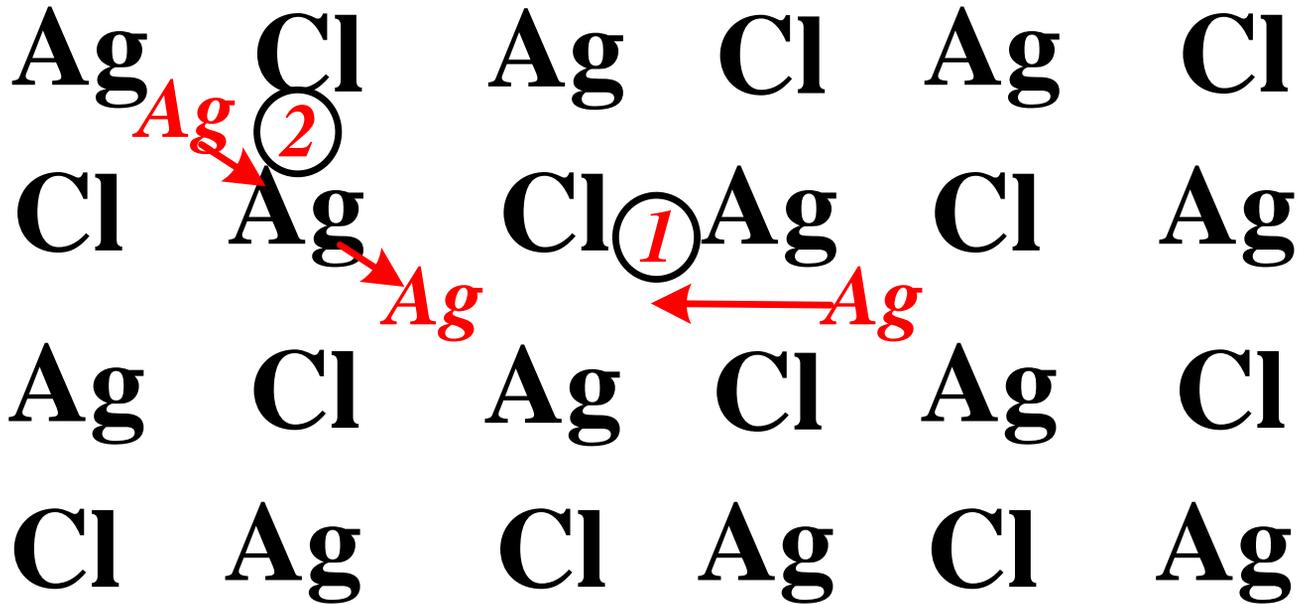
**Электропроводность в области
собственной проводимости**

$$\sigma = A \cdot e^{-\frac{(E_m + E_{\text{обр}})/2}{RT}}$$

Ионная проводимость по междоузлиям в кристаллах AgCl:

1 – прямой перескок;

2 – вытеснение регулярного иона



Формула Нернста – Эйнштейна

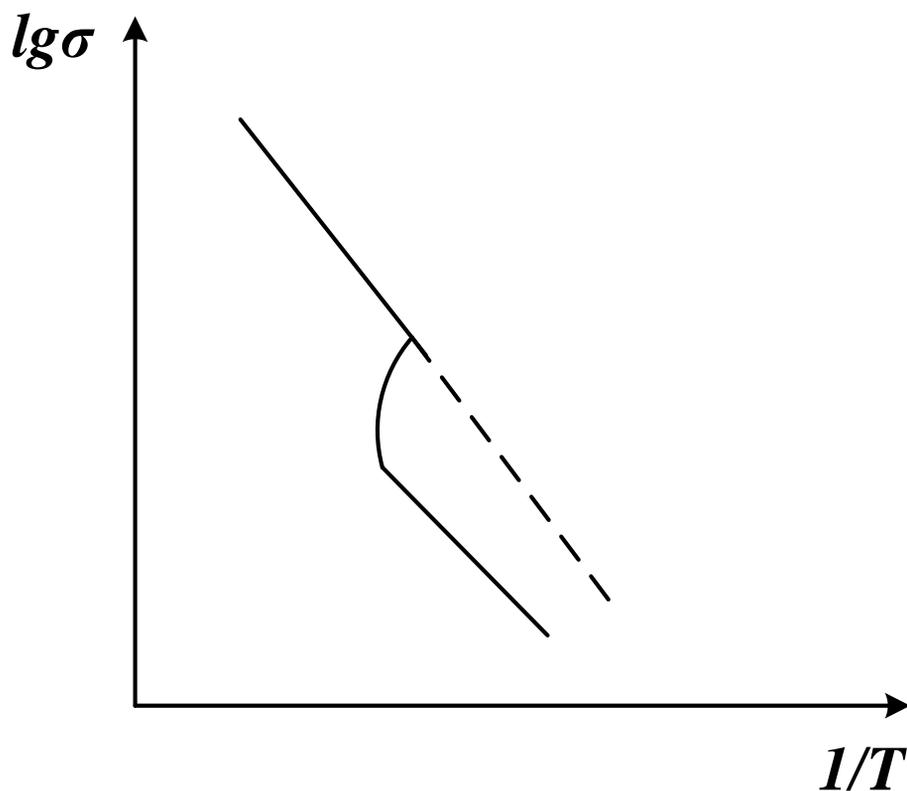
$$D = \frac{K_B \cdot T}{f \cdot n \cdot (z \cdot l)^2} \cdot \sigma$$

где z – заряд подвижных ионов;

n – концентрация подвижных ионов;

f – коэффициент, зависящий от механизма миграции в виде диффузии

Температурная зависимость ионной проводимости AgCl



Для полупроводников и диэлектриков

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}}$$

В металлах

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{T}{T_0}$$

Удельное электрическое сопротивление ρ

Температурный коэффициент сопротивления
ТКС (α_t)

$$\alpha_t = \frac{\frac{\Delta \rho}{\rho}}{1 \cdot \Delta T}$$

Электропроводность проводников

Теория Друде



Скорость дрейфа

$$v = \frac{e \cdot E}{m} \cdot \tau$$

где E – энергия внешнего поля; m – масса электрона; τ – время свободного пробега электрона

Плотность потока электронов

$$j = n \cdot e \cdot v = \frac{n \cdot e^2 \cdot \tau \cdot E}{m}$$

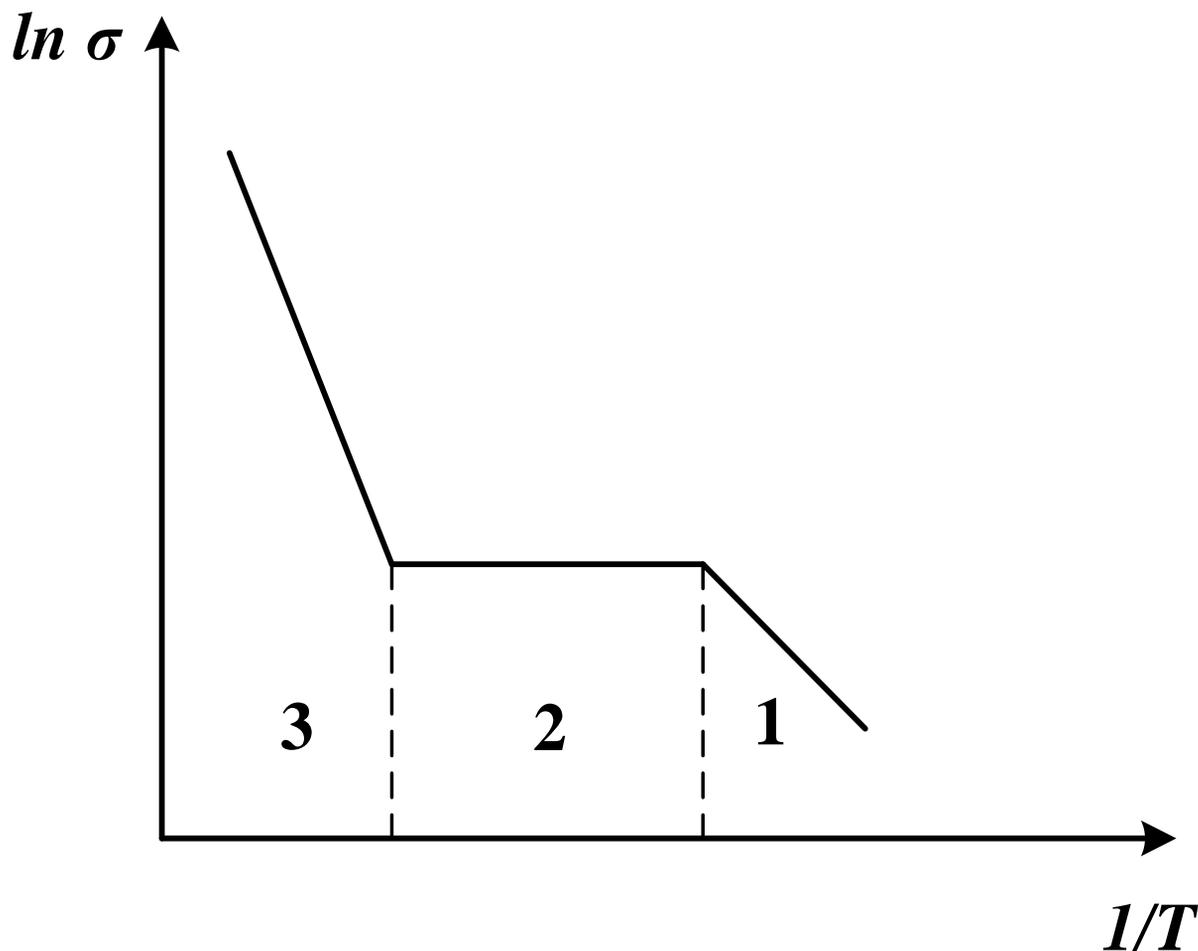
Электропроводность металлов

$$\sigma = \frac{n \cdot e^2 \cdot \tau}{m}$$

*Электропроводность
полупроводников*

Типы проводников - собственные и примесные

Температурная зависимость примесной проводимости полупроводника

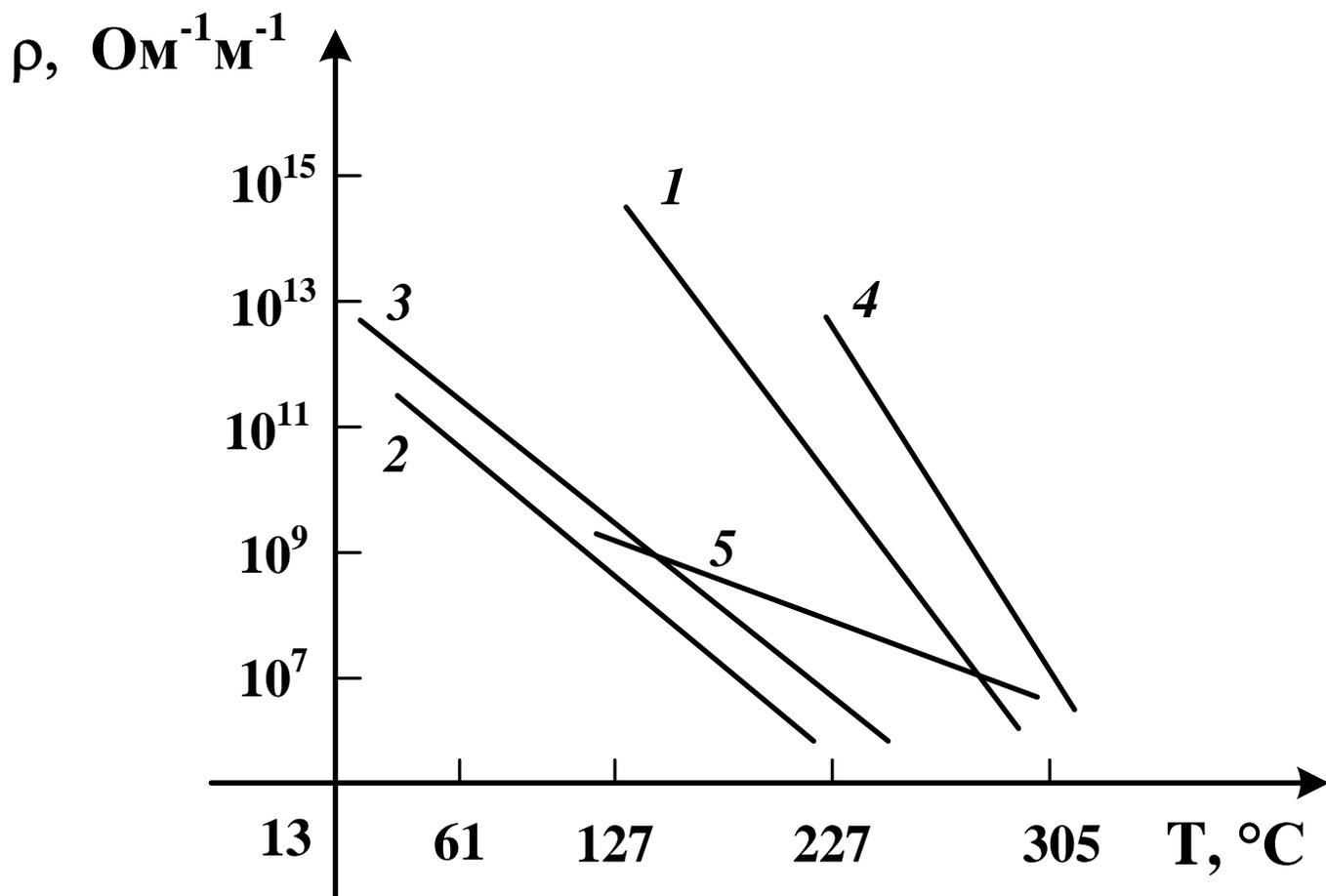


Электропроводность диэлектриков

диэлектрики n-типа

диэлектрики p-типа

**Температурная зависимость удельного
электросопротивления диэлектриков:
1 – плавленый кварц; 2 – фарфор; 3 –
радиофарфор; 4 – шпинель; 5 –
корундовая керамика**



Поляризации

Виды поляризации диэлектриков

1. *Электронно-упругая поляризация (α_e).*
2. *Ионная упругая поляризация (α_i)*
3. *Дипольная упругая поляризация (α_d)*
4. *Объемно-зарядная поляризация (α_s)*

Все виды поляризации по своей величине можно разместить в следующий ряд

$$\alpha_e > \alpha_i > \alpha_d > \alpha_s.$$

Поляризация, при которой дипольный момент может возникать под действием механических напряжений – *пьезополяризация*;

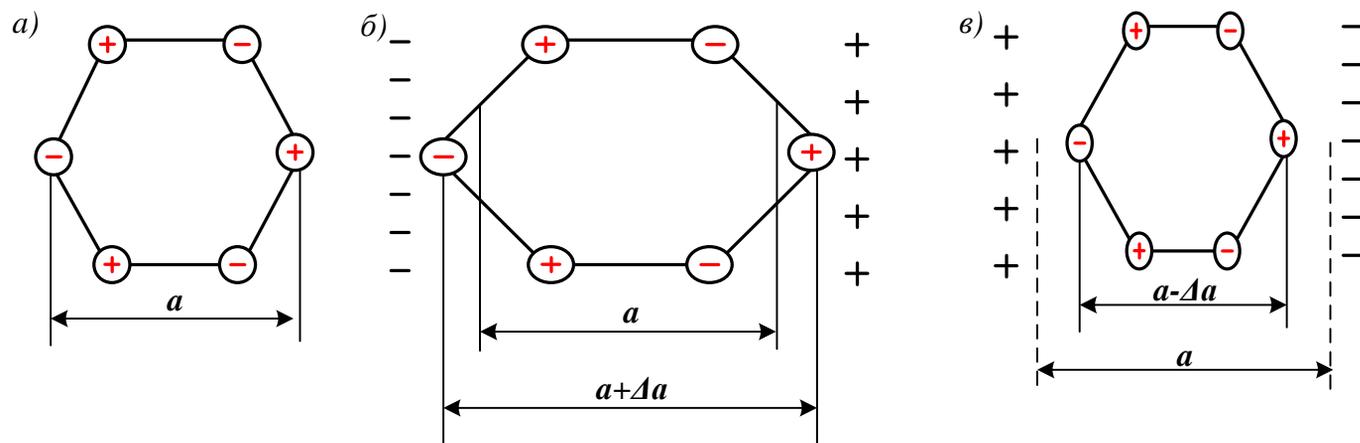
при воздействии температуры – *пирополяризация*;

при воздействии излучения – *фотополяризация*.

В некоторых диэлектриках поляризация может возникать вообще без каких-либо воздействий – *спонтанная поляризация*.

Механизм возникновения пьезоэффекта в кристалле кварца:

а) нормальная ячейка; *б)* растянутая
ячейка; *в)* сжатая ячейка



Дипольный момент

$$P = q \cdot \Delta a$$

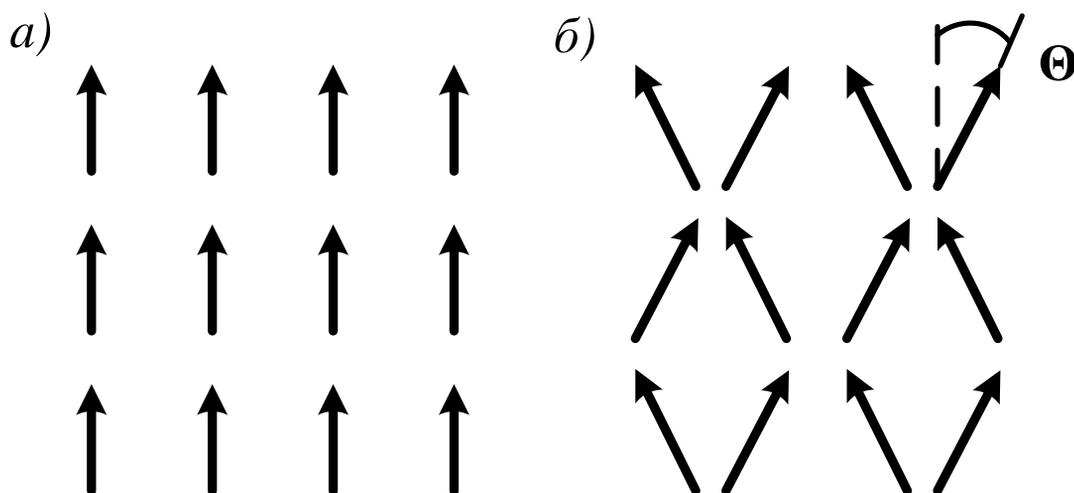
При сжатии ячейки

$$P = -q \cdot \Delta a$$

$$P = d \cdot \sigma$$

Пирозлектрический эффект

Механизм возникновения первичного пирозффекта



Первичный пирозффект

Вторичный (ложный) пирозффект

$$\Delta P = P_0 \cdot (1 - \cos\theta)$$

$$\Delta P = P_1 \cdot \Delta T$$

$$\Delta P = (P_1 + P_2) \cdot \Delta T$$

Петля диэлектрического гистерезиса в сегнетоэлектрике

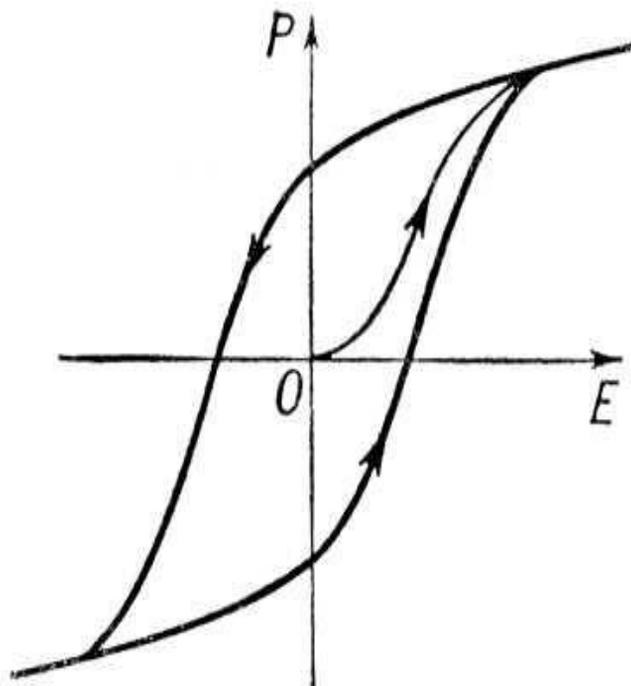
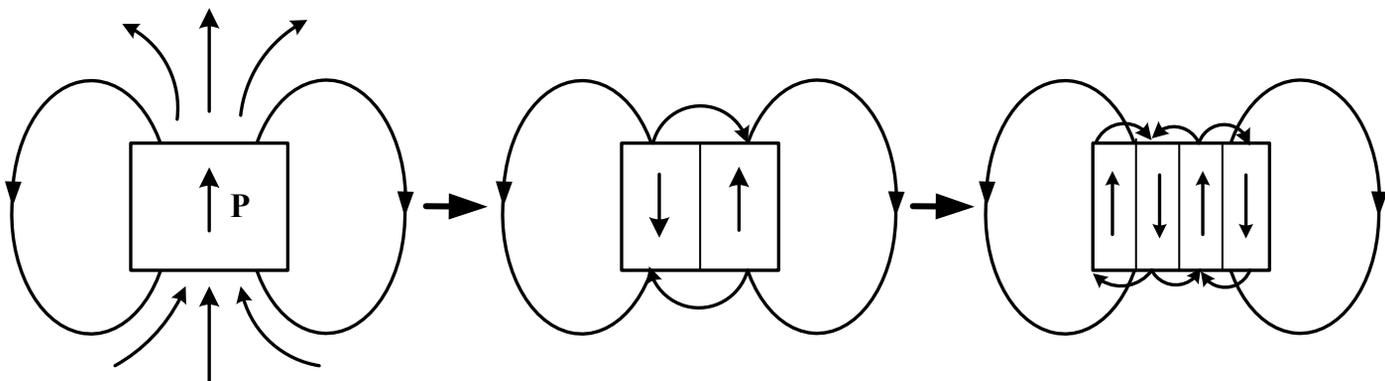


Схема образования многодоменной структуры сегнетоэлектрика

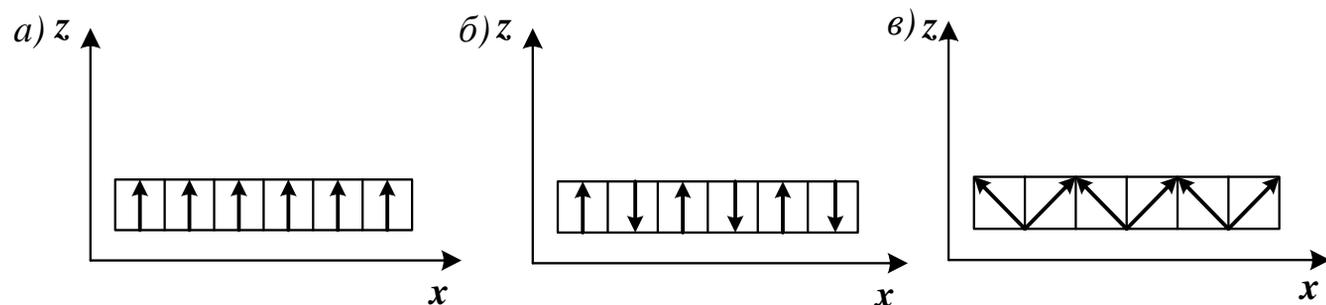


Козрцитивная сила

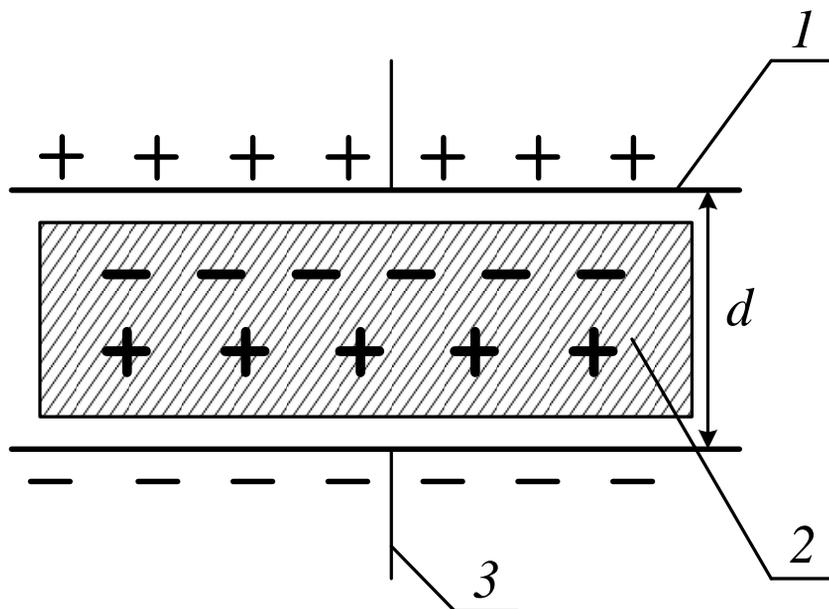
Точка Кюри (T_K)

Схемы расположения доменов в сегнетоэлектрических материалах:

а) сегнетоэлектрик; б) антисегнетоэлектрик; в) сегнетиэлектрик



Устройство плоского конденсатора: 1 – положительная обкладка, 2 – диэлектрик, 3 – отрицательная обкладка



Диэлектрическая проницаемость ε **Емкость конденсатора**

$$C = \frac{Q}{V}$$

где Q – заряд на пластинах конденсатора, V – разность потенциалов

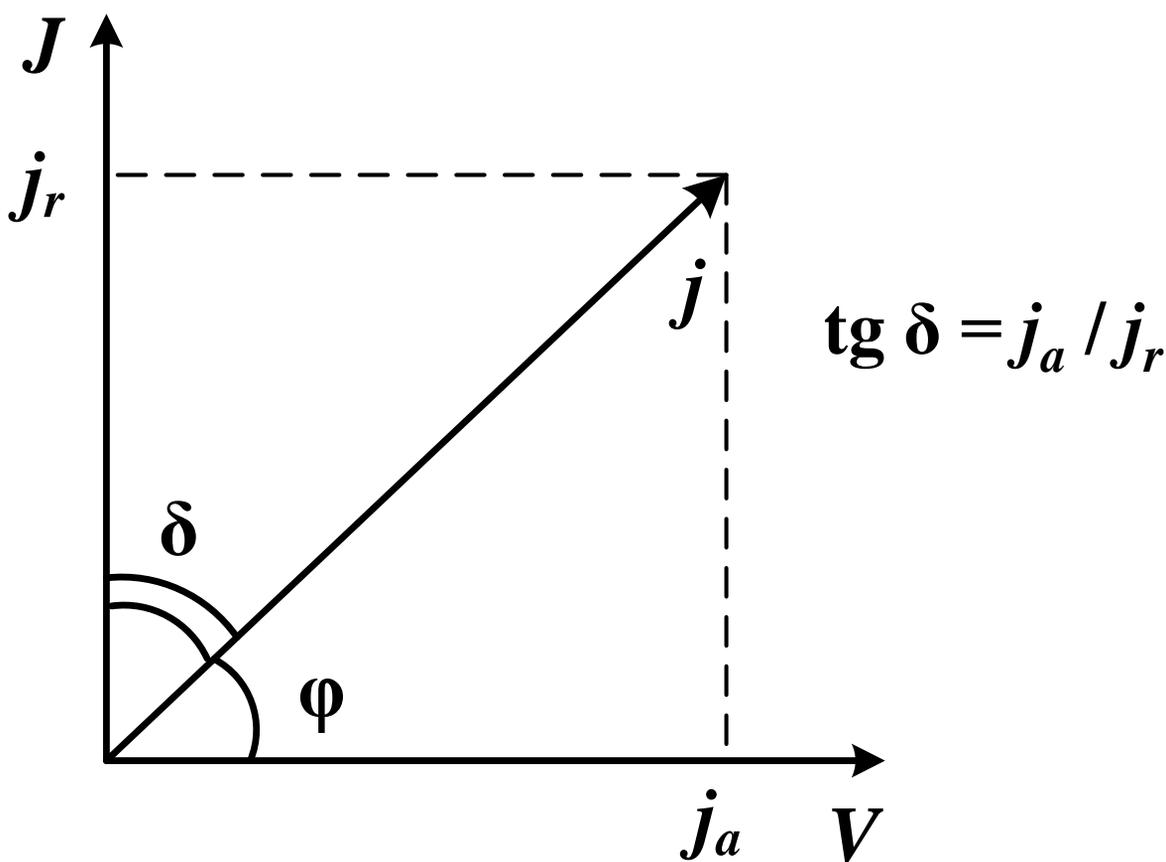
Удельное электросопротивление и относительная диэлектрическая проницаемость некоторых диэлектриков (при 20 С, для не очень высоких частот)

| Вещество (материал) | Удельное электросопротивление, ρ, Ом·см | Диэлектрическая проницаемость, ε |
|------------------------------------|--|--|
| Кварц | 10^{14}–10^{15} | 3,5–4,5 |
| Керамика конденсаторная | 10^{11} | 10–200 |
| Сегнетова соль | – | 500 |
| Слюда | 10^{16} | 5,7–7 |

| Вещество (материал) | Удельное электросопротив- ление, ρ , Ом·см | Диэлектрическ- ая проницаемость , ϵ |
|----------------------------------|---|---|
| Стекло | 10^8-10^{17} | 4-16 |
| Фарфор | 10^{15} | 4,5-4,7 |
| Янтарь | $10^{17}-10^{20}$ | 2,8 |
| Вода дистиллированная | 10^5-10^6 | 81 |
| Воздух сухой (в слабых полях) | $10^{16}-10^{17}$ | 1,00025 |
| Кварц | $10^{14}-10^{15}$ | 3,5-4,5 |

Диэлектрические потери

Векторная диаграмма токов



1) Потери, обусловленные сквозной проводимостью.

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{4 \cdot \pi}{\rho \cdot \omega \cdot \varepsilon}$$

$$\rho = \rho_0 \cdot e^{\frac{E}{K_B \cdot T}}$$

2) Потери, обусловленные перемещением слабо связанных частиц.

$$\Delta u = \frac{q \cdot E \cdot x}{2}$$

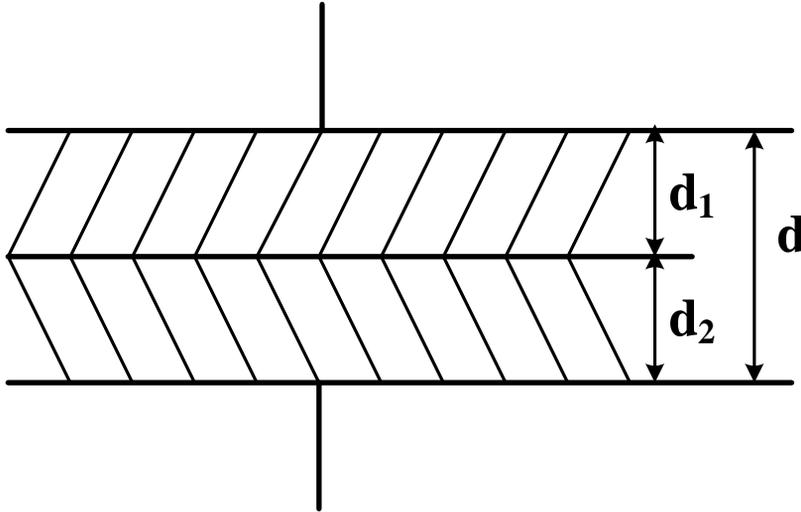
3) Потери, обусловленные резонансными колебаниями упруго связанных частиц.

$$\varepsilon = n^2$$

$$\varepsilon_0 = n^2 + \frac{4 \cdot \pi \cdot B}{W_p^2}$$

4) Потери, обусловленные гетерогенностью диэлектрика.

Двухслойный конденсатор



Действительная проницаемость

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + W^2 \cdot \tau^2}$$

Мнимая проницаемость:

$$\varepsilon'' = \frac{\gamma}{W} + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \cdot W \cdot \tau}{1 + W^2 \cdot \tau^2}$$

Время релаксации:

$$\tau = \frac{\varepsilon'_1 \cdot d_2 + \varepsilon'_2 \cdot d_1}{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1}$$

Низко- и высокочастотные диэлектрические проницаемости:

$$\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon'_1 \cdot d_1 \cdot \gamma_2^2 + \varepsilon'_2 \cdot d_1 \cdot \gamma_1^2}{(\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1)^2}$$

$$\varepsilon_\infty = \frac{d \cdot \varepsilon'_1 \cdot \varepsilon'_2}{d_1 \cdot \varepsilon'_2 + d_2 \cdot \varepsilon'_1}$$

Электрическая прочность

$$E_{\text{пр}} = \frac{U_{\text{пр}}}{d}$$

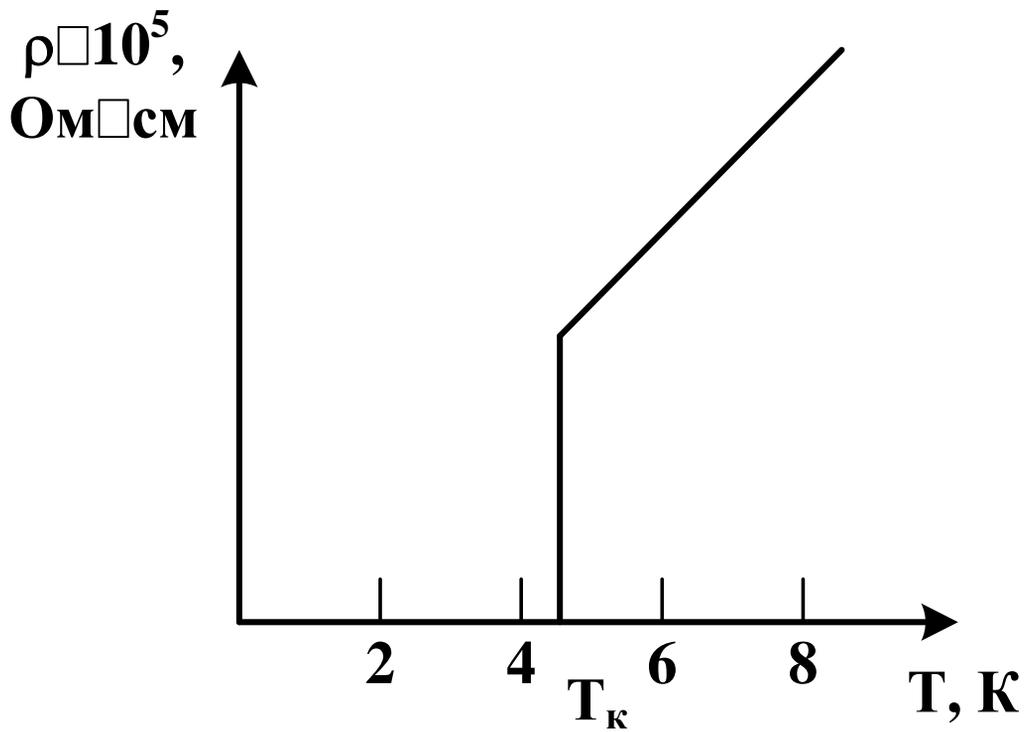
Механизмы пробоя

- 1. Электронный пробой обусловлен взаимодействием электронов из зоны проводимости с дефектами или неоднородностями структуры.**
- 2. Тепловой (термический) пробой происходит вследствие разогрева изолятора либо за счет диэлектрических потерь, либо за счет джоулевской теплоты.**
- 3. Электронно-механический пробой является следствием механических напряжений, создаваемых сильным электрическим полем.**

Сверхпроводимость

Открыта Х. Камерлинг-Оннесом в 1911 г. (Но-белевская премия 1913 г.), который установил, что электросопротивление ртути при низких температурах (4,2 К) обращается в ноль

Температурная зависимость электросопротивления ртути



Критическая температура T_k , при которой электросопротивление резко обращается в ноль, называется температурой сверхпроводящего перехода.

«Теория БКШ», созданна в 1957 г. и названна по первым буквам фамилий трех физиков Дж. Бардина, Л.Купера, Дж. Шриффера (Нобелевская премия 1972 г.).

Температура сверхпроводящего перехода

$$T_k \approx \theta_D \cdot e^{-\frac{1}{g}}$$

**где θ_D – дебаевская температура,
 g – постоянная, пропорциональная силе притяжения между электронами**