

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В. А. Бирюк, Е. Е. Трусова, Ю. А. Климош

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ФИЗИКОХИМИЯ ТВЕРДОГО СОСТОЯНИЯ

*Рекомендовано
учебно-методическим объединением
по химико-технологическому образованию в качестве
учебно-методического пособия для студентов
учреждений высшего образования по специальности
6-05-0711-05 «Технология стекла, керамики и вяжущих
материалов»*

Минск 2024

УДК 666.651.2:544(075.8)
ББК 35.41я73
Б64

Р е ц е н з е н т ы :

кафедра порошковой металлургии, сварки и технологии материалов Белорусского национального технического университета (заведующий кафедрой член-корреспондент НАН Беларуси, заслуженный деятель науки Республики Беларусь, доктор технических наук, профессор *Ф. И. Пантелеенко*); профессор кафедры неорганической химии Белорусского государственного университета доктор химических наук, профессор *Н. В. Логинова*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Бирюк, В. А.

Б64 Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Физикохимия твердого состояния : учеб.-метод. пособие для студентов специальности 6-05-0711-05 «Технология стекла, керамики и вяжущих материалов» / В. А. Бирюк, Е. Е. Трусова, Ю. А. Климош. – Минск : БГТУ, 2024. – 152 с.
ISBN 978-985-897-218-9.

В учебно-методическом пособии приводятся особенности строения твердых материалов, включая структуру идеальных кристаллов, дефектную структуру реальных кристаллов, описание макроструктуры и текстуры тугоплавких неметаллических и силикатных материалов во взаимосвязи с основными эксплуатационными характеристиками; физико-химические основы получения тугоплавких неметаллических и силикатных материалов; механические, тепловые, электрические, магнитные и оптические свойства тугоплавких неметаллических и силикатных материалов с примерами из практики.

УДК 666.651.2:544(075.8)
ББК 35.41я73

ISBN 978-985-897-218-9

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2024
© Бирюк В. А., Трусова Е. Е.,
Климош Ю. А., 2024

Курс «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», и в частности раздел, посвященный физикохимии твердого состояния, является фундаментом современного строительного материаловедения, и с каждым годом его роль становится все более значительной. Совершенно очевидно, что студенты, заканчивающие университет по специальности «Технология стекла, керамики и вяжущих материалов», должны обладать знаниями в области физикохимии твердого состояния материалов, включая особенности их строения, состава и свойств с учетом химической природы вещества и степени совершенства его структуры.

Для разработки материалов и технологий необходимо знание физических и химических явлений и процессов, протекающих в материале на различных стадиях его получения, обработки и эксплуатации, их прогнозирование, описание и управление.

Одной из наиболее важных задач, стоящих перед учеными и специалистами, является проблема создания материалов с заранее заданными уникальными физическими свойствами, определяющих в значительной степени важнейшие направления научно-технического прогресса XXI века. Поэтому неудивительно, что примерно половина всех физиков мира – исследователей и инженеров – занимаются теми или иными вопросами физикохимии твердого состояния. Большой вклад в развитие физики твердого тела внесли ученые Френкель Я. И., Ландау Л. Д., Гинзбург В. Л., Шубников А. В., Белов Н. В., Боголюбов Н. Н., Алферов Ж. И., Бобкова Н. М. и многие другие.

В данном курсе будущим инженерам, химикам-технологам предоставляется возможность объединить основные положения физики, химии и прикладных научных направлений (теплофизики, механики и др.) для комплексного понимания взаимосвязи строения веществ, их свойств и особенностей получения.

ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР ВОЗНИКНОВЕНИЯ И ЭВОЛЮЦИЯ СОЗДАНИЯ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Все то, что ты видишь, будет всемогущей
природой изменено, и из каждого вещества
будет создано новое, а из нового снова новое
так, чтобы мир всегда оставался юным.

Марк Аврелий

Человечество всегда окружали твердые тела. Это камни и скалы, кремнь и кость, керамика и железо, золото и алмазы. Не случайно название самой древней эпохи в истории человечества «палеолит» происходит от корня «лит» (греч. *litos* – камень).

Первым искусственным твердым материалом является обожженная глина и изделия из нее, которые получили название «керамика» (от греч. *keramike* – искусство изготовления изделий из глины, *keramos* – глина). Первые упоминания о керамике относятся к XIV тысячелетию до н. э. Археологические раскопки, проводимые на территории многих стран Европы, Азии, Африки, Америки, дают обширный материал для изучения этой интереснейшей области творческой деятельности человека. Наличие легкодоступного материала – глины – обусловило раннее и практически повсеместное развитие керамического ремесла.

Так, например, в Китае в провинции Лао Цзы была обнаружена гробница императора Цинь Шихуанди, которую относят к III тысячелетию до н. э. Согласно преданию, император не хотел отказываться от трона и после смерти. В мир иной его сопровождали 8 тысяч глиняных солдат, вылепленных в полный рост. Каждая фигура являлась портретом реального человека, имела различия в чертах и выражениях лиц, а также антропологические особенности (рис. 1).

Символические воины Цинь Шихуанди были сделаны из терракоты – материала, название которого включает в себя два понятия: «земля», «глина» (*terra*) и «обжиг» (*cotta*).



Рис. 1. Терракотовая армия

Особое место в истории занимает керамика античной Греции. Ее расцвету предшествовало развитие гончарного дела на острове Крит, одном из ведущих центров Эгейской культуры (рис. 2).



Рис. 2. Рабочий процесс античных мастеров

В Древней Греции керамика применялась также для выполнения кровель и украшения фасадов. Первый храм Геры в Олимпии (VII век до н. э.) имел черепичную крышу и украшения из терракоты. Археологами обнаружены остатки зданий и сооружений из керамического кирпича в Древнем Египте и Ассирии, датируемые III–I тысячелетием до н. э.

Производство наиболее ценного вида керамики – фарфора – появилось значительно позже, хотя секретами его получения в Китае владели еще за 2000 лет до н. э. В Европу впервые китайский фарфор привез известный путешественник Марко Поло в конце XIII века.

Важнейшим фактором совершенствования керамического мастерства явилось изобретение гончарного круга, применение которого резко повысило производительность труда и улучшило качество изделий. В эпоху Средневековья особенно значительным было развитие керамики в странах Арабского Халифата, Средней Азии, Персии.

Наибольшего расцвета гончарное производство достигло в XV веке в Италии, куда эта техника попала из мавританской Испании через остров Мальорку, от названия которого произошел термин «майолика». Параллельно с майоликой в XVI веке появляется фаянс, технология изготовления которого была разработана в одном из городов Италии – Фаэнце. Итальянская майолика оказала заметное влияние на ее развитие в других европейских странах, в первую очередь в Германии и Франции. Первое европейское фаянсовое производство появилось во французском городке Сен-Поршер. В XVI–XVII веках производство майолики и фаянса быстро распространилось во Франции, Германии, Голландии, Англии. Фарфор, завозимый в то время венецианскими и португальскими купцами, значительно превосходил все известные европейцам керамические изделия по белизне, просвечиваемости, твердости, богатству красок, ценился очень дорого и был предметом роскоши. Керамисты Франции и Англии, не находя разгадки «китайского секрета», создали поначалу свои разновидности фарфоровидной керамики – мягкий фриттовый и костяной фарфор.

Настоящий «твердый» фарфор был получен в начале XVIII века в Германии. В саксонском городе Мейсене напротив главного здания Мейсенского фарфорового завода стоит памятник Иоганну Бетгеру, с именем которого связано овладение технологией изготовления

фарфора. Секрет изготовления «бетгеровского фарфора» тщательно сохранялся, фарфоровое производство было размещено в верхних этажах королевского замка Альбрехтсбург и выйти из мастерских можно было только через личные покои короля Августа. Бетгер находился на положении самого настоящего узника и умер в 1719 году, так и не получив свободы.

Стекло является одним из важнейших искусственных материалов, прочно вошедших в быт, культуру и технику людей всего мира.

Естественное стекло известно человеку с древнейших времен. Наконечники стрел, ножи, бритвы, зеркала и т. п., изготовленные первобытным человеком из природного вулканического стекла (обсидиана), были найдены в самых различных местах земного шара. Первые сведения о получении человеком силикатного стекла относятся к IV–III тысячелетию до н. э. Существует несколько легенд, толкующих возможные версии появления технологии стекла. Одна из них гласит, что однажды финикийские купцы на песчаном берегу, за неимением камней, сложили очаг из перевозимой ими африканской соды, а утром на месте кострища они обнаружили стеклянный слиток. Наибольшего расцвета производство стекла достигло в Египте в 1550–1350 годах до н. э., когда центром стеклоделия становится столица египетского государства Фивы. В одной из пирамид Древнего Египта была обнаружена фреска, изображающая стеклоделов за работой. Создание этой пирамиды, а следовательно, и фрески относится к XIV веку до н. э. На ней изображены два сюжета рабочего процесса античных мастеров, раскрывающих технологию того времени, вернее, ее заключительную стадию (рис. 3).

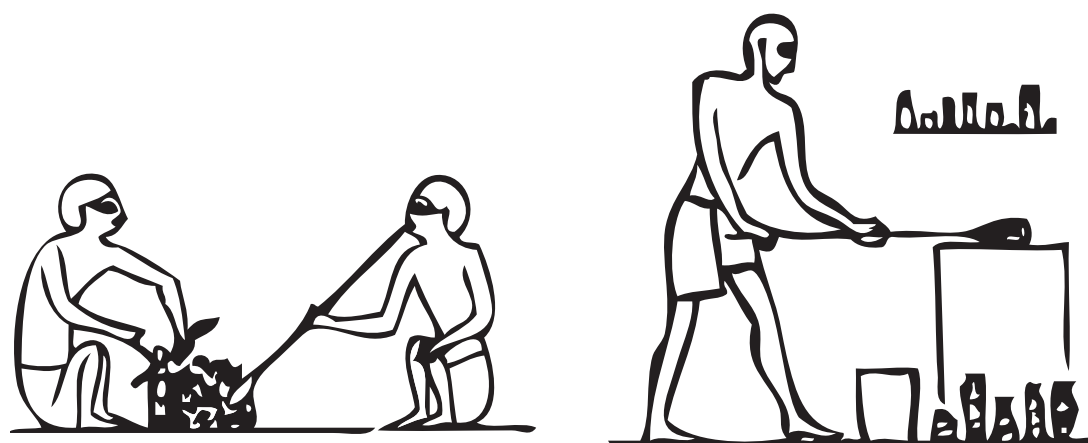


Рис. 3. Фрагмент фрески Древнего Египта

На левой части фрески четко виден очаг, в котором разогревают стеклянные заготовки и подвергают их огневой полировке. На рисунке показано, как один мастер держит во рту трубку, на конце которой находится стеклянный пузырь. На правой части фрески мастер раскатывает заготовку и готовится сделать из нее сосуд.

В начале I века до н. э. стеклоделие проникло из Египта в Италию, а начиная со второй половины I века н. э. основываются стекольные мастерские в Риме, который вскоре становится крупнейшим центром стеклоделия. Из Рима стеклоделие распространяется по всей Римской империи. Возникают многочисленные стекольные мастерские в Испании, Галлии (современная Франция), Южной Британии, Западной Германии, на северном побережье Черного моря и на Руси.

В древнейшие времена в Египте стеклянные изделия изготавливали пластическим формованием из горячей вязкой стекломассы. Очень рано стало известно также прессование стекла.

Коренное изменение в производстве стекла произошло на рубеже нашей эры, когда были решены две важнейшие проблемы стеклоделия – варка прозрачного бесцветного стекла и формование изделий с помощью стеклодувной трубки. Затем стеклоделие стало быстро развиваться в Венеции, и в IX веке она уже конкурирует с Константинополем, вытесняя византийское стекло с местного рынка. Значительный толчок к дальнейшему развитию венецианское стеклоделие получило в 1204 году, после взятия Константинополя крестоносцами, в числе которых были и венецианцы. Насильственные переселения константинопольских стеклоделов в Венецию усилили ее собственное производство и ослабили конкурента. Венеция становится мировым центром стеклоделия и сохраняет свое значение до XVI–XVII веков.

Будучи сильнейшей морской державой Средиземного моря, Венецианская республика вела обширную торговлю со странами Ближнего Востока и Запада, очень видную статью которой составляло стекло. Венецианские стеклянные изделия отличались разнообразием и большой художественной ценностью.

В 1291 году все стеклоделы были переселены на остров Мурано (в 2 км от Венеции) под предлогом пожарной безопасности, а на самом деле – для лучшего наблюдения за ними. Стеклоделам было запрещено покидать пределы Венецианской республики. Выдача профессиональной тайны каралась смертью. Техника

стеклоделия этого периода известна по трудам Георгия Агриколы. Особый интерес для истории стеклоделия представляет труд флорентийского монаха Антонио Нери, опубликованный в 1612 году во Флоренции.

Первые листовые стекла получали, разрезая и распрямляя стеклянные цилиндры (так называемые «халявы»), формуемые выдуванием. В XVII веке началось производство листового зеркального стекла отливкой на медные плиты. Массовое производство листового стекла большого размера стало возможным в конце XIX – начале XX века, когда появились большие ваннные печи и новые методы выработки стекла.

Вязущие вещества и материалы на их основе – древнейшие строительные материалы. Первые искусственные вязущие – строительный гипс, а затем известь – использованы при строительстве уникальных сооружений: бетонной галереи египетского лабиринта (2300 год до н. э.), фундаментов древнейших сооружений в Мексике, римского Пантеона, перекрытого бетонным куполом диаметром 42,7 м.

Известь и гидравлические добавки применяли на территории всех стран, находившихся под римским владычеством, а также в других странах Древнего мира, например в Индии, где большее распространение получила известь в смеси с «сурки» (молотым кирпичом). После распада Римской империи, в эпоху раннего Средневековья, в Западной Европе многое из римского опыта было утрачено и качество растворов резко ухудшилось. И лишь в XII веке наметился некоторый подъем строительства, а следовательно, и производства вязущих материалов.

В Киевской Руси строительное искусство было на высоком уровне. Начиная с X века строились каменные, в основном культовые и оборонительные сооружения. Русские строители, осваивая опыт древних, пришедший вместе с христианством из Византии, творчески применяли его в местных условиях. Известковые растворы с гидравлической добавкой в виде молотого кирпича («цемянки») использовали при строительстве Киева, Новгорода, Пскова, Суздаля, Ростова. Были воздвигнуты такие величественные памятники архитектуры, как Софийский собор, Золотые ворота в Киеве и другие, сохранившиеся до наших дней.

Уже в конце XVII – начале XVIII века в России наряду с белой (воздушной) известью, используемой в основном для штукатурных

работ при кладке фундаментов, стен, сводов и других сооружений, начали широко применять серую (гидравлическую) известь.

На Западе смесь извести с гидравлической добавкой, унаследованная от римлян, оставалась основным гидравлическим вяжущим почти до конца XVIII века, а затем наступил перелом, связанный с общим подъемом строительных работ.

Так, например, Англия, одна из могущественных морских держав, не имела своих гидравлических добавок. Поэтому, когда британский инженер Джон Смитон получил задание построить взамен сгоревшего деревянного маяка каменный на Эдистонской скале близ порта Плимут, он попытался найти водостойкие вяжущие из местного сырья. Исследуя известь из различных известняковых пород, Смитон пришел к выводу: несмотря на то, что из глинистых известняков получается плохая и медленногасящаяся известь, изделия на ее основе являются достаточно водостойкими. В 1757 году из гидравлической извести и был воздвигнут маяк. Следующим шагом в разработке гидравлических вяжущих были исследования Джеймса Паркера, который в 1796 году получил патент на романцемент – продукт обжига глинистых мергелей. Изобретение цемента приписывают английскому каменщику Джозефу Аспдину, получившему в 1824 году патент на изготовление вяжущего вещества обжигом смеси извести с глиной. За сходство по цвету с естественным камнем из каменоломен острова Портленд в Англии он назвал это вяжущее портландцементом. Однако Аспдин не обжигал смесь до спекания (частичного плавления), поэтому полученное им вяжущее по технологии и свойствам являлось разновидностью романцемента и, следовательно, не походило на современный портландцемент.

На Руси силикатные материалы появились в IX–X веках в домонгольский период: стекло – в основном в виде украшений и сосудов; керамика – в виде посуды, игрушек, украшений, плиток для полов. Развитие производства вяжущих материалов было связано со строительством древних городов (Киев, Новгород, Псков, Москва и др.). Известковый раствор использовался в X веке при сооружении Десятинной церкви в Киеве, в XI веке – Коложской церкви в Гродно. На извести в XV веке были сложены стены московского Кремля.

Татаро-монгольское нашествие надолго затормозило развитие Руси, в том числе и развитие технологий силикатных материалов. В возрождении этих производств особая роль отводится Москве.

Центром керамических ремесел стала Гончарная Слобода в районе Таганки, где производили посуду, игрушки и даже музыкальные инструменты. Первый стекольный завод в России был построен под Москвой в селе Духанино в 1639 году, а в 1668 году в селе Измайлово – второй стекольный завод, принадлежащий лично царю Алексею Михайловичу. Затем количество стекольных заводов значительно выросло: в 1760 году – 25, в 1804 году – 150, в 1883 году – 196, в 1913 году – 275.

В 1584 году Иваном Грозным был создан Каменный приказ, который заведовал заготовкой камня, выпуском кирпича, производством извести.

В 1853 году в России построен первый завод по производству портландцемента производительностью около 4000 т в год. Затем осуществился запуск заводов в Риге (1866 г.), Щурове (1870 г.), Пунане-Кунда (1871 г.), Подольске (1874 г.), Новороссийске (1882 г.), Глухозерске близ Петербурга (1887 г.), Амвросиевке (1896 г.), Вольске (1897 г.) и т. д.

К 1910 году в России насчитывалось около 30 цементных заводов общей мощностью около 1 млн т цемента в год. В Беларуси первый завод запущен в Волковыске (1914 г.).

Российские и белорусские ученые внесли весомый вклад в развитие всех ветвей технологии силикатных материалов. В стеклоделении важнейшие теоретические разработки принадлежат М. В. Ломоносову.

В 1735 году он основал Усть-Рудницкую стекольную фабрику, где всего за три года провел 2184 опытные плавки стекла, «коих не токмо рецепты сочинял, но и материал своими руками развешивал и в печь ставил...». Изобретателем русского фарфора (1745 г.) и основателем первого фарфорового завода был Д. Н. Виноградов. Огромная заслуга в создании портландцемента принадлежит Е. Г. Челиеву, который независимо от английских ученых в 1825 году обобщил опыт улучшения свойств вяжущих материалов, накопленный при восстановлении уничтоженной пожаром Москвы после войны 1812 года, и впервые стал изготавливать цемент из смесей извести или известковой штукатурки с глиной, производя их обжиг до частичного расплавления компонентов с последующим измельчением полученного продукта.

Появление первых стекольных мануфактур в XVII–XVIII веках на территории Беларуси было вызвано потребностью имений князей

Радзивиллов в стекле. Старейшая стекольная мануфактура основана в Уречье Бобруйского уезда в 1635 году. Основной продукцией Уречской стекольной мануфактуры были хрустальные люстры и посуда, зеркала и разноцветные стекла. Выпускалось также листовое стекло, а в некоторые годы и в небольшом количестве – стекла для очков и часов, лупы и даже арабески.

В настоящее время тугоплавкие неметаллические и силикатные материалы – это сотни тысяч продуктов и изделий, без которых нельзя себе представить наш быт и работу всех отраслей промышленности. С ними связывают перспективы дальнейшего научно-технического прогресса. Среди современных направлений развития науки в области синтеза и исследования тугоплавких неметаллических и силикатных материалов можно выделить следующие:

- создание высокопрочных материалов (прочность свыше 10^4 МПа) – материалов на основе твердых сплавов, карбидов, боридов, технических ситаллов, которые могут найти применение в машиностроении, авиастроении, металлургии и т. д.;

- уменьшение эффективной массы изделий за счет создания новых конструкционных материалов – крупногабаритных пустотелых стеновых материалов, легких заполнителей бетонов для силовых конструкций, эффективных газосиликатных изделий;

- создание новых видов тепло- и звукоизоляционных материалов, обеспечивающих аккумуляцию и сохранение тепла внутри помещений или препятствующих теплопередаче через ограждающие конструкции сооружений;

- создание антифрикционных материалов, способных обеспечить низкий коэффициент трения скольжения и, как следствие, малую скорость изнашивания узлов и деталей;

- создание материалов медицинского назначения, которые могут применяться в костной и челюстно-лицевой хирургии при изготовлении биоимплантантов, при протезировании (металлокерамика) и лечении (стоматологические цементы) в стоматологии;

- разработка технологий и материалов повышенной водостойкости на основе вяжущих веществ, которые могут найти применение как для обустройства и защиты фасадов зданий, так и при возведении подземных тоннелей и надводных сооружений;

– создание термостойких и высокотемпературопрочных материалов, способных выдерживать воздействие резкого перепада температур и работать в условиях глубокого холода или повышенного теплового воздействия;

– создание новых видов полупроводниковых материалов по планарной технологии изготовления микроэлектроники. Суть этой технологии заключается в том, что различные элементы микросхем изготавливаются путем соединения слоев керамических и токопроводящих материалов в так называемый «слоеный пирог», или чип;

– создание наноразмерных и наноструктурированных материалов и продуктов на их основе, которые могут найти применение в самых разнообразных областях промышленной индустрии: биотехнологии, микроэлектронике, химической промышленности, машиностроении, атомной энергетике, авиакосмической технике и т. д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Природа так обо всем позаботилась, что повсюду ты находишь чему учиться.

Леонардо да Винчи

В общем случае *твердыми материалами* называют вещества, отличающиеся постоянством объема и формы и имеющие следующие характерные черты:

- упругость формы – способность материала восстанавливать внешнюю форму тела после прекращения действия деформирующих сил;

- наличие значительных сил связи между частицами, которые позволяют им совершать колебательные движения около некоторых состояний равновесия, но не допускают поступательных движений;

- правильное пространственное расположение частиц кристалла, определяющее анизотропность его свойств и позволяющее ввести понятие кристаллической решетки – неподвижного каркаса, узлы которого соответствуют положениям равновесия частиц;

- скачкообразное изменение физических свойств при плавлении.

В зависимости от агрегатного состояния и устойчивости твердые вещества могут иметь строго упорядоченное строение – *кристаллическое*, или неупорядоченное, хаотическое строение – *аморфное*.

Упорядоченное расположение частиц в кристалле сохраняется на больших расстояниях, а в случае идеально образованных кристаллов – во всем объеме материала. Такая упорядоченность строения твердых тел носит название *дальний порядок*.

В телах с менее упорядоченным или хаотичным расположением частиц, что свойственно аморфным телам, имеет место лишь местная упорядоченность, которая не распространяется дальше определенной совокупности частиц. В этом случае говорят, что имеет место *ближний порядок*.

Схематическое расположение атомов кремния и кислорода в кристаллическом и аморфном кварце представлено на рис. 4.

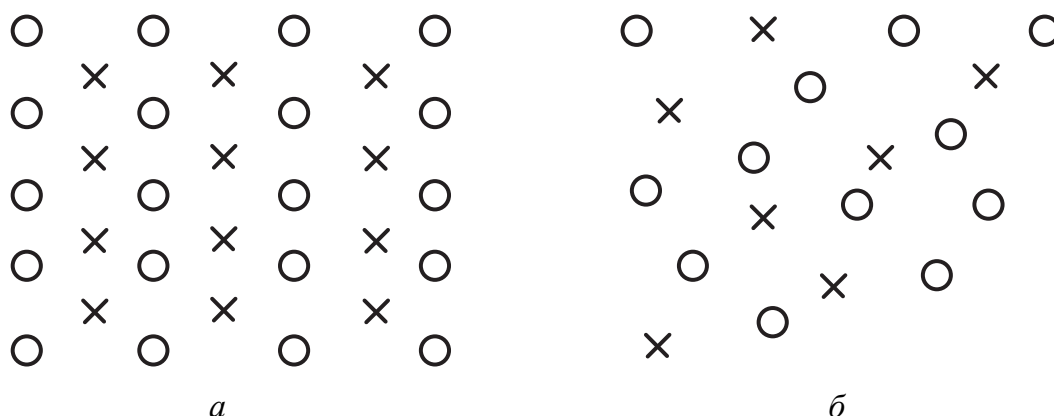


Рис. 4. Схематическое расположение атомов кремния и кислорода в кристаллическом (а) и аморфном (б) кварце

Хаотичность расположения частиц свидетельствует о неустойчивом агрегатном состоянии системы, способном изменяться под действием как внутренних, так и внешних факторов. Аморфные тела, например, не имеют постоянной точки плавления. Поведение кристаллических и аморфных веществ при нагревании представлено на рис. 5.

Если сравнивать переход из твердого состояния в жидкое, можно отметить, что у аморфных веществ процесс идет постепенно, а у кристаллических – при постоянной температуре плавления в течение некоторого интервала времени.

Кристаллические материалы *анизотропны*, характеризуются наличием точной геометрической формы и определенной температуры плавления, при которой вещество переходит в жидкое состояние. Они могут встречаться как в виде отдельных кристаллов – монокристаллов, так и в виде скоплений мелких кристаллов – поликристаллов. Монокристаллы растут в виде правильных многогранников, форма которых определяется симметрией и закономерным внутренним строением.

Аморфные вещества характеризуются двумя особенностями. Во-первых, свойства таких веществ при обычных условиях

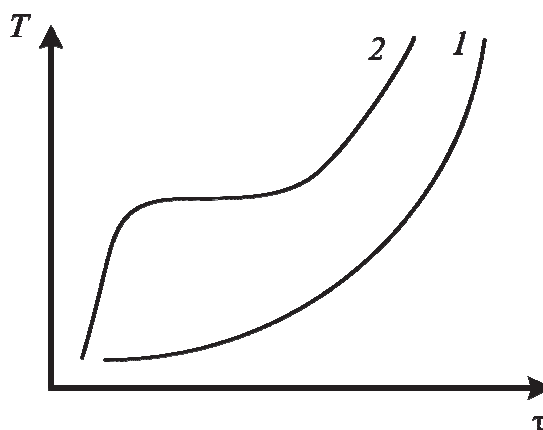


Рис. 5. Характер поведения аморфных (1) и кристаллических (2) веществ при нагревании

не зависят от выбранного направления, т. е. они *изотропны*. Во-вторых, при повышении температуры происходит размягчение аморфного вещества и постепенный переход его в жидкое состояние. Точное значение температуры плавления отсутствует.

Общим для кристаллического и аморфного состояний веществ является отсутствие поступательного перемещения частиц и сохранение только их колебательного движения около положения равновесия. Различие между ними состоит в наличии геометрически правильной решетки у кристаллов и отсутствии дальнего порядка в расположении атомов у аморфных веществ.

Аморфное состояние вещества, по сравнению с кристаллическим, всегда менее устойчиво и обладает избыточным запасом внутренней энергии. В связи с этим, при определенных условиях, самопроизвольно осуществляется переход из аморфного состояния в кристаллическое.

Твердые тела в аморфном состоянии можно получить двумя путями. Первый путь – быстрое охлаждение расплавов кристаллических веществ, преимущественно ионного и ковалентного строения. Типичный представитель таких аморфных тел – силикатные стекла, битумы, смолы и др.

Второй путь – диспергация кристаллических структур. В результате диспергации кристаллических тел образуются аморфизованные дисперсии в виде коллоидов и растворов. Разрушаясь или конденсируясь, дисперсии изменяют свое агрегатное состояние. Пересыщенные растворы, например, могут превратиться в гель и образовать полимер или кристаллизоваться.

Аморфные вещества подразделяют на витроиды (стекла), дисперсные системы и полимеры.

Витроиды – это твердые тела в аморфном состоянии, имеющие стекловидную структуру. Как уже отмечалось, стекла образуются в результате быстрого охлаждения преимущественно силикатных расплавов. Быстрое охлаждение препятствует созданию упорядоченной структуры, особенно если молекулы громоздки, а скорость охлаждения велика.

Дисперсные системы – мельчайшие частицы размером в пределах 10^{-7} – 10^{-9} м. К ним относятся коллоиды, золи (органозоли, гидрозоли), пасты, клеи, мастики, краски, латексы и др. К дисперсным аморфным системам причисляют также некоторые горные породы (диатомит, опоки), имеющие общую формулу $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,

а также активный кремнезем, образуемый в результате разложения глини при их нагревании.

Полимеры – вещества, характерной особенностью которых являются большой размер и большая молекулярная масса молекул. Кроме того, молекулы объединены в структурные единицы, включающие 10^3 – 10^5 молекул-мономеров.

Классификация тугоплавких неметаллических и силикатных материалов разделяет их на три группы:

- 1) стекло и стеклоизделия;
- 2) керамические материалы;
- 3) вяжущие вещества и материалы на их основе.

Стекло – аморфные тела, полученные путем переохлаждения расплава и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости механическими свойствами твердых тел. Характерным является то, что переход из жидкого состояния в стеклообразное обратим.

Прозрачность и возможность окраски стекла в любые цвета, высокая химическая стойкость, достаточно высокая прочность и твердость, электроизоляционные и многие другие ценные свойства делают стекло незаменимым строительным материалом. Его используют не только для сооружения светопрозрачных конструкций (окон, витражей, фонарей), но и как конструкционный и отделочный материал. В современном строительстве высотные здания часто имеют фасады, полностью выполненные из стекла с улучшенными декоративными, светоотражающими и теплозащитными свойствами. Кроме этого, из стекла получают различные стеклоизделия (блоки, трубы, стеклопрофилит), эффективные теплоизоляционные материалы (пеностекло и стеклянную вату), а также стекловолокно и стеклоткани.

Важнейшими сырьевыми материалами для производства стекла являются кварциты, кварцевый песок, агат, яшма, опал, трепел, диатомит, песчаник, жильный кварц, полевые шпаты, флюорит, касситерит, пегматиты, лепидолиты, сподумен, известняк, мрамор, доломит, гематит, мел, магнезит и др.

Необходимо отметить, что на процесс стекловарения расходуется достаточно энергии (температура варки 1500–1580°C) и при этом в атмосферу поступает много вредных выбросов. Поэтому и экологически, и экономически целесообразно вырабатывать стеклоизделия из вторичного сырья (стеклобоя, стеклянной посуды и т. п.).

Это оценили в большинстве стран Западной Европы, где до 80% стекла получают именно таким образом.

В зависимости от назначения выделяют следующие виды стекла:

– *листовое стекло* – основной вид стекла, применяемый в строительстве и используемый для остекления оконных и дверных проемов, витрин и т. п. Наряду с этим все шире развивается выпуск листового стекла со специальными свойствами, например теплопоглощающего, светоотражающего, увиолевого, защитного, декоративного, а также изделий на его основе: стеклопакетов и стеклопрофилита;

– *тарное стекло* предназначено для изготовления стеклянной тары и упаковки. Стекло для тары может быть бесцветным, необеспеченным (полубелым), окрашенным в темно-зеленый, оранжевый и другие цвета. В основном стеклянную тару получают выдуванием и пресс-выдуванием стекломассы на полуавтоматах и на автоматах;

– *сортовое стекло* – изделия из бесцветных, хрустальных и окрашенных стекол, употребляемые в быту, культурно-бытовых учреждениях и т. д. Различают следующие виды: бытовая посуда, посуда для напитков, художественно-декоративные изделия;

– *техническое стекло* – закаленное стекло, армированное, безосколочное многослойное ламинированное стекло (триплекс);

– *стеклянные трубы и трубки* благодаря высокой химической стойкости, гладкости поверхности и прозрачности с успехом соперничают с металлическими. В ряде областей (например, химическая и пищевая промышленность) их применение предпочтительнее. Пропускная способность стеклянных труб на 5–10% выше, чем стальных при одинаковом диаметре;

– *электровакuumное и электротехническое стекло* применяется для изготовления ламп накаливания;

– *химико-лабораторное стекло* обладает высокой химической и термической устойчивостью и используется для изготовления химико-лабораторной посуды и аппаратуры;

– *медицинское стекло* применяется для хранения лекарственных препаратов;

– *оптическое стекло* используют для изготовления линз, призм, кювет и др.;

– *архитектурно-строительное стекло*: стеклоблоки – вырабатываются из горячей стекломассы на пресс-автоматах, формующих половинки блоков, а затем сваривающих их; пеностекло – блоки из

вспученного в момент нахождения в расплавленном состоянии стекла, которые по структуре и свойствам напоминают вулканическую пемзу и используются как теплоизоляционный материал;

– *стекловолокно* получают путем продавливания стекольного расплава через тончайшие фильеры (отверстия в твердых материалах) с последующей вытяжкой и намоткой на бобины. Из стекловолокна изготавливают стеклянные ткани и стекловолок, которые используют как армирующий компонент при производстве стеклопластиков или в качестве основы в рулонных кровельных и гидроизоляционных материалах.

Ситаллы – материалы, получаемые на основе стекла путем направленной регулируемой объемной кристаллизации. Количество кристаллической фазы в ситалле может колебаться в пределах 10–90%, что обеспечивает им повышенную термостойкость, прочность, тугоплавкость, электроизоляционные и радиотехнические свойства.

Керамика – собирательное название широкой группы искусственных каменных материалов, получаемых формованием из глиняных смесей с минеральными и органическими добавками с последующей сушкой и обжигом.

Простота технологии и неисчерпаемая сырьевая база для производства керамических изделий самых разнообразных видов предопределили их широкое и повсеместное распространение. Этому способствовали также высокая прочность, долговечность и декоративность керамики. И в настоящее время керамика остается одним из основных строительных материалов, применяемых практически во всех конструктивных элементах зданий и сооружений.

Сырьевая масса для изготовления керамических материалов состоит из пластичных материалов (глин) и непластичных (отощающих и выгорающих добавок, плавней и др.). Глины обеспечивают получение удобоформуемой связной массы и после обжига прочного и водостойкого черепка. Непластичные добавки улучшают технологические свойства сырьевой массы (облегчают сушку, уменьшают усадку и снижают температуру обжига) и придают материалу желаемые свойства (пористость, теплопроводность и т. п.).

По назначению керамические изделия делят на следующие виды:

– *стенные материалы* применяют в основном для кладки стен зданий, изготовления сборных стеновых панелей, кладки печей и дымовых труб (керамический кирпич и камень);

– *тонкая керамика* включает изделия, имеющие плотный спеченный или микропористый черепок, покрытый глазурью. Сюда входят все виды фарфоровых, тонкокаменных, полуфарфоровых, фаянсовых и майоликовых изделий, основными свойствами которых являются прочность, твердость, термо- и химическая стойкость, цвет и водопоглощение;

– *кровельные материалы* используют для обустройства крыш малоэтажных зданий. Керамическая черепица обладает целым рядом уникальных свойств (долговечность, стойкость к атмосферным воздействиям, легкость монтажа и ремонта, экологическая безопасность) и многообразием цветовых решений;

– *изделия для облицовки фасадов* включают в себя лицевой кирпич, крупноразмерные облицовочные плиты, архитектурные детали (терракоту) и плитки различных размеров;

– *изделия для внутренней облицовки* представлены керамической плиткой для стен и полов, используются для обустройства ванных комнат, санитарных узлов, кухонь и др., отличаются уникальным сочетанием эксплуатационных свойств, декоративных и гигиенических характеристик;

– *санитарные керамические изделия* изготавливают из твердого фаянса, фарфора или полуфарфора, ассортимент включает умывальники, унитазы, ванны, писуары, биде и канализационные трубы. Они покрываются глазурью внутри и снаружи, отличаются универсальной устойчивостью к действию различных сред и достаточной механической прочностью;

– *специальная керамика (кислотоупорная, огнеупорная и теплоизоляционная)*: кислотоупорная керамика предназначена для футеровки реакционных аппаратов и котлов, для защиты строительных конструкций, работающих в условиях кислых агрессивных сред, а также для футеровки дымовых труб, которые служат для отвода газов, содержащих агрессивные вещества; огнеупорные изделия применяют для строительства промышленных печей, топок и аппаратов, работающих при высокой температуре;

– *заполнители для легких бетонов*: керамзит – гранулированный пористый материал, имеющий в изломе структуру застывшей пены, получаемый на основе легкоплавких вспучивающихся глин; аглопорит – искусственный пористый материал на основе глинистых сланцев и суглинков, получение пористой структуры достигается введением выгорающих добавок;

– *техническая керамика* – это керамика на основе высокоогнеупорных оксидов или соединений (муллитовая, муллито-корундовая, кордиеритовая, цирконовая, на основе шпинелей и хромитов, тугоплавких неметаллических соединений: карбиды, нитриды, бориды).

Минеральные вяжущие вещества – порошкообразные вещества, образующие с водой пластичную массу, способную со временем затвердевать в прочное камнеподобное тело.

Вяжущие материалы делят на 4 группы:

1) *воздушные вяжущие* – материалы, способные после затворения с водой твердеть и сохранять прочность только на воздухе (известковые, гипсовые и магнезиальные вяжущие);

2) *гидравлические вяжущие* – материалы, способные после затворения с водой твердеть и сохранять прочность на воздухе и в воде (портландцемент, глиноземистый цемент и др.);

3) *вяжущие автоклавного твердения* – материалы, способные после затворения с водой твердеть и набирать прочность только в автоклаве при обработке чистым паром под давлением 0,9–1,3 МПа и температуре 167–198°C (известково-кремнеземистые смеси, низкоосновные силикаты кальция);

4) *кислотоупорные вяжущие* – материалы, способные после затворения с водой твердеть и сохранять прочность при хранении в растворах кислот (кислотоупорный цемент, кварцевый кремнефтористый цемент).

На основе вяжущих веществ получают целый ряд материалов и изделий. Так, на основе гипсовых вяжущих производят гипсокартонные листы, гипсовые и гипсобетонные панели, на основе известковых – газосиликатные блоки и силикатный кирпич, на основе портландцемента – строительные растворы и сухие смеси, бетон и железобетон, асбестоцементные изделия и т. д.

Всякий кристалл, как и все существующее в природе, претерпевает со временем ряд изменений, составляющий то, что условно называют его жизнью.

А. В. Шубников

В общем случае под *строением* понимается совокупность устойчивых связей тела, обеспечивающих его целостность. Такое определение является достаточно общим и поэтому выделяют три уровня строения твердых материалов:

- микроструктура;
- макроструктура;
- текстура.

При характеристике *микроструктуры* различают два ее уровня: атомная структура идеальных кристаллов, определяющая их физические свойства, и дефектная структура реальных кристаллов, учитывающая неоднородность их строения.

Макроструктура твердых материалов определяется элементами структуры, видимыми невооруженным взглядом или при небольшом увеличении (5–6 раз). Основу макроструктуры составляют зерна размером выше 0,1 мм. В зависимости от размера зерен макроструктуру делят на три группы: крупнозернистая – зерна более 5 мм; среднезернистая – 1–5 мм; мелкозернистая – менее 1 мм.

Текстура материала – это преимущественно ориентированное расположение элементов, составляющих материал и характеризующих рисунок его внутренних слоев или поверхности. Текстура, в отличие от структуры, не имеет такой логической связи с составом, химическими связями и свойствами и является дополнением к более широкому понятию – «структура материала». Текстура материала определяется формой зерен и пор в материале, их размерами, объемом и взаиморасположением. Например, для уточнения характера структуры применяют термины «волокнистая», «зернистая», «чешуйчатая текстура».

Строение идеальных кристаллических твердых тел основано на природе частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки, и на преобладающих силах взаимодействия между ними, которые определяют характер кристаллической решетки: атомный с ковалентными связями, молекулярный с вандерваальсовыми и водородными связями, ионный с ионными связями, металлический с металлическими связями. Любое кристаллическое твердое тело образуется из отдельных атомов только в том случае, если это энергетически выгодно. Рассмотрим понятие энергии связи на следующем примере (рис. 6). Условно существуют два атома A и B , которые находятся друг от друга на расстоянии r_0 . Это расстояние соответствует минимуму потенциальной энергии, при котором силы притяжения $U_{\text{пр}}$ и силы отталкивания $U_{\text{от}}$ компенсируются.

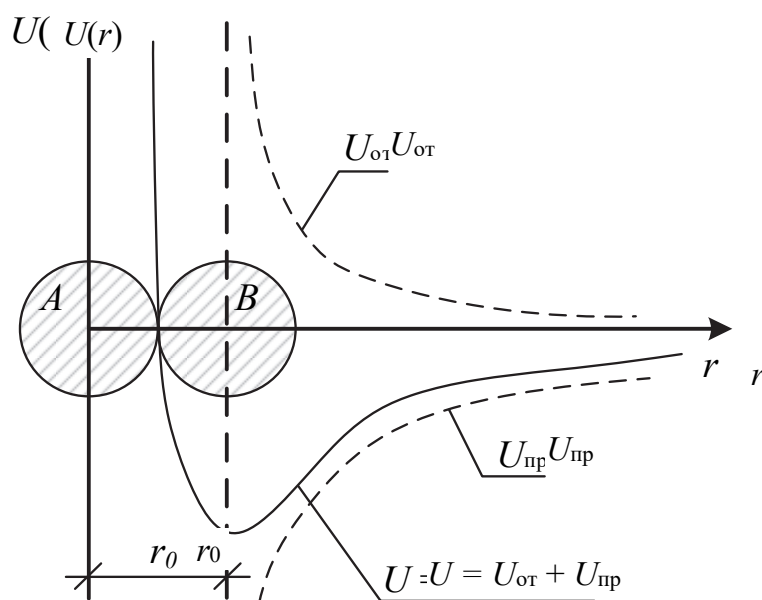


Рис. 6. Схема силового взаимодействия между разноименно заряженными частицами

В состоянии, когда $r > r_0$, между атомами преобладают силы притяжения, которые сближают частицы.

При $r < r_0$ электронные оболочки атомов начинают взаимно проникать одна в другую, при этом возникают силы отталкивания вследствие взаимодействия положительных зарядов.

Кристалл является наиболее стабильным при минимальных значениях результирующей силы U , кДж/моль, – энергии связи. Такое состояние называют *потенциальной ямой*.

Под *энергией связи* понимают энергию, которую необходимо затратить для полного расчленения материала на его составляющие

частицы (атомы, ионы, молекулы). Энергия связи определяет основные свойства материалов, такие как температура плавления, модуль упругости, температурный коэффициент линейного расширения.

Значения энергии связи для различных материалов приведены в табл. 1. В зависимости от физической природы сил, действующих между частицами, кристаллы можно разделить на 4 группы: *ионные, ковалентные, молекулярные, металлические*.

Таблица 1

Значения энергии связи различных кристаллических веществ

Кристалл	Ar	CH ₄	Алмаз	SiC	LiF	NaCl	Fe	Na
Энергия связи, кДж/моль	7,5	10	750	1180	1000	750	390	110
Тип связи	Вандерва- альсова		Ковалентная		Ионная		Металличе- ская	

Молекулярные кристаллы – это твердые тела, в узлах кристаллических решеток которых располагаются либо одинаковые молекулы с насыщенными связями (H₂, Cl₂, Br₂, I₂), либо атомы инертных газов (Ar, Ne, Kr, Xe, Rn). Одной из особенностей молекулярных кристаллов является то, что частицы в кристалле удерживаются очень слабыми силами Ван-дер-Ваальса.

Каждый атом таких кристаллов имеет полностью достроенные электронные оболочки, поэтому при их сближении обмен электронами невозможен. Происходит перераспределение зарядов – поляризация; после между перераспределенными зарядами возникают силы притяжения (рис. 7). С каждым из соседних атомов образуется мгновенный диполь.

Такие диполи, стремясь увеличить число соседей, укладываются наиболее компактным образом. Чаще всего такие кристаллы имеют гранецентрированную решетку.

Энергия связи сил Ван-дер-Ваальса очень маленькая и составляет 0,02–0,1 эВ, поэтому молекулярные кристаллы обладают низкой температурой плавления, низким модулем упругости, высоким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) и чаще всего представляют собой диэлектрики.

Ковалентные кристаллы – это твердые тела, кристаллическая структура которых образована за счет ковалентной связи. Их образуют элементы IV, V, VI групп побочных подгрупп периодической системы (C, Si, Ge, Sb, Bi и др.).

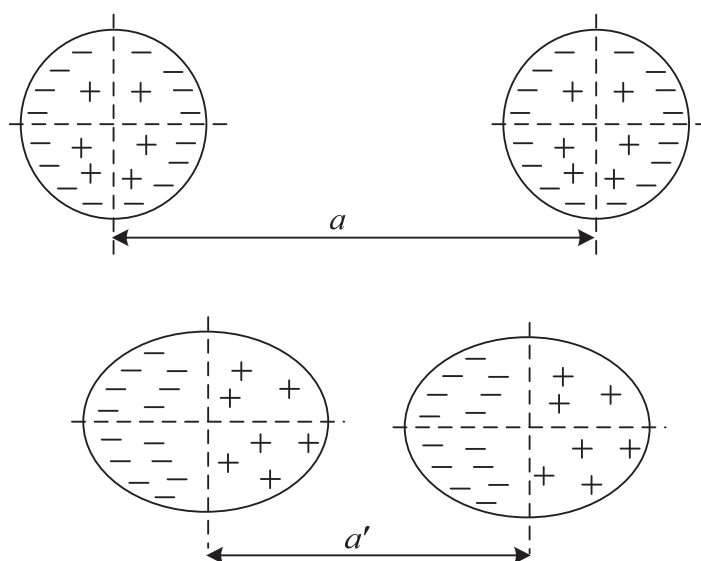


Рис. 7. Схема строения молекулярных кристаллов

При взаимодействии атомы обобществляют свои валентные электроны с соседними атомами, достраивая валентную зону. Каждая связь образуется парой электронов, движущихся по замкнутым орбиталям между двумя атомами. Число атомов n , с которыми происходит обобщение электронов, зависит от валентности элемента и может быть определено по формуле

$$n = 8 - N, \quad (1)$$

где N – валентность элемента.

Например, для углерода $n = 4$, т. е. атом углерода имеет четыре валентных электрона, посредством которых он образует четыре направленные связи и вступает в обменное взаимодействие с четырьмя соседними атомами.

Особенностью ковалентной связи является ее направленность, вследствие чего атомы в ковалентных кристаллах укладываются некомпактно и образуют кристаллические структуры с небольшим координационным числом. Из-за больших значений энергии связи на малых расстояниях (4–5 эВ) ковалентные кристаллы характеризуются высокими температурами плавления и низкими, иногда отрицательными, значениями ТКЛР. К ним также относятся сложные вещества, состоящие из разнородных атомов, например карбид кремния, нитрид алюминия и др.

Металлические кристаллы – это твердые тела с преобладанием металлического типа химической связи, которая характерна

для элементов главных подгрупп и I–III групп побочных подгрупп.

Металлическая связь осуществляется за счет валентных электронов, слабо связанных с атомами.

При образовании кристаллической решетки эти электроны становятся общими для всех атомов решетки.

В отличие от ковалентной связи пара электронов принадлежит не только паре атомов, а является общей для всех ионов решетки (рис. 8). Электроны, осуществляющие связь, представляют собой так называемый «электронный газ», удерживающий на местах положительные ионы. Наличие свободных электронов объясняет отличительные свойства металлов: высокая тепло- и электропроводность, хорошая отражательная способность.

Металлическая связь является сильной связью (энергия связи составляет 1–4 эВ), поэтому для металлических кристаллов характерна высокая температура плавления, большая твердость и малая летучесть.

Ионные кристаллы представляют собой соединения с преобладающим ионным характером связи, в основе которой лежит электростатическое взаимодействие между двумя заряженными ионами. Типичными представителями ионных кристаллов являются галогениды щелочных металлов и оксиды.

При образовании кристаллов типа каменной соли происходит перераспределение электронов: электроположительный элемент теряет валентные электроны, превращаясь в положительный ион, а электроотрицательный – приобретает их, достраивая свою валентную зону до устойчивой конфигурации (рис. 9).



Рис. 8. Схема строения металлических кристаллов

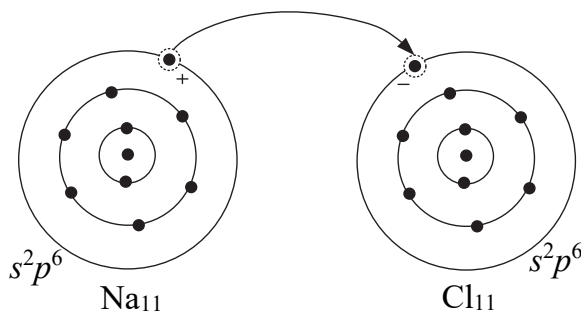


Рис. 9. Схема строения ионных кристаллов

Для ионных кристаллов координационное число определяется соотношением радиусов металлических и неметаллических ионов. В решетке атомы укладываются как шары разных диаметров (рис. 10).

Радиусы неметаллических ионов больше радиусов металлических, поэтому последние заполняют поры в кристаллической решетке, образуя неметаллическими ионами.

Энергия связи ионного кристалла по своему значению близка к энергии связи ковалентного кристалла и составляет около 5 эВ. В связи с этим ионные кристаллы имеют высокие температуру плавления и модуль упругости, низкие коэффициент сжимаемости и ТКЛР.

Главная химическая связь в силикатах Si–O образуется путем перекрывания гибридных орбиталей кремния с sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридными орбиталями кислорода, в результате чего образуется четыре ковалентные σ -связи. Валентные углы O–Si–O, т. е. углы внутри тетраэдра, определяются тетраэдрической пространственной конфигурацией атома и равны 109° (рис. 11).

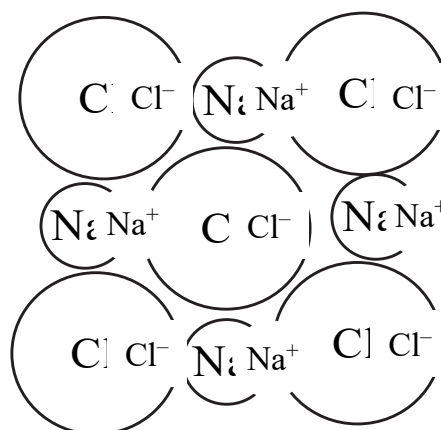


Рис. 10. Схема строения калийной соли

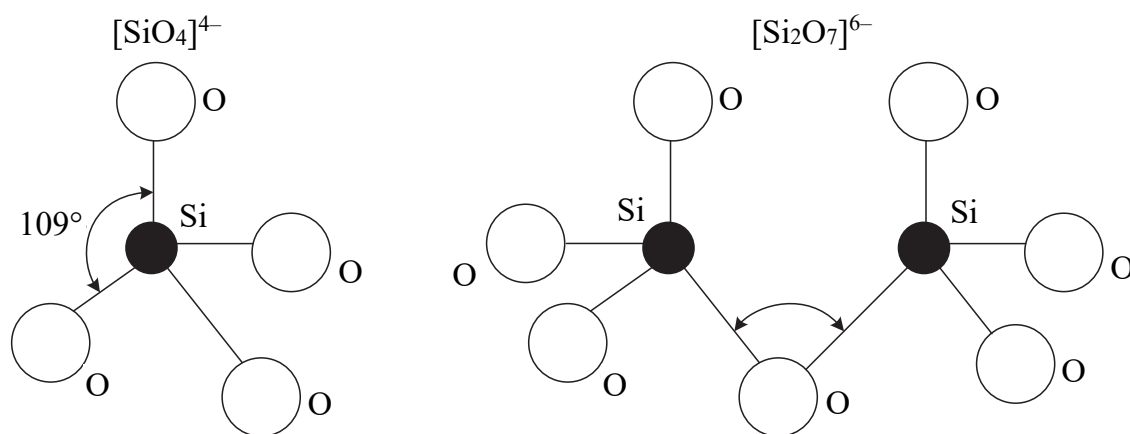


Рис. 11. Структура кремнийкислородного тетраэдра

Валентный угол Si–O–Si, т. е. угол между двумя тетраэдрами, может изменяться в широких пределах от 108° до 120° , что обусловлено действием сил отталкивания несвязанных пар электронов и различными типами гибридизации орбиталей кислорода.

В основе структуры силикатов лежит кремнийкислородный тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$, в котором ионы кислорода тетраэдрически окружают ион кремния и находятся от него на расстоянии 0,162 нм. Практически во всех соединениях кремний сохраняет координационное число 4. Тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$ сочленяются друг с другом вершинами, а поскольку тетраэдр имеет четыре вершины, то общими могут быть одна, две, три или все четыре вершины. Это определяет многообразие структур и различное по форме сочетание взаимно связанных тетраэдров, которые называются кремнекислородными мотивами.

В состав природных и технических силикатов, кроме кремния и кислорода, входят и другие элементы, важнейшим из которых является алюминий. Он может содержаться в силикатах в двух формах: в виде катиона (силикаты алюминия) и в составе аниона (алюмосиликаты). Алюминий с координационным числом четыре может входить в кремнекислородный мотив, а алюминий с кремнекислородным числом шесть выполняет роль катиона.

Строение реальных кристаллических твердых тел отличается от идеальных нарушениями кристаллической решетки – дефектами (от лат. *defectus* – недостаток, изъян), которые образуются в результате изменения равновесных условий роста кристаллов, захвата примесей при кристаллизации, а также под влиянием различного рода внешних воздействий.

Различают следующие виды дефектов:

- *точечные*, или нульмерные, дефекты характеризуются нарушением структуры, которое сосредоточено в отдельных точках кристалла. Размеры таких дефектов не превышают одного или нескольких межатомных расстояний. К ним относят вакансии, междоузельные атомы, атомы примесей в узлах или междоузлиях и пр.;

- *линейные*, или одномерные, дефекты характеризуются тем, что нарушение структуры наблюдается только в одном измерении на расстоянии намного большем, чем параметры кристаллической решетки, тогда как в двух оставшихся измерениях нарушения не превышают одного порядка. К ним относятся дислокации;

- *поверхностные*, или двумерные, дефекты в двух измерениях имеют размеры намного большие, чем параметры кристаллической решетки, а в третьем измерении – не более одного порядка. К ним относят границы зерен и двойников, межфазные границы, дефекты упаковки частиц и др.;

– *объемные*, или трехмерные, дефекты – микропустоты или включения другой фазы, развитые в трех направлениях (поры и трещины).

Точечные дефекты подразделяются на энергетические, электронные и атомные.

К энергетическим дефектам относят фононы – кванты тепловых колебаний, которые заполняют кристаллы и распределяются в них соответственно условиям теплового равновесия. К этому же типу дефектов относят возбуждения решетки в результате облучения кристаллов световыми, рентгеновскими и прочими лучами.

К электронным дефектам причисляют наличие избыточных электронов или их недостаток.

К атомным дефектам относят нарушения в виде вакансий, или отсутствия атома в решетке (рис. 12, 1), замещения, когда примесный атом другой природы занимает позицию «нормального, родного» атома (рис. 12, 2), и междоузельных атомов – избыточных атомов, расположенных в незанятых позициях кристаллической решетки (рис. 12, 3). Точечные дефекты могут появляться при повышенных температурах в твердых телах – тепловые дефекты; при облучении быстрыми частицами – радиационные дефекты; при отклонении химического состава от стехиометрии – стехиометрические дефекты. Первичным продуктом при любом механизме образования точечных дефектов является возникновение пары Френкеля (рис. 13, а).

Я. И. Френкель предполагал, что атом может перемещаться не только на поверхность кристалла, но и внутри него. Это возможно для атомов, обладающих большой кинетической энергией. Такой атом, перемещаясь по кристаллу и передавая энергию другим, занимает новое равновесное состояние в узлах кристаллической решетки, а если они заняты – может разместиться в междоузлиях. Таким образом, образуется пара «вакансия – атом в междоузлиях», которую называют парным точечным дефектом по Френкелю. Подобные дефекты возникают только в кристаллах, держащих большие межатомные промежутки.

Плотность кристаллов остается постоянной, поскольку объем не изменяется.

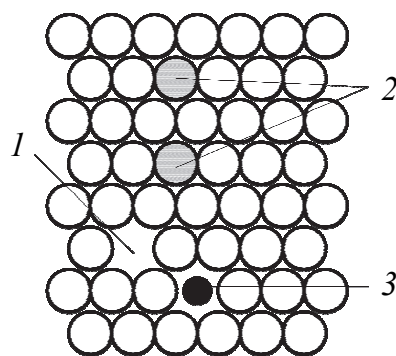


Рис. 12. Виды точечных дефектов:

1 – вакансия; 2 – замещение;
3 – междоузельный атом

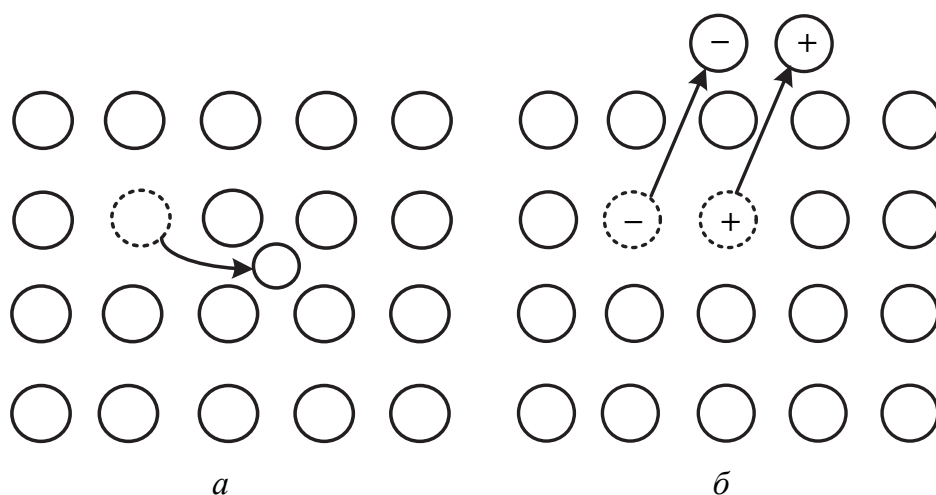


Рис. 13. Образование дефектов по Френкелю (а) и Шоттки (б)

Кроме этого, над поверхностью твердого тела, как и над жидкостью, всегда существует пар, состоящий из атомов данного вещества. Атомы отрываются от поверхностных слоев кристалла. На месте отрыва атома возникают катионная и анионная вакансии (рис.13, б), или одиночный точечный дефект – дефект по Шоттки. Он появляется в плотно упакованных кристаллах, в которых нет возможности для образования междоузельных атомов. Впоследствии вакансия, возникшая в результате перехода атома на поверхность, способна мигрировать в объем кристалла. Она может распространяться хаотически либо образовывать связанные пары. Выход на поверхность одного иона маловероятен из-за возникновения при этом нескомпенсированного заряда в объеме кристалла.

Дефекты по Шоттки уменьшают плотность кристалла вследствие увеличения его объема при постоянной массе. Они наиболее характерны для структур типа NaCl. Образование дефектов по Шоттки является термодинамически невыгодным.

Точечные радиационные дефекты возникают при облучении кристаллов быстрыми частицами (p , n , $\bar{e}$), а также осколками деления ядер или ускоренными ионами. Радиационные дефекты термодинамически невыгодны и нестабильны. После прекращения облучения состояние не является стационарным. Прохождение заряженных частиц через кристалл сопровождается их упругими столкновениями с атомами кристалла. Если энергия, переданная атому в результате столкновения, превышает некоторое значение, он выбивается из узла кристаллической решетки, оставляет вакансию и начинает движение через кристалл, т. е. этот первый атом сталкивается и выбивает второй атом, тот следующий, в результате

чего возникает так называемый каскад атомных смещений (рис. 14).

Точечные стехиометрические дефекты обусловлены образованием вакансий и междоузельных ионов в кристаллической решетке вследствие нарушения стехиометрии соединений (соотношения катионов и анионов). Нарушение стехиометрии ионных соединений происходит по четырем причинам: избыток катионов из-за наличия анионных вакансий; избыток катионов, связанный с наличием междоузельных атомов; избыток анионов из-за образования катионных вакансий; избыток анионов вследствие наличия междоузельных атомов.

Линейные дефекты образуются в процессе роста или пластической деформации кристалла. К ним относятся дислокации.

Образование дислокаций в процессе роста кристаллов происходит в тех случаях, когда растущие навстречу блоки и зерна повернуты друг относительно друга. При срастании таких блоков образуются избыточные атомные плоскости.

В процессе пластической деформации происходит не одновременный сдвиг атомов данной плоскости, а последовательное перемещение связей между атомами, лежащими по обе стороны линии скольжения. Такое перераспределение связей предопределяет движение дислокаций от одной группы атомов к другой. Количество дислокаций в твердых кристаллических телах очень велико. Число дислокаций, пересекающих 1 см^2 площади внутри кристалла, может достигать 10^4 – 10^6 и более.

Наличие дислокаций значительно (на несколько порядков) снижает прочность кристаллов. Дислокации влияют на электрические, оптические, магнитные и другие свойства материалов.

Для наглядного и доступного объяснения понятия дислокации рассмотрим в качестве примера резиновый цилиндр, который разрезан вдоль оси OO^1 , края разрезов смещены так, как показано на рис. 15, и зафиксированы.

Линия OO^1 , отделяющая область, где сдвиг произошел, от области, в которой его не было, называют дислокацией. О существовании подобных явлений в кристаллических материалах впервые упомянули Дж. Тейлор и Е. Орован, установившие наличие таких смещений в строго симметричных кристаллических решетках.

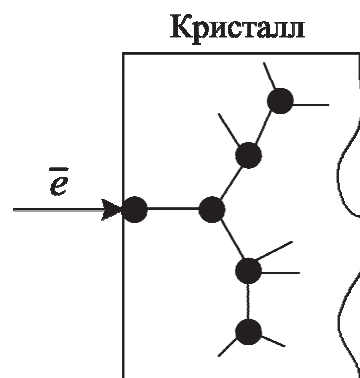


Рис. 14. Образование радиационных дефектов

Дж. Тейлор предположил существование линейных смещений частей кристаллов, которые сдвигаются друг относительно друга под действием внешней силы и представляют собой ступенчатый сдвиг.

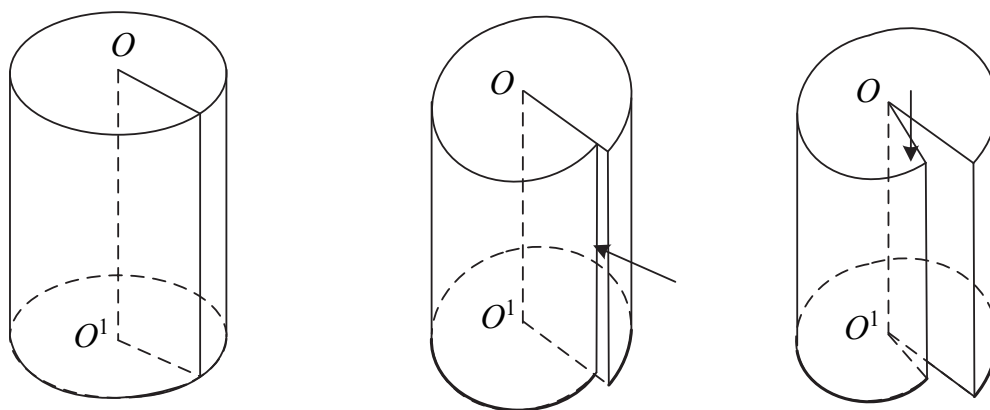


Рис. 15. Образование дислокационной линии в упругом цилиндре

На рис. 16 изображена дислокация OO^1 , возникшая в результате сдвига частей кристалла на одно межатомное расстояние, и показано расположение атомов в плоскости, перпендикулярной линии дислокации.

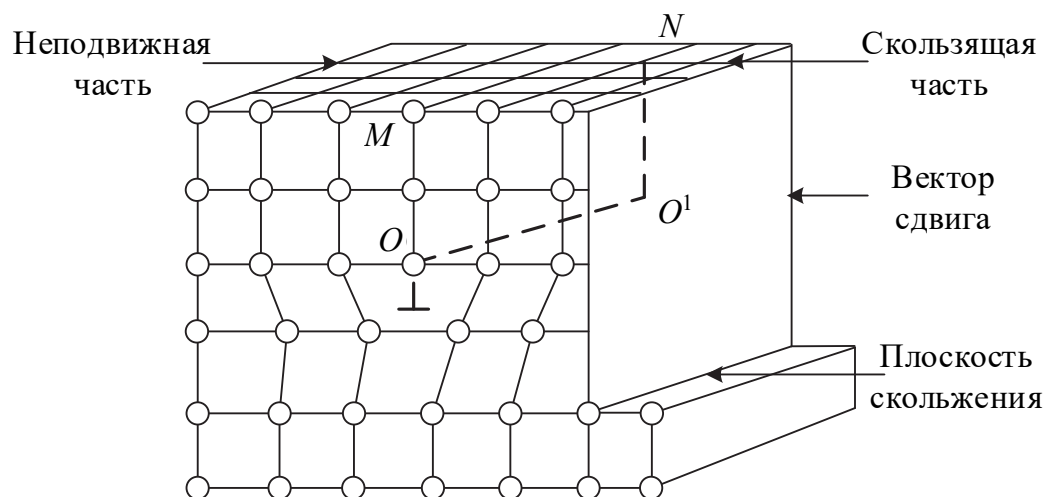


Рис. 16. Механизм образования краевой дислокации

На n атомных плоскостях, расположенных ниже плоскости скольжения, приходится $(n + 1)$ плоскостей выше плоскости скольжения. Дислокация OO^1 , представляющая собой край лишней полуплоскости MNO^1O , получила название *краевой дислокации*, которая образуется перпендикулярно вектору сдвига.

Образование краевой дислокации можно представить, если вставить дополнительную плоскость MNO^1O между плоскостями идеального кристалла. Усилие, необходимое для перемещения дислокации, невелико, и если бы не было дислокаций, то материалы были бы более твердыми и вместо пластической деформации ломались бы, как большинство тугоплавких неметаллических и силикатных материалов (ТНиСМ).

Скольжение дислокаций определяет основные механические свойства материалов. Присутствие примесей в кристалле затрудняет процесс скольжения под действием нагрузки, что повышает уровень механических свойств кристаллических тел. Дж. Бюргерсом было введено представление еще о двух типах дислокаций.

Первый состоит в образовании плоскостей решетки, которые перемещаются по кристаллу, вращаясь вокруг некоторой оси. В кристалле происходит сдвиг, как показано на рис. 17.

Линия дислокации OO^1 , отделяющая область, где сдвиг произошёл, от области, в которой сдвига не было, в этом случае не перпендикулярна, а параллельна вектору сдвига. Кристалл можно представить как состоящий из одной атомной плоскости, «закрученной» вокруг оси OO^1 как винтовая лестница. Такая дислокация получила название *винтовой дислокации*.

Второй тип дислокации Бюргерса состоит в том, что зона сдвига ограничена внутри кристалла не прямой линией, а произвольной кривой. Линия OO^1 представляет собой криволинейную дислокацию, которая в точке O параллельна вектору сдвига и имеет винтовой характер, а точка O^1 перпендикулярна вектору сдвига и имеет краевую ориентацию. Такие дислокации получили название *смешанных дислокаций* (рис. 18).

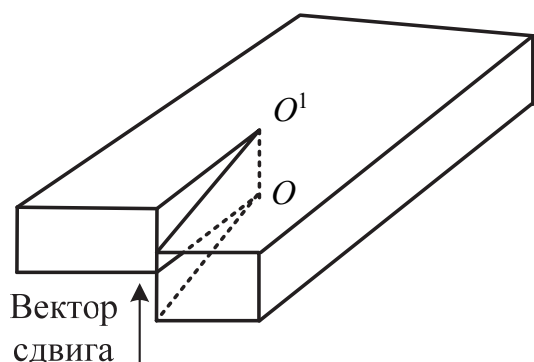


Рис. 17. Механизм образования винтовой дислокации

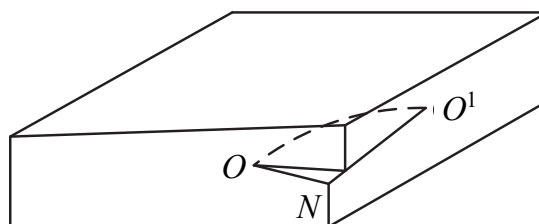


Рис. 18. Механизм образования смешанной дислокации

Для обозначения дислокации общего вида принят символ « $\perp$ ». В случае краевой дислокации ножка этого символа направлена в сторону избыточного количества материала, как показано на рис. 16.

Одной из важнейших характеристик дислокации является вектор смещения – *вектор Бюргерса* ($\vec{b}$), который определяется при построении замкнутого контура (контура Бюргерса) в идеальном или реальном кристалле.

При этом любую область реального кристалла, где можно установить полное совпадение с идеальной, называют областью хорошего кристалла, а участки, где такое совпадение установить нельзя, называют областью плохого кристалла.

Контур Бюргерса строится в идеальном кристалле так, что переход от атома к атому происходит последовательно, не покидая область хорошего кристалла.

Если в реальном кристалле контур проведен вокруг дислокации (рис. 19, а), то соответствующий контур в идеальном кристалле оказывается разомкнутым (рис. 19, б между точками А и В). Чтобы замкнуть этот контур, его необходимо заполнить вектором $\vec{b}$ – вектором Бюргерса.

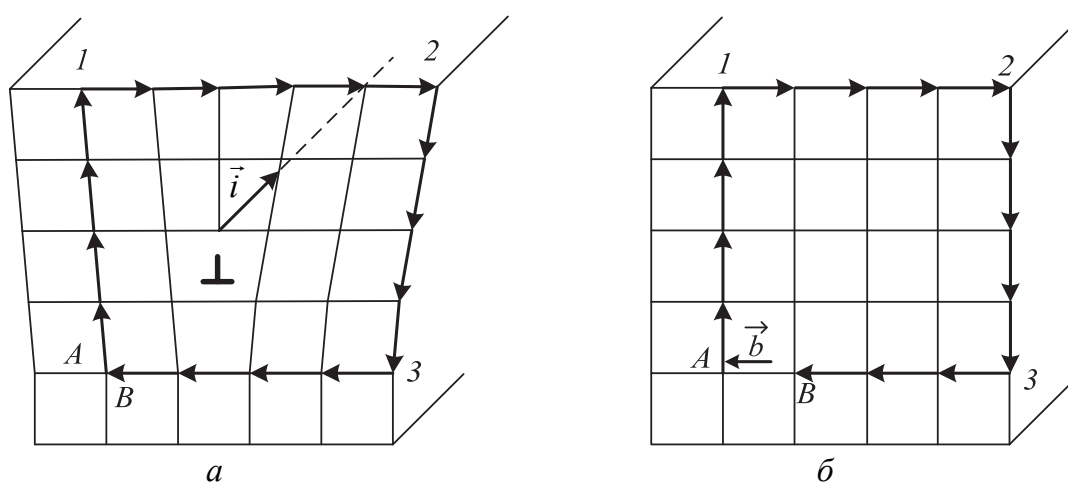


Рис. 19. Контур Бюргерса краевой дислокации в реальном (а) и исходном идеальном кристалле (б)

Направление вектора Бюргерса определяется двумя правилами:

- если положительное направление дислокации выбрано произвольно, то обход контура Бюргерса определяется по правилу правого винта;

- вектор Бюргерса всегда направлен от конца точки В к началу точки А.

Для краевой дислокации вектор Бюргерса направлен перпендикулярно линии дислокации и есть ни что иное, как вектор сдвига.

Вектор Бюргерса винтовой дислокации параллелен линии дислокации. Контур Бюргерса может быть смещен вдоль дислокации, растянут или несколько сжат в направлении, перпендикулярном линии дислокации. Дислокация вдоль всей своей длины имеет постоянный вектор Бюргерса и, значит, не может нигде оборваться внутри кристалла. Обрыв дислокации может произойти только на поверхности кристалла, на межкуристалльной границе или на другой дислокации.

Дислокация является таким дефектом, который может легко двигаться через кристалл. Существуют *два способа движения дислокаций*: путем скольжения и путем переползания (рис. 20).

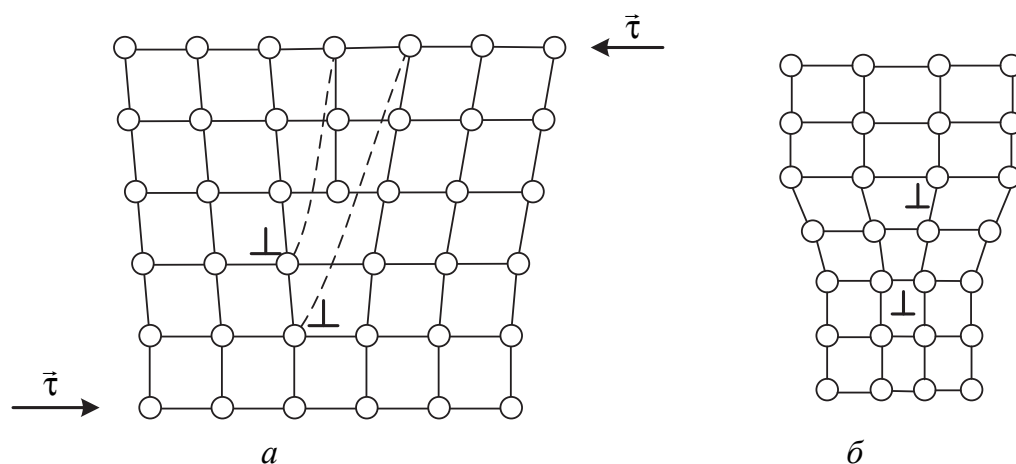


Рис. 20. Способы движения дислокаций путем скольжения (а) и путем переползания (б)

Передвижение дислокаций *путем скольжения* (рис. 20, а) осуществляется на одно межатомное расстояние за счет небольшой перестройки атомов вблизи линии дислокации. Скольжение не сопровождается переносом массы и осуществляется под действием небольших касательных напряжений (τ). По второму способу (рис. 20, б) движение осуществляется путем смещения междоузельных атомов, на месте которых остаются вакансии.

Если плотность материала в плоскости перемещения сохраняется, то движение материала сопровождается переносом вещества к этой плоскости за счет диффузии атома. Такое движение называют *переползанием*, так как при этом дислокация переползает из своей истинной плоскости скольжения.

Поверхностные дефекты представляют собой области кристалла с сильно нарушенным периодическим расположением атомов, имеющие форму некоторой поверхности, толщина которой в направлении нормали к поверхности составляет 1–2 межплоскостных расстояния. К поверхностным дефектам относят: дефекты упаковки, границы зерен и двойников, границы доменов, ряды дислокаций и сетки дислокаций.

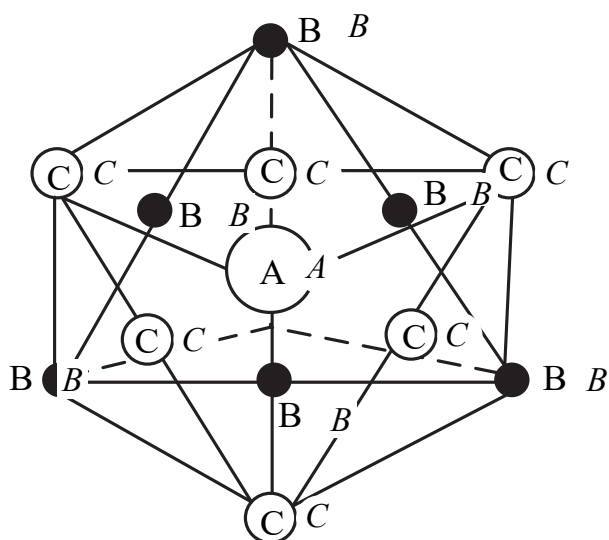


Рис. 21. Гранецентрированная кристаллическая решетка

Дефекты упаковки можно рассмотреть на примере гранецентрированной решетки (рис. 21).

Предположим, что атомы A , B , C лежат в плоскостях с индексами $\{111\}$. Структуру такого атома можно представить как серию плотно упакованных плоскостей, уложенных друг на друга в последовательности $ACB...ACB...ACB$.

Если происходит сдвиг верхнего слоя на расстояние AA , то атомы вышележащей плоскости попадают из лунки A в лунку A и структура после смещения восстанавливается. Образование дефектов упаковки происходит в том случае, когда нарушается порядок чередования плоскостей, который может осуществляться двумя способами:

– если плотно упакованный слой удалить за счет диффузии на него вакансий, а затем сомкнуть соседние слои, то после удаления этого слоя нарушится вся последовательность. При удалении слоя B получаем $AC...ACB...ACB$. Такой тип дефекта упаковки называется *дефектом вычитания*;

– если между соседними слоями находится лишний слой в результате диффузии междоузельных атомов, то при введении слоя B получаем упаковку $ACBV...ACB...ACB$. Такой вид дефекта получил название *дефекта внедрения*.

Границы зерен – границы раздела разориентированных участков в поле кристалла.

Границы зерен представляют собой поверхность между двумя поликристаллами различной ориентации, примыкающими друг к другу таким образом, что отсутствует нарушение сплошности вещества. Эта граница задается углом разориентировки θ (рис. 22).

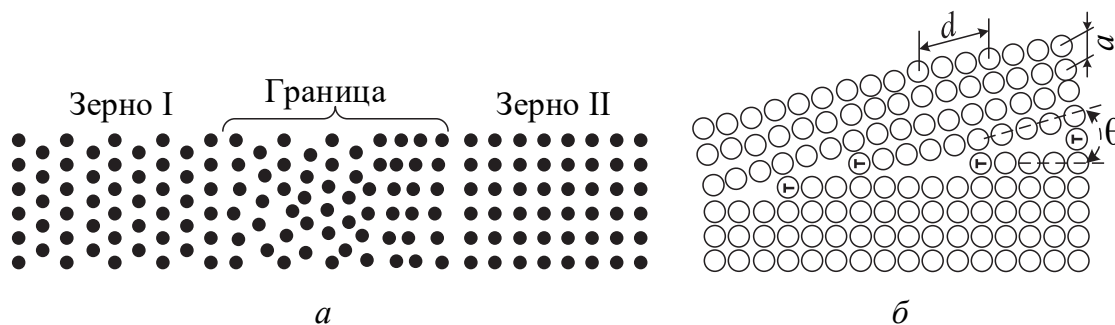


Рис. 22. Схемы строения большеугловых (а) и малоугловых (б) границ зерен

Если угол $\theta > 5^\circ$, то граница считается большеугловой и характеризует структуру из периодически повторяющихся элементов, которая присуща жидким или аморфным веществам.

Если угол $\theta < 5^\circ$, то граница малоугловая и характеризует структуру с сеткой краевых дислокаций.

Границы зерен оказывают влияние на электропроводность, поглощение звука, оптические, тепловые свойства и др. Наличие границ зерен приводит к тому, что в поликристаллических веществах наблюдается высокий коэффициент диффузии примесей. Дефекты упаковки приводят к нарушению сплошности материалов и оказывают влияние на механические свойства.

Объемные дефекты представляют собой нарушения сплошности материала ввиду скопления вакансий, включения посторонней фазы, пузырьков газов, скопления примесей на дислокациях и в зонах роста кристаллов.

Нарушение сплошности — это полость в кристалле, наименьший размер которой превышает радиус действия межатомных сил.

В ненагруженном кристалле различают два типа нарушения сплошности: поры и трещины.

Трещины обладают собственным полем напряжений, а кристалл вокруг поры свободен от напряжений. В отличие от трещины пора возникает в результате объединения дефектов, не имеющих дальнедействующих полей напряжений.

Возможные механизмы зарождения и роста трещин представлены на рис. 23. Механизм Зинера — Стро (рис. 23, а) основан на концентрации напряжений в вершине плоского скопления дислокаций. Такие скопления находятся между границами зерен или межфазными границами.

Механизм Стро – Фриделя (рис. 23, б) подразумевает, что образование трещины происходит при прохождении сдвига через малоугловую границу ($3-5^\circ$).

Механизм Коттрелла (рис. 23, в) предполагает, что трещины зарождаются вдоль линий пересечения двух разноименных дислокаций.

Криволинейный механизм (рис. 23, г) действует в искривленном кристалле, когда ориентация решетки изменяется непрерывно вдоль границы кристалла за счет равномерно распределенных одноименных дислокаций.

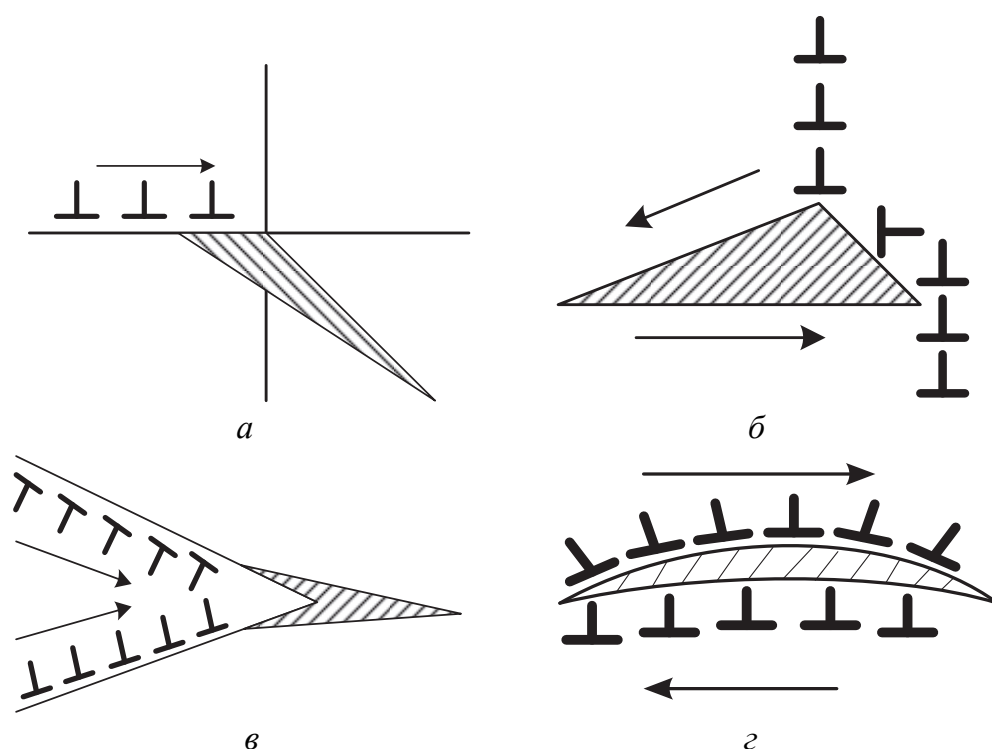


Рис. 23. Механизмы образования трещин:
а – механизм Зинера – Стро; б – механизм Стро – Фриделя;
в – механизм Коттрелла; г – криволинейный механизм

Для образования пор требуется высокая концентрация вакансий, которая может быть обеспечена двумя способами.

1. Способ образования пор при смещении диполей и последующем их слиянии.

В этом случае образование поры происходит при встрече двух разноименных дислокаций в соседних плоскостях скольжения, что приводит к появлению цепочки вакансий. Если к такой цепочке дислокаций присоединяется еще две, то возникает двойная цепочка и т. д. В результате образуется пора, которая фиксируется и стабилизируется приложенными напряжениями (рис. 24).

2. Способ образования поры на пересечении попеременно активизируемых плоскостей скольжения (рис. 25).

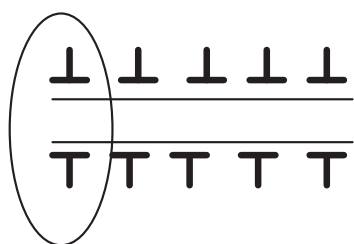


Рис. 24. Образование пор при слиянии диполей

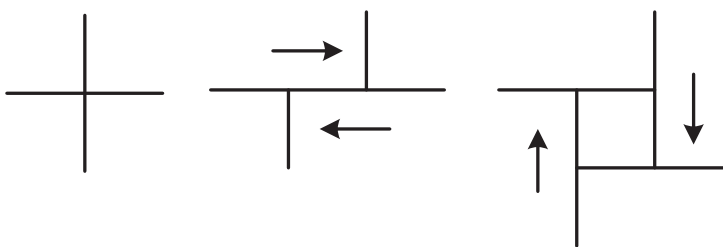


Рис. 25. Образование пор при пересечении плоскостей скольжения дислокаций

Образование длинной поры происходит вследствие сдвигов в двух пересекающихся системах скольжения – сперва в горизонтальной плоскости, а затем в вертикальной.

Влияние дефектов на свойства материалов наиболее существенно проявляется при исследовании макроскопических свойств. Например, взаимодействие дислокаций с любыми препятствиями приводит к изменению механических свойств кристаллических материалов. Под действием внешних напряжений может происходить рост трещин и, как следствие, разрушение материала.

Искусственное введение в материал дефектов (примесей) изменяет оптические свойства, влияет на некоторые электрофизические и теплоизоляционные качества.

Разрушение кристаллических материалов связано с образованием и ростом макроскопических трещин, разделяющих кристалл на части.

Рост трещин может происходить при соблюдении двух критериев: энергетического и силового.

Энергетический критерий был установлен А. А. Гриффитсом, по которому развитие трещины происходит в случае, если освободившаяся часть энергии деформации оказывается больше приращения поверхностной энергии, необходимого для образования новой поверхности трещины (рис. 26). Поверхностная энергия должна быть меньше высвобождающейся упругой энергии, что возможно при достижении критического размера трещины.

Критическое напряжение σ_k для заданной длины трещины l будет равно:

$$\sigma_k = \sqrt{\frac{2E\gamma}{l\pi}}, \quad (2)$$

где E – модуль упругости; γ – интенсивность поверхностной энергии, затрачиваемой на разрушение.

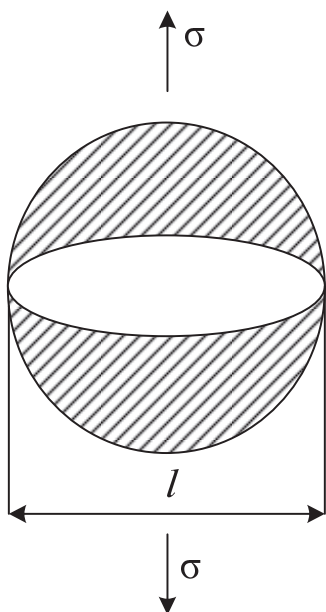


Рис. 26. Образование и рост трещины по Гриффитсу

Если $\sigma < \sigma_k$, то трещина развивается лавинообразно, так как с увеличением длины трещины напряжения, требуемые для ее распространения, уменьшаются.

Если в выражение (2) подставить типичные для хрупких тел значения σ , γ , E , то можно получить вероятный размер трещин. Для стекла получаются значения порядка $2 \cdot 10^{-4}$ мм, которые весьма близки к размерам реально наблюдаемых трещин.

Кроме энергетического подхода к анализу развития трещин, основанного на законе сохранения и превращения энергии, существует и силовой подход, когда рассматриваются условия равновесия действующих на трещину внешних (нагрузки) и внутренних сил, т. е. сил межатомного (межмолекулярного) сцепления.

У трещины существует период докритического и закритического роста. Докритический рост трещины происходит, если конструкция не потеряла способности сопротивляться внешнему нагружению. Длительность докритического периода иногда исчисляется годами.

Основной причиной докритического роста трещин является пластическая деформация твердого тела. Для того чтобы трещина росла, необходима высокая плотность дислокаций и наличие только одноименных дислокаций. Дислокации, «вливаясь» в полость разрушения, увеличивают ее размеры, и чем больше приложенная нагрузка, тем неотвратимее разрушение.

Совершенно хрупкие материалы трещиностойки лишь при очень малых напряжениях. Большее сопротивление развитию трещин оказывают вязкие материалы. Чтобы замедлить процесс разрушения, необходимо стремиться к тому, чтобы количество микротрещин в теле было минимальным, а если они уже существуют, то важно, чтобы размеры их были возможно меньшими. С этой целью в материалах и изделиях предусматривают механизмы притормаживания развития трещин. Например, в целях повышения трещиностойкости бетона предложено предварительное напряженное армирование стальными высокопрочными стержнями. В этом случае

хрупкий компонент – бетон – находится в состоянии сжатия растянутыми стальными стержнями – арматурой.

Макроструктура многих природных и искусственных силикатных материалов определяется пространственным расположением и количественным соотношением фаз, составляющих материал, а именно природой кристаллических фаз, составом стекловидной фазы и их сочетанием с порами. Кристаллическая фаза определяет фазовый состав и группу минералов. В структуре материалов может быть одна или несколько кристаллических фаз в различных соотношениях. Стекловидная фаза находится в виде прослоек между кристаллическими составляющими и выполняет цементирующую роль. Газовая фаза представляет собой воздух и другие газы, содержащиеся в порах материала.

Соотношение между объемами кристаллической и аморфной фаз, а также их взаимное расположение оказывают огромное влияние на свойства материалов, имеющих такую структуру. Типичными представителями подобных материалов являются ситаллы, фарфор и другие стеклокристаллические материалы.

Стекловидная фаза представляет собой вязкую жидкость, которая образуется в процессе термообработки и стремится снизить свою поверхностную энергию и распределиться между зернами.

Например, макроструктура фарфора, представленная на рис. 27, определяется наличием оплавленных зерен кварца и игольчатых кристаллов муллита ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$), которые распределены в стеклофазе из полевошпатового расплава.

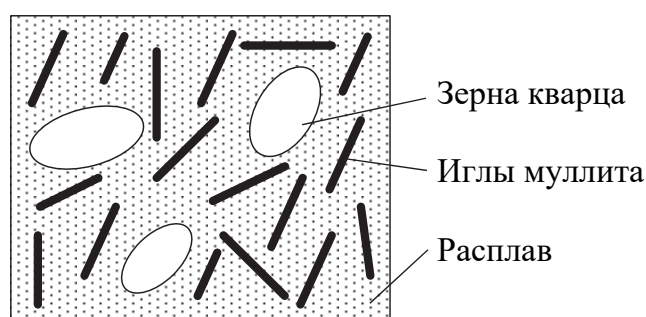


Рис. 27. Схематичное изображение макроструктуры фарфора

Содержание стеклофазы в фарфоре может достигать 60%, что придает ему уникальную способность просвечиваться в тонком слое.

Свойства некоторых силикатных материалов, имеющих аморфно-кристаллическую структуру, приведены в табл. 2.

Таблица 2

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

Как видно из приведенных данных, ситаллы и каменное литье имеют небольшое количество стеклофазы по сравнению с керамической плиткой и, видимо, поэтому имеют более высокую (в 10–20 раз) механическую прочность. Вместе с тем фарфор содержит стекловидную фазу в большем количестве, чем ситаллы и каменное литье, а прочность имеет выше. Несомненно, свойства материалов с аморфно-кристаллической структурой зависят не только от количества этих фаз, но и от их качественного состава и взаимного расположения друг относительно друга.

Макроструктура внутреннего слоя строительного материала достаточно хорошо просматривается на срезе невооруженным глазом или через обычную лупу. В состав структуры входят отдельные твердые тела (зерна) различной крупности, поры и матрица, объединяющая зерна в единый монолит. В качестве матрицы могут быть затвердевший цементный камень, алюмосиликатное или полимерное стекло, затвердевшая глина и пр. Еще раз подчеркнем, что деление структуры строительных материалов на макро- и микроструктуру является весьма условным. Такое деление имеет чисто методологическое значение; оно позволяет упростить реологические модели деформирования систем, характеризующихся разным размером компонентов, и, следовательно, применить для описания процессов более простые математические модели. Единая и монолитная структура строительного материала может быть оптимальной и неоптимальной.

Оптимальная структура характеризуется равномерным распределением компонентов системы (заполнители, поры, элементы матрицы и пр.) по строительному материалу; отсутствием или минимальным количеством дефектов; наличием непрерывной пространственной сетки – матрицы; наибольшей плотностью упаковки зерен твердой дискретной составляющей как на микро-, так и на макроуровне.

Неоптимальными являются структуры, в которых не соблюдается хотя бы одно из перечисленных условий.

Текстура материала определяется формой зерен и пор, их размерами, объемом и взаиморасположением.

Пористость строительных материалов колеблется от 0 до 90–98%. Для сравнения в табл. 3 приведены величины пористости некоторых материалов. Помимо объема пор на свойства материалов большое влияние оказывают геометрическая и структурная характеристики пор. К геометрической характеристике относят размер пор, их общую удельную поверхность и объем. К структурной характеристике относят форму пор (ячеистая, замкнутая, волокнистая) и характер пор (открытые, замкнутые, сообщающиеся).

Таблица 3

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

Наиболее общей для различных видов материалов является классификация по размеру пор (по Г. И. Горчакову):

- макропоры – больше 10 мкм;
- капиллярные поры – больше 1 мкм;
- контракционные – $1-10^{-2}$ мкм;
- поры геля – $10^{-2}-10^{-4}$ мкм.

В стеновых материалах, где основными взаимодействующими фазами являются вода и цементный камень, верхний критический размер пор, впитывающих воду, не превышает 20 мкм, тогда как в огнеупорных материалах, работающих в среде расплавленных шлаков, этот критерий составляет 25 мкм. В последнем случае химическое взаимодействие жидкой и твердой фаз уменьшает потенциал капиллярного подсоса.

В стеновых материалах с учетом изменения фазового состояния воды макропоры являются резервными, а микропоры (<0,05 мкм) – безопасными.

При уменьшении радиуса пор ниже критического значения ($<0,5$ мкм) исчезает капиллярный подсос, однако жидкость все же заполняет даже мельчайшие поры за счет конденсации паров на их стенки с последующим переходом пленок в столбик жидкости. Такое свойство заполнения пор жидкостью называют *гигроскопичностью структуры*.

Согласно эмпирическому уравнению Фрейндлиха можно считать количество адсорбированного газа или водяного пара (α):

$$\alpha = Kp^{1/n}, \quad (3)$$

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

Такие высокопористые материалы, как силикагель, керамзитовый гравий и др., могут быть использованы в качестве регуляторов влажности в замкнутых объемах. Ограждающие конструкции из ячеистого бетона и керамического кирпича, благодаря гигроскопичности структуры и в зависимости от климатических условий, регулируют влажностный режим помещения, т. е. они как бы дышат. Важными характеристиками, позволяющими достаточно полно описать влияние текстуры на свойства ТНиСМ, являются газо-, паро и водопроницаемость.

Газопроницаемость – свойство пористой структуры пропускать газ при перепаде давлений, зависящее от размеров и вида пор, поэтому данный показатель часто используют при оценке равномерности структуры.

Наибольшее значение газопроницаемости соответствует размеру пор порядка 20–100 мкм. Однако проницаемость газов через бетоны может происходить и при более низких значениях размера пор (0,1 мкм и ниже), например в тонких трещинах.

Газопроницаемость весьма чувствительна к изменению структуры изделий. Так, если при некотором изменении структуры открытая пористость изменилась в 2 раза, то газопроницаемость меняется более чем в 100 раз. В табл. 4 представлены сравнительные данные по воздухопроницанию некоторых строительных конструкций.

Паропроницаемость является разновидностью газопроницаемости с той лишь особенностью, что пар способен в зависимости от условий изменять свое агрегатное состояние, т. е. конденсироваться, вытесняя газовую фазу, и значительно изменять свойство структуры.

Таблица 4

Сопротивление воздухопроницанию некоторых материалов и конструкций

Материал конструкции	Толщина слоя, мм	Сопротивление воздухопроницанию, $\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па/кг}$
Кирпичная кладка	120	2000
Плиты минераловатные, жесткие	50	2
Легкий бетон, слитный	400	13 000
Цементно-песчаная штукатурка	15	373
Пенобетон автоклавный	100	1960
Бетон тяжелый, слитный	100	19 620

В табл. 5 приведены данные о сопротивлении паропроницаемости некоторых материалов. Паропроницаемость как характеристику текстуры рассматривают в двух аспектах:

- материаловедческом – защита структуры и конструкции в целом от разрушительного действия конденсата;
- теплофизическом – решение проблемы создания надлежащего тепловлажностного режима помещения.

Таблица 5

Сопротивление паропроницанию некоторых материалов и конструкций

Материал	Толщина слоя, мм	Сопротивление паропроницанию, $\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па/кг}$
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

В обоих случаях устраивают так называемую пароизоляцию с внутренней стороны ограждающих конструкций, в частности наружных стен и покрытий здания, из газопаронепроницаемых материалов. Качество таких материалов характеризуется сопротивлением паропроницанию R_n .

Водопроницаемость – способность пористой структуры пропускать воду (жидкие среды) под давлением. Как характеристика текстуры водопроницаемость аналогична газопроницаемости и подчиняется тем же законам течения жидкости под давлением.

Методы определения водопроницаемости позволяют полнее судить о характере пористой структуры.

Определение водопроницаемости сухих и предварительно насыщенных образцов дает близкие по значению конечные результаты. Однако в первом случае по кинетике проникания воды, характеризующейся изменением электропроводности, можно судить об анизотропии пор, для чего водопроницаемость измеряют в трех взаимно перпендикулярных направлениях, тогда как во втором – такой вывод сделать невозможно. Значение водопроницаемости одной и той же структуры значительно ниже, чем газопроницаемости, что объясняется рядом причин:

- 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* – характеризует структуру плотных материалов, работающих в условиях непосредственного контакта с водой (например, гидротехнический бетон). Такие материалы подразделяются на классы по водонепроницаемости (W2, W4, W6, W8, W12), где цифра показывает величину давления воды в килограммах на 1 см^2 , при котором образец – цилиндр высотой 15 см – не пропускает воду.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Один опыт я ставлю выше, чем тысячу
мнений, рожденных только воображением.

М. В. Ломоносов

Большинство процессов, лежащих в основе получения тугоплавких неметаллических и силикатных материалов (плавление, спекание, рекристаллизация и пр.), осуществляются между различными средами и телами: расплавами силикатов и стекла, твердыми частицами и газами. В основе этих явлений лежат процессы, происходящие на границах, разделяющих различные фазы, – поверхностные явления, диффузия, адсорбция и пр.

Поверхностные явления (смачивание и растекание жидкости, адгезия и когезия) наблюдаются в силикатных материалах при взаимодействии твердых, жидких и газообразных систем и определяются значениями поверхностного натяжения и поверхностной энергии.

Поверхностное натяжение – это сила, которую нужно приложить, чтобы увеличить единицу поверхности жидкости на единицу длины. Приложение этой силы эквивалентно затрате энергии на создание единицы площади поверхности, т. е. *удельной поверхностной энергии*. Особенностью любой жидкости является стремление приобрести форму с минимальной поверхностью и, следовательно, с минимальной поверхностной энергией:

$$W = \sigma S, \quad (4)$$

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

Смачивание – это явление, наблюдаемое при взаимодействии фаз разной природы, которое можно рассмотреть на примере межфазного взаимодействия между твердым веществом и жидкостью (рис. 28).

Поверхность раздела жидкости образует с поверхностью твердого тела определенный угол, называемый *краевым углом смачивания*.

С его помощью определяются условия статического равновесия действующих напряжений:

$$\sigma_{Т/ж} + \sigma_{ж/Г} \cos \Theta = \sigma_{Т/Г} \quad \text{или} \quad \sigma_{ж/Г} \cos \Theta = \sigma_{Т/Г} - \sigma_{Т/ж}, \quad (5)$$

где $\sigma_{ж/Г}$, $\sigma_{Т/ж}$, $\sigma_{Т/Г}$ – 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).

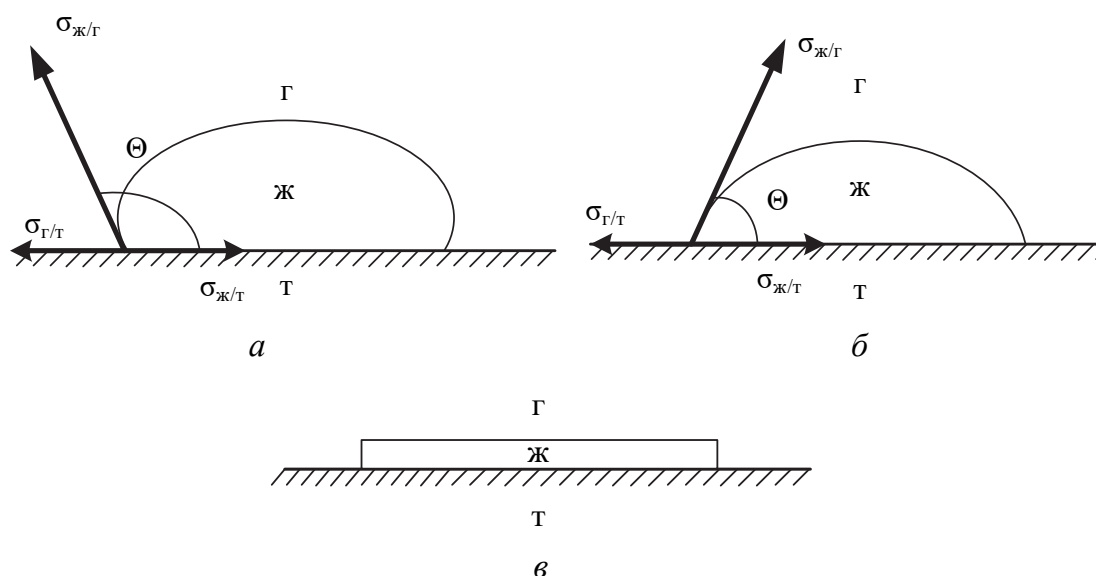


Рис. 28. Межфазные взаимодействия между поверхностью твердого вещества и жидкостью:
 $a - \Theta > 90^\circ$; $б - \Theta < 90^\circ$; $в - \Theta = 0^\circ$

Если краевой угол $\Theta < 90^\circ$, то твердые поверхности хорошо смачиваются жидкостями, т. е. приближение молекул жидкости к поверхностным молекулам твердого тела (адгезия жидкости) должно быть сильнее взаимодействия между молекулами жидкой фазы (когезия жидкости). Поверхности, для которых $\Theta < 90^\circ$, называются *гидрофильными*.

Если $\Theta > 90^\circ$, то поверхность *гидрофобна*. При $\Theta = 0$ происходит абсолютное смачивание поверхности твердого тела жидкостью (полное растекание). Склонность к растеканию жидкой фазы по твердой может быть определена также при помощи коэффициента растекаемости (S):

$$S_{т/ж} = \sigma_{ж/г} - (\sigma_{т/г} + \sigma_{т/ж}). \quad (6)$$

Если $S > 0$, то происходит полное растекание жидкости по поверхности.

При абсолютном несмачивании на поверхности твердого тела образуется капля, которая приобретает форму шара с краевым углом смачивания, равным 180° . Жидкость смачивает твердое тело тем лучше, чем меньше его поверхностное натяжение на границе с газообразной фазой и на границе раздела с твердой фазой. Такие закономерности связаны с распределением сил взаимодействия внутри жидкой и газообразной фаз, с одной стороны, и между жидкой, твердой и газообразной фазами – с другой. Если силы взаимодействия между молекулами жидкой фазы больше сил взаимодействия между молекулами жидкой и твердой фаз, то краевой угол принимает значение от 90 до 180° , $\cos\Theta$ – соответственно от 0 до 1 , и поверхность является гидрофобной. Если силы взаимодействия между молекулами жидкой фазы меньше сил взаимодействия между молекулами жидкой и твердой фаз, то краевой угол смачивания изменяется от 90 до 0° , $\cos\Theta$ – от 1 до 0 , и такая поверхность является гидрофильной.

Поверхность переходного типа характеризуется углом смачивания около 90° .

Изменять поверхностное натяжение на границе раздела фаз можно с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ).

К гидрофильным минеральным поверхностям относятся чистые поверхности, образованные ионной гетерополярной решеткой, и поверхности с сильно выраженными межмолекулярными силами – оксиды, соли металлов, стекло и кварц. Гидрофильность поверхности возрастает с увеличением ее твердости.

К гидрофобным минеральным поверхностям относятся вещества с гомеополярной атомной или металлической кристаллической решеткой, не способной к образованию водородной связи с молекулами воды, – уголь, сера и графит.

Адгезия (прилипание) жидкости к твердому телу – результат стремления системы к уменьшению поверхностной энергии, определяется поверхностным натяжением и краевым углом смачивания. Работа адгезии жидкости к твердому телу (A_a) вычисляется по формуле

$$A_a = \sigma_{т/ж} (1 - \cos\Theta). \quad (7)$$

Работа адгезии возрастает с увеличением поверхностного натяжения исходных компонентов и уменьшением конечного межфазного натяжения.

Когезия (слипание) определяет связь между находящимися в контакте поверхностями двух однородных по составу (твердых или жидких) фаз. Работа когезии (A_k) определяется затратой энергии на разрыв тела, отнесенной к сечению образующейся поверхности:

$$A_k = 2\sigma_{т/ж}. \quad (8)$$

В случае взаимодействия между твердым и твердым, которое может происходить только при достаточно высоких температурах, межфазная граница между твердыми зёрнами принимает равнове-

сную форму в течение некоторого времени, достаточного для переноса вещества либо путем диффузии атомов, либо через газовую среду.

Из рис. 29 видно, что статическое равновесие между двумя твердыми частицами наступает при условии, если

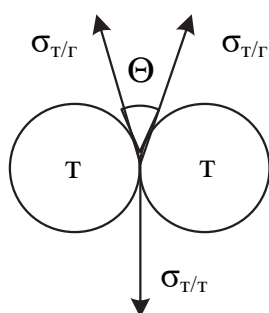


Рис. 29. Межфазные взаимодействия между твердым и твердым

$$\sigma_{т/т} = 2\sigma_{т/г} \cos \frac{\Theta}{2}. \quad (9)$$

Диффузия (от лат. *diffusion* – распространение) представляет собой перемещение частиц вещества в направлении уменьшения их концентрации, в результате которого устанавливается равновесное распределение концентрации этих частиц в

объеме газа, жидкости, твердого тела. Перенос частиц методом диффузии наблюдается при получении (обжиге) строительной керамики, глазуровании керамических плиток, получении фарфора и пр. Высокая прочность фарфора не в малой степени определяется диффузией расплава в направлении кристаллической части материала, в результате чего уплотняется структура и упрочняется зона контакта. Основной движущей силой процесса диффузии является наличие градиента концентрации частиц. Кроме того, возникновение диффузии в однородном теле возможно при наличии градиента температуры (термодиффузия), а для заряженных частиц – при наличии электрического потенциала, т. е. в присутствии электрического поля (электродиффузия).

В общем случае диффузия – процесс движения примесных атомов. Случайные блуждания собственных атомов, с перескоком на

соседние вакансии независимо от температуры, называется самодиффузией. При этом диффузия атомов по вакансиям в определенном направлении соответствует диффузии вакансий в противоположном. Для кристаллов с плотной упаковкой атомов более выражен процесс перемещения по вакансиям, а для кристаллов с рыхлой упаковкой – по междоузлиям.

Можно выделить несколько механизмов диффузии атомов в кристалле (рис. 30).

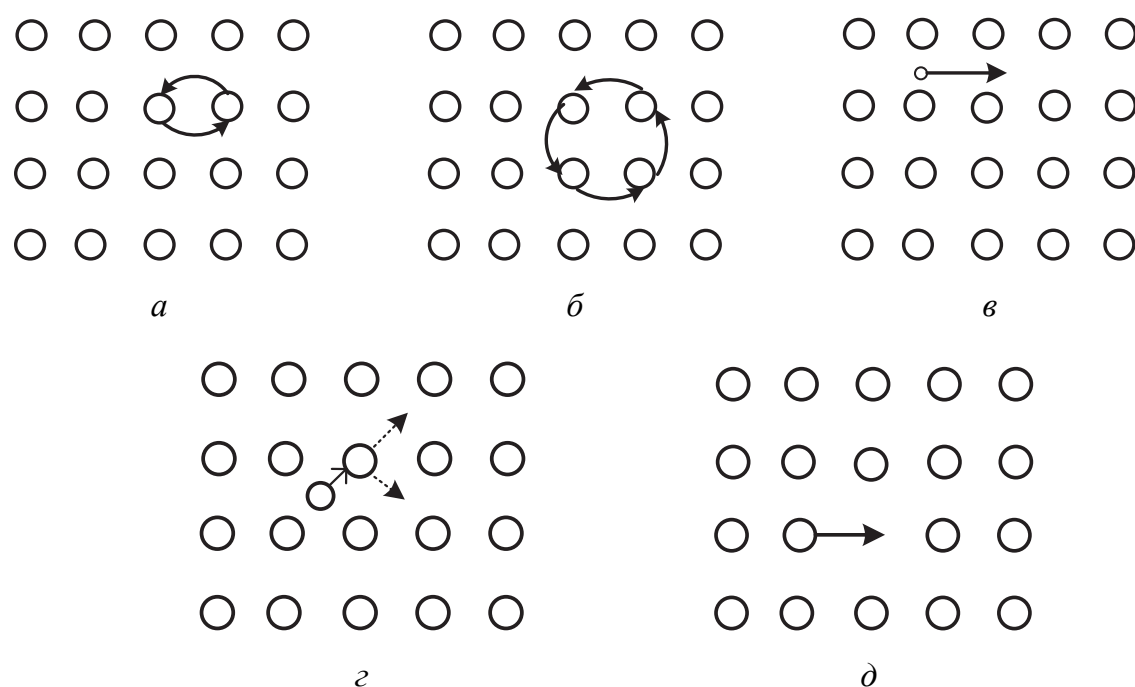


Рис. 30. Механизмы диффузии:

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

Механизм прямого обмена атомов местами (рис. 30, *a*) является наиболее простым механизмом элементарного скачка. Он возможен только в рыхлых структурах с большим значением межплоскостного расстояния и маловероятен в кристаллах с плотноупакованной структурой, у которых каждый атом плотно сдавлен своими соседями.

Кольцевой механизм (рис. 30, *б*) является разновидностью предыдущего механизма. При этом несколько атомов (три и больше), расположенных рядом, перемещаются так, что все кольцо проворачивается на одно межатомное расстояние.

Два вышеназванных механизма возможны только в идеальных кристаллах и являются энергетически невыгодными, поскольку такая перестройка требует дополнительных затрат энергии на сжатие решетки, но если в кристалле имеются дефекты (междоузельные атомы), то механизмы становятся более энергетически выгодными.

Механизм прямого перемещения атома по междоузлиям (рис. 30, в) заключается в том, что диффундирующий атом движется через кристалл, перескакивая непосредственно из одного междоузлия в другое. Реализация такого механизма наиболее вероятна при диффузии примесей малого радиуса, расположенных в междоузельных конфигурациях. При таком скачке атомы матрицы не сильно смещаются из узлов кристаллической решетки.

Механизм непрямого перемещения атомов по междоузлиям (рис. 30, г) осуществляется в результате перемещения междоузельного атома, близкого по размеру к матричному, но имеющего другую природу. При этом он не движется непосредственно к другому междоузлию, а перемещается в направлении нормального узла решетки, выталкивая матричный атом в соседнее междоузлие.

Вакансионный механизм (рис. 30, д) заключается в перескоке атомов в соседнюю вакансию, в результате чего атом и вакансия обмениваются местами в кристаллической решетке. При этом диффузия атомов и вакансий в одном направлении сопровождается диффузией вакансий в противоположном направлении. Диффузия атомов по кристаллу возникает в результате последовательного обмена атома и вакансии местами. Этот процесс может происходить непрерывно до выхода вакансии на поверхность кристалла. В данном случае диффузия атомов по вакансиям в определенном направлении соответствует диффузии вакансий в противоположном направлении. Для кристаллов с плотной упаковкой атомов более характерным является процесс переноса по вакансиям, а для кристаллов с рыхлой упаковкой – по междоузлиям.

Уравнения, описывающие процесс диффузии, были написаны более 100 лет назад А. Фиком и определяются двумя законами.

Первый закон Фика гласит, что плотность потока атомов одного сорта I (число атомов, пересекающих единичную площадку в единицу времени) пропорциональна градиенту их концентрации C :

$$I = - D \text{grad} C, \quad (10)$$

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

что поток диффузионного вещества направлен из области с его большей концентрацией в область с более низкой концентрацией частиц.

Второй закон Фика описывает изменение концентраций диффундирующих частиц со временем в различных точках среды:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}. \quad (11)$$

Это выражение показывает зависимость расстояния перескока x от температуры t . Графическая зависимость (рис. 31) характеризует резкий рост коэффициента диффузии в низкотемпературной области и более спокойный характер его роста в области высоких температур.

Математически эта зависимость выражается следующей формулой:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{K_B T}}, \quad (12)$$

где D_0 – частота колебаний атомов в кристаллической решетке; E_a – энергия активации диффузии; K_B – постоянная Больцмана; T – температура.

Особенностью процесса диффузии является ее зависимость от концентрации примесей. Увеличение концентрации примесей может изменить коэффициент диффузии как за счет смены механизма диффузии, так и за счет появления взаимодействия между диффундирующими атомами, приводящего к уменьшению E_a .

Наличие дефектов в кристаллической решетке ускоряет процесс диффузии, т. е. уменьшает закрепление атомов в решетке за счет движения примесных атомов, вакансий, дислокаций, границ зерен и т. д.

Диффузия лежит в основе многочисленных физико-химических процессов (адсорбция, цементация, спекание) и широко применяется в технике (диффузионная сварка, диффузионная металлизация и др.).

Спекание с технологической точки зрения представляет собой процесс получения прочного и мелкопористого, компактного тела из порошковой массы при воздействии высоких температур посредством

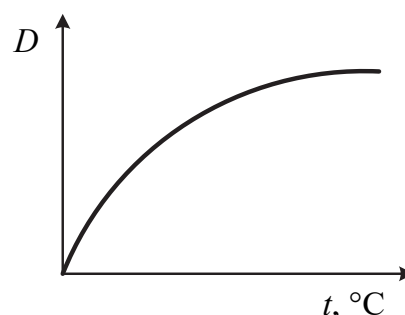


Рис. 31. Температурная зависимость коэффициента диффузии

переноса вещества от одного структурного элемента к другому. Внешними признаками спекания обычно служит уменьшение размеров тела (усадка), уменьшение пористости и увеличение кажущейся плотности.

В зависимости от того, какие структурные составляющие участвуют в массопереносе, различают три вида спекания:

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

– *твердофазное 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.

Разделение процессов по механизму переноса вещества в поры важно для установления основных закономерностей спекания, хотя в реальных системах оно может осуществляться при одновременном действии нескольких механизмов.

Жидкофазное спекание присуще большинству видов керамических материалов, ситаллам, цементам и может осуществляться двумя способами:

- без взаимодействия расплава и твердой части (вязкое течение);
- со взаимодействием расплава и твердой части.

Начальная стадия модели жидкофазного спекания изображена на рис. 32, а.

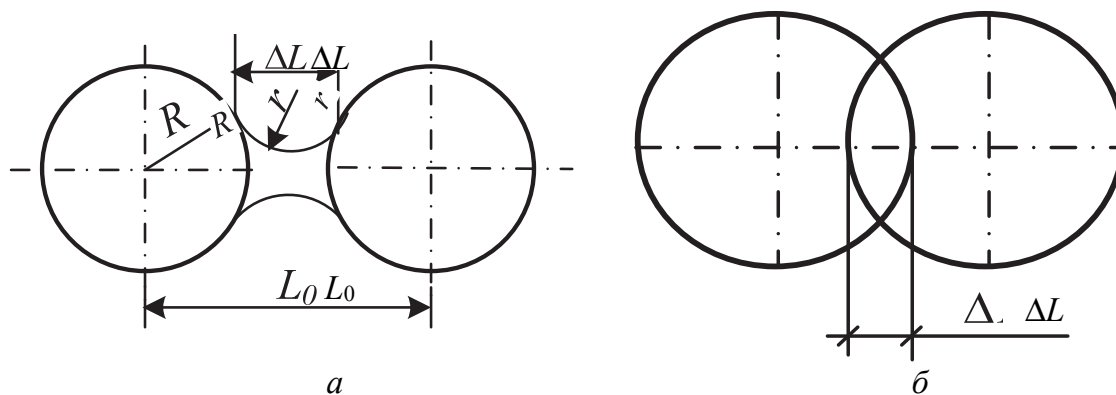


Рис. 32. Схема процесса жидкофазного спекания:
а – без взаимодействия расплава и твердой фазы;
б – со взаимодействием расплава и твердой фазы

Присутствие расплава в спекаемых материалах, обладающего всеми свойствами жидкости, обусловлено плавлением самого легкоплавкого компонента массы. Под действием сил поверхностного натяжения расплав смачивает и стягивает сферические твердые частицы и располагается между ними в виде прослойки вогнутой формы. Силы поверхностного натяжения на вогнутом мениске прослойки на границе с газовой фазой обуславливают избыточное давление, направленное в сторону центра кривизны.

Избыточное давление P определяют по формуле

$$P = \sigma_{\text{ж/т}} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{R} \right). \quad (13)$$

В результате твердые частицы сближаются, наблюдается усадка материала, повышение плотности материала, понижение пористости.

Усадку (ΔL , %) рассчитывают по следующей формуле:

$$\Delta L = \frac{3\sigma L_0}{4\eta R} \tau, \quad (14)$$

где η – вязкость, Па · с; τ – время спекания, с.

Для обеспечения полного спекания по данному механизму количество расплава должно составлять 35–40%, но не более 50%, так как повышенное содержание расплава может привести к деформации образцов.

Жидкофазное спекание со взаимодействием расплава и твердой части начинается аналогично предыдущему механизму, т. е. под действием сил поверхностного натяжения зерна начинают стягиваться и уплотняться, и одновременно происходит химическое взаимодействие между твердой фазой и расплавом. Сначала в расплаве растворяются мелкие кристаллы, расположенные на поверхности зерен, и по мере их растворения идет насыщение расплава данной фазой. При этом происходит выделение или кристаллизация фаз из пересыщенного расплава. Выделенные из расплава фазы в первую очередь образуются на вогнутых или плоских поверхностях кристалла, т. е. происходит массоперенос через расплав. В этом случае может выделяться не та фаза, которая растворялась. При данном способе спекания наблюдается большая усадка материала (рис. 32, б), а необходимое количество расплава должно составлять 20–25%.

Твердофазное спекание происходит в случае получения изделий из чистых однофазных кристаллических порошков. При этом возможны различные механизмы переноса вещества между твердыми частицами: механизм испарения – конденсации; механизм пластической деформации зерен; диффузионный механизм.

Независимо от механизма переноса вещества начальная стадия твердофазного спекания протекает одинаково.

При $T = 1/2 T_{пл}$ возрастает упругость пара над твердыми частицами, т. е. они начинают испаряться. Под действием температуры амплитуда и частота колебаний атомов в узлах кристаллической решетки увеличивается, и может наступить момент, когда атом отрывается и в виде пара находится над частицей. Со временем упругость пара возрастает и между кристаллами образуется перемычка из испаренных частиц с вогнутой поверхностью – происходит припекание частиц (рис. 33). Дальнейшее изменение площади контакта определяется механизмами переноса вещества в зону контакта, которые рассмотрены ниже.

Движущей силой механизма испарения – конденсации является разность упругостей пара над различными видами поверхностей. Над выпуклыми поверхностями упругого пара больше, чем над вогнутыми (рис. 34).

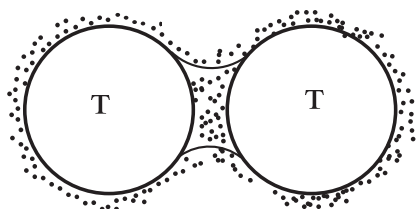


Рис. 33. Начальная стадия твердофазного спекания

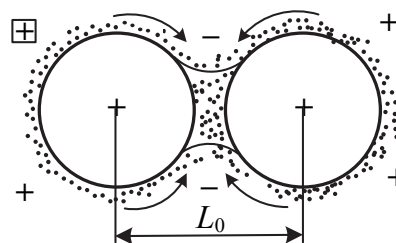


Рис. 34. Схема механизма испарения – конденсации

Испаренные частицы передвигаются от выпуклых поверхностей к вогнутым для выравнивания концентраций, заполняя пространство пор между частицами. По мере расширения перешейка процесс переноса вещества замедляется из-за уменьшения кривизны поверхности. В результате изменяется конфигурация пор, происходит упрочнение материала; центры зерен не сближаются; усадки не наблюдается; уплотнения системы не происходит.

Для осуществления этого процесса упругость пара должна составлять 10^{-3} – 10^{-4} МПа. У карбида кремния (SiC) при температурах обжига 2200–2400°C давление его пара составляет 10^{-2} – 10^{-3} МПа и

при спекании SiC происходит лишь повышение его прочности без усадки и увеличения плотности.

Механизм пластической деформации зерен наблюдается при напряжениях, превышающих определенный порог – некоторое минимальное напряжение. При высоких температурах и достаточной величине возникающих напряжений твердые материалы приобретают способность к пластической деформации. При этом возникающие в них силы поверхностного натяжения всегда направлены к центру кривизны – внутрь пор (рис. 35), что и обеспечивает спекание. С уменьшением кривизны перемычки эти силы будут затухать. Значения порогового напряжения, например, для тугоплавких оксидов оцениваются примерно в 1 МПа.

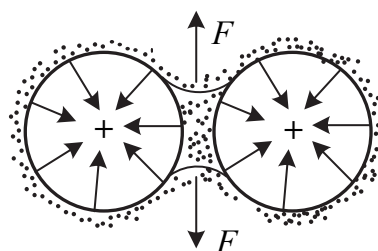
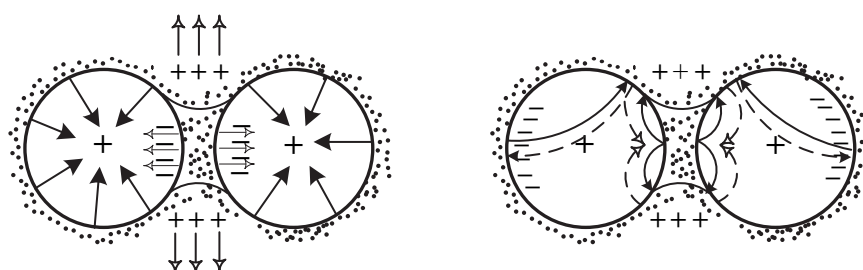


Рис. 35. Схема механизма пластической деформации зерен

При спекании большинства видов ТНиСМ наиболее важным и распространенным механизмом переноса вещества является диффузионный механизм. Он обусловлен дефектностью кристаллической решетки (наличием вакансий), что создает определенные предпосылки для диффузии. Направление и интенсивность перемещения вещества между отдельными участками кристалла зависят от существующей между ними разницы в концентрации вакансий, которая может изменяться с ростом температуры.

Для возникновения диффузионного переноса необходимо, чтобы в одном месте вакансий было больше, а в другом меньше, и для непрерывного диффузионного процесса нужно сохранение градиента вакансий. В месте контакта двух твердых частиц вакансий меньше, так как здесь меньше концентрация вещества (рис. 36, а). Со временем атомы начинают переходить к перемычке, заполняя вакантные места и пространства пор. Вакансии движутся в обратную сторону (рис. 36, б), доходят до края частиц и разрезаются, превращаясь в пустоту.



– концентрация атомов; + концентрация вакансий

Рис. 36. Схема диффузионного механизма спекания

Следовательно, атомы занимают пространство пор, являющихся непрерывным источником вакансий. Поскольку вещество перемещается из места контакта зерен по всему объему, центры зерен сближаются, происходит усадка материала, его упрочнение и уплотнение.

В конце твердофазного спекания наблюдается *процесс рекристаллизации*. Движущей силой этого процесса является уменьшение свободной энергии системы при переходе атомов из одной твердой частицы в другую. Данный процесс начинает интенсивно развиваться в случае длительной (изотермической) выдержки, а также в случае дальнейшего повышения температуры после достижения максимальной плотности. В некоторых случаях размер кристалла после рекристаллизации может в 2–3 раза превышать размер исходного порошка.

Реакционное спекание сопровождается взаимодействием спекаемого материала и газовой среды обжига.

В некоторых тугоплавких оксидах, а также в карбидах, боридах и нитридах коэффициенты самодиффузии компонентов очень малы, и получить материал на основе подобных веществ методом обычного спекания достаточно сложно.

Реакционное спекание – это процесс уплотнения и упрочнения, осуществляемый благодаря прохождению химической реакции при высоких температурах непосредственно в теле прессовки между спекаемым твердым реагентом и внешним газовым или жидким реагентом.

Основные отличительные особенности реакционного спекания заключаются в следующем:

1) объем продукта реакции должен быть больше объема твердого реагента, находящегося в теле прессовки и вступающего в реакцию, т. е. реакция обязательно должна идти с увеличением объема, при этом поры будут заполняться веществом и можно достигнуть нулевой пористости;

2) один из реагентов обязательно должен поступать извне, только в этом случае наблюдается уплотнение. Если оба компонента находятся в прессовке, будет наблюдаться разрыхление даже в том в случае, если реакция идет с увеличением объема (по крайней мере в начальный период спекания);

3) при спекании центры частиц не сближаются и усадки материала не происходит;

4) поскольку один из реагентов подводится извне, реакция идет на поверхности, и площадь границы раздела твердое тело – газ уменьшается в ходе спекания, процесс является самозатухающим.

Примером реакционного спекания может служить метод получения карбида кремния. В порошок карборунда вводят элементарный кремний, полученная смесь обжигается в среде азота N_2 . Нитрид кремния Si_3N_4 занимает больший объем, чем элементарный кремний, заполняет поры и уплотняет материал. Полученное соединение называют карборундом на нитридной связке.

Кинетика спекания определяется зависимостью величины усадки от времени в изотермических условиях. На начальной и промежуточной стадиях усадка отображает кинетику припекания и основного уплотнения, на заключительной – кинетику удаления закрытых пор. Таким образом, кривые усадки отражают все элементарные процессы, последовательно проходящие при спекании. Кинетику изотермического спекания в общем виде описывают уравнением

$$\frac{\Delta L}{L} = K\tau^n, \quad (15)$$

где $\Delta L/L$ – относительная усадка; K – кинетический коэффициент скорости процесса, зависящий от свойств исходного порошка

($K = K_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$, K_0 – константа; E_a – энергия активации спекания; R – универсальная газовая постоянная); τ – время спекания; n – константа.

Величина n отражает механизм уплотнения. Она включает размер частиц, коэффициент диффузии и величину поверхностного натяжения. Зависимости в координатах $\lg \Delta L/L - \lg \tau$ должны быть прямолинейными, при этом тангенс угла наклона к оси абсцисс дает величину n . Зависимость усадки от температуры характеризуется величиной кажущейся энергии активации. Параметр n и энергия активации при неизменном механизме спекания чувствительны к форме частиц и изменению их размеров, а также к структурному состоянию порошка. Эти факторы непрерывно изменяются в процессе изотермического нагревания, что необходимо учитывать при анализе кривых изотермической усадки.

Величина n для реальных материалов изменяется в широких пределах, что определяется механизмом переноса вещества и структурным состоянием спекаемого материала. Исходя из теоретических

предпосылок принимают, что для усадки, контролируемой объемной диффузией, n составляет около $1/2$, а для контролируемой диффузией по границам зерен – около $1/3$. Эти значения получены только в модельных опытах, в реальных условиях значения n всегда несколько меньше теоретических.

По значению энергии активации также можно приближенно судить о механизме спекания. Обычно его сравнивают со значениями, полученными при изучении других процессов – ползучести, диффузии, электрической проводимости и т. д.

Технологические факторы, активирующие процесс спекания, подразделяются на три вида: механические, теплотехнические и химические.

Механическое активирование происходит при измельчении твердых тел. Суммируя все известные факторы возрастания активности порошков, можно констатировать следующее:

- в процессе измельчения возрастает удельная поверхность порошков и соответственно избыточная поверхностная энергия;
- с уменьшением размеров порошинок уменьшается их радиус кривизны, вследствие этого возрастает действие капиллярных сил;
- уменьшается длина диффузионного пути, связанная с размером частиц;
- при измельчении порошков увеличение активности происходит также вследствие пластической деформации частиц, приводящей к возрастанию дефектности и избытка свободной энергии, часто этот процесс дополняет аморфизация поверхностного слоя.

Тепловое активирование является самым эффективным фактором, интенсифицирующим спекание. Увеличение температуры процесса приводит к экспоненциальному росту скорости диффузионных процессов.

Химическое активирование сводится к введению добавок, либо образующих, либо не образующих жидкую фазу при температуре спекания.

Механизм действия добавок, образующих жидкую фазу, заключается в увеличении количества расплава и снижении его вязкости.

Добавки, не образующие жидкую фазу, подразделяются на три группы:

- добавки, активирующие процесс спекания и одновременно ускоряющие рекристаллизацию, например TiO_2 и ZrO_2 в Al_2O_3 ;

- добавки, активизирующие спекание и замедляющие рекристаллизацию, например MgO в Al_2O_3 или BeO в Al_2O_3 ;
- добавки, одновременно замедляющие спекание и рост зерен, например CaO и CdO в Al_2O_3 .

Механизм действия добавок основан на трансформации дефектной структуры веществ при введении гетеровалентных примесей. Действие добавок первой группы является следствием их растворения в спекаемой системе с образованием твердого раствора, в котором возрастает концентрация дефектов, ответственных за скорость диффузионного массопереноса. Например, при добавлении диоксида циркония в оксид алюминия увеличивается концентрация катионных вакансий в Al_2O_3 .

Механизм действия добавок второй группы подобен. Снижение скорости рекристаллизации при введении таких добавок происходит по принципу влияния гетерогенных включений на рост зерен. Таким образом, количество добавляемой примеси для реализации этого фактора должно превышать предел растворимости при температуре спекания.

Действие добавок третьей группы обратно действию добавок первой группы.

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Нет в мире ничего практичнее хорошо обоснованной теории.

Л. Больцман

Атомы в твердом теле при любой температуре совершают колебания около своих средних положений равновесия. Если вывести эту систему из положения равновесия (например, вследствие нагревания), то в кристалле возникнут сложные колебания. Эти колебания, в частности, всегда имеются при конечной температуре, когда кристаллическая структура обладает определенной (тепловой) энергией, т. е. не находится в состоянии статического равновесия.

С колебаниями атомов кристаллической решетки связаны многие тепловые свойства ТНиСМ – теплоемкость, теплопроводность, термическое расширение и др.

Теплоемкость является мерой энергии, необходимой для повышения температуры материала. Эта энергия может затрачиваться на протекание следующих процессов:

- увеличение энергии колебательного движения атомов относительно их равновесного положения в узлах решетки;
- повышение энергетического состояния некоторых электронов в решетке;
- изменение положения атомов (при образовании дефектов структуры или при перестройке структуры).

Теплоемкость вещества C – один из важнейших термодинамических параметров, значение которого используют для определения энтропии, энтальпии, энергии Гиббса и других величин. Например, согласно третьему началу термодинамики определение абсолютного значения энтропии S основано на измерении температурной зависимости теплоемкости в области низких температур и применении уравнения

$$C = T \left(\frac{dS}{dT} \right), \quad (16)$$

где T – абсолютная температура.

В термодинамической системе теплоемкость схематически расположена на отрезке прямой между термодинамическими потенциалами T и S .

Величина C характеризуется отношением количества теплоты, сообщенного телу в каком-либо процессе, к соответствующему изменению его температуры:

$$C = \frac{dQ}{dT}, \quad (17)$$

где Q – количество теплоты, Дж; T – температура, К.

Отношение теплоемкости к массе тела m называют удельной теплоемкостью C_m , Дж/(кг · К), а отношение теплоемкости к количеству вещества M в молях называют молярной теплоемкостью C_M , Дж/(моль · К).

Теплоемкость зависит не только от начального и конечного состояний, но и от способа, которым был осуществлен переход между ними.

Обычно различают теплоемкость при постоянном давлении C_p (изобарический процесс) и при постоянном объеме C_v (изохорический процесс).

Различие двух процессов заключается в том, что при нагревании в первом случае ($P = \text{const}$) часть теплоты идет на производство работы по расширению тела, а часть – на увеличение внутренней энергии, тогда как при нагревании во втором случае ($V = \text{const}$) вся теплота расходуется на увеличение внутренней энергии тела:

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p; \quad C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v, \quad (18)$$

где H – энтальпия, Дж; U – внутренняя энергия, Дж.

Разница между этими величинами у твердых тел невелика при низких температурах, однако при высоких температурах она может быть значительной.

Теплоемкость зависит не только от способа сообщения телу тепла при нагревании, но и от макроструктуры, химического состава и агрегатного состояния тела.

В 1819 году французские ученые П. Л. Дюлонг и А. Т. Пти экспериментально установили закон, согласно которому удельная теплоемкость всех твердых тел при достаточно высоких температурах есть величина постоянная и составляет около 25 Дж/(моль · К),

т. е. при нагревании любого твердого тела на 1° каждый его атом поглощает одно и тоже количество энергии.

Объяснение этому факту было получено в рамках классической физики исходя из принципа Больцмана о равнораспределении энергии теплового движения по степеням свободы. Средняя энергия классической системы равна произведению числа степеней свободы на $K_B T/2$, т. е. на каждую степень свободы приходится энергия, равная $K_B T/2$ (где K_B – постоянная Больцмана, равная $1,3807 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$). Если кристалл состоит из N_A атомов (где N_A – число Авогадро, равное $6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$), то при наличии для каждого атома трех колебательных степеней свободы кристалл будет представлять собой систему с $3N_A$ степенями свободы. Тогда средняя теплоемкость такой системы будет равна:

$$U = 3N_A K_B T. \quad (19)$$

Отсюда теплоемкость, как приращение энергии, соответствующее повышению температуры на 1° , будет равна:

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

где R – универсальная газовая постоянная.

Температурная зависимость теплоемкости твердых тел в широком интервале, включая низкие температуры, имеет следующий вид (рис. 37).

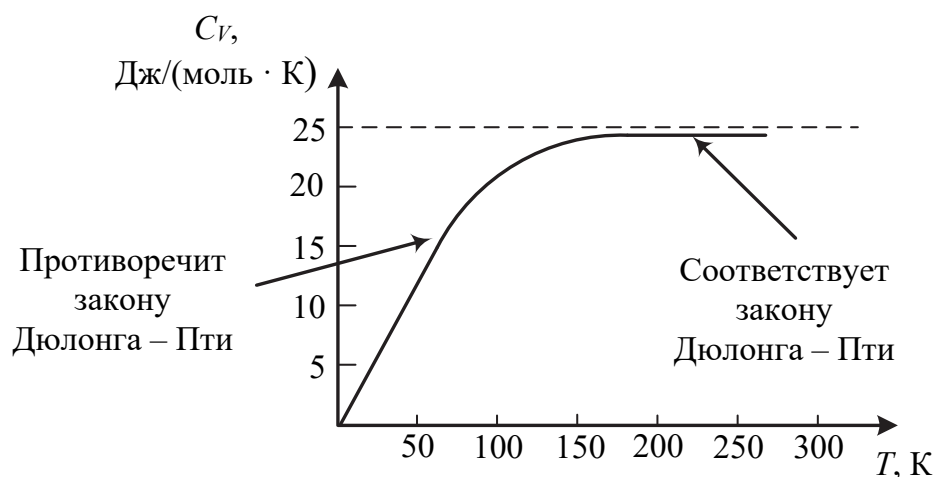


Рис. 37. Зависимость теплоемкости твердых тел от температуры

Как видно из рис. 37, теплоемкость при низких температурах не является величиной постоянной, а увеличивается с ростом

температуры от нуля до значения, определяемого законом Дюлонга – Пти. Для объяснения такой зависимости уже недостаточно классических представлений и необходимо привлекать представления квантовой статистики.

Недостатки классической теории теплоемкости твердого тела объясняют тем, что в ней не учитывается строение тела, а именно различие внутренней структуры разных веществ и природа степеней свободы составляющих эти тела частиц.

Первоначальная квантовая теория теплоемкости твердых тел была развита А. Эйнштейном в 1905 году. Основу теории Эйнштейна составляло представление о твердом теле как совокупности N независимых атомов – осцилляторов, колеблющихся с одинаковой частотой ν . Средняя энергия ε , приходящаяся на одну степень свободы осциллятора, определяется формулой

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{K_B T}} - 1}. \quad (20)$$

Осцилляторы считаются трехмерными, т. е. имеющими три степени свободы, поэтому средняя энергия тепловых колебаний одного атома равна 3ε , а внутренняя энергия одного моля твердого тела определяется выражением

$$U = 3N_A \varepsilon = \frac{3N_A h\nu}{e^{\frac{h\nu}{K_B T}} - 1}. \quad (21)$$

Отсюда

$$C_\mu = \frac{dU}{dT} = 3N_A K_B \frac{\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{K_B T}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{K_B T}} - 1\right)^2}. \quad (22)$$

При больших T ($h\nu/K_B T \ll 1$) имеем $C = 3R$, т. е. выражение (22) переходит в закон Дюлонга – Пти.

В случае низких температур, когда $h\nu/K_B T \gg 1$, можно пренебречь единицей в знаменателе формулы (22), тогда получим:

$$C_\mu = 3R \left(\frac{h\nu}{K_B T}\right)^2 e^{-\frac{h\nu}{K_B T}}. \quad (23)$$

При $T \rightarrow 0$ выражения (22) и (23) стремятся к нулю, в полном соответствии с опытом ($\frac{h\nu}{K_B T} \rightarrow \infty$; $e^{-\frac{h\nu}{K_B T}} \rightarrow 0$). Так как экспонента убывает значительно быстрее, то $\lim_{T \rightarrow 0} C_\mu \rightarrow 0$.

Температурная зависимость теплоемкости, вытекающая из теории Эйнштейна, в общем была близка к экспериментально наблюдаемой, и только при низких температурах расхождения между теорией и опытом оказываются весьма значительными.

Более точная теория была создана немецким физиком П. Дебаем в 1912 году. Он, сохранив основную идею Эйнштейна, существенно усовершенствовал теорию, предположив, что в твердом теле существует целый набор частот осцилляторов. Связь между атомами твердого тела настолько сильна, что они не могут колебаться независимо друг от друга; N таких атомов образуют связанную систему, обладающую $3N$ степенями свободы. В такой системе возникают $3N$ колебания, совершающиеся с различными частотами. Набор частот называется спектром – это те упругие колебания, которые ответственны за распространение звука в твердом теле. Число возможных частот колебаний бесконечно велико. Число атомов в твердом теле хотя и велико, но конечно (порядка 10^{22} см^{-3}), поэтому П. Дебай принял, что спектр частот колебаний ограничен некоторой максимальной частотой ν_m . Из теории Дебая следует, что, начиная с некоторой температуры, получившей название *характеристической температуры Дебая* (Θ_D), теплоемкость начинает быстро убывать с понижением температуры, при которой энергия тепловых движений становится равной максимальной энергии осцилляторов:

$$K_B \Theta_D = h\nu_m. \quad (24)$$

Отсюда

$$\Theta_D = \frac{h\nu_m}{K_B}. \quad (25)$$

При достижении температуры Дебая возбуждаются все нормальные колебания решетки, и дальнейшее повышение температуры не может привести к увеличению их числа.

Роль характеристической температуры Дебая состоит в том, что она условно разграничивает классическую ($T > \Theta_D$) и квантовую ($T < \Theta_D$) области на температурной зависимости теплоемкости.

Следует отметить, что значения Θ_D существенно отличаются для разных веществ, составляя $(0,2-0,5)T_{пл}$, и в основном зависят от прочности химической связи между атомами и упругих свойств веществ. Так, для алмаза температура Дебая составляет 2230 К, карбида кремния – 1080 К, корунда – 1040 К, графита – 310 К.

С точки зрения квантовой теории теплоемкости тот факт, что некоторые вышеперечисленные вещества не подчиняются закону Дюлонга – Пти даже при комнатных температурах, объясняется именно тем, что у этих веществ характеристическая температура Дебая настолько высока, что комнатная температура должна считаться низкой температурой (рис. 38).

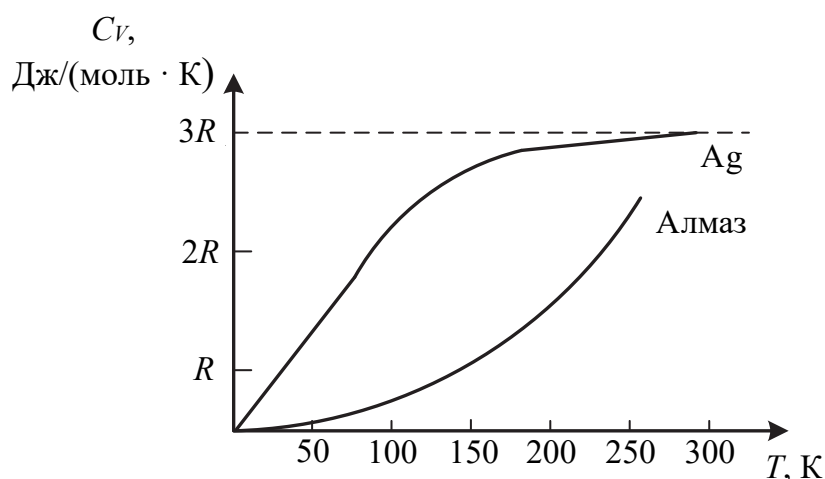


Рис. 38. Зависимость теплоемкости твердых тел от температуры

Теплоемкость резко возрастает при наличии процесса, называемого переход «порядок – беспорядок», т. е. при переходе тела из кристаллического состояния в аморфное. Следовательно, можно заключить, что теплоемкость расплава значительно превышает теплоемкость исходного кристаллического соединения. Наблюдения за процессами обжига и плавления керамических материалов наглядно показывают резкое уменьшение скорости подъема температуры в печи в период превращения, так как часть тепловой энергии затрачивается на переход кристаллической фазы в расплав.

При полиморфных превращениях изменение теплоемкости минералов также имеет место, хотя оно не так велико и носит скачкообразный характер.

Теплоемкость не зависит от строения кристаллической решетки, однако увеличивается при ее разрушении.

Если сравнивать удельные теплоемкости разных веществ с одинаковыми химическими соединениями в различных агрегатных состояниях, то их значения будут очень близки. Наиболее отчетливо проявляет себя взаимосвязь «теплоемкость – химический состав» вещества.

Органические вещества имеют значительно большую удельную теплоемкость, чем минеральные. Можно представить следующий условный ряд строительных материалов, различающихся химическим составом, по удельной теплоемкости (табл. 6).

Таблица 6

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

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
Строительная керамика	0,88	Древесина	2,30

Возникает вопрос: почему на нагрев единицы массы металла или бетона расходуется значительно меньше тепловой энергии, чем на нагрев полимеров или древесины? Видимо, за счет химической природы одни материалы способны передавать энергию, оставаясь устойчивыми, а другие – накапливать ее до момента их разрушения. Другими словами, неорганические вещества, атомное строение которых имеет волновой характер, являются проводниками тепла, а органические вещества – накопителями или изоляторами.

По этому критерию удельная теплоемкость имеет взаимосвязь с теплопроводностью, температуропроводностью и плотностью:

$$C = \frac{\lambda}{a\rho}, \quad (26)$$

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

Необходимо отметить аномально высокую удельную теплоемкость воды ($C = 4,18$ кДж/кг), что следует учитывать при проектировании и расчете тепловых установок для сушки и тепловлажностной обработки строительных материалов. Увлажнение материалов приводит к

значительному повышению их удельной теплоемкости и, как следствие, к увеличению расхода энергии при тепловой обработке.

Удельную теплоемкость влажных материалов рассчитывают по формуле

$$C = \frac{(C_0 + C_v \cdot 0,01W)}{(1 + 0,01W)}, \quad (27)$$

где C_0 – удельная теплоемкость материала в сухом состоянии, кДж/(кг · К); C_v – удельная теплоемкость воды, кДж/(кг · К); W – влажность материала, мас. %.

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.

Например, выражая $C_p = (\Delta H / \Delta T)$ в дифференциальной форме $\Delta C_p = [d(\Delta H) / dT]$, получаем уравнение Кирхгофа: общее изменение теплоемкости системы в результате реакции есть разность сумм теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta C_p = \sum n \Delta C_p^{\text{пр}} - \sum m \Delta C_p^{\text{ис}}, \quad (28)$$

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

Тепловой эффект реакции в зависимости от температуры определяется из уравнения:

$$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 \text{ или } \Delta H = \int \Delta C_p dT. \quad (29)$$

Уравнение Кирхгофа позволяет вычислить тепловой эффект реакции при любой температуре, исходя из известных величин теплового эффекта реакции при какой-либо температуре и изменения теплоемкости процесса. Чем больше ΔC_p , тем в большей степени температура влияет на тепловой эффект реакции.

Удельная теплоемкость C является также важнейшей характеристикой при расчете тепловых потерь ограждающих конструкций и составлении балансов тепловых агрегатов по формуле

$$Q_{\text{фут}} = \sum q_{i \text{ слоя}} C_{i \text{ слоя}} T_{i \text{ слоя}}, \quad (30)$$

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

Теплопроводность является физическим свойством материалов, связанным с переносом в них тепловой энергии за счет взаимодействия их мельчайших частиц (атомов, ионов, электронов, молекул).

Перенос тепловой энергии осуществляется непосредственно от частиц, обладающих большей энергией, к частицам с меньшей энергией и приводит к выравниванию температуры тела. Взаимодействие частиц происходит в результате непосредственного их столкновения при перемещении или колебании.

Когда такие условия переноса тепловой энергии выполняются и такой вид переноса является доминирующим, соблюдается закон Фурье, согласно которому вектор плотности теплового потока пропорционален и противоположен по направлению градиенту температуры:

$$Q = -\lambda \text{grad} T \text{ или } Q = -\lambda \left(\frac{dT}{dx} \right), \quad (31)$$

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

Механизм переноса тепловой энергии в веществах, находящихся в различных агрегатных состояниях, неодинаков. В газах и жидкостях он осуществляется хаотически движущимися молекулами, образующими однородную среду, в твердых телах – за счет взаимодействия соседних атомов решетки.

Однако внутри каждого вида агрегатного состояния имеют место свои особенности переноса энергии, которые, в свою очередь, зависят от структуры и свойств конкретного вещества.

В *газах* механизм переноса энергии и величина теплопроводности λ во многом зависят от расстояния между молекулами, т. е. определяются длиной их пробега l . В разреженных газах, когда l сравнимо с расстоянием между стенками L , ограничивающими объем газа, молекулы чаще сталкиваются со стенками, чем между собой. В результате происходит не направленный перенос тепла, а лишь теплообмен между молекулами в газовой среде и, следовательно, закон Фурье не соблюдается.

Если имеет место условие $L \gg l \gg d$, где d – диаметр твердой сферической молекулы газа, то согласно кинетической теории газов для теплопроводности идеальных газов справедливо следующее выражение:

$$\lambda = \frac{1}{3} \rho C_V v l, \quad (32)$$

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.

Кроме того, в идеальных газах теплопроводность λ связана еще и с вязкостью η соотношением

$$\lambda = \frac{5}{2} \eta C_V. \quad (33)$$

В плотных (реальных) газах расстояние между молекулами сравнимо с размерами самих молекул, а кинетическая энергия движения молекул и потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия – величины одного и того же порядка. В связи с этим перенос энергии столкновениями происходит значительно интенсивнее, чем в разреженных газах, и теплопроводность выше.

В реальных газах зависимость теплопроводности от температуры и давления очень сложна, хотя при их увеличении теплопроводность газов растет.

Теплопроводность λ газов зависит от молекулярной массы M и количества атомов в молекуле n . При прочих равных условиях между λ и M существует следующая зависимость:

$$\lambda = \frac{1}{M^{0,5}}. \quad (34)$$

Поэтому некоторые хлористые соединения, например фреоны, плохо проводят тепло.

Увеличение количества атомов в молекуле повышает теплопроводность в среднем на 2% на каждый атом. По этой причине бутан ($n = 14$) значительно более теплопроводен, чем сернистый газ ($n = 3$), при примерно равных значениях молекулярных масс.

В жидкостях межмолекулярное расстояние еще меньше, чем в реальных газах. Плотность жидкости высока, а молекулы, хотя и подвижны, но не так хаотичны, как в газах, и перенос тепловой энергии осуществляется практически между слоями жидкости. Скорость такого распространения близка к скорости распространения звука в жидкой среде $v_{зв}$, а теплопроводность жидкости описывается уравнением

$$\lambda = \rho C_V v_{зв} l. \quad (35)$$

Как видно из этого уравнения, теплопроводность жидкости λ тем больше, чем выше ее удельная теплоемкость C_V и плотность ρ . При повышении температуры жидкости расстояние между молекулами увеличивается, жидкость расширяется, а ее теплопроводность снижается (исключения составляют вода, тяжелая вода и глицерин).

Химический состав жидкости влияет на теплопроводность через изменение температуры кипения: чем ниже температура кипения жидкости, тем выше скорость уменьшения ее теплопроводности при нагревании.

В *твердых телах* перенос тепловой энергии осуществляется с помощью двух основных механизмов:

- за счет взаимодействия между тепловыми упругими колебаниями решетки;

- за счет движения электронов и столкновения их с атомами.

В большинстве случаев теплопроводность твердых тел λ складывается из теплопроводности решетки $\lambda_{\text{реш}}$ и теплопроводности, осуществляемой электронами $\lambda_{\text{эл}}$, т. е. условно $\lambda = \lambda_{\text{реш}} + \lambda_{\text{эл}}$.

В тугоплавких неметаллических и силикатных материалах (керамика, природные каменные материалы, бетоны и др.) количество свободных электронов, которые могли бы двигаться через кристаллическую решетку и осуществлять перенос энергии, недостаточное, и теплота в основном передается за счет колебаний решетки.

Величина теплопроводности зависит от характера колебаний решетки. При гармонических колебаниях сопротивление переносу энергии отсутствует, и теплопроводность может достигать огромных значений. Однако в реальных кристаллах колебания имеют ангармонический характер, который способствует частичному затуханию упругих тепловых колебаний и значительному снижению теплопроводности.

В теории теплопроводности предполагается, что колебания нормального вида квантуются и по аналогии с фотонами в теории света эти кванты называют *фононами*, а механизм переноса тепловой энергии – *фононной теплопроводностью*.

Таким образом, у твердых неметаллических тел перенос тепловой энергии осуществляется за счет взаимодействия фононов в результате их движения, столкновения, рассеивания и т. п. По аналогии с кинетической теорией газов фононную теплопроводность твердых тел можно представить в виде

$$\lambda = \frac{1}{3} C v l, \quad (36)$$

где C – объемная теплоемкость тела; v – средняя скорость фононов; l – длина свободного пробега фононов.

Факторы, влияющие на величину теплопроводности:

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

По изменениям этих параметров можно объяснить закономерности влияния состава, температуры, давления, структуры и текстуры на теплопроводность того или иного тела.

Рассмотрим влияние структуры на теплопроводность кристаллов. Напомним, что структура кристаллов определяется типом химических связей и строением кристаллической решетки, которые тесно взаимосвязаны, поэтому и оказывают совместное влияние на теплопроводность.

Известно, что строение кристаллической решетки и характер ее колебания влияют на степень отклонения гармоничности колебаний.

Ангармоничность обуславливается прежде всего различием атомных масс ионов решетки. Это различие вызывает так называемое рассеяние колебания с уменьшением средней длины пробега частиц, в результате чего теплопроводность уменьшается. Так, у оксидов и карбидов с легкими катионами, атомная масса которых близка соответственно атомной массе кислорода и углерода, теплопроводность оказывается более высокой, чем у оксидов и карбидов с тяжелыми катионами.

Расположение атомов в решетке влияет на образование осей симметрии и, как следствие, на анизотропию кристаллов. Теплопроводность, в отличие от теплоемкости, является анизотропным свойством; для многих кристаллов ее величина λ почти в 2 раза больше при потоке тепла параллельно оси симметрии, а не перпендикулярно к ней.

У кристаллов с простым строением решетки термическое рассеяние мало, а значения l велики, и поэтому их теплопроводность высокая.

Кристаллы с более сложным строением решетки в общем имеют большее рассеяние тепловых упругих волн, увеличивающее ангармоничность ее колебания и, следовательно, пониженную теплопроводность.

Введение второго компонента в основной кристалл (твердые растворы) вызывает:

- усложнение строения кристаллической решетки;
- образование дополнительных центров рассеяния и, как следствие, уменьшение средней длины свободного пробега частиц.

В результате совместного влияния этих факторов теплопроводность нового соединения оказывается значительно ниже теплопроводностей его составляющих. Например, глинозем (Al_2O_3) и периклаз (MgO) имеют примерно равные, но очень высокие значения теплопроводности, около 30–35 Вт/(м · К), в то время как теплопроводность алюмомагнезиальной шпинели ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) значительно ниже – порядка 13–15 Вт/(м · К). Другой пример: глинозем (Al_2O_3) и кремнезем (SiO_2) – простые компоненты, а муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) – сложное соединение. В обоих случаях примесные компоненты MgO и SiO_2 значительно уменьшают теплопроводность соединения за счет усложнения строения кристаллической решетки и уменьшения средней длины свободного пробега частиц.

Взаимосвязь «температура – теплопроводность» сложна и неоднозначна. Она определяется характеристической температурой Дебая (температура Дебая – интервал от 100 до 1000 К), устанавливающей для каждого вещества температурную границу, выше которой не улавливаются квантовые эффекты, и фононовая теплопроводность теряет физический смысл.

Типичная кривая температурной зависимости теплопроводности приведена на рис. 39, на которой можно выделить несколько участков. При высоких температурах, значительно выше дебаевских, удельная теплоемкость приближается к предельному значению, определяемому законом Дюлонга – Пти, т. е. становится не зависящей от температуры. Зависимость теплопроводности от температуры определяется преимущественно температурными изменениями длины свободного пробега фононов, которая будет обратно пропорциональна температуре: $\lambda_{\text{реш}} \approx 1/T$. При понижении температуры ($T < \Theta_D$) среднее число фононов, участвующих в процессе, будет уменьшаться по экспоненте ($e^{\Theta_D/T}$), удельная теплоемкость будет уменьшаться в соответствии с законом Дебая, а рост теплопроводности будет происходить за счет возрастающего экспоненциального члена: $\lambda_{\text{реш}} \approx T^3 e^{\Theta_D/T}$.

При приближении температуры к абсолютному нулю длина свободного пробега фононов становится соизмеримой с размерами образца и не зависит от температуры. При дальнейшем понижении температуры вплоть до нуля коэффициент теплопроводности будет резко спадать, как и теплоемкость, пропорционально T^3 .

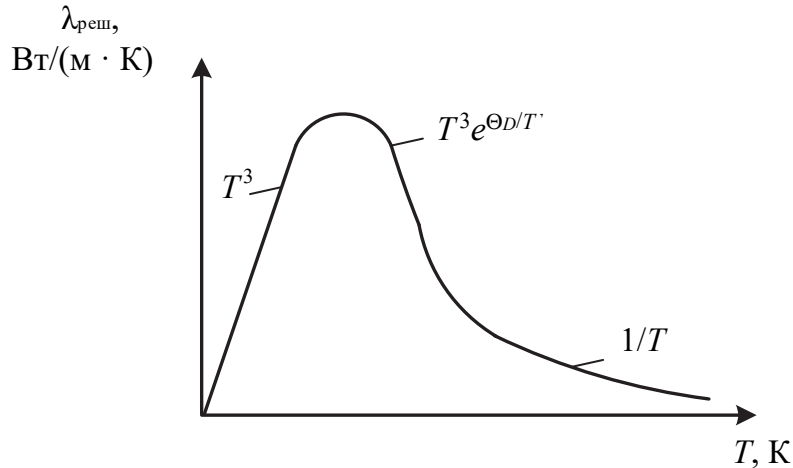


Рис. 39. Температурная зависимость теплопроводности

Влияние давления на теплопроводность твердых тел выражается линейной зависимостью. Для многих минералов и металлов теплопроводность растет с увеличением давления.

В зависимости от агрегатного состояния веществ и особенностей переноса ими тепловой энергии условный ряд тел по величине их теплопроводности (по мере возрастания) может иметь следующий вид: газы < полимеры < жидкости < стекла < кристаллы < металлы.

Существенное изменение теплопроводности тел при изменении их состава и температуры и проявление в различных интервалах температур разных механизмов переноса тепла усложняет анализ этого явления ввиду значимости каждого фактора и их взаимосвязей.

Тела с сильно разупорядоченной кристаллической решеткой, а также с полностью некристаллическим строением имеют очень низкую среднюю длину свободного пробега фононов, которая находится в пределах межатомного расстояния (около 3–5 Å). Этим в основном объясняется низкая теплопроводность стекол и других аморфных тел и ее слабая зависимость от температуры.

Данные по теплопроводности некоторых материалов приведены в табл. 7.

Следует отметить, что для каждого агрегатного состояния тела имеется параметр (критерий), определяющий интервал состояния тела, за пределами которого его свойства резко изменяются.

Таковыми параметрами (критериями) являются:

– для газа: соотношение между суммарным объемом частиц и общим объемом, занимаемым газом, т. е. величина, которая определяет его плотность и, следовательно, теплопроводность;

- для жидкости: температура кипения, определяющая скорость изменения теплопроводности при изменении температуры;
- для кристаллических тел: температура Дебая, которая определяет эффективные параметры упругих колебаний кристаллической решетки, обеспечивающих перенос тепловой энергии.

Таблица 7

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

Материал	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К)
Корунд (Al_2O_3)	30
Периклаз (MgO)	36
Шпинель ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)	15
Кварц (SiO_2)	0,63
Муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)	5,8
Графит (С)	180
Кварцевое стекло	1,72
Листовое стекло	0,8
Керамический кирпич	0,62
Силикатный кирпич	0,83
Бетон	10,46
Стекловолокно	0,23

В строительном материаловедении теплопроводность λ учитывается при расчете ограждающих конструкций для обеспечения:

- тепловой изоляции зданий и сооружений;
- тепловой защиты поверхностей тепловых агрегатов и трубопроводов;
- термостойкости огнеупорных материалов и специальных составов;
- хладоизоляции.

Поскольку ограждающие конструкции по своему назначению многофункциональны, составляющие их материалы, как правило, являются гетерогенными пористыми телами. Общая, или эффективная, теплопроводность таких систем определяется теплопроводностями твердых и газовых фаз:

$$\lambda = \lambda_{\text{тв}} + \lambda_{\text{газ}}. \quad (37)$$

Однако, учитывая тот факт, что теплопроводность является векторной величиной, ее суммарное значение для гетерогенных систем зависит не только от количественного соотношения фаз, но и

от их взаимного расположения, характера пограничного слоя, степени непрерывности или дискретности фаз и т. д., т. е. от макроструктуры и текстуры материала.

Выше упоминалось, что гетерогенные системы (неорганические, неметаллические материалы), как правило, имеют значительную газовую составляющую, которая колеблется от доли процента у плотных природных каменных материалов до 80% у искусственных силикатных материалов.

Тот факт, что с увеличением газовой фазы или пористости теплопроводность системы уменьшается, не вызывает сомнения. Например, теплопроводность воздуха примерно в 20 раз меньше теплопроводности керамического черепка. Однако следует отметить, что уменьшение теплопроводности может происходить как за счет увеличения пористости и, как следствие, сокращения объема более теплопроводной твердой фазы, так и за счет уменьшения теплопроводности последней.

Такая закономерность объясняется тем, что поры, образуя новые поверхности в плотной структуре, становятся центрами рассеяния, примерно такими, как дефекты решетки, границы зерен примеси и пр. При этом уменьшается средняя длина свободного пробега частиц и снижается фононная теплопроводность системы.

Если пренебречь влиянием границ зерен и другими факторами, а также теплопроводностью самих пор (т. е. газовой составляющей) и допустить, что поры равномерно распределены в непрерывной среде, то можно получить уравнение Максвелла – Эйкена, показывающее влияние пористости на фононную теплопроводность гетерогенной системы:

$$\lambda = \lambda_{\text{ср}}(1 - \Pi)(1 + 0,5\Pi), \quad (38)$$

где λ , $\lambda_{\text{ср}}$ – соответственно теплопроводности системы и твердой фазы в абсолютно плотном состоянии; Π – пористость системы.

Наличие крупных пор приводит к повышению общей теплопроводности системы, особенно при высокой температуре, в то время как мелкие поры являются хорошим препятствием для переноса теплоты.

Следует, однако, снова упомянуть о том, что на теплопроводность влияет не только размер пор, но и непрерывность поровой среды, причем влияние последнего фактора значительнее.

Из опыта применения высокотемпературной теплоизоляции известно, что в сыпучих и волокнистых материалах, где непрерывной средой является воздух, размер пор, а следовательно, и размер зерен или толщина волокон практически не оказывают влияния на теплопроводность материалов при низких температурах.

При высоких температурах размер зерен становится значимым параметром, так как с увеличением конвективной составляющей теплопереноса резко возрастает фактор излучения, поэтому для высокотемпературной изоляции наиболее эффективными являются мелкозернистые или мелкопористые материалы. Теплопроводность же самой твердой фазы или зерна в данном случае имеет второстепенное значение.

Тепловое расширение – это физическое свойство вещества и материала, характеризующееся изменением размеров тела в процессе его нагревания.

Механизм теплового расширения твердых тел можно представить следующим образом. Если к твердому телу подвести тепловую энергию, то благодаря колебанию атомов в решетке происходит процесс поглощения им теплоты. При этом колебания атомов становятся более интенсивными, т. е. увеличиваются их амплитуда и частота. С увеличением расстояния между атомами растет и потенциальная энергия, которая характеризуется межатомным потенциалом. Последний выражается суммой потенциалов сил отталкивания и притяжения.

Если бы атомы в твердом теле совершали гармонические колебания около своих положений равновесия (рис. 40, *а*), то среднее межатомное расстояние не зависело бы от амплитуды колебаний и оставалось равным x_0 при любой температуре. В случае ангармонических колебаний атомов (рис. 40, *б*) силы отталкивания между атомами с изменением межатомного расстояния меняются быстрее, чем силы притяжения, в результате чего форма кривой минимума энергии оказывается несимметричной, и равновесное межатомное расстояние увеличивается. Это явление и соответствует тепловому расширению.

С точки зрения термодинамики тепловое расширение следует рассматривать как изобарический процесс, при котором теплота при нагревании затрачивается на производство работы по расширению и на увеличение внутренней энергии тела. Количественно оно характеризуется изобарным коэффициентом расширения или коэффициентом объемного теплового расширения β :

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p, \quad (39)$$

где V – объем тела; T – его абсолютная температура.

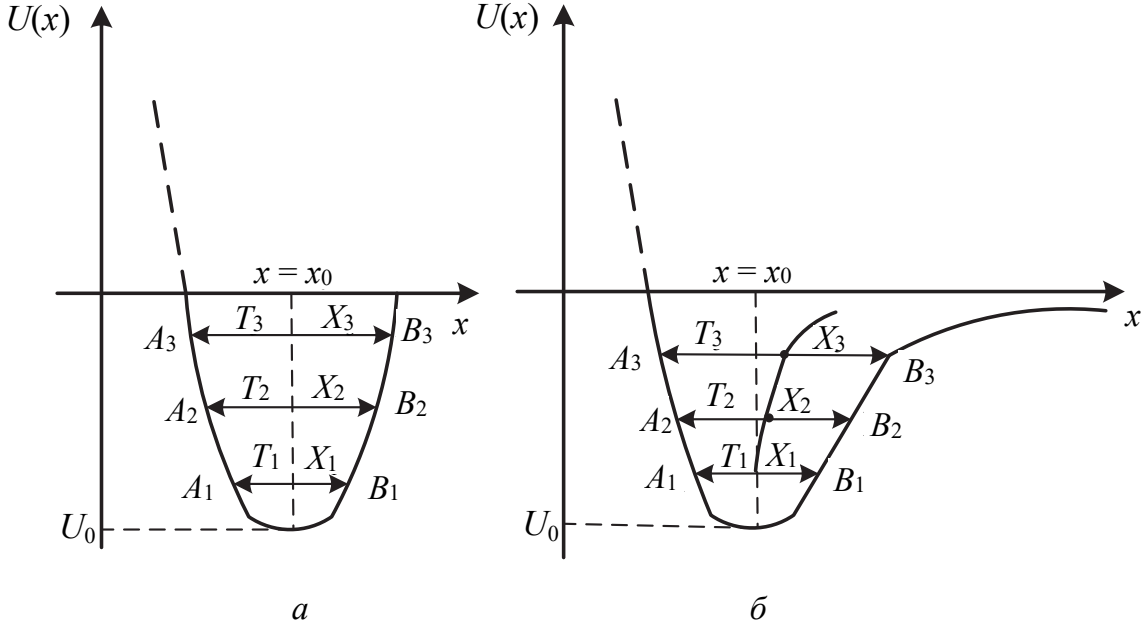


Рис. 40. Кривые изменения потенциальной энергии в случае гармонических (а) и ангармонических (б) колебаний атомов

Практически значение β определяется по формуле

$$\beta = \frac{V_1 - V_2}{V_1(T_2 - T_1)}, \quad (40)$$

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

Для среднего расстояния между атомами получено выражение

$$x = \frac{3g}{4b^2} K_B T, \quad (41)$$

где g – коэффициент ангармоничности; b – жесткость связи.

Воспользовавшись формулой (41), можно вычислить температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР):

$$\alpha = \frac{1}{x_0} \frac{dx}{dT} = \frac{3K_B g}{4b^2 x_0}. \quad (42)$$

Количественно тепловое расширение материалов оценивается следующими величинами:

1) истинным температурным коэффициентом линейного расширения при данной температуре, соответствующим относительному удлинению образца при бесконечно малом изменении температуры:

$$\alpha_{\text{ист}} = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dT}; \quad (43)$$

2) средним коэффициентом линейного расширения:

$$\alpha_{\text{ср}} = \frac{l_1 - l_0}{l_0(T - T_0)}; \quad (44)$$

3) относительным удлинением, %:

$$\frac{l_t - l_0}{l_0} \cdot 100\% = \alpha \Delta T \cdot 100\%; \quad (45)$$

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

4) температурным коэффициентом объемного расширения, характеризующим трехмерное расширение вещества:

$$\beta = \frac{V - V_0}{V_0(T - T_0)}, \quad (46)$$

где V – объем образца после нагревания до температуры T , м³; V_0 – первоначальный объем образца при 0°C, м³.

Известно следующее уравнение, связывающее температурные коэффициенты линейного и объемного расширения:

$$\beta = 3\alpha + 3\alpha^2 \Delta T + \alpha^3 \Delta T. \quad (47)$$

Тепловое расширение зависит от химических связей, типа структуры кристаллической решетки, ее анизотропии и пористости твердого тела.

Как правило, в веществах с ионным характером связи потенциальная яма характеризуется значительной шириной и асимметрией, что и определяет существенный рост средних межатомных расстояний при их нагревании или 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.

По этой причине увеличение расстояния между атомами при нагреве сравнительно невелико, что соответствует их относительно небольшому тепловому расширению. Металлы обладают, как правило, повышенным тепловым расширением, так как металлическая связь, в общем, является более слабой, чем ионная и ковалентная. Наконец, органические полимеры характеризуются очень большим расширением при нагреве, обусловленным слабыми вандерваальсовыми силами, действующими между молекулами, в то время как внутри молекул действуют мощные ковалентные силы (табл. 8).

Таблица 8

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

Материал	Тип химической связи	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$
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	Вандерваальсовая	50
Сложный полиэфир		55–100
Полиэтилен		120

Влияние структуры материала на тепловое расширение следует рассматривать в двух аспектах: на микроуровне (особенности строения решетки и анизотропия кристаллов) и на макроуровне (состояние твердой фазы и наличие пористости).

ТКЛР тел кристаллической структуры значительно более высокий, чем тел такого же химического состава в аморфном состоянии. Так, ТКЛР кристаллического кварца примерно в 20 раз выше кварцевого стекла. У более сложных по составу минералов, например альбита, при переходе в стеклообразное состояние также несколько уменьшается значение ТКЛР.

Особенности строения кристаллической решетки сильно влияют на тепловое расширение кристаллических тел. У кристаллов с кубической решеткой тепловое расширение вдоль всех кристаллографических осей

одинаково, и изменение их размеров при изменении температуры симметрично.

У изотропных материалов средний температурный коэффициент объемного термического расширения в ограниченном интервале температур связан с температурным коэффициентом линейного расширения и выражается соотношением $\beta = 3\alpha$.

Наиболее выраженное анизотропное расширение наблюдается у веществ со слоистой кристаллической решеткой, у которых химические связи настолько сильно направлены, что расширения между слоями и в плоскости слоев отличаются более чем на порядок.

У ярко выраженных анизотропных кристаллов коэффициент α в одном из направлений может быть отрицательным, но в целом объеме он компенсируется и становится положительным, и тогда результирующий температурный коэффициент объемного расширения может быть очень низким. Такие материалы (например, кордиерит, титанат алюминия, алюмосиликаты лития и др.) обладают очень высокой термостойкостью, т. е. способностью многократно выдерживать резкие колебания температуры без разрушения структуры.

Кроме этого, у анизотропных кристаллов α различен вдоль разных кристаллографических осей, причем при более высоких температурах кристалл становится симметричнее. Другими словами, при повышении температуры кристалла уменьшается его анизотропия, что связано с полиморфизмом, т. е. способностью кристалла приобретать более устойчивую для данных условий форму.

Особенно отчетливо это прослеживается при полиморфных превращениях кварца. Как видно из рис. 41, у трех главных форм кремнезема при температуре перехода обнаруживается скачкообразное изменение температурного коэффициента линейного расширения. Особенно велик скачок ТКЛР у кварца и кристобалита, что часто обуславливает разрушение кремнеземистых огнеупоров при нагревании. Наличие тридимита в составе таких материалов существенно улучшает устойчивость изделий к изменению температуры.

Фазовый состав и макроструктура материала оказывают большое влияние на его ТКЛР. Последний, в свою очередь, при изменении температуры определяет напряженное состояние структуры и, как следствие, прочностные характеристики материала.

Реально на границе двух фаз с разными ТКЛР при изменении температуры одновременно возникают два вида напряжений: сжимающие, действующие на фазу с высоким α , и растягивающие, действующие на другую фазу с меньшим α . При напряжениях сверх

некоторого критического значения появляются трещины. В поликристаллическом теле, имеющем много подобных контактов, как правило, возникает множество мельчайших трещин, которые не концентрируют напряжения, а релаксируют их.

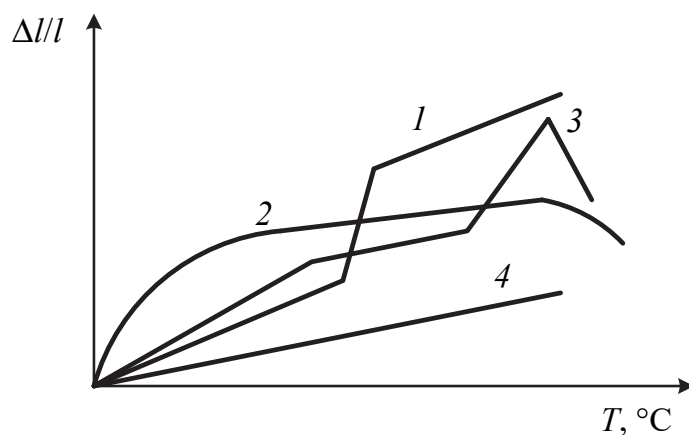


Рис. 41. Кривые линейного расширения кварца:
1 — кристобалит; 2 — тридимит; 3 — кварц; 4 — кварцевое стекло

Если поверхность контактов различных фаз велика и непрерывна, что имеет место в случае контакта керамического слоя с глазурью, то из-за разности ТКЛР слоев трещины не образуются и релаксация не наступает. Тогда напряжения суммируются и происходит отрыв слоев. Во избежание этого явления производят расчет и подбор α глазури по химическому составу с учетом α керамического черепка.

Пористость не влияет на ТКЛР в случае, если непрерывной средой является твердая фаза. Если материал состоит из слабосвязанных частиц и непрерывной средой являются поры, то α в некоторой степени зависит от размера частиц и сил их сцепления и, следовательно, от величины пор.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Можно смело сказать: лучше держаться такой гипотезы, которая со временем может оказаться неверной, чем никакой.

Д. И. Менделеев

Механические свойства твердого тела отражают его реакцию на действие внешних факторов, важнейшими из которых являются механические воздействия (сжатие, растяжение, изгиб, удар и кручение). Кроме механических воздействий существуют тепловые, магнитные, электрические и др.

Механические свойства определяются в первую очередь силами связи, действующими между атомами или молекулами, составляющими твердое тело. При оказании на материал механического воздействия он может находиться в двух состояниях: напряженном и деформационном.

Напряженное состояние – это состояние, при котором под действием внешних сил в каждой точке материала возникают механические напряжения. Если в материале выделить какой-либо элемент объема, то на него будут действовать две группы сил: объемные, действующие на все элементы тела, значения которых пропорциональны объему, и поверхностные, действующие на поверхность материала со стороны окружающих его частиц и пропорциональные площади поверхности элемента. Такую силу, отнесенную к единице площади, называют *напряжением*. Рассмотрим действие напряжения на примере осевого растяжения цилиндрического стержня (рис. 42). В условиях статического равновесия внешняя сила уравнивается

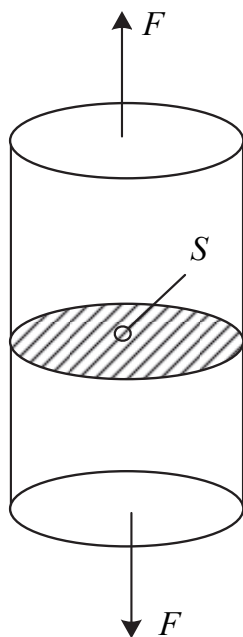


Рис. 42. Схема
к определению
напряжения

внутренней силой сопротивления согласно следующему соотношению:

$$F = \int \sigma dS, \quad (48)$$

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

В случае если напряжения распределены по сечению стержня равномерно, тогда $\sigma = F/S$. Подставив в формулу значение силы, равное 1 Н, а площади – 1 м², получаем размерность Н/м² = Па.

Различают истинные и условные напряжения.

Истинные напряжения определяют отношением силы, приложенной к образцу, к фактическому значению площади поперечного сечения, изменяющейся при напряжениях, способных вызвать достаточную деформацию.

Например, при растяжении образца истинная его площадь будет равна площади «шейки», образующейся в цилиндре в результате больших напряжений (рис. 43).

Условные напряжения – это отношение действующей силы к площади первоначального сечения образца, постоянного во всем интервале деформации, вплоть до разрушения.

Важной характеристикой напряженного состояния является коэффициент мягкости, равный отношению максимальных касательных напряжений (скалывающих или сдвиговых) к максимальным нормальным напряжениям (растягивающим или сжимающим), и чем меньше этот коэффициент, тем жестче напряженное состояние. Касательные напряжения способствуют развитию пластической деформации, а нормальные – разрыву межатомных связей и хрупкому разрушению.

Деформационное состояние обуславливает изменение объема или формы материала без изменения его массы под действием внешней силы. Деформация – это процесс, при котором изменяется расстояние между какими-либо точками тела.

Простейшие виды деформации: растяжение, сжатие, кручение и изгиб. Элементарной деформацией при одноосном растяжении образца является удлинение. При приложении растягивающих

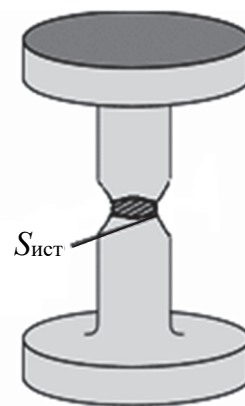


Рис. 43. Схема к определению истинных напряжений

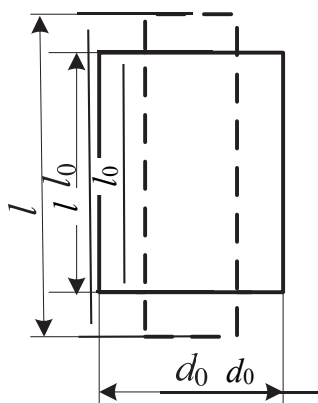


Рис. 44. Схема к определению удлинения

напряжений образец увеличивается по длине и уменьшается в диаметре (рис. 44).

Если образец имел начальную длину l_0 , а после приложения растягивающей силы – длину l , то относительная деформация ε будет равна:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100\%. \quad (49)$$

Как и в случае напряжений, следует различать условные деформации (удлинение и сдвиг) и истинные деформации (растяжение).

При определении истинной деформации учитывают не постоянную начальную длину, а переменную, увеличивающуюся при деформации. Основным свойством истинных деформаций является их аддитивность. На практике часто используют это свойство при обработке материалов давлением, когда нагружение осуществляется в несколько подходов.

Для полного описания деформированного состояния кроме удлинений необходимо знать сдвиги, возникающие под действием касательных напряжений. При механических испытаниях принято характеризовать деформации относительным изменением линейных размеров, а также углом сдвига α – углом, на который отклоняется первоначальный прямой угол элемента поверхности деформированного тела (рис. 45). На практике часто используют относительный угол сдвига γ , который равен $\tan \alpha$ и определяется как $\Delta l / h$.

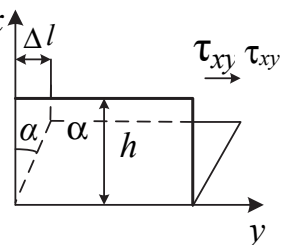


Рис. 45. Схема к определению угла сдвига

Механические свойства твердых тел наиболее полно описываются диаграммами деформаций, которые представляют собой зависимости между механическим напряжением, возникающим в материале при приложении внешней силы, и деформациями.

Из диаграммы деформаций получают систему характеристик прочности (предел прочности, предел упругости, относительное удлинение и др.). Диаграмма деформаций для одноосного растяжения цилиндрического образца представлена на рис. 46.

На кривой $\sigma = f(\epsilon)$ обнаруживается несколько характерных особенностей. Так, при малых напряжениях наблюдается линейная зависимость деформаций от напряжений (отрезок OA). Особенностью данного участка является то, что после снятия нагрузки форма и размер образца восстанавливаются, т. е. деформация оказывается обратимой. Это наблюдается только в том случае, когда нагрузка прилагается очень быстро. Если нагрузка

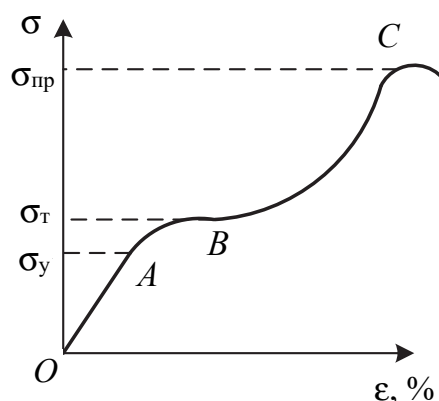


Рис. 46. Диаграмма деформаций

приложена в течение большого промежутка времени, начинаются необратимые деформации, и в материале может наступать состояние «крипа» (ползучести). Участок OA называют областью упругих деформаций (для твердых тел $\epsilon < 1\%$). Напряжение, соответствующее точке A , – это *предел упругости* σ_y , после которого кривая переходит в так называемую пластическую область (отрезок AB). Величина σ_T соответствует *пределу текучести* – минимальному напряжению, при котором деформация продолжает возрастать без увеличения нагрузки (материал «течет»).

Точка C соответствует *пределу прочности* $\sigma_{пр}$, при достижении которого образец разрушается.

Упругая деформация твердых тел впервые была описана английским ученым Р. Гуком (1678 г.), который установил, что при нагружении изотропного тела деформация пропорциональна приложенному напряжению:

$$\epsilon = \sigma\alpha, \quad (50)$$

где α – константа упругой податливости образца (коэффициент упругости), которую принято характеризовать обратной величиной

$$E = \frac{1}{\alpha}, \quad (51)$$

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

$$\sigma = E\epsilon. \quad (52)$$

Для сдвиговой деформации закон Гука будет иметь вид:

$$\tau = \frac{F}{S} = \frac{G\Delta l}{h} = G \operatorname{tg} \alpha, \quad (53)$$

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

Закон Гука определяет зависимость между напряжением и деформацией в одном и том же направлении, т. е. в направлении приложения внешней силы. Такая запись носит название элементарного закона Гука. На самом деле при растяжении цилиндрического образца происходит не только его удлинение в направлении приложения внешней силы, но и сжатие в поперечных направлениях, т. е. имеет место трехосная деформация. Поперечная деформация при упругом растяжении или сжатии характеризуется коэффициентом Пуассона ν , равным отношению изменения размеров в поперечном направлении к их изменению в продольном направлении. Для большинства твердых материалов значения ν лежат в пределах от 0,25 до 0,35.

Все вышеназванные коэффициенты связаны между собой следующим соотношением:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}. \quad (54)$$

Пластической деформацией называют независящую от времени деформацию, которая сохраняется после снятия нагрузки. Эта деформация соответствует точке *A* (рис. 46), когда кривая переходит в область, на которой закон Гука не выполняется, и если снять нагрузку в этой области, исходная форма образца и его длина не восстанавливаются.

Пластическая деформация характерна не для всех кристаллов. Для хрупких веществ (сурьма, кварц, корунд и др.) пластическая деформация не наблюдается, так как при достаточно низких температурах такие материалы разрываются на две части вдоль атомной плоскости – плоскости скола, т. е. претерпевают так называемый хрупкий разрыв. Для того чтобы в материале начала развиваться пластическая деформация, независимо от ее типа, необходимо наличие сдвиговых (касательных) напряжений τ .

Существует два типа пластических деформаций материала: деформация скольжения (рис. 47, *a*) и двойникования (рис. 47, *б*).

Двойникование наблюдается в ряде кристаллов, имеющих плотноупакованную решетку, при этом происходит сдвиг определенных областей кристалла в положение, отвечающее зеркальному отображению несдвинутых областей. Этот сдвиг наблюдается относительно плоскости двойникования, которая до деформации, как правило, была плоскостью симметрии. Областью сдвига в этом случае является вся сдвинутая часть кристалла. Как видно из рис. 47, при двойниковании в области сдвига перемещение большинства атомов происходит на расстояния меньше межатомных, при этом в каждом атомном слое атомы сдвигаются на одно и то же расстояние по отношению к атомам нижележащего слоя.

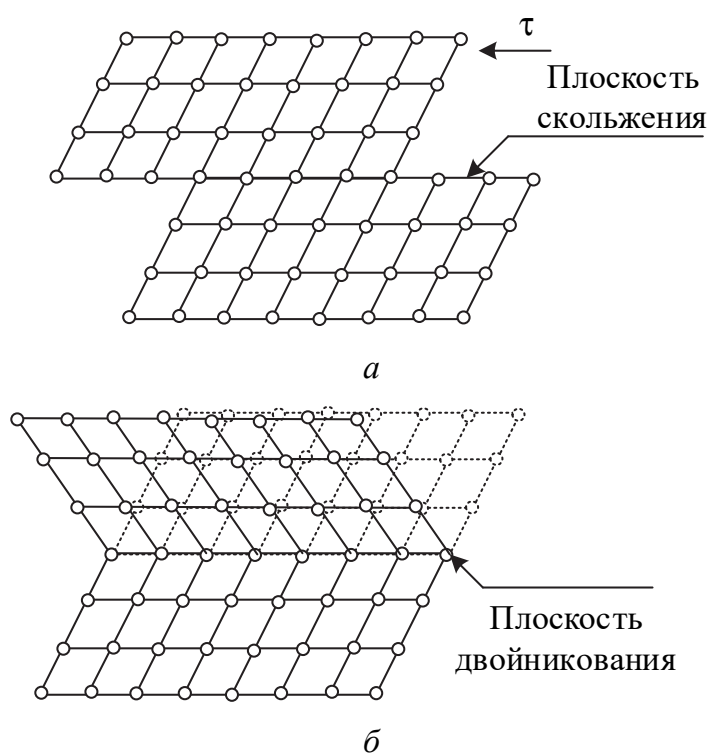


Рис. 47. Типы пластических деформаций:
а – скольжения; б – двойникования

При пластической деформации скольжением одна часть кристалла передвигается в определенном направлении – направлении скольжения – относительно другой части вдоль определенной кристаллографической плоскости – плоскости скольжения. Направление скольжения и плоскость скольжения образуют систему скольжения.

Для каждой кристаллической решетки может быть несколько систем скольжения. Скольжение одной атомной плоскости по отношению к другой происходит таким образом, что атомные слои не

отделяются друг от друга (в противном случае кристалл бы разрушился), т. е. атомы в плоскости скольжения перемещаются на целое число атомов, и в результате сохраняется атомная структура кристаллической решетки.

Процесс скольжения является анизотропным, т. е. смещение атомных слоев происходит не в направлении движущей силы, а по кристаллографическим осям и направлениям, соответствующим геометрии структуры.

Пластическая деформация начинается в том случае, если скалывающее напряжение τ превышает некоторое критическое значение, характерное для данного материала и данной системы скольжения. Этот закон постоянства критического скалывающего напряжения сформулирован на основе экспериментальных данных Е. Шмидтом и В. Боасом.

Теоретические значения скалывающего напряжения, необходимого для смещения двух частей идеального кристалла относительно друг друга, определяются выражением

$$\tau_{\text{теор}} = \frac{bG}{2\pi a}, \quad (55)$$

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

Более точные расчеты привели к следующей формуле:

$$\tau_{\text{теор}} = \frac{G}{30}. \quad (56)$$

Установлено, что теоретические и экспериментальные значения скалывающих напряжений заметно расходятся. Это связано с тем, что в реальных кристаллах всегда присутствуют дислокации, которые легко перемещаются при низких значениях скалывающих напряжений.

Процесс скольжения дислокаций осуществляется путем постепенного разрыва атомных связей справа от линии дислокации, а затем их восстановления слева от дислокаций. При этом дислокация перемещается на одно межатомное расстояние. Затем весь процесс повторяется снова и так до тех пор, пока дислокация не пройдет через весь кристалл, деформация в котором будет равна одному межатомному расстоянию. Если дислокаций много, то они мешают друг другу перемещаться и, таким образом, при малых

плотностях дислокаций кристалл ослабевает, а при больших – упрочняется.

Очевидно, что деформировать кристалл, содержащий дислокации, легче, чем идеальный. В связи с этим различают понятия теоретической и реальной прочности.

Теоретическая прочность представляет собой критическое напряжение, которое необходимо приложить к идеальному бездефектному кристаллу при достаточно низких температурах, чтобы достичь необратимого разрушения материала.

Теоретическая прочность определяется для простых видов напряженного состояния (например, односторонний сдвиг, одностороннее растяжение).

При одностороннем растяжении разрушение происходит по атомным плоскостям, перпендикулярным направлению растяжения. При этих условиях потенциальная энергия каждого атома твердого тела $U(r)$ по мере растяжения, начиная от положения равновесия, непрерывно увеличивается, а сила взаимодействия между атомами $F(r)$ или ее абсолютное значение проходит через максимум (рис. 48).

При квазистатическом (медленном) растяжении до точки M напряжение растяжения, приложенное к образцу, уравнивается внутренними силами взаимодействия атомов в единице площади сечения.

Максимальной силе взаимодействия F_M соответствует теоретическая прочность, равная:

$$\sigma_{\text{теор}} = N_i F_M, \quad (57)$$

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

Первые расчеты теоретической прочности были выполнены на ионных кристаллах:

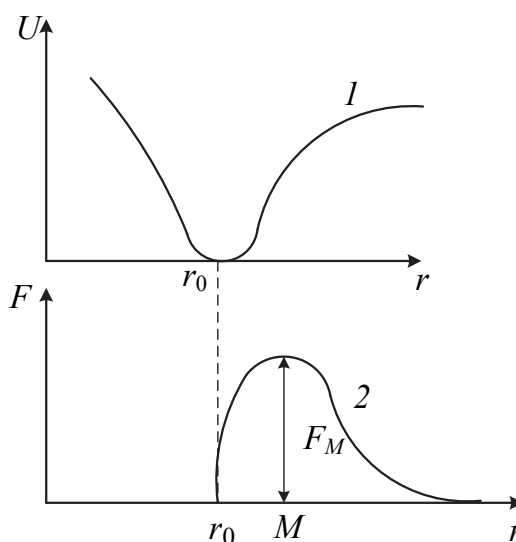


Рис. 48. Кривые потенциальной энергии (1) и сил взаимодействия между атомами (2) при растяжении материала

$$\sigma_{\text{теор}} = \frac{1,75 B Z_1 Z_2 e^2 S}{6 \gamma r_0^3 (r_a + r_b)}, \quad (58)$$

где B – фактор прочности; Z_1 и Z_2 – эффективные заряды ионов; e – заряд электрона; S – число ионов в химической формуле; γ – коэффициент, связывающий объем и расстояние; r_0 – расстояние между соседними атомами кристалла в недеформированном состоянии; $r_a + r_b$ – расстояние между ионами a и b в гранецентрированной решетке.

Теоретическая прочность ионных кристаллов уменьшается по мере увеличения атомного номера щелочного и щелочноземельного элемента в периодической системе Д. И. Менделеева. Е. Орованом было установлено, что теоретическая прочность твердых тел может быть определена по значению модуля упругости из соотношения

$$\sigma_{\text{теор}} = \sqrt{\frac{E \gamma_s}{a}} = 0,1 E, \quad (59)$$

где γ_s – удельная поверхностная энергия; a – межатомное расстояние.

Н. М. Бобкова рассчитала теоретическую прочность оконного стекла в зависимости от температуры синтеза, значение которой составило около 8000 МПа.

Реальной прочностью называют прочность реальных кристаллов и твердых материалов.

Твердые материалы при разрушении распадаются не на молекулы и атомы, а на малое или большое число микрочастей. При этом на процесс разрушения реальных материалов большое влияние оказывает степень дефектности. Дефекты являются концентраторами напряжений и, вследствие этого, преимущественными местами разрыва связей. Чаше напряжения возникают на слабых местах – различного рода неоднородностях, обладающих иными, чем основной материал, механическими свойствами.

Для металлов – это участки контакта зерен; для тугоплавких неметаллических и силикатных материалов – это границы раздела областей микрогетерогенностей (зерна, поры и др.), а также места концентраций остаточных микронапряжений. Все это в конечном итоге обуславливает хрупкое разрушение материалов.

Хрупкое разрушение – это разрушение, наступающее после малой пластической деформации или вообще без нее. Оно часто наблюдается у неметаллических веществ, а также у металлов при низкой температуре.

Хрупкое разрушение материала, содержащего микротрещину длиной L , впервые было описано А. А. Гриффитсом, который установил, что прочность хрупких материалов обратно пропорциональна корню квадратному из длины трещин, существующих в них:

$$\sigma = \sqrt{\frac{E\gamma_s}{2L}}. \quad (60)$$

Критический размер трещины будет равен:

$$L_{кр} = \frac{4\gamma_s E}{\pi\sigma^2}. \quad (61)$$

Отсюда определяем напряжение, необходимое для того, чтобы тело, содержащее трещину, разрушилось:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\gamma_s E}{\pi L_{кр}}}. \quad (62)$$

А. А. Гриффитс описал хрупкое разрушение твердого тела как процесс превращения упругой энергии, сосредоточенной в объеме тела при приложении нагрузки, в поверхностную энергию его частей, образовавшихся при разрушении.

Микротрещины могут возникнуть в материале как в процессе его получения, так и в результате механической либо термической обработки.

Самый простой способ удаления микротрещин в поверхностном слое – травление. Например, при погружении кристаллов поваренной соли в воду их прочность увеличивается с $4,9 \cdot 10^6$ до $1,6 \cdot 10^9$ Па, что близко к значениям теоретической прочности.

Помимо хрупких разрушений материалы могут претерпевать *вязкое разрушение*, которому предшествует пластическая деформация. Рассмотрим диаграмму динамики разрушений материалов (рис. 49). Предположим, что внешнее растягивающее усилие приложено к образцу таким образом, что скорость деформации постоянна. В области упругого состояния эта деформация вызывает появление напряжений, которые в отсутствие пластичности достигают критических значений $\sigma_{кр}$. При этом образуется центр разрушения внутри

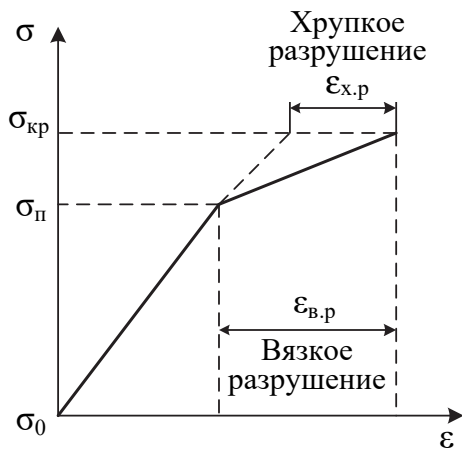


Рис. 49. Диаграмма динамики разрушений

структуры, после чего происходит хрупкое разрушение. Появление пластического состояния связано с достижением напряжений, соответствующих пластическому течению вещества (σ_n), что соответствует началу движения дислокаций. При росте растягивающих напряжений увеличивается скорость перемещения дислокаций, что приводит в итоге к вязкому разрушению материала.

Практическое определение прочности сводится к определению силы, приходящейся на единицу поперечного сечения образца, необходимой для его разрушения.

По способу приложения нагрузки различают несколько типов испытаний материалов на прочность: при изгибе, при сжатии, на разрыв, на сдвиг.

При испытании на изгиб в образце возникают как растягивающее, так и сжимающее напряжения. По этой причине изгиб – более мягкий способ нагружения, чем сжатие. На изгиб испытывают малопластичные материалы (стали, керамику, бетоны, ситаллы и др.). Испытания проводят на образцах большой длины ($l/h \geq 10$) цилиндрической или пирамидальной формы, которые устанавливают на две опоры.

Различают две схемы нагружения: сосредоточенной силой P (рис. 50, а) и двумя симметричными силами $P/2$ – так называемый чистый изгиб (рис. 50, б).

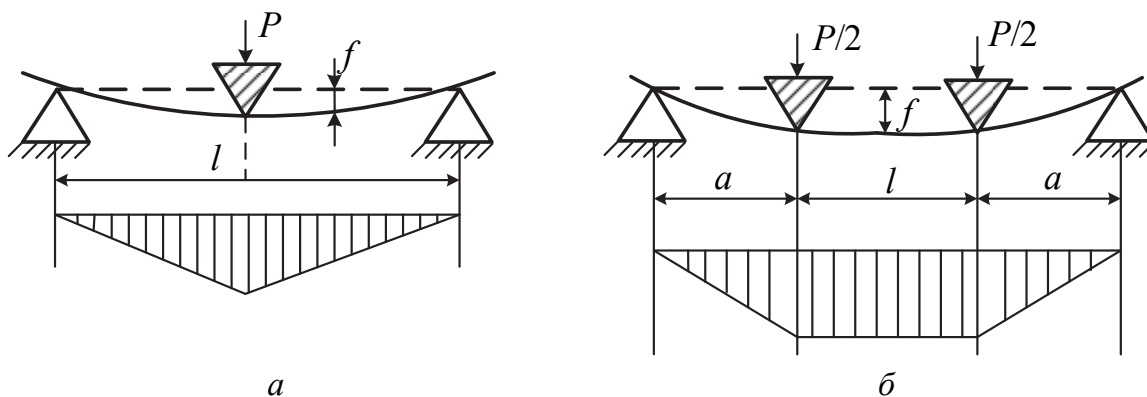


Рис. 50. Схемы нагружения образца при определении прочности при изгибе:
а – трехточечный изгиб; б – четырехточечный изгиб

Определяемыми характеристиками являются предел прочности ($\sigma_{\text{изг}}$) и стрела прогиба (f).

Предел прочности при изгибе вычисляют по формуле

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{M}{W}; \quad (63)$$

$$M = \frac{Pl}{4}; \quad (64)$$

для круглого сечения:

$$W = \frac{\pi d^3}{32}; \quad (65)$$

для прямоугольного сечения:

$$W = \frac{bh^2}{6}, \quad (66)$$

где M – наибольший изгибающий момент; W – момент сопротивления сечения; l – расстояние между опорами; b , h – ширина и высота образца.

Для пластичных материалов испытание на изгиб не применяется, так как образцы сгибаются без разрушения до соприкосновения обоих концов.

Определение прочности при сжатии проводится на стандартных образцах, для которых высота равна ширине:

$$\sigma_{\text{сж}} = \frac{P}{S}, \quad (67)$$

где P – нагрузка; S – площадь поперечного сечения.

Основной единицей измерения прочности является Паскаль ($1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$, $1 \text{ кгс/см}^2 = 0,1 \text{ Па}$, $1 \text{ бар} = 100\,000 \text{ Па}$).

Под *твердостью* понимают способность материала сопротивляться внедрению в его поверхность твердого тела – индентора.

С 1811 года в качестве инденторов используют шкалу твердости Мооса, включающую 10 минералов (от талька до алмаза). Оценка твердости осуществляется путем царапания эталоном поверхности материала. Более мягким считается материал, на котором остается царапина. Показатель твердости по Моосу является качественным значением, отражающим относительное сопротивление материала пластической деформации. Более точные значения

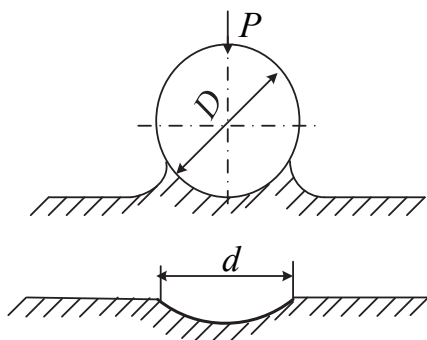


Рис. 51. Схема
к определению твердости
по Бринеллю

твердости позволяют получить другие экспериментальные методы, где в качестве индентора используется алмазный наконечник в виде конуса (пирамиды) или стальной шарик, оставляющие при вдавливании в поверхность материала отпечаток, по размеру которого определяется значение твердости. На практике применяются четыре метода определения твердости.

Определение твердости по Бринеллю (ГОСТ 9012–59) – в поверхность образца вдавливают закаленный стальной шарик диаметром D , равным 10,5 или 2,5 мм (рис. 51), при действии нагрузки от 5000 до 30 000 Н.

После снятия нагрузки на поверхности образуется отпечаток в виде сферической лунки с определенным диаметром d .

Диаметр отпечатка определяют лупой, на окуляре которой нанесены деления. Число твердости по Бринеллю НВ определяют путем деления нагрузки на площадь поверхности сферического отпечатка:

$$\text{НВ} = \frac{2P}{\pi d(D - \sqrt{D^2 - d^2})}, \quad (68)$$

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

Твердость по Бринеллю (НВ) – безразмерная величина.

На практике часто используют специальные таблицы, где в зависимости от размера отпечатка приведены значения НВ: чем меньше диаметр отпечатка, тем выше твердость.

Этот метод чаще всего используют для определения твердости металлов.

Твердость по Виккерсу (ГОСТ 2999–75) определяют вдавливанием в поверхность образца четырехгранной алмазной пирамиды с углом при вершине 136° .

При вдавливании пирамиды получают отпечаток в виде квадрата (рис. 52), диагональ которого измеряют после снятия нагрузки, а число твердости по Виккерсу НВ, МПа, определяют по формуле

$$\text{НВ} = \frac{0,189P}{d^2}. \quad (69)$$

Метод Виккерса применяют главным образом для материалов, имеющих высокую твердость, а также для испытаний образцов малых сечений и тонких слоев.

Используют небольшие нагрузки: 10, 30, 50, 100, 200 и 500 Н. Чем тоньше сечение образца, тем меньше выбирают нагрузку.

Числа твердости по Виккерсу и Бринеллю для материалов, имеющих твердость до 450 НВ, практически совпадают. Твердость по Виккерсу коррелирует с твердостью по Моосу:

$$\lg \text{HV} = kM, \quad (70)$$

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

Твердость по Кнуппу является разновидностью предыдущего метода. Отличие состоит в том, что в поверхность образца вдавливают ромбическую пирамиду с углами при вершине 130° и $170^\circ 30'$. После снятия нагрузки получают отпечаток в виде ромба, у которого определяют наибольшую диагональ l . Число твердости по Кнуппу рассчитывают по формуле

$$\text{НК} = \frac{14,23P}{l^2}. \quad (71)$$

Твердость по Роквеллу (ГОСТ 9013–59) – наиболее универсальный и наименее трудоемкий метод. Не нужно определять размер отпечатка, так как число твердости отсчитывают непосредственно по шкале твердомера. Число твердости зависит от глубины вдавливания наконечника в виде алмазного конуса с углом при вершине 120° или стального шарика диаметром 1,588 мм. Твердомер Роквелла измеряет разность между глубиной отпечатков, полученных от вдавливания наконечника под действием основной и предварительной нагрузок. Каждое деление индикатора соответствует глубине вдавливания 2 мкм. Однако условное число твердости по Роквеллу (HR) представляет собой не указанную глубину вдавливания h , а величину $100 - h$ по черной шкале при измерении конусом и величину $130 - h$ по красной шкале при измерении шариком.

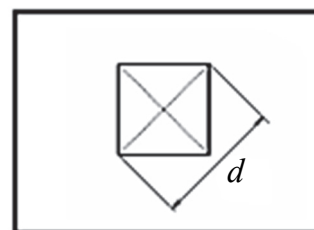
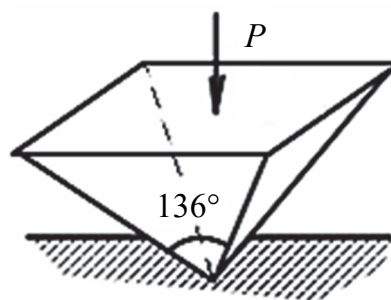


Рис. 52. Схема к определению твердости по Виккерсу

Для различных комбинаций нагрузок и наконечников используют три измерительных шкалы: А, В и С. Твердость по Роквеллу обозначают цифрами, определяющими значение твердости с указанием шкалы.

Твердость по методу Роквелла можно измерять:

- 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 HRB и измеряется по красной шкале В. Так определяют твердость мягкой (отожженной) стали и цветных сплавов.

Часто при изучении твердости ТНиСМ используют понятие микротвердости. Микротвердость определяют согласно ГОСТ 9450–76 вдавливанием алмазной пирамиды в поверхность образца при небольших нагрузках от 0,05 до 5 Н. Микротвердость оценивают по размеру отпечатка в мегапаскалях. Расчет осуществляется по формуле Виккерса.

С точки зрения механики возможно два режима эксплуатации материалов *при повышенных температурах*: под действием термических напряжений; под действием термомеханических напряжений, которые проявляются в течение длительного времени при высоких температурах и механических нагрузках при наличии или отсутствии градиента температур внутри изделия.

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, – так называемый термический «шок» или термоудар.

При нестационарном охлаждении или нагреве пластины материала в нем со временем устанавливается параболическое распределение

температур. При нестационарном охлаждении температура поверхности меньше, чем температура в центре материала, и на поверхности возникает напряжение растяжения, которое для сохранения равновесия компенсируется сжимающим напряжением в центре изделия. В случае нагрева поверхности материала температура на поверхности больше, чем температура в центре материала, и внутренние слои испытывают напряжение растяжения, а поверхность – сжимающие напряжения.

Если уровень развившихся в материале напряжений превышает его механическую прочность, то наступает разрушение, связанное с образованием и развитием трещин. Поскольку большинство ТНиСМ сопротивляется растяжению хуже, чем сжатию, чаще всего хрупкое разрушение происходит при охлаждении.

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.).

Установить условия, при которых происходит хрупкое разрушение материала, можно на основании законов, управляющих равновесием сил при нагреве либо охлаждении – закона термического расширения и закона Гука, комбинируя которые, получаем формулу

$$\sigma = E\alpha\Delta T. \quad (72)$$

Из формулы (72) следует, что напряжения, возникающие в материале при термоударе, пропорциональны модулю его упругости, ТКЛР и градиенту температуры.

На основании этого можно определить величину разрушающего градиента температур:

$$\Delta T_p = \frac{\sigma_{\text{пред}}}{E\alpha} \quad \text{или} \quad \Delta T_p = \frac{\varepsilon_{\text{пред}}}{\alpha}, \quad (73)$$

где $\sigma_{\text{пред}}$ – предел прочности материала; $\varepsilon_{\text{пред}}$ – предельно допустимая упругая деформация материала.

Таким образом, если изменения размеров лежат в пределах упругой деформации, разрушения материала происходить не будет. Величина ΔT_p связана с коэффициентом температуропроводности (a) материала и характеризуется фактором R :

$$R = \frac{\sigma_{\text{пред}} a}{E \alpha}. \quad (74)$$

Фактор R определяет сопротивление материала термическим напряжениям.

Свойство, характеризующее чувствительность материала к термическим напряжениям, называют *термостойкостью*, оно является определяющим при выборе материала, работающего в условиях попеременного нагрева и охлаждения.

Наибольшее влияние на термостойкость оказывает величина температурного коэффициента линейного расширения (α) – чем меньше его значения, тем выше стойкость материала к перепадам температур.

ТКЛР кварцевого стекла $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и соответственно $\Delta T_p > 1000^\circ\text{C}$. Оконное стекло с $\alpha = 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ разрушается при $\Delta T_p = 80^\circ\text{C}$. Наиболее термостойкие материалы имеют весьма малый ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$: кордиерит – 2–3, графит – 2–3, карборунд – 3–3,5.

Важным фактором, влияющим на термостойкость, является равномерное изменение объема материала при изменении температуры, что соответствует линейной зависимости удлинения материала при увеличении температуры.

Термостойкость начинает резко изменяться при скачкообразном изменении объема в результате фазового перехода, который, например, наблюдается у модификаций кремнезема (рис. 41 на с. 83) и наиболее резкое изменение объема происходит у кристобалита. В этой связи при производстве динасовых огнеупоров стремятся обеспечить наиболее высокую степень перехода кварца в тридимит. Кроме того, кристаллы тридимита способны образовывать сростки, что также способствует упрочнению структуры.

Большинство ТНиСМ – полифазные материалы. Различие по величине термического напряжения отдельных кристаллических фаз и стеклофазы вызывает создание концентраций напряжений на границе фаз, что при определенных условиях может быть причиной растрескивания или полного разрушения образца.

Влияние формы изделия можно проследить на примере листового стекла. Тонкое листовое стекло выдерживает закаливание до 700°C без разрушения, а толстый образец разрушится при температуре в несколько раз меньше.

Экспериментально установлено, что

$$\Delta T = \frac{1}{\sqrt{b}}, \quad (75)$$

где b – толщина стенки изделия.

Таким образом, термостойкость тонкостенных изделий при прочих равных условиях выше, чем массивных.

Большое влияние на термостойкость оказывает структура ТНиСМ. Например, дефектная микротрещиноватая структура материала является препятствием для распространения термических трещин, так как энергия движущейся трещины рассеивается во встречающейся микротрещине или поре.

Методы повышения термостойкости:

- создание микротрещиноватой структуры (например, шамотный огнеупор выдерживает 20–30 теплосмен от 1300 до 20°C);
- 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). Для огнеупоров применяется стандартный метод, предусматривающий нагрев торца образца в виде кирпича до 850–1300°C с выдержкой в течение 10 мин и последующим охлаждением в холодной воде. Мерой оценки является число перенесенных теплосмен до потери 20% массы за счет скалывающихся частей.

Термостойкость стекла определяют при нагреве и охлаждении образцов по градиенту температуры, вызывающему разрушение; глазурованных керамических изделий – по количеству теплосмен, перенесенных изделиями до появления трещин на поверхности глазури либо по величине перепада температур, приводящего к цеку (нитевидным трещинам).

Возникновение термомеханических напряжений может быть обусловлено двумя условиями: действием постоянной нагрузки и повышенной температуры; действием переменной нагрузки и повышенной температуры.

Появление термомеханического напряжения при действии постоянной нагрузки – это обычное условие эксплуатации огнеупоров. Наиболее важное механическое свойство таких материалов – сопротивление деформации во времени, которое называется «крип» или «ползучесть». Эксперименты, проводимые при высоких температурах и действии нагрузки, позволили построить кривые деформации материала во времени (рис. 53). После первоначального упругого удлинения образца (область Δl_y) наступает период, в ходе

которого скорость течения (ползучести) падает. Этот этап носит название «первичный крип».

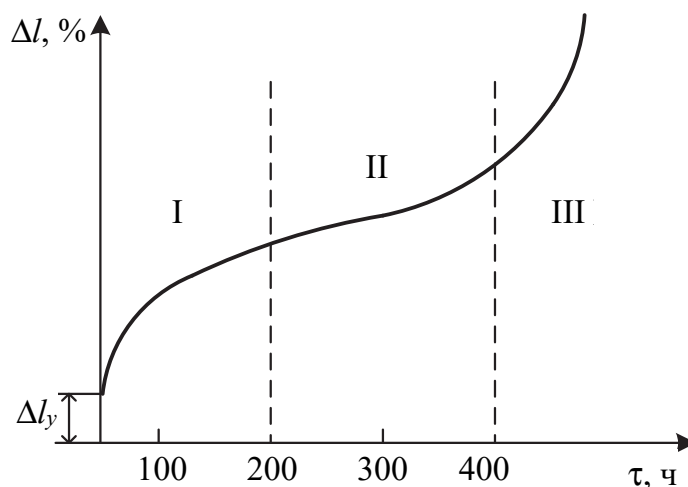


Рис. 53. Кривая деформации материала во времени при действии температуры

За ним следует период более длительный, в котором сохраняется постоянной скорость течения и размеры образца — вторичный крип.

Третий период соответствует росту скорости деформации, соответствующему плавлению образца.

Явление крипа обусловлено, главным образом, одновременным действием различных механизмов движения дислокации, а также миграцией вакансий под действием постоянной нагрузки. Примером действия переменной нагрузки может служить кладка огнеупоров в печном агрегате, выполненная неправильно, без устройства «температурных швов» — пространства между кирпичами, позволяющего им расширяться в процессе нагревания. Рассмотрим конкретный пример, когда стена туннельной печи сложена из огнеупорного кирпича таким образом, что огнеупор не имеет возможности расширяться. Огнеупор имеет следующие характеристики: $\sigma_{\text{пр}} = 50 \text{ МПа}$; $E = 75\,000 \text{ МПа}$; $\alpha = 6 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Тогда максимальный градиент температур, который может перенести изделие, будет равен:

$$\Delta T = \frac{\sigma}{E\alpha} = \frac{50}{75\,000 \cdot 6 \cdot 10^{-6}} = 111^\circ\text{C}.$$

При подъеме температуры в кладке развивается перепад температур, и при отсутствии температурных швов при достижении расчетного перепада температур (111°C) начинается разрушение отдельных кирпичей кладки печи.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Идеи могут быть обезврежены только идеями.

Оноре де Бальзак

Важность изучения электрических свойств материалов обусловлена непрерывно возрастающей ролью электричества как формы энергии в передовых областях техники – энергетике, информатике, средствах связи, автоматизированном управлении, вычислительной технике и др.

Электрические свойства любого материала зависят от того, как электроны составляющих его атомов распределяются по орбитальным уровням при формировании кристаллических решеток твердых тел. Понять природу и объяснить важнейшие электрические свойства твердых материалов позволяет так называемая *зонная теория*.

Согласно постулатам Бора в изолированном атоме энергия электрона может принимать строго дискретные (конечные) значения (говорят, что электрон находится на одной из орбиталей).

В случае нескольких атомов, объединенных химической связью (например, в молекуле), электронные орбитали расщепляются в количестве, пропорциональном количеству атомов, образуя так называемые молекулярные орбитали.

При дальнейшем увеличении системы вплоть до образования твердого тела (количество атомов более 10^{20}) количество орбиталей становится очень велико, а разница энергий электронов, находящихся на соседних орбиталях, соответственно очень маленькой, и энергетические уровни расщепляются до двух практически непрерывных дискретных наборов – энергетических зон.

Энергетическая зона, содержащая энергии электрона, находящегося ближе к ядру атома, называется валентной (заполненной) зоной, дальше от ядра – зоной проводимости (свободной зоной). Расстояние между валентной зоной и зоной проводимости называют *запрещенной зоной*, ширина которой и определяет способность веществ проводить электрический ток.

В различных веществах, а также в различных формах одного и того же вещества энергетические зоны располагаются по-разному. По взаимному расположению этих зон вещества делят на три большие группы:

– *проводники* – валентная зона заполнена частично (рис. 54, *а*) либо зона проводимости и валентная зона перекрываются (рис. 54, *б*), поэтому электрон может свободно перемещаться, получив любую допустимо малую энергию. Таким образом, при приложении к твердому телу разности потенциалов электроны смогут свободно двигаться из точки с меньшим потенциалом в точку с большим, образуя электрический ток. К проводникам относят все металлы;

– *диэлектрики* – зоны не перекрываются (рис. 54, *в*) и расстояние между ними составляет более 4 эВ. Для перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости требуется значительная энергия, поэтому диэлектрики ток практически не проводят;

– *полупроводники* – зоны не перекрываются и расстояние между ними составляет менее 4 эВ (рис. 54, *г*).

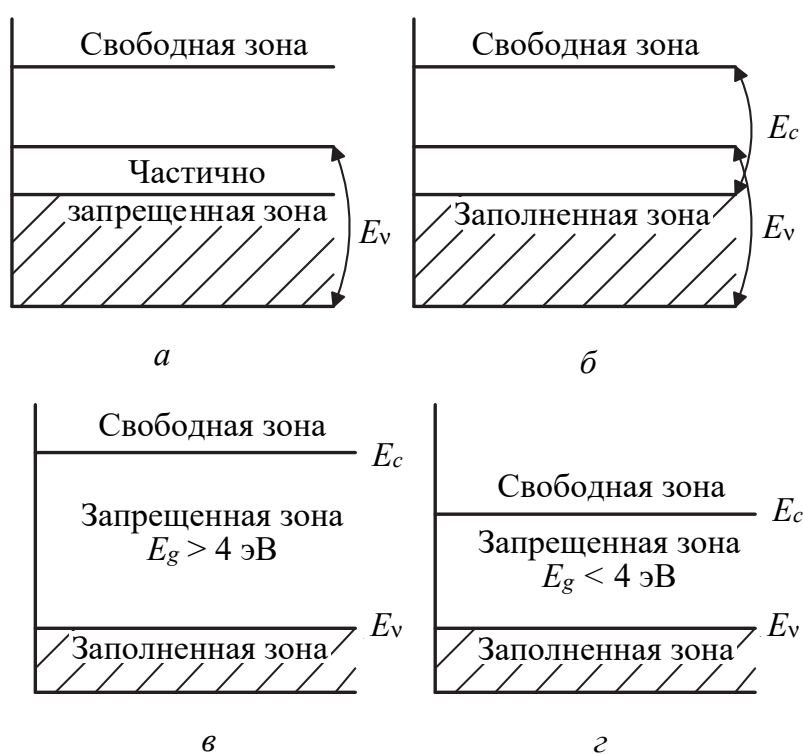


Рис. 54. Классификация твердых материалов в зависимости от расположения энергетических зон:

а, б – проводники; *в* – диэлектрики; *г* – полупроводники;
 E_v – граница валентной зоны; E_c – граница свободной зоны;
 E_g – ширина запрещенной зоны

Для того чтобы перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости, требуется энергия меньшая, чем для диэлектрика, поэтому чистые (собственные, нелегированные) полупроводники слабо пропускают ток.

Значения ширины запрещенной зоны для некоторых твердых веществ представлены в табл. 9.

Таблица 9

Значения ширины запрещенной зоны различных химических соединений

Химическая формула вещества	Al ₂ O ₃	MgO	C	Si	PbS	Sn
Ширина запрещенной зоны, эВ	7	6,8	6	1,0	0,35	0,08

При очень низких температурах любой полупроводник становится хорошим диэлектриком, т. е. между металлами и диэлектриками наблюдается принципиальное различие, а между диэлектриками и полупроводниками различие только количественное.

К основным электрическим свойствам твердых материалов относятся:

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

Электропроводность твердых тел обусловлена коллективным направленным движением ионов или свободных электронов на большие расстояния или вакансии. С ростом температуры ионная проводимость возрастает, а электронная – снижается.

Величина электропроводности характеризуется удельной проводимостью, т. е. электропроводностью куба вещества с объемом 1 м³ [Ом⁻¹ · м⁻¹]. Независимо от природы носителя заряда удельную проводимость определяют по формуле

$$\sigma = \sum n_i e_i \mu_i, \quad (76)$$

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).

В большинстве твердых тел с ионной или ковалентной связью при обычных температурах подвижность ионов невелика и определяется дефектностью структуры. При высоких температурах подвижность ионов существенно возрастает.

Рассмотрим электрическую проводимость ионных кристаллов на примере хлорида натрия.

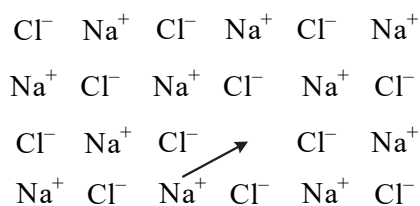


Рис. 55. Ионная проводимость по катионным вакансиям в кристаллах NaCl

Для этих кристаллов характерно наличие дефектов по Шоттки и электропроводность таких соединений обусловлена наличием катионных вакансий (рис. 55).

Соседний с вакансией катион Na^+ перемещается на место вакансии, а вакансия движется в противоположную сторону. Ионная проводимость NaCl

определяется числом катионных вакансий, которое зависит от химической чистоты соединения и термической природы кристалла. При введении в кристалл гетеровалентных примесей могут возникнуть вакансии, компенсирующие избыточный заряд примесных катионов.

Например, добавление к NaCl малых количеств MnCl_2 приводит к образованию твердого раствора $\text{Na}_{1-2x} \cdot \text{Mn} \cdot \text{V}_{\text{Na}} \cdot \text{Cl}$, в котором на каждый ион Mn^{2+} приходится одна связанная с ним катионная вакансия V_{Na} . Такие вакансии называют примесными, а проводимость, обусловленная вакансиями, – примесная. При высоких температурах происходит переход примесной проводимости к собственной.

Температурная зависимость ионной проводимости определяется уравнением Аррениуса:

$$\sigma = A e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (77)$$

где A – постоянная Аррениуса; E – энергия активации электропроводности.

Графическая зависимость, представленная на рис. 56, характеризуется наличием двух областей: область 1 демонстрирует собственную проводимость; область 2 описывает примесную проводимость.

Собственная проводимость выражается прямой линией с углом наклона:

$$\text{tg} \alpha = -\frac{E}{R}. \quad (78)$$

В примесной области проводимость зависит не только от концентрации примесей, но и от их подвижности:

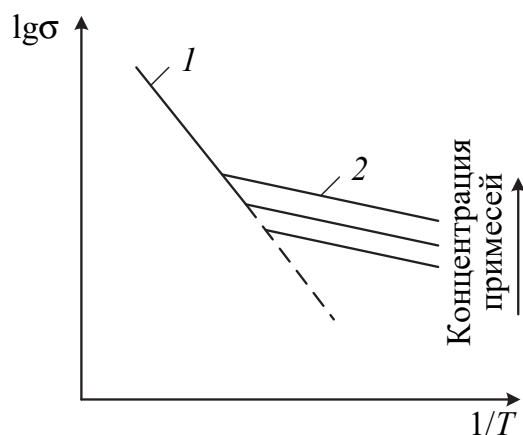


Рис. 56. Температурная зависимость ионной проводимости NaCl

$$\mu = \mu_0 e^{-\frac{E_M}{RT}}, \quad (79)$$

где E_M – энергия активации миграции катионных вакансий.

При более высоких температурах в области собственной проводимости концентрация вакансий термического происхождения превышает концентрацию примесных вакансий.

Число вакансий в этом случае зависит от температуры и подчиняется следующему уравнению:

$$n = N \text{const} e^{-\frac{E_{\text{обр}}}{RT}}, \quad (80)$$

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

В целом в области собственной проводимости электропроводность определяется следующим уравнением:

$$\sigma = A e^{-\frac{E_M + E_{\text{обр}}}{2RT}}. \quad (81)$$

Серия параллельных прямых в области примесной проводимости соответствует проводимости при разных концентрациях примесей. Если на кривой имеется одна линия, то это свидетельствует о независимости проводимости от концентрации примесей.

Рассмотрим другой механизм проводимости, когда в кристаллической решетке преобладающими дефектами являются дефекты по Френкелю (например, кристалл AgCl).

Ионы серебра внедряются в междоузлия, образуя при этом катионные вакансии. Такие междоузельные катионные вакансии ионов Ag^+ более подвижны, чем вакансии Na^+ . Образование данных вакансий может происходить по двум механизмам: прямой перескок (рис. 57, 1) и вытеснение регулярного иона в междоузлия (рис. 57, 2).

В случае наличия дефектов по Френкелю существует взаимосвязь между коэффициентом самодиффузии (D) и проводимостью, которая выражается формулой Нернста – Эйнштейна:

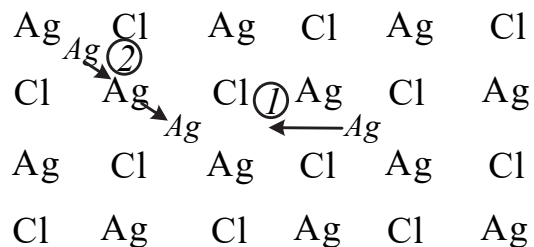


Рис. 57. Ионная проводимость по междоузлиям в кристаллах AgCl:
1 – прямой перескок;
2 – вытеснение регулярного иона

$$D = \frac{K_B T}{fnZe^2} \sigma, \quad (82)$$

где f – коэффициент, зависящий от механизма миграции в виде диффузии; n – концентрация подвижных ионов; Ze – заряд подвижных ионов.

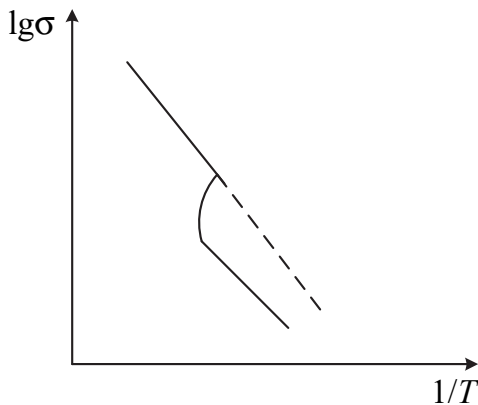


Рис. 58. Температурная зависимость ионной проводимости AgCl

Влияние примесной проводимости в этом случае отличается от предыдущего и объясняется уменьшением концентрации наиболее подвижных частиц.

Схематическая зависимость проводимости AgCl, легированного CdCl_2 , представлена на рис. 58.

В этом случае примесная область при низких температурах здесь также наблюдается, но ей соответствует понижение, а не повышение проводимости. Одно и то же вещество в зависимости от содержания примесей или

дефектов может иметь различную проводимость. Например, электропроводность кристаллического кремния изменяется в интервале 10^3 – $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а полупроводника CdS – 10^3 – $10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Данный пример показывает, что при переходе веществ от одной группы к другой в Периодической системе Д. И. Менделеева значения электропроводности могут перекрываться и находиться в широких пределах, поэтому классификация твердых тел по величине электропроводности не является однозначной. Разница между металлами с одной стороны и диэлектриками и полупроводниками с другой проявляется достаточно четко в ходе температурных зависимостей электропроводности.

Для полупроводников и диэлектриков эта зависимость выражается следующим образом:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{K_B T}}, \quad (83)$$

т. е. электропроводность возрастает с увеличением температуры по экспоненте. В металлах электропроводность с ростом температуры уменьшается:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{T}{T_0}. \quad (84)$$

Кроме температуры, электропроводность связана с концентрацией носителей зарядов. Для всех электронных проводников заряд носителей постоянен и не зависит от температуры. Для металлов с ростом температуры заряд может изменяться, концентрация остается неизменной независимо от температуры. В полупроводниках и диэлектриках концентрация носителей и их подвижность экспоненциально растут при увеличении температуры, причем вклад изменений подвижности является незначительным.

При оценке проводимости материалов часто используют величину, обратную удельной проводимости, – *удельное электрическое сопротивление* ρ . Зависимость его от температуры характеризуется температурным коэффициентом сопротивления ТКС (α_t), который определяется как относительное изменение удельного сопротивления $\Delta\rho$ при изменении температуры на 1 К:

$$\alpha_t = \frac{\frac{\Delta\rho}{\rho}}{\Delta T}. \quad (85)$$

Приведенные характеристики являются определяющими при описании электрических свойств твердых материалов.

Электропроводность проводников составляет 10^4 – $10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, они обладают электронным типом проводимости; для них выполняется закон Ома, характерны положительные значения температурного коэффициента сопротивления. С увеличением температуры их электропроводность снижается.

Высокая электрическая проводимость в металлах объясняется классической теорией свободных электронов (теория Друде), сорвавшихся с атомных орбит (рис. 59).

Согласно этой теории, в металлах существует так называемый «электронный газ» свободных электронов при температуре, отличной от 0 К.

Основываясь на данной теории и рассматривая поведение газа свободных электронов в электрическом поле, можно получить выражение для определения средней скорости движения электронов в направлении поля (скорость дрейфа):



Рис. 59. Механизм электропроводности проводника

$$v = \frac{eE}{m}\tau, \quad (86)$$

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

Плотность потока электронов:

$$j = nev = \frac{ne^2\tau E}{m}. \quad (87)$$

Отсюда электропроводность металлов будет равна:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (88)$$

Вместе с тем классическая теория Друде не может объяснить некоторое поведение металлов. Например, удельное сопротивление большинства металлов и их сплавов при понижении температуры и достижении критического значения обращается в ноль. Это явление получило название сверхпроводимости.

Электропроводность полупроводников находится в пределах 10^3 – 10^{-5} Ом⁻¹ · м⁻¹; им присущи отрицательные значения ТКС. В зависимости от типа проводимости проводники делятся на две группы: собственные и примесные.

Собственные проводники – это чистые вещества, не содержащие примесей. В таких материалах число электронов в зоне проводимости зависит только от температуры и ширины запрещенной зоны.

При абсолютном нуле электропроводность такого полупроводника равна нулю, так как в нем нет свободных носителей зарядов.

При температуре выше нуля появляется вероятность перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости, что приводит к образованию разорванных связей (дырок).

Примесные полупроводники – это материалы, в которых специально введена донорная или акцепторная примесь.

В донорных полупроводниках количество электронов, перешедших в зону проводимости, значительно больше количества дырок в валентной зоне (заполненная зона).

Поскольку электропроводность полупроводников, содержащих доноры, будет электронной, то основными носителями заряда являются электроны.

В полупроводнике, содержащем акцепторные примеси, электроны переходят из валентной зоны на акцепторные уровни, при этом в валентной зоне образуются свободные дырки, количество которых значительно больше, чем число свободных электронов. Дырки – основные носители зарядов, а проводимость такого полупроводника называется дырочной или акцепторной. Увеличение температуры приводит к тому, что все электроны с донорных уровней переходят в зону проводимости. Дальнейший рост температуры вызовет соответствующее увеличение концентрации носителей свободных зарядов. На температурной зависимости электронной проводимости примесного полупроводника можно выделить три области (рис. 60).

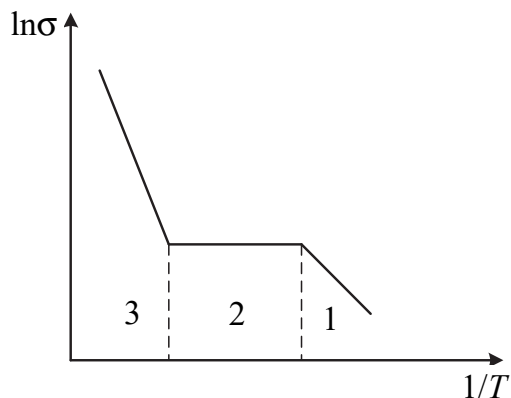


Рис. 60. Температурная зависимость примесной проводимости полупроводника

При очень низких температурах (область 1) проводимость увеличивается вследствие заполнения электронами акцепторных уровней либо перехода электронов из донорных уровней в зону проводимости – область ионизации примеси.

Область 2 – это область истощения примесей. Ей соответствует максимальная концентрация примесных носителей, которая не зависит от температуры. Собственная проводимость на этом участке невелика.

С увеличением температуры концентрация собственных носителей стремительно растет (область 3), значительно превышая концентрацию примесных носителей. Проводимость увеличивается вследствие заполнения акцепторных уровней или переходов электронов с донорных уровней в зону проводимости. Это область ионизации примеси.

Электропроводность диэлектриков, к которым относят большинство ТНиСМ, обусловлена перемещением ионов, освобождаемых под влиянием теплового движения.

При комнатной температуре у диэлектриков заброс электронов из валентной зоны в зону проводимости отсутствует, т. е. собственная проводимость минимальна, поэтому в отличие от узкозонных полупроводников собственной проводимости практически не наблюдается; при нормальных температурах проводимость в

диэлектриках имеет примесный характер. Носителями зарядов могут быть как электроны, так и дырки. Если примесь имеет донорный характер, то основными носителями заряда являются электроны, а неосновными – дырки. Такой диэлектрик называется электронным или *диэлектриком n-типа*.

Если примесь акцепторная, то основными носителями заряда являются дырки, имеет место дырочная проводимость, а диэлектрик носит название дырочного или *диэлектрика p-типа*.

При приложении к диэлектрику электрического поля свободные носители начинают ускоряться, и возникает электрическая проводимость. Вследствие низкой концентрации электронов (дырок) электропроводность диэлектриков незначительна. Для различных веществ она колеблется от 10^{-10} до 10^{-22} Ом⁻¹ · см⁻¹. Низкие значения подвижности электронов в диэлектрике связаны с тем, что электроны в этих веществах находятся в связанном состоянии, образуя квазичастицы – поляроны. Таким образом, кроме электронного механизма проводимости в диэлектрике может существовать и поляронный механизм. Данная проводимость возникает в том случае, когда электроны и дырки сильно связаны в узлах кристаллической решетки. В некоторых диэлектриках преобладающей является ионная проводимость, в которой ток переносится положительными или отрицательными ионами.

Электропроводность диэлектриков связана с валентностью катионов. Кристаллы с одновалентными ионами обладают большей подвижностью, чем с многовалентными ионами. Наибольшее влияние химического состава на электропроводность проявляется в неорганических стеклах.

Например, кварцевое стекло обладает весьма малой удельной проводимостью. Введение в состав стекла оксидов щелочных металлов сильно увеличивает электропроводность, причем ион натрия имеет меньший радиус и оказывает большее влияние, чем ион калия.

Графическая зависимость удельного электросопротивления типичных диэлектриков от температуры представлена на рис. 61. Из зависимостей видно, что материалы, содержащие стекловидную фазу, показывают более низкое удельное электросопротивление, чем кристаллические виды керамики. При низкой концентрации свободных носителей заряда в диэлектриках может существовать внутреннее электрическое поле, приводящее к смещению связанных зарядов и направленное навстречу внешнему полю. Такое явление носит название *поляризации*.

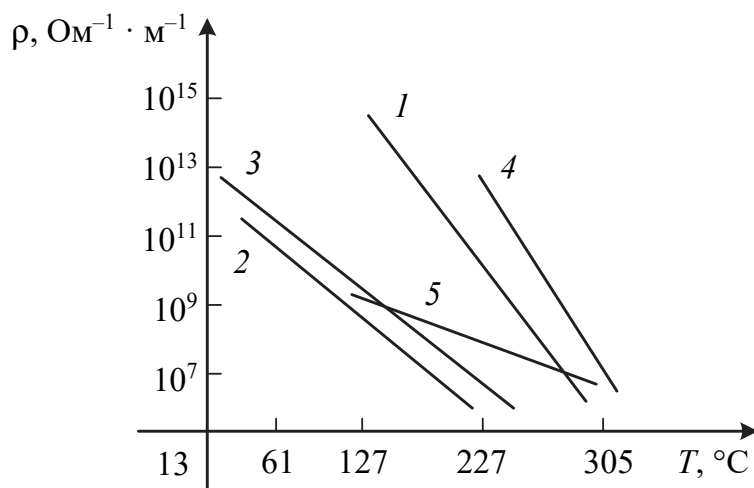


Рис. 61. Температурная зависимость удельного электросопротивления диэлектриков:

1 – плавный кварц; 2 – фарфор;
3 – радиофарфор; 4 – шпинель;
5 – корундовая керамика

Различают следующие виды поляризации диэлектриков.

1. *Электронно-упругая поляризация* (α_e) – наиболее общий вид поляризации, который возникает в результате смещения электронных орбиталей атомов относительно положительного заряда. Время установления такой поляризации очень мало и составляет 10^{-15} – 10^{-17} с; она появляется практически мгновенно при изменении внешнего электрического поля и характерна для всех твердых тел.

2. *Ионная упругая поляризация* (α_i) связана со смещением положительных ионов относительно отрицательных; проявляется в ионных кристаллах и протекает медленнее предыдущей (10^{-12} – 10^{-13} с).

3. *Дипольная упругая поляризация* (α_d) возникает в веществах, молекулы которых имеют постоянные электрические диполи (H_2O , HCl и др.), способные удлиняться, изменять свою форму или ориентацию под действием внешнего электрического поля. Дипольная упругая поляризация сильно зависит от температуры.

4. *Объемно-зарядная поляризация* (α_s) характерна для материалов, не являющихся хорошими диэлектриками, из-за возможной миграции носителей заряда на большие расстояния.

Все виды поляризации по своей величине можно разместить в следующий ряд: $\alpha_e > \alpha_i > \alpha_d > \alpha_s$.

В некоторых материалах отдельные виды упругой поляризации могут не наблюдаться. При низких частотах (10^3 Гц) фиксируются все виды поляризации; в области радиочастот (10^6 Гц) у большинства материалов с ионной проводимостью не успевает образоваться

объемный заряд. В микроволновом диапазоне частот (10^9 Гц) диполи не успевают следовать за изменением внешнего поля, т. е. не существует дипольная поляризация. При частотах 10^{12} Гц исчезает ионная поляризация. При более высоких частотах, вплоть до рентгеновского диапазона, остается только электронная поляризация. В некоторых диэлектриках поляризация может появиться не только под действием внешнего поля. Возможна также вынужденная 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*. Появление поляризации в диэлектрике под действием механических напряжений называется прямым *пьезоэффектом*, а вещества, обладающие этим эффектом, – *пьезоэлектриками*. Кроме прямого пьезоэффекта различают и обратный, заключающийся в том, что при приложении внешнего электрического поля кристалл сжимается либо расширяется, становясь источником колебаний.

Рассмотрим явление пьезополяризации на примере кварца. На рис. 62, *а* изображена элементарная гексагональная ячейка SiO_2 , в которой имеет место чередование положительных и отрицательных ионов.

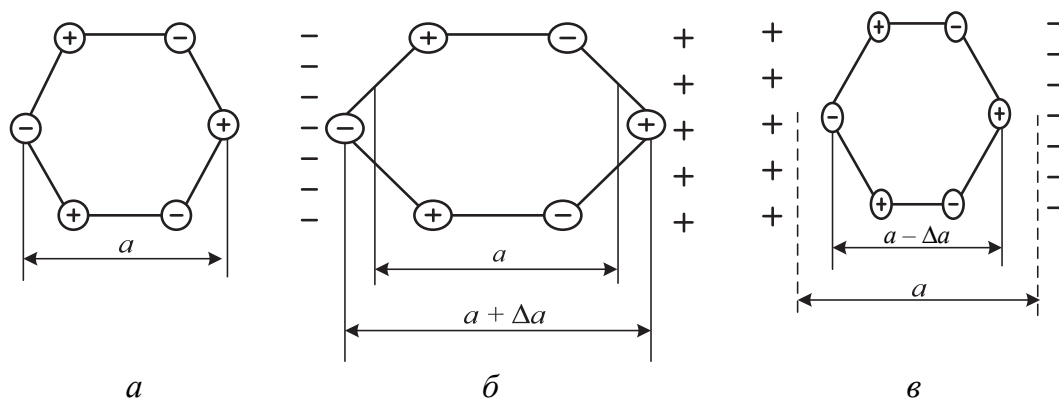


Рис. 62. Механизм возникновения пьезоэффекта в кристалле кварца:
а – нормальная ячейка; *б* – растянутая ячейка; *в* – сжатая ячейка

В отсутствие внешних напряжений дипольный момент ячейки равен нулю. Допустим, что под действием механических напряжений элементарная ячейка растягивается (рис. 62, *б*). Такая деформация приводит к возникновению дипольного момента:

$$P = q\Delta a, \quad (89)$$

где q – заряд ионов; Δa – величина растяжения ячейки.

При сжатии ячейки (рис. 62, в) знак дипольного момента изменяется:

$$P = -q\Delta a. \quad (90)$$

Если одноосное напряжение (например, растяжение) приложено к кристаллу кварца вдоль одной из осей симметрии второго порядка, то величина дипольного момента определяется соотношением

$$P = d\sigma, \quad (91)$$

где d – пьезоэлектрический модуль; σ – напряжение растяжения.

При этом кристалл кварца или пластина, вырезанная из него, начинает совершать вынужденные колебания, частота которых является постоянной величиной, зависящей только от толщины пластины.

При толщине пластины 1 мм частота колебаний составляет 2,8 МГц, при этом резонанс не возникает.

Высокая стабильность кварцевых колебательных контуров позволяет широко использовать этот материал для получения высокочастотных фильтров, эталонов частоты, а также в часах.

Кроме кварца, пьезоэлектрическими свойствами обладают некоторые кристаллы, обозначаемые аббревиатурой КДР (калия дигидрофосфат), АДР (аммония дигидрофосфат), ЦТС (цирконаты-титанаты свинца).

Среди искусственных материалов распространение получили различные виды пьезокерамики. В общем случае пьезоэлектрические кристаллы используют как преобразователи механической энергии в электрическую, и наоборот.

Пьезоэлектрики нашли широкое применение в качестве излучателей и приемников ультразвука: звукозаписывающие устройства, микрофоны, наушники и др.

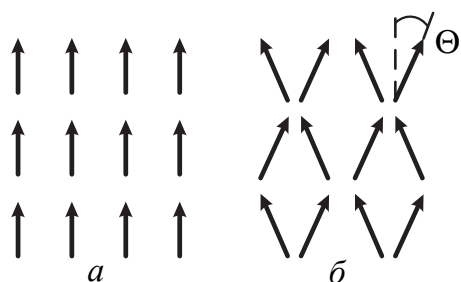
Пироэлектрический эффект наблюдается в диэлектриках, обладающих спонтанной (самопроизвольной) поляризацией, т. е. поляризацией в отсутствие внешних воздействий. Обычно спонтанная поляризация пироэлектриков незаметна, так как электрическое поле, создаваемое ею, компенсируется полем свободных электрических зарядов, которые «натекают» на поверхность пироэлектрика из его объема и окружающего воздуха. При изменении температуры величина спонтанной поляризации изменяется, что вызывает появление

электрического поля, которое можно наблюдать, пока свободные заряды не успеют его скомпенсировать.

Существование спонтанной поляризации, т. е. несовпадение центров тяжести положительных и отрицательных зарядов, обусловлено достаточно низкой симметрией кристаллов и может появляться при температуре абсолютного нуля. При $T > 0$ К диполи за счет теплового движения частично разупорядочиваются, что приводит к уменьшению поляризации с ростом температуры, – это называется первичным пирозэффектом.

Вторичный (ложный) пирозэффект связан с тепловым расширением диэлектрика, вызывающим изменение линейных размеров.

Первый и второй пирозэффекты сильно зависят от температуры. В случае первого эффекта диполи под действием теплового движе-



ния отклоняются на некоторый средний угол Θ (рис. 63), при этом поляризация изменяется на величину ΔP :

$$\Delta P = P_0(1 - \cos\Theta). \quad (92)$$

При малых Θ отклонение пропорционально $K_B T$.

Тогда $\Delta P = P_1 \Delta T$, где P_1 – пироккоэффициент.

Рис. 63. Механизм возникновения первичного пирозэффекта

Если на изменение поляризации влияют оба пирозэффекта, то изменение поляризации можно выразить следующим образом:

$$\Delta P = (P_1 + P_2) \Delta T. \quad (93)$$

Пирозэлектрики широко используются в технике в качестве индикаторов и приемников излучений. Их действие основано на регистрации электрических сигналов, возникающих в пирозэлектриках при изменении их температуры под действием излучения.

Типичным пирозэлектриком является, к примеру, турмалин, в котором при изменении температуры на 1°C возникает поле $E \approx 400$ В/см.

Существует группа пирозэлектриков, для которых характерно явление самопроизвольной поляризации (без приложения внешнего электрического поля), обладающих нелинейной зависимостью поляризации (P) от напряженности поля (H) и склонных к переполяризации.

Такие материалы называют сегнетоэлектриками, по названию сегнетовой соли $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, для кристаллов которой было открыто это явление. Главной особенностью сегнетоэлектриков является зависимость поляризации от направленности поля, имеющая вид петли гистерезиса (рис. 64).

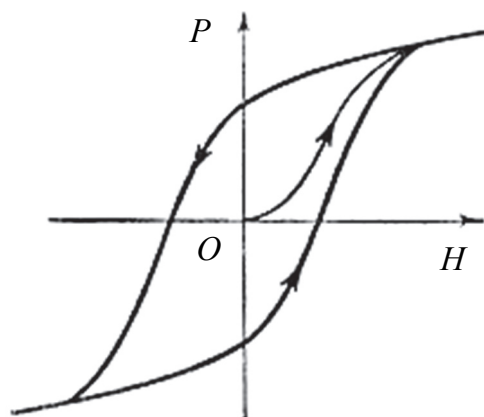


Рис. 64. Петля диэлектрического гистерезиса в сегнетоэлектрике

Существование гистерезиса связано с наличием сегнетоэлектрических доменов, так называемых объемных областей, в каждом из которых все элементарные диполи ориентированы параллельно друг другу, но направлены в противоположные стороны. Образование многодоменной структуры вместо однодоменной является энергетически выгодным и может происходить по схеме, представленной на рис. 65.

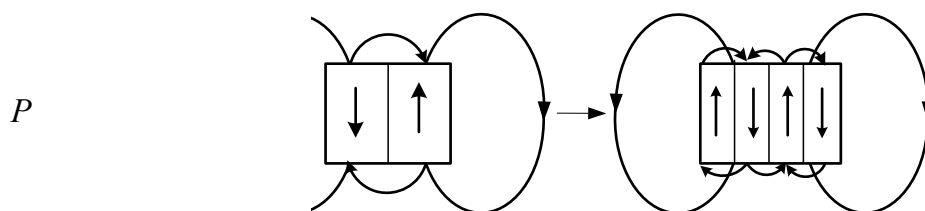


Рис. 65. Схема образования многодоменной структуры сегнетоэлектрика

Суммарная поляризация сегнетоэлектрического кристалла представляет собой векторную сумму всех доменов. При определенной величине напряженности поля поляризация достигает насыщения (рис. 64). Если после насыщения поле уменьшается до нуля, то сохраняется поляризация, называемая остаточной. Для того чтобы эту поляризацию свести к нулю, необходимо приложить внешнее поле обратного напряжения E_C , которое называют *коэрцитивной силой*.

Сегнетоэлектрическое состояние наблюдается при низких температурах, так как тепловое движение усиливается с ростом температуры, что нарушает согласованный характер доменной структуры. Температура, при которой происходит разрушение доменной структуры, называется сегнетоэлектрической *точкой Кюри* (T_K), выше которой материалы становятся несегнетоэлектриками.

Существует группа материалов, в которых при наличии спонтанной поляризации индивидуальные диполи упорядочиваются антипараллельно друг другу (рис. 66, б).

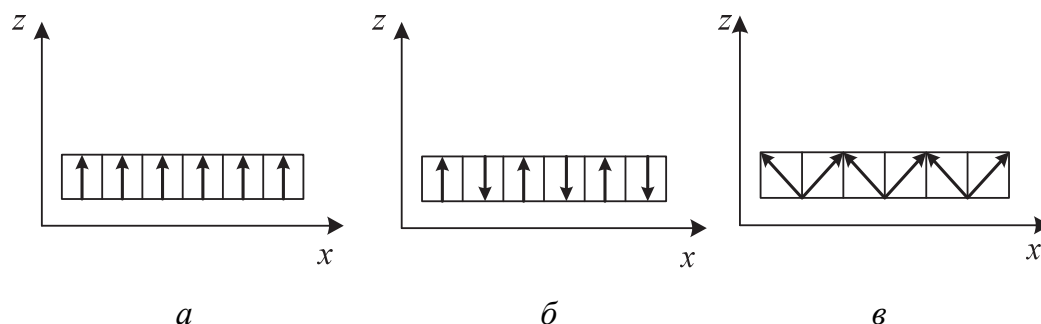


Рис. 66. Схемы расположения доменов в сегнетоэлектрических материалах: а – сегнетоэлектрик; б – антисегнетоэлектрик; в – сегнетиэлектрик

Кроме этого, в переменном электрическом поле в них отсутствует петля гистерезиса. Такие материалы называют антисегнетоэлектриками. Группа материалов, в которых антисегнетоэлектрическая структура возникает лишь в каком-то одном направлении, получила название *сегнетиэлектрики*. У таких материалов собственная поляризация равна нулю в направлении x и отлична от нуля в направлении z (рис. 66, в).

Сегнетоэлектрические материалы используют для изготовления конденсаторов благодаря их высокой диэлектрической проницаемости, которая особенно велика вблизи точки Кюри.

Основные диэлектрические свойства (диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери) на практике чаще всего определяются по поведению диэлектрика в плоском конденсаторе.

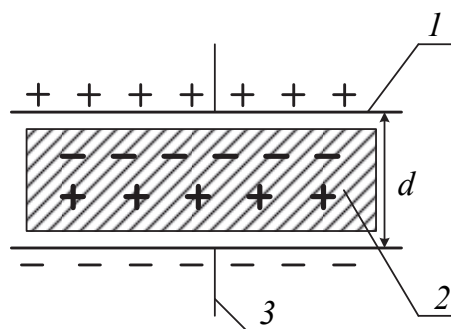


Рис. 67. Устройство плоского конденсатора:
1 – положительная обкладка;
2 – диэлектрик;
3 – отрицательная обкладка

Плоский конденсатор представляет собой две плоско расположенные проводящие пластины (рис. 67), находящиеся друг от друга на расстоянии d , которое во много раз меньше, чем размер самих пластин. Заполнение диэлектриком пространства между пластинами повышает его емкость в ϵ раз.

Величину ϵ называют *диэлектрической проницаемостью*, которая

является безразмерной величиной и зависит только от свойств диэлектрика.

Емкость конденсатора определяется выражением

$$C = \frac{Q}{V}, \quad (94)$$

где Q – заряд на пластинах конденсатора; V – разность потенциалов.

Таким образом, увеличение емкости конденсатора при постоянном заряде на электродах означает, что разность потенциалов уменьшается, т. е. электрическое поле внутри конденсатора становится меньше, несмотря на то что заряд на пластинах не изменяется.

Уменьшение напряженности поля конденсатора можно объяснить, допустив, что на первой пластине диэлектрика скапливается положительный заряд, а на второй – отрицательный. Эти заряды нейтрализуют часть полного заряда на обкладках конденсатора, что уменьшает напряженность поля в диэлектрике по сравнению с вакуумом.

Иначе говоря, диэлектрическая проницаемость – это отношение напряженности поля в вакууме к напряженности поля в диэлектрике при одном и том же расположении электродов и той же величине заряда на электродах.

В табл. 10 представлены данные по диэлектрической проницаемости некоторых диэлектриков в зависимости от значений их удельного электросопротивления.

Таблица 10

Удельное электросопротивление и относительная диэлектрическая проницаемость некоторых диэлектриков (при 20°C, 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
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

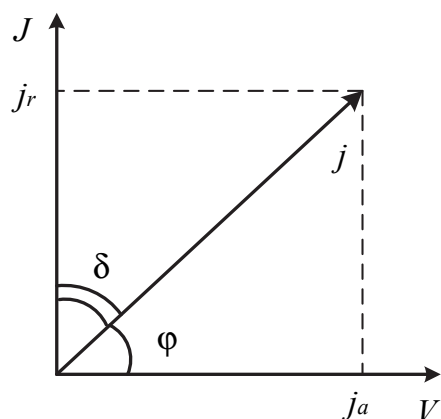


Рис. 68. Векторная диаграмма токов

Диэлектрическими потерями называют часть энергии приложенного поля, которая превращается в диэлектрике в теплоту. Под действием электрического поля молекулы или ионы диэлектрика ориентируются, соударяясь при этом с другими частицами.

Энергия таких соударений рассеивается в объеме диэлектрика в виде теплоты. На практике чаще всего определяют не сами потери, а тангенс угла диэлектрических потерь.

Эту величину определяют с помощью векторной диаграммы токов для конденсатора, заполненного диэлектриком с потерями.

Потери описываются углом φ между векторами напряжения и тока. Поскольку угол φ мало отличается от $\pi/2$, диэлектрические потери характеризуют *тангенсом угла диэлектрических потерь* $\operatorname{tg}\delta$, который представляет собой отношение активного тока j_a к реактивному току j_r (рис. 68):

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{j_a}{j_r}. \quad (95)$$

Диэлектрические потери могут происходить в диэлектрике по нескольким причинам.

1. Потери, обусловленные сквозной проводимостью. Тангенс угла диэлектрических потерь, обусловленный электропроводностью при любой частоте (круговой) электрического поля и температуре, можно выразить:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{4\pi}{\rho w \epsilon}, \quad (96)$$

где ρ , ϵ – значения удельного сопротивления и относительной диэлектрической проницаемости при определенной температуре; w – частота электрического поля.

С повышением температуры потери проводимости увеличиваются, что связано с ростом удельного электросопротивления:

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{E}{K_B T}}. \quad (97)$$

При низких частотах и высоких температурах потери, обусловленные сквозной проводимостью, являются определяющими.

2. Потери, обусловленные перемещением слабо связанных частиц. Слабо связанные частицы – это собственные ионы или группы ионов, ионы примесей, электроны дефектов и т. д. Такие частицы с ростом температуры могут переходить из одного положения в другое, под действием электрического поля может возникнуть асимметрия в расположении их зарядов.

Непрочно закрепленный ион имеет два положения равновесия, находящиеся на расстоянии x друг от друга и разделенные потенциальным барьером u . При отсутствии электрического поля потенциальная энергия ионов одинакова, а приложение внешнего электрического поля увеличивает потенциальную энергию одного из ионов. Изменение величины потенциального барьера будет равно:

$$\Delta u = \frac{qEx}{2}, \quad (98)$$

где q – заряд иона; E – напряженность внешнего поля.

3. Потери, обусловленные резонансными колебаниями упруго связанных частиц. Диэлектрические потери резонансного типа возникают вследствие увеличения амплитуды упругих колебаний заряженных частиц и приближения их значений к амплитуде упругих колебаний собственно частиц материала или кристалла. Диэлектрическая проницаемость в этом случае будет равна:

$$\varepsilon = n^2, \quad (99)$$

где n – оптический показатель преломления.

При низкой частоте колебаний электропроницаемость будет равна:

$$\varepsilon_0 = n^2 + \frac{4\pi B}{w_p^2}, \quad (100)$$

где B – постоянный коэффициент; w_p – резонансная частота колебаний.

С этими потерями связано большинство материалов в области сверхвысоких частот, что обусловлено резонансным поглощением в ИК-области.

4. Потери, обусловленные гетерогенностью диэлектрика. Такой вид потерь наблюдается в неоднородных диэлектриках при воздействии электрического поля вследствие различия электрических

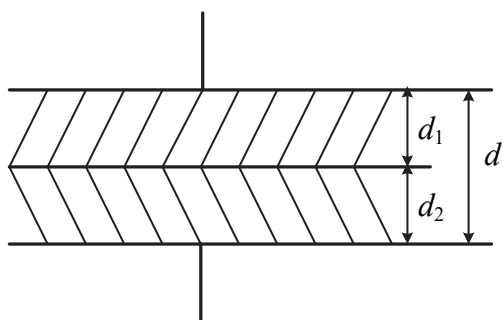


Рис. 69. Двухслойный конденсатор

свойств фаз, составляющих диэлектрик, что приводит к оседанию зарядов на границе раздела фаз. Поскольку эти заряды остаются нескомпенсированными, то напряженность электрического поля в таком диэлектрике понижается – наступает межповерхностная (объемная) поляризация.

Примером может служить конденсатор, два слоя в котором расположены параллельно – двухслойный конденсатор (рис. 69).

В этом случае вводят понятия действительной и мнимой диэлектрической проницаемости.

Действительная проницаемость:

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{(1 + \omega^2 \tau^2)}; \quad (101)$$

мнимая проницаемость:

$$\varepsilon'' = \frac{\gamma}{\omega} + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (102)$$

где ε_0 – проницаемость при низкой частоте; ε_∞ – проницаемость при высокой частоте; τ – время релаксации; γ – удельная омическая проводимость двух последовательных слоев.

Время релаксации:

$$\tau = \frac{\varepsilon' d_2 + \varepsilon'' d_1}{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1}. \quad (103)$$

Низко- и высокочастотные диэлектрические проницаемости:

$$\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon'_1 d_1 \gamma_2^2 + \varepsilon'_2 d_1 \gamma_1^2}{(\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1)^2}; \quad (104)$$

$$\varepsilon_\infty = \frac{d \varepsilon'_1 \varepsilon'_2}{d_1 \varepsilon'_2 + d_2 \varepsilon'_1}. \quad (105)$$

Из формул следует, что время наступления процесса релаксации и его интенсивность, т. е. разность $\varepsilon - \varepsilon_\infty$, определяются степенью различия свойств основной среды и проводящих включений.

Электрическая прочность – это способность материалов выдерживать высокие напряжения без резкого изменения электросопротивления.

Так, например, монокристаллы NaCl способны сохранять электроизолирующие свойства даже при напряженности 10^7 В/см. Однако при дальнейшем подъеме напряженности происходит следующее: протекающий по изолятору ток резко возрастает, а его сопротивление резко падает (изолятор с треском пробивается миниатюрной молнией). Такое явление называется *электрическим пробоем*, а соответствующая максимальная величина напряженности поля ($U_{\text{пр}}$), отнесенная к единице толщины образца (d), называется *электрической прочностью*:

$$E_{\text{пр}} = \frac{U_{\text{пр}}}{d}. \quad (106)$$

Экспериментально подтверждено, что величина электрической прочности зависит от толщины образца и максимальное ее значение составляет 10^9 В/см.

Известно несколько механизмов пробоя.

1. *Электронный пробой* обусловлен взаимодействием электронов из зоны проводимости с дефектами или неоднородностями структуры. Например, при попадании электрона в газовую полость или трещину он может быть легко разогнан до высоких значений энергии, достаточных для ионизации молекул или атомов. Это дает новые электроны проводимости, которые также ускоряются полем, что приводит к появлению лавины электронов и разрушению диэлектрика.

Весь процесс от случайного попадания электронов в полость структуры до полного пробоя развивается за 100 миллионных доли секунды.

2. *Тепловой (термический) пробой* происходит вследствие разогрева изолятора либо за счет диэлектрических потерь, либо за счет джоулевской теплоты.

Рост температуры изолятора вызывает термическое возбуждение электронов и их переход в зону проводимости. Если скорость возрастания температуры превзойдет скорость рассеяния теплоты, то возникает лавинообразный процесс, приводящий к пробую.

3. *Электронно-механический пробой* является следствием механических напряжений, создаваемых сильным электрическим полем.

В случае малой механической прочности под действием таких полей происходит деформация – сжатие диэлектриков. Уменьшение толщины образца обуславливает возрастание напряженности поля и дальнейшую деформацию. В результате наступает пробой либо механический (для хрупких материалов), либо электронный.

Сверхпроводимость – свойство некоторых материалов, состоящее в том, что их электрическое сопротивление скачком падает до нуля при охлаждении ниже определенной критической температуры T_k . Сверх-

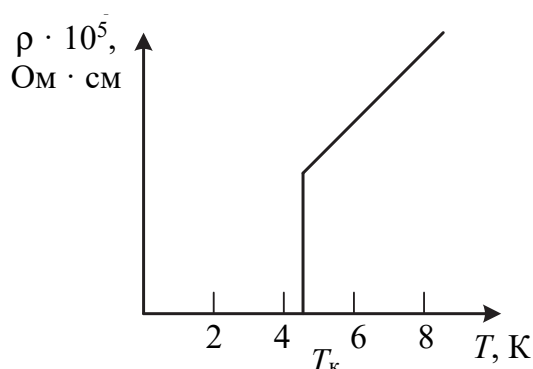


Рис. 70. Температурная зависимость электропроводимости ртути

проводимость была открыта Х. Камерлинг-Оннесом в 1911 году (Нобелевская премия 1913 года), который установил, что электро-сопротивление ртути при низких температурах (4,2 К) обращается в ноль (рис. 70). Сопротивление в чистых металлах обусловлено движением атомов, и поэтому следовало бы ожидать плавного уменьшения электро-сопротивле-

ния до нуля с падением температуры. На самом деле исчезновение электро-сопротивления происходит скачком в интервале нескольких сотых долей градуса.

Критическая температура T_k , при которой электро-сопротивление резко обращается в ноль, называется *температурой сверхпроводящего перехода*.

Такое поведение объясняется теорией БКШ, созданной в 1957 году и названной по первым буквам фамилий трех физиков Дж. Бардина, Л. Купера, Дж. Шриффера (Нобелевская премия 1972 года). Сверхпроводимость в теории БКШ объясняется тем, что часть обычно отталкивающихся друг от друга свободных электронов благодаря взаимодействию с фононами (квантами колебаний кристаллической решетки) образуют связанное состояние (так называемые «куперовские пары»). Эти пары имеют целый спин и при охлаждении «конденсируются», образуя сверхтекучую электронную жидкость. Сверхтекучесть позволяет конденсированным куперовским парам переносить электрический заряд без неупругих столкновений с кристаллической решеткой и оставшимися электронами.

Исходя из теории Бардина – Купера – Шриффера, температура сверхпроводящего перехода определяется по формуле

$$T_k \approx \Theta_D e^{\frac{1}{g}}, \quad (107)$$

где Θ_D – температура Дебая; g – постоянная, пропорциональная силе притяжения между электронами.

Сверхпроводимость обнаружена у более 25 металлических элементов, у большого числа сплавов, а также у некоторых керамических полупроводников.

Основным недостатком металлических сверхпроводников является повышенная температура сверхпроводящего перехода, которая достигается помещением материалов в жидкий гелий. Долгие годы велись работы по получению сверхпроводника с температурой, превышающей температуру кипения более доступного жидкого азота (77 К), в идеальном случае – получение сверхпроводников с $T_k = T_{\text{комн.}}$.

Первый успех был достигнут в 1986 году Й. Г. Беднорцем и К. А. Мюллером в исследовательском центре корпорации IBM – в керамических материалах с общей формулой $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ была обнаружена сверхпроводимость при необычно высокой температуре 30 К (– 243°C) (Нобелевская премия 1987 года). Эти соединения были названы высокотемпературными сверхпроводниками (ВТСП), а традиционные сверхпроводники стали именоваться низкотемпературными (НТСП). Исследовав множество близких соединений путем замены атомов лантана и бария другими, к 1993 году ученые получили целый ряд сверхпроводящих керамических материалов на основе оксидов меди, из которых самыми высокотемпературными оказались соединения с иттрием, барием и ртутью, такие как $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_{8+x}$, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_{8+x}$, $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_{8+x}$.

На сегодняшний день максимальная температура сверхпроводящего перехода в ВТСП в зависимости от давления достигает 135–160 К.

На основе сверхпроводящих материалов изготавливают сверхпроводящие магниты, кабели для передачи больших потоков энергии без потерь, логические элементы, элементы памяти компьютеров, сверхпроводящие кабели и фильтры в мобильной сети и т. д.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Наука вовсе не трудна и не тяжела, она, напротив, имеет свое обаяние для каждого человеческого ума – обаяние точности, полноты и системы.

Л. Н. Толстой

Магнитные свойства вещества – это его способность взаимодействовать с внешним магнитным полем, а вещества, обладающие этой способностью, называются *магнетиками*.

Мерой такой способности является магнитный момент ($\vec{M}$) или намагниченность ($\vec{I}$), которая представляет собой магнитный момент единичного объема (V):

$$\vec{I} = \frac{\vec{M}}{V}. \quad (108)$$

Намагниченность является векторной величиной, возрастающей с увеличением магнитной индукции и напряженности поля:

$$\vec{I} = \chi \vec{H} = \frac{1}{\mu \mu_0} \chi \vec{B}, \quad (109)$$

где χ – магнитная восприимчивость; $\vec{H}$ – напряженность поля; μ – относительная магнитная проницаемость среды, показывающая, во сколько раз магнитная индукция в данном объеме больше, чем магнитная индукция в вакууме; μ_0 – магнитная постоянная; $\vec{B}$ – магнитная индукция.

По абсолютному значению и знаку магнитной восприимчивости все вещества делятся на четыре группы:

- диамагнетики;
- парамагнетики;
- ферромагнетики;
- антиферромагнетики.

Магнитная восприимчивость – величина безразмерная, но может быть рассчитана на 1 кг вещества, в этом случае она называется

удельной магнитной восприимчивостью, или на один моль – молярная магнитная восприимчивость.

Если $\chi < 0$, то вектор намагниченности антипараллелен вектору напряженности поля. Магнетики, обладающие такими свойствами, называются *диамагнетиками*. Такие тела намагничиваются в направлении, противоположном магнитному полю, вследствие чего они выталкиваются из него.

Если $\chi > 0$, то вектор намагниченности параллелен вектору напряженности поля, и магнетики, обладающие такими свойствами, называются *парамагнетиками*. Такие тела намагничиваются в направлении магнитного поля и притягиваются магнитным полем.

В большинстве случаев, как видно из рис. 71, по модулю магнитная восприимчивость парамагнетиков превышает магнитную восприимчивость диамагнетиков.

Вместе с тем линейный ход зависимости $I = f(H)$ для парамагнетиков наблюдается только в области слабых полей и при высоких температурах.

В сильных полях и при низких температурах вектор намагниченности постепенно выходит на уровень «насыщения». Как для парамагнетиков, так и для диамагнетиков в отсутствии магнитного поля $I = 0$.

Кроме диа- и парамагнетиков существует большая группа веществ, обладающих спонтанной намагниченностью, т. е. имеющих $I \neq 0$ даже в отсутствие магнитного поля. Эта группа магнетиков называется *ферромагнетиками*. Для них присущ нелинейный ход зависимости $I = f(H)$, и полный цикл перемагничивания характеризуется петлей гистерезиса. Для ферромагнитных веществ свойственны большие значения магнитной восприимчивости и магнитной проницаемости среды; такие материалы притягиваются магнитным полем.

У *антиферромагнетиков* значения магнитной восприимчивости и магнитной проницаемости больше нуля и сравнимы по величине со значениями парамагнитных веществ.

Природа возникновения магнитных свойств и происхождение магнитного момента свободного атома обусловлены следующими причинами:

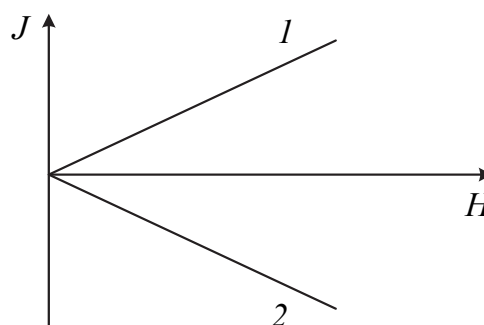


Рис. 71. Зависимость намагниченности от напряженности поля для диамагнетиков (1) и парамагнетиков (2)

- наличием спина, которым обладают все электроны;
- наличием у всех электронов орбитального момента, связанного с их вращением вокруг ядра;
- изменением орбитального момента при наложении внешнего магнитного поля.

В парамагнитных материалах спины неспаренных электронов различных атомов могут быть ориентированы случайным образом (рис. 72, *а*).

Для ферромагнетиков все спины неспаренных электронов выстраиваются параллельно, и материалы характеризуются общим магнитным моментом (рис. 72, *б*). При непараллельной упорядоченности спинов неспаренных электронов общий магнитный момент равен нулю, и такие вещества называются антиферромагнетиками (рис. 72, *в*). Если спины неспаренных электронов непараллельны, но количество спинов, ориентированных в противоположных направлениях, разное, то общий магнитный момент не равен нулю и такие вещества называются *ферримагнетиками* (рис. 72, *г*).

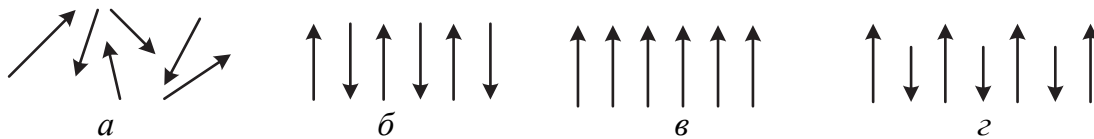


Рис. 72. Расположение магнитных моментов в магнетиках:
а – парамагнетик; *б* – ферромагнетик; *в* – антиферромагнетик;
г – ферримагнетик

Кроме вышеназванных особенностей магнетики различаются также температурной зависимостью магнитной восприимчивости.

Для многих парамагнитных веществ выполняется закон Кюри, согласно которому магнитная восприимчивость обратно пропорциональна температуре:

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (110)$$

где C – постоянная Кюри.

Однако в области низких температур (рис. 73) экспериментальные данные лучше всего согласуются с законом Кюри – Вейса:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}, \quad (111)$$

где Θ – константа Вейса.

Для ферро- и антиферромагнитных материалов температурная зависимость магнитной восприимчивости не отвечает закону Кюри – Вейса. Ферромагнитные материалы при низких температурах обладают большой магнитной восприимчивостью, которая резко изменяется по мере роста температуры. Выше температуры Кюри (T_C) материал теряет ферромагнитные свойства и превращается в парамагнетик (рис. 74, II $\rightarrow$ I). Магнитная восприимчивость антиферромагнетиков возрастает с повышением температуры и при определенной температуре – температуре Нееля (T_N) – превращается в парамагнетик (рис. 74, III $\rightarrow$ I).

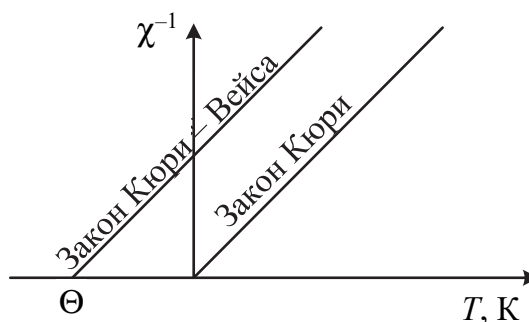


Рис. 73. Графическое выражение законов Кюри и Кюри – Вейса

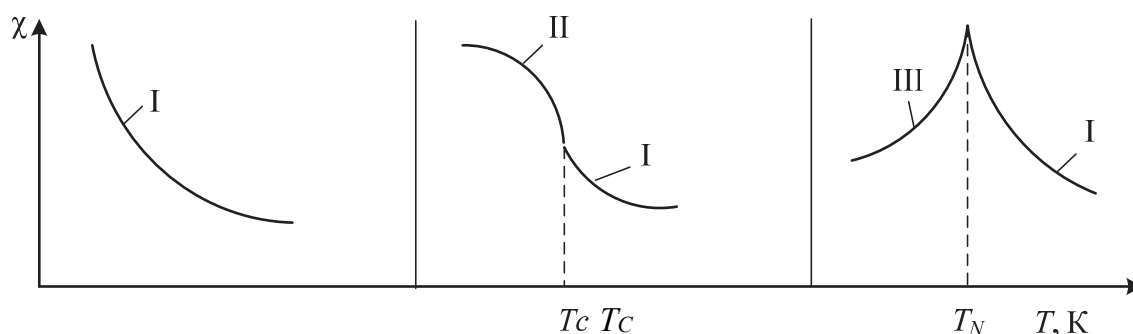


Рис. 74. Температурная зависимость магнитной восприимчивости парамагнетиков (I), ферромагнетиков (II) и антиферромагнетиков (III)

В любых материалах рост температуры приводит к тепловой энергии ионов и электронов, что обуславливает повышение структурной разупорядоченности. В парамагнитных материалах тепловая энергия ионов и электронов способствует частичному упорядочению расположения доменов, возникающего под действием внешнего магнитного поля. В ферро- и антиферромагнитных материалах влияние температуры сводится к разупорядочению спинов в их параллельном и антипараллельном расположении.

Ферромагнитные вещества имеют доменную структуру. Внутри домена все спины ориентированы параллельно, но различные домены имеют разную ориентацию спинов. Под действием внешнего магнитного поля в ферромагнитных веществах кривой зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля наблюдается гистерезис

подобно гистерезису на зависимостях поляризации от напряженности поля в сегнетоэлектрических материалах (см. рис. 64 на с. 117).

При достаточно больших значениях напряженности магнитного поля достигается намагниченность насыщения, когда спины всех доменов ориентированы параллельно друг другу. При намагничивании и размагничивании веществ в магнитных полях противоположного направления происходит рассеивание энергии в виде тепла. Величина магнитной энтальпии, потерянной в течение полного цикла (намагничивание – размагничивание), пропорциональна площади петли гистерезиса. Эта энергия носит название «магнитные потери на гистерезис».

Напряженность обратного магнитного поля, которую необходимо приложить, чтобы достичь полной размагниченности материала, называется коэрцитивной (удерживающей) силой (H_c).

Материалы с высокими значениями H_c называются магнитотвердыми. На рис. 75 представлена типичная петля гистерезиса для магнитотвердого (с большими потерями) ферромагнитного материала. С увеличением напряженности магнитного поля от исходной (нулевой) точки 1 намагничивание идет по штриховой линии 1–2, причем величина магнитного момента существенно изменяется по мере того, как возрастает намагниченность образца. В точке 2 достигается насыщение, т. е. при дальнейшем увеличении напряженности намагниченность больше не увеличивается. Если теперь постепенно уменьшать величину H до нуля, то кривая $B = f(H)$ уже не следует по прежнему пути, а проходит через точку 3, обнаруживая как бы «память» материала о «прошлой истории», откуда и название «гистерезис». Очевидно, что при этом сохраняется некоторая остаточная намагниченность (отрезок 1–3).

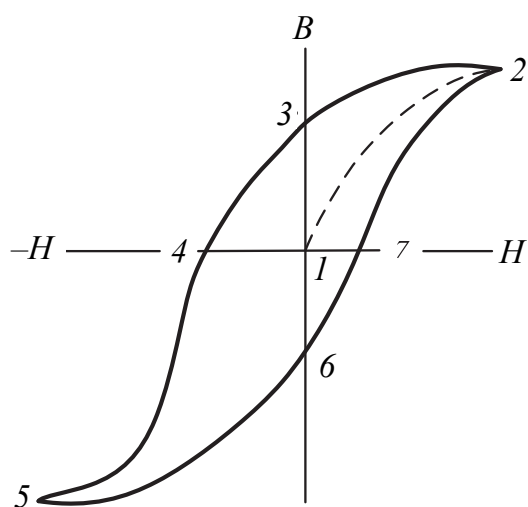


Рис. 75. Типичная петля гистерезиса для магнитотвердого ферромагнитного материала

После изменения направления намагничивающего поля на обратное кривая $B = f(H)$ проходит точку 4, причем отрезок 1–4 соответствует коэрцитивной силе, препятствующей размагничиванию. Дальнейший рост значений $-H$ приводит кривую гистерезиса в третий квадрант — участок 4–5. Следующее за этим уменьшение величины $-H$ до

нуля, а затем возрастание положительных значений H приводит к замыканию петли гистерезиса через точки 6, 7 и 2.

Материалы с низкими значениями H_c называются магнитмягкими. Они характеризуются низкой магнитной проницаемостью, и их петля гистерезиса является более узкой с малой площадью (рис. 76, *a*).

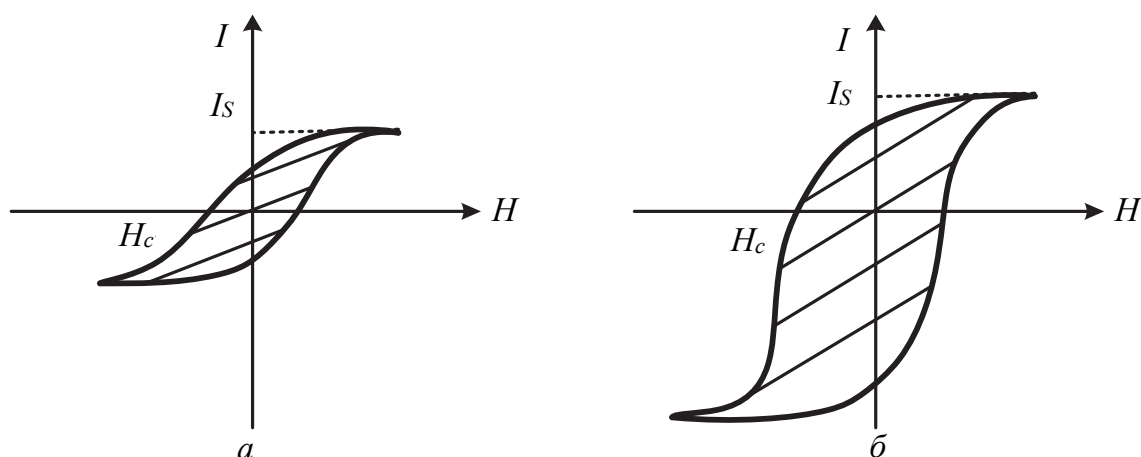


Рис. 76. Сопоставление кривых гистерезиса магнитомягкого (*a*) и магнитотвердого (*б*) материалов

К ним относится большая группа материалов, таких как мягкая сталь, специальные сплавы с большой магнитной проницаемостью, а также некоторые виды магнитной керамики. Такие материалы были созданы с целью снижения обусловленных гистерезисом энергетических потерь. Большинство подобных специальных материалов, как и ферриты, обладают высоким электрическим сопротивлением, благодаря чему уменьшаются не только магнитные потери, но и электрические, обусловленные вихревыми токами.

Многие магнитные материалы обладают магнитострикцией – способностью к изменению формы (объема и линейных размеров) при намагничивании. Например, никель и кобальт сжимаются в направлении намагничивания и растягиваются в перпендикулярном направлении. В качестве величины магнитострикции используют коэффициент магнитострикции:

$$\lambda_s = \frac{\Delta l}{l_0}. \quad (112)$$

Среди ТНиСМ наибольшее распространение получила магнитная керамика на основе феррошпинелей (ферриты), некоторые свойства которой представлены в табл. 11.

Таблица 11

Основные свойства простых ферритов

Химическая формула феррита	Точка Кюри, °С	Начальная магнитная проницаемость	Коэрцитивная сила
$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	585	70	3
$\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	300	250	0,4–1
$\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	590	30	4–10
$\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	520	1,1	400
$\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	455	90	1,5
$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	440	60	11

Ферриты, как правило, кристаллические вещества со сравнительно высокими твердостью и температурами плавления. Они не растворяются в воде и органических растворителях, разлагаются кислотами; устойчивы на воздухе, но при температурах 1000°С и выше могут диссоциировать, а содержащие Fe^{2+} и Mn^{2+} – окисляться. Соотношение катионов и анионов в ферритах может отличаться от стехиометрического при избытке или недостатке кислорода.

Поликристаллические ферриты производят по керамической технологии.

Из ферритового порошка, синтезированного из смеси исходных ферритообразующих компонентов и гранулированного со связкой, прессуют изделия нужной формы, которые подвергают затем спеканию при температурах от 900 до 1500°С на воздухе или в специальной газовой атмосфере. В качестве исходных материалов применяют смеси оксидов или карбонатов, совместно упаренных растворов солей (нитратов, сульфатов, двойных сульфатов типа шенитов) или совместно осажденных гидроксидов, оксалатов и карбонатов.

Области применения ферритов в современной технике разнообразны и обширны.

Благодаря уникальному сочетанию высоких магнитных свойств и низкой электропроводности ферриты не имеют конкурентов среди других магнитных материалов в технике высоких частот (более 100 кГц). Ферриты используют в качестве магнитных материалов в радиотехнике, электронике, автоматике и вычислительной технике (ферритовые поглотители электромагнитных волн, антенны, сердечники, элементы памяти, постоянные магниты и т. д.).

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С тех пор как мир возник во мгле,
Еще никто на всей земле
Не предавался сожаленью
О том, что отдал жизнь ученью.

Рудаки

При падении света на твердый материал между ними происходит взаимодействие, проявляющееся в различных оптических явлениях: отражение света, поглощение, рассеяние, преломление, дисперсия, пропускание, а также изменение цвета. У различных веществ эти явления протекают по-разному и являются результатом взаимодействия света с электромагнитным излучением. По величине энергии кванта света (фотона) различают следующие виды электромагнитных излучений: γ -излучение, рентгеновское, ультрафиолетовое, видимое и инфракрасное.

Оптический диапазон длин волн (180–5000 нм) включает три области: ультрафиолетовую (180–400 нм), видимую (400–780 нм) и инфракрасную (780– $5 \cdot 10^5$ нм). На рис. 77 представлена шкала электромагнитных волн.



Рис. 77. Шкала электромагнитных волн

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

Видимый свет занимает диапазон приблизительно от 400 до 780 нм (0,4–0,78 мкм).

Взаимодействие света с твердым материалом можно разделить на два типа:

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

К первому типу взаимодействий относят пропускание, рассеяние, вращение в плоскости поляризации и т. д. Сохранение энергии кванта света означает, что при взаимодействии с твердым телом отсутствует эффект передачи энергии.

Во взаимодействиях второго типа энергия фотона передается твердому телу, в результате чего могут генерироваться различные квазичастицы. Эти взаимодействия можно разделить на две группы: неэлектрические и электрические. Первую группу составляют явления, в которых в результате взаимодействия фотонов с твердым телом рождаются квазичастицы, не имеющие электрического заряда (фононы, экситоны и другие фотоны). Во вторую группу входят явления, получившие название «фотоэлектрические». В них энергия фотонов поглощается твердым телом и при этом генерируются свободные электроны, дырки или пары «электрон – дырка», наблюдается фотоэлектрическая эмиссия, возникают различные поверхностные или объемные явления с участием заряженных частиц. Схематически виды взаимодействия кванта света с пластиной материала представлены на рис. 78.

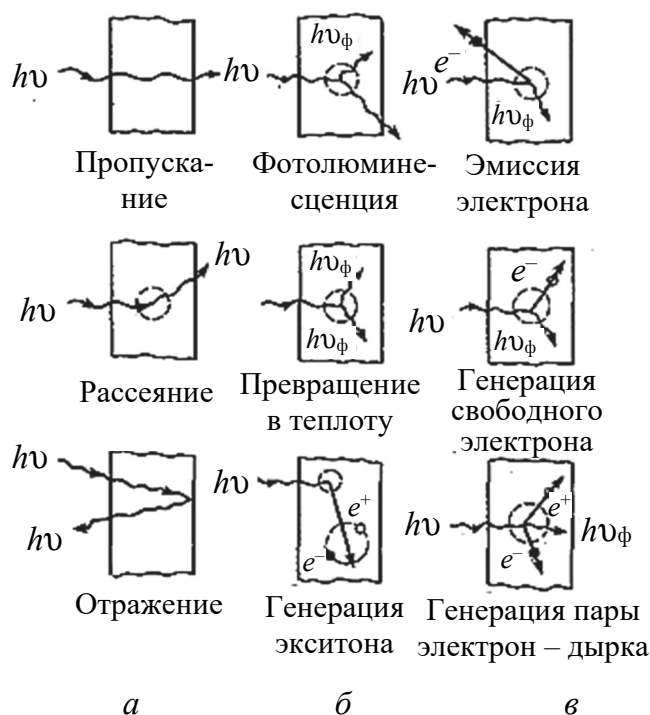


Рис. 78. Виды взаимодействия света с твердым телом:
а – процессы с сохранением энергии кванта; б и в – процессы с превращением энергии кванта (б – неэлектрические, в – электрические)

На границе раздела двух прозрачных сред свет может частично отразиться так, что часть световой энергии будет распространяться после отражения по новому направлению, а часть пройдет через границу и продолжит распространяться во второй среде. Такое поведение света объясняется рядом законов геометрической оптики.

Закон отражения света: падающий и отраженный лучи, а также перпендикуляр к границе раздела двух сред, восстановленный в точке падения луча, лежат в одной плоскости (плоскость падения). Угол отражения γ равен углу падения α (рис. 79).

Закон преломления света: падающий и преломленный лучи, а также перпендикуляр к границе раздела двух сред, восстановленный в точке падения луча, лежат в одной плоскости. Отношение синуса угла падения α к синусу угла преломления β есть величина, постоянная для двух данных сред:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}. \quad (113)$$

Закон преломления был экспериментально установлен голландским ученым В. Снеллиусом в 1621 году.

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:

$$n = \frac{n_2}{n_1}. \quad (114)$$

Законы отражения и преломления находят объяснение в волновой физике. Согласно волновым представлениям, преломление является следствием изменения скорости распространения волн

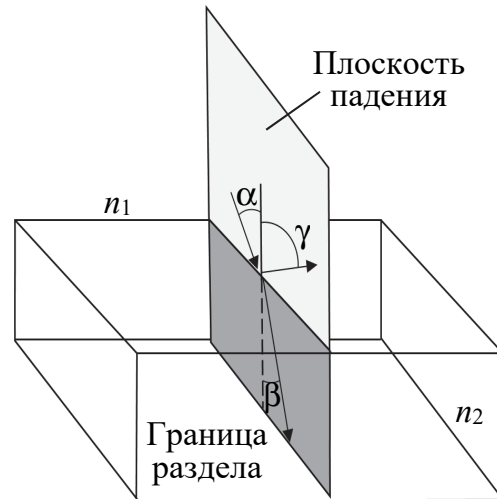


Рис. 79. Законы отражения и преломления:
 $\gamma = \alpha$; $n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta$

при переходе из одной среды в другую. Физический смысл показателя преломления состоит в отношении скорости распространения волн в первой среде v_1 к скорости их распространения во второй среде v_2 :

$$n = \frac{v_2}{v_1}. \quad (115)$$

Показатель преломления меняется от 1,0003 для воздуха и до 2,7 для твердых оксидов. Для силикатных стекол $n = 1,5$ –1,9.

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

$$n_x = \frac{c}{v}. \quad (116)$$

Среду с меньшим абсолютным показателем преломления называют оптически менее плотной.

При переходе света из оптически более плотной среды в оптически менее плотную ($n_2 < n_1$, например, из стекла в воздух) можно наблюдать явление полного отражения, т. е. исчезновение преломленного луча. Это явление наблюдается при углах падения, превышающих некоторый критический угол $\alpha_{\text{пр}}$, который называется предельным углом полного внутреннего отражения.

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

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

$$\sin \alpha_{\text{пред}} = \frac{1}{n}, \quad (117)$$

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

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

Явление полного внутреннего отражения находит применение во многих оптических устройствах. Наиболее интересным и практически важным применением является создание волоконных световодов, которые представляют собой тонкие (от нескольких микрометров до миллиметров) произвольно изогнутые нити из оптически прозрачного материала (стекло, кварц).

Свет, попадающий на торец световода, может распространяться по нему на большие расстояния за счет полного внутреннего отражения от боковых поверхностей (рис. 80), однако при сильном изгибе волокна закон полного внутреннего отражения нарушается, и свет частично выходит из волокна через боковую поверхность. Научно-техническое направление, занимающееся разработкой и применением оптических световодов, называется волоконной оптикой.



Рис. 80. Распространение света в волоконном световоде

Величина n зависит от длины световой волны, и эта зависимость носит название *дисперсии показателя преломления*. Количественно дисперсия характеризуется разностью показателей преломления вещества, измеренных при некоторых фиксированных длинах волн, пограничные интервалы которых называются полосами поглощения. У различных стекол эти полосы разные.

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 -линию, и две линии в спектре свечения водорода: красную ($\lambda = 656,3$ нм) – C -линию и синюю ($\lambda = 486,1$ нм) – F -линию.

Преломляющее вещество характеризуется величиной относительной дисперсии:

$$\frac{n_F - n_C}{n_D - 1}, \quad (118)$$

или коэффициентом дисперсии – *числом Аббе*:

$$v_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}. \quad (119)$$

Чем меньше число Аббе, тем больше дисперсия, т. е. сильнее зависимость показателя преломления от длины волны.

Например, по значениям числа Аббе осуществляется классификация оптических стекол на две группы: стекла для которых $v_D > 60$, называются кроны, а для которых $v_D < 60$ – флинты.

Дисперсия света является причиной разложения естественного белого света на монохроматические составляющие – спектр – при прохождении его через преломляющую дисперсионную призму. Спектр белого света в порядке убывания длин волн состоит из семи цветов, плавно переходящих друг в друга: красного, оранжевого, желтого, зеленого, голубого, синего и фиолетового.

Дисперсией света объясняется радужная окраска изображений, наблюдаемых через линзу. Края линзы, подобно призме, разлагают свет на составляющие, окрашивая рассматриваемые предметы в радужные ореолы.

Прохождение света через вещество сопровождается потерями световой энергии, что обусловлено отражением, поглощением и рассеянием света. Эти потери характеризуются несколькими константами:

– коэффициент отражения:

$$R = \frac{I_R}{I}, \quad (120)$$

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

– коэффициент пропускания:

$$T = \frac{I_T}{I}, \quad (121)$$

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

– коэффициент рассеивания:

$$A = \frac{I_A}{I}, \quad (122)$$

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

Для любой поверхности должна соблюдаться следующая закономерность:

$$T + R + A = 1. \quad (123)$$

Коэффициент отражения зависит от показателя преломления, что выражается следующей формулой:

$$R = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2. \quad (124)$$

Кроме этого, пространственное распределение интенсивности отраженного света определяется отношением размеров неровностей

поверхности (границы раздела) к длине волны падающего излучения (λ). Если неровности малы по сравнению с λ , то имеет место правильное, или зеркальное, отражение света. Когда размеры неровностей соизмеримы с λ или превышают ее (шероховатые поверхности, матовые поверхности) и расположение неровностей беспорядочно, то происходит диффузное отражение света.

Усиление диффузионного отражения света от идеально гладких поверхностей до поверхностей с возрастающей степенью шероховатости показано на рис. 81. Возможно также смешанное отражение, при котором часть падающего излучения отражается зеркально, а часть – диффузно.

Таким образом, для получения блестящей поверхности необходимо обеспечивать минимальную шероховатость поверхности или повышать отражательную способность за счет использования металлических покрытий с высоким показателем преломления. Распространение светового потока, вошедшего в вещество после отражения некоторой его части поверхностью образца, сопровождается его дальнейшим ослаблением, которое обусловлено поглощением и рассеянием света. Поглощение света объясняется тем, что часть проходящего сквозь среду светового потока необратимо переходит в собственную энергию атомов, молекул и в конечном счете в тепло.

Кроме этого, коэффициент пропускания зависит от толщины образца, что выражается соотношением

$$T = e^{-E_e x}, \quad (125)$$

где E_e – натуральный показатель ослабления потока; x – толщина образца.

Рассеяние света заключается в том, что из регулярного светового потока, распространяющегося по законам геометрической оптики, часть энергии непрерывно уходит, распространяясь в виде диффузионного потока по всем направлениям.

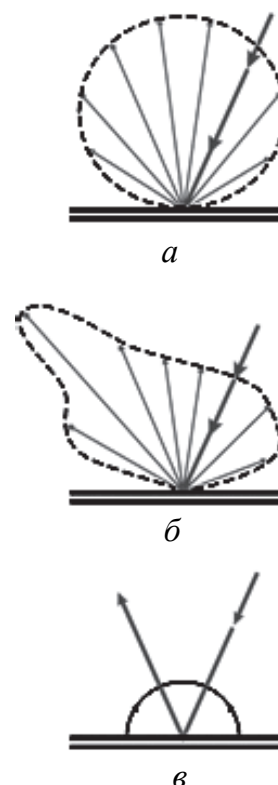


Рис. 81. Усиление диффузионного отражения от гладкой поверхности (а) к шероховатой (б и в)

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).

Поглощение и рассеивание света являются основными характеристиками, определяющими такое оптическое свойство, как прозрачность.

В настоящее время известен целый ряд тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, характеризующихся высокой прозрачностью в оптическом диапазоне: силикатные, фосфатные и боратные стекла, керамика на основе нитридов и шпинелей, прозрачные сителлы и др.

Многочисленными исследованиями в области производства прозрачных материалов установлен ряд факторов, оказывающих существенное влияние на прозрачность. К ним относятся следующие.

1. Гетерогенность (гомогенность) материала. Прозрачными считаются вещества, имеющие одну фазу с постоянным показателем преломления (например, стекло). Для керамики, имеющей гетерогенную структуру, характерно рассеяние света на границе раздела фаз; чем больше выражена гетерогенность материала, тем ниже его светопропускание.

Наличие в исходном сырье примесей может способствовать образованию посторонних фаз с величиной показателя преломления n , отличной от n основной фазы, что снижает прозрачность готового продукта. Отсюда вытекают следующие технологические требования к прозрачным материалам:

- высокая чистота исходного сырья, т. е. отсутствие примесей, нарушающих монофазность получаемого материала;
- удаление пор путем введения уплотняющих добавок в количестве, позволяющем не нарушать эту монофазность;
- равномерное распределение добавки по объему для получения однофазной структуры.

2. Анизотропия (изотропия) материала. Анизотропия оптических свойств кристаллов оказывает существенное влияние на их прозрачность в поликристаллической керамике, поскольку ориентация кристаллов в материале хаотична и показатель преломления

меняется в зависимости от направления кристаллографических осей кристаллов.

Показатель преломления одинаков во всех направлениях только у стекла и кристаллов с кубической решеткой, но даже для полностью гомогенного поликристаллического материала, вследствие беспорядочного расположения кристаллов, часть света будет рассеиваться на их границах, что может существенно снизить светопрозрачность.

3. Размер кристаллов. Светопропускание сильно зависит от размеров кристаллов: когда длина волны падающего света близка к размеру зерна, то происходит максимальное поглощение. Следовательно, можно повысить коэффициент пропускания светопрозрачных материалов, регулируя в определенных пределах размеры кристаллов материала, например, путем введения модифицирующих добавок, а также изменением температуры и продолжительности спекания.

4. Пористость. Большинство плотноспеченных поликристаллических материалов содержат закрытые поры, поскольку получить беспористую структуру весьма сложно без применения специальных методов. Наличие газовой фазы (пор) значительно снижает прозрачность материала, поскольку показатель преломления газовой фазы крайне мал ($n < 1$). Например, в корундовой керамике при пористости $\approx 0,3\%$ светопропускание составляет всего 10%. Поэтому при изготовлении прозрачной керамики стараются снизить до минимума остаточную пористость и устранить инородные включения.

5. Чистота обработки поверхности. Наличие на поверхности неровностей и шероховатостей значительно снижает светопропускание. Влияние шероховатости поверхности на светопропускание прозрачной керамики иллюстрируется следующим примером. Повышение класса чистоты корундовой керамики с 5 до 7 (соответствует степени шероховатости поверхности от 0,25 до 1,25 мкм) увеличивает просвечиваемость с 40–45 до 60%, а после полирования – до 80% (при длине волны падающего света 500 нм).

Немаловажным оптическим свойством многих силикатных материалов является *цвет*.

Окрашивание твердых тел обусловлено их взаимодействием с видимой частью электромагнитных волн. Если окрашенное твердое тело облучать белым цветом, то часть излучения из видимой области спектра поглощается этим веществом. Возникающая при этом окраска вещества отвечает непоглощенной части облучения и соответствующим ей длинам электромагнитных волн.

Часто окраска в твердом теле определяется присутствием в нем ионов переходных металлов. В молекулярных соединениях основной причиной появления окраски являются электромагнитные переходы между d -орбиталями ионов переходных металлов (так называемые d -переходы). С этим явлением, 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) и хроматов (желтый).

Еще одним источником возникновения окраски в твердых телах являются возможные электронные переходы между энергетическими зонами. Переходы электронов с одного из внешних энергетических уровней на другой сопровождаются изменением энергии $\approx 1\text{--}10$ эВ. Эти значения энергии отвечают ближней ИК-области и ближней УФ-области электромагнитных волн, и поэтому такие переходы часто сопровождаются изменением окраски вещества. Существует 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 такого типа относят:

- d - d и f - f переходы в соединениях переходных металлов;
- переходы электронов внешних энергетических уровней в соединениях тяжелых металлов (например, в Pb^{2+} – $6s$ - $6p$ переходы);
- переходы, связанные с наличием дефектов в кристаллической решетке, на которых локализованы электроны и дырки. Этим объясняется образование так называемых центров окраски материала (F -центры – наличием примесных электронов, M - и V -центры – наличием дырок и вакансий);
- переходы с участием коллоидных частиц, способных осаждаться в материале в виде самостоятельной фазы (например, атомы Ag в фотохромных стеклах).

2. Перемещение электрона с локализованной орбитали одного из атома на орбиталь соседнего атома с более высокой энергией. Спектры поглощения, содержащие полосы, отвечающие этим переходам, называют спектрами переноса заряда. Такие переносы заряда осуществляются в соединениях переходных металлов со смешанной валентностью (например, в магнетите или хромите).

3. Перемещение электрона с локализованной орбитали одного из атомов в энергетическую зону, общую для всего твердого тела, – зону проводимости (например, халькогенидные стекла).

4. Перемещение электрона из одной энергетической зоны в другую с более высокой энергией (например, из валентной зоны в зону проводимости).

В теории цвета выделяют два закона, которые характеризуют поглощение цвета силикатными материалами.

Закон Ламбера характеризует поглощение светом тепловой энергии:

$$F = F_0 \cdot 10^{-al}, \quad (126)$$

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

Закон Бера рассматривает поглощение света как результат влияния красителей:

$$F = F_0 \cdot 10^{-bcdl}, \quad (127)$$

где b – светопоглощение красителя; c – концентрация красителя в стекле; d – плотность стекла.

Законы применимы для прозрачных стекол и используются для расчета прозрачности цветных стекол.

В физике под термином цвет понимают свойство световых потоков вызывать у человека определенное зрительное ощущение. Зрительная система человека воспринимает электромагнитную энергию с длинами волн от 400 до 700 нм как видимый свет ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Свет принимается либо непосредственно от источника, например электрической лампочки, либо косвенно при отражении от поверхности объекта или преломлении в нем.

Источник или объект является ахроматическим, если наблюдаемый свет содержит все видимые длины волн в приблизительно равных количествах. Ахроматический источник кажется белым, а отраженный или преломленный ахроматический свет – белым, черным или серым. Белыми выглядят объекты, ахроматически отражающие более 80% света белого источника, а черными – менее 3%. Промежуточные значения дают различные оттенки серого. Интенсивность отраженного света удобно рассматривать в диапазоне от 0 до 1, где 0 соответствует черному, 1 – белому, а промежуточные значения – серому цвету.

Если воспринимаемый свет содержит длины волн в произвольных неравных количествах, то он называется хроматическим. Если длины волн сконцентрированы у верхнего края видимого спектра, то свет кажется красным или красноватым, т. е. доминирующая длина волны лежит в красной области видимого спектра. Если длины волн сконцентрированы в нижней части видимого спектра, то свет кажется синим или голубоватым, т. е. доминирующая длина волны лежит в синей части спектра (см. рис. 77 на с. 133). Однако сама по себе электромагнитная энергия определенной длины волны не имеет никакого цвета. Зависимость между энергетическими и визуальными величинами определяется так называемой кривой чувствительности глаза (рис. 82), или кривой относительной видимости.

Как видно из рис. 82, при дневном свете чувствительность глаза максимальна при длине волны порядка 550 нм, а на краях видимого диапазона спектра она резко падает.

Обычно встречаются не чистые монохроматические цвета, а их смеси. В основе трехкомпонентной теории света лежит предположение о том, что в центральной части сетчатки находятся три типа чувствительных к цвету колбочек. Первый воспринимает длины волн, лежащие в середине видимого спектра, т. е. зеленый цвет; второй – длины волн у верхнего края видимого спектра, т. е. красный цвет; третий – короткие волны нижней части спектра, т. е. синий. Относительная чувствительность глаза (рис. 82) максимальна для зеленого цвета и минимальна для синего. Если на все три типа колбочек воздействует одинаковый уровень энергетической яркости (энергия в единицу времени), то свет кажется белым.

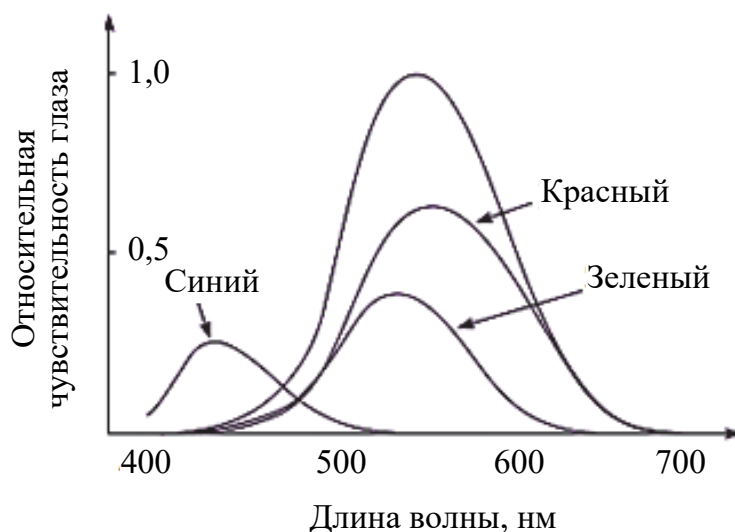


Рис. 82. Кривая чувствительности глаза

Известно, что зрительная система способна различать примерно 350 000 цветов. Если цвета разнятся только по тонам, то в сине-желтой части спектра различными оказываются цвета, у которых доминирующие длины волн отличаются на 1 нм, в то время как у краев спектра – на 10 нм. Четко различимы примерно 128 цветовых тонов. Если меняется только насыщенность, то зрительная система способна выделить уже не так много цветов. Существует 16 степеней насыщенности желтого и 23 – красно-фиолетового цвета.

В 1931 году в Англии состоялось заседание Международной комиссии по освещению (МКО) (Commission International de l'Eclairage), на котором обсуждались международные стандарты определения и измерения цветов. В качестве стандарта был выбран двумерный цветовой график МКО (рис. 83).

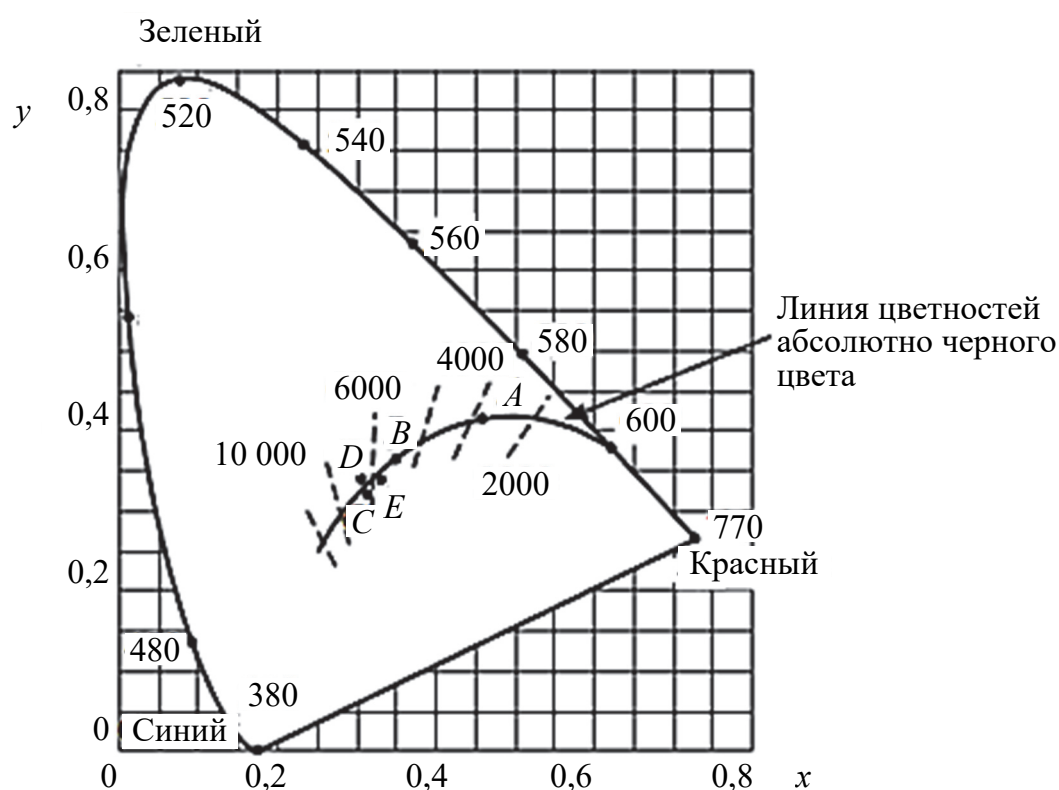


Рис. 83. Треугольник цветности МКО

Основные цвета МКО, полученные из стандартных функций реакции глаза, обозначаются индексами X , Y , Z – красный находится в нижнем правом углу, зеленый – вверху, а синий – в левом нижнем углу графика. Отрезок, соединяющий концы кривой, называется линией пурпурных цветностей. Кривая внутри контура

соответствует цвету абсолютно черного тела при нагревании от 1000 К до бесконечности. Пунктиром обозначена температура, а также направления, вдоль которых глаз хуже всего различает изменение цвета.

Точками обозначены стандартные источники освещения, которые воспроизводят излучения разных типов – от искусственного до естественного.

Опорный белый цвет – 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} ($x = 0,313$, $y = 0,329$). Источник A аппроксимирует теплый цвет газонаполненной лампы накаливания с вольфрамовой нитью при 2856 К. Он намного «краснее» остальных. Источник B соответствует солнечному свету в полдень, а C – полуденному освещению при сплошной облачности. Источник C принят в качестве опорного белого цвета Национальным комитетом по телевизионным стандартам (NTSC). Источник D_{65} , соответствующий излучению абсолютно черного тела при 6504 К, несколько зеленее. Он применяется в качестве опорного белого цвета во многих мониторах.

Контур, напоминающий крыло, это геометрическое место точек всех видимых длин волн, т. е. линия спектральных цветностей. Числа на контуре соответствуют длине волны в данной точке.

Комиссия решила ориентировать треугольник XYZ таким образом, чтобы равные количества гипотетических основных цветов XYZ в сумме давали белый.

Международной системой измерения цвета предусмотрено каждый монохроматический цвет характеризовать тремя величинами: цветовым тоном, насыщенностью и светлотой.

Цветовой тон, или *доминирующая длина волны*, – длина волны монохроматического излучения, смешение которого в определенной пропорции с белым обеспечивает получение цвета, тождественного в визуальном отношении данному.

Насыщенность, или *чистота*, – степень ослабления (разбавления) данного цвета белым цветом. У чистого цвета она равна 100% и уменьшается по мере добавления белого. Насыщенность ахроматического цвета составляет 0%, а его светлота равна интенсивности этого света.

Треугольник XYZ был выбран так, чтобы в него входил весь видимый спектр. Координаты цветности МКО таковы:

Координаты цветности x и y представляют собой относительные количества трех основных цветов XYZ , требуемые для составления любого цвета, однако они не задают яркость (интенсивность) результирующего цвета. Яркость определяется координатой Y , а X и Z подбираются в соответствующем масштабе. При таком соглашении (x, y, Y) определяют как цветность, так и яркость. Обратное преобразование координат цветности в координаты цвета XYZ имеет вид:

Как видно на рис. 84, цветовой график очень удобен. Чтобы получить дополнительный цвет, нужно продолжить прямую,

проходящую через данный цвет и опорный белый, до пересечения с другой стороной кривой. Например, дополнительным к красно-оранжевому цвету C_4 ($\lambda = 610$ нм) является сине-зеленый цвет C_5 ($\lambda = 491$ нм). При сложении в определенной пропорции цвета и его дополнения получается белый. Для того чтобы найти доминирующую длину волны цвета, нужно продолжить прямую, проходящую через опорный белый и данный цвет, до пересечения с линией спектральных цветностей. Например, на рис. 84 доминирующая длина волны цвета C_6 равна 570 нм, т. е. она желто-зеленая. Если прямая пересекает линию пурпурных цветностей, то у этого цвета нет доминирующей длины волны в видимой части спектра. В этом случае она определяется как дополнительная доминирующая длина волны с индексом «С», т. е. прямая продолжается от цвета через опорный белый в обратном направлении. Например, доминирующая длина волны цвета C_7 равна 500 нм.

Чистые или полностью насыщенные (на 100%) цвета лежат на линии спектральных цветностей. Опорный белый считается полностью разбавленным, т. е. его чистота равна 0%. Чтобы вычислить чистоту промежуточных цветов, надо найти отношение расстояния от опорного белого до данного цвета к расстоянию от опорного белого до линии спектральных или пурпурных цветностей. Например, чистота цвета C_6 на рис. 84 равна $a/(a + b)$, а C_7 равна $c/(c + d)$.

Координаты цветности МКО для смеси двух цветов определяются сложением основных цветов. Смесь цветов $C_1(x_1, y_1, z_1)$ и $C_2(x_2, y_2, z_2)$ является $C_{12} = (x_1 + x_2) + (y_1 + y_2) + (z_1 + z_2)$.

Пользуясь вышеприведенными уравнениями (128) и введя обозначения $T_1 = Y_1/y_1$, $T_2 = Y_2/y_2$, получаем координаты цветности смеси: $x_{12} = (x_1 T_1 + x_2 T_2)/(T_1 + T_2)$, $y_{12} = (y_1 T_1 + y_2 T_2)/(T_1 + T_2)$, $Y_{12} = Y_1 + Y_2$. Этим способом можно сложить и большее количество цветов, если последовательно добавлять в смесь новые цвета.

На рис. 85 изображен график цветности МКО с названиями обычных воспринимаемых цветов. В надписях маленьким буквам в сокращенных названиях цветов соответствует суффикс «-оват», например уG, это *желтовато-зеленый* (yellowish-green). Каждый цвет на своем участке меняет насыщенность или чистоту от почти нулевой около источника (пастельный цвет) до полной (сочной) у линии спектральных цветностей.

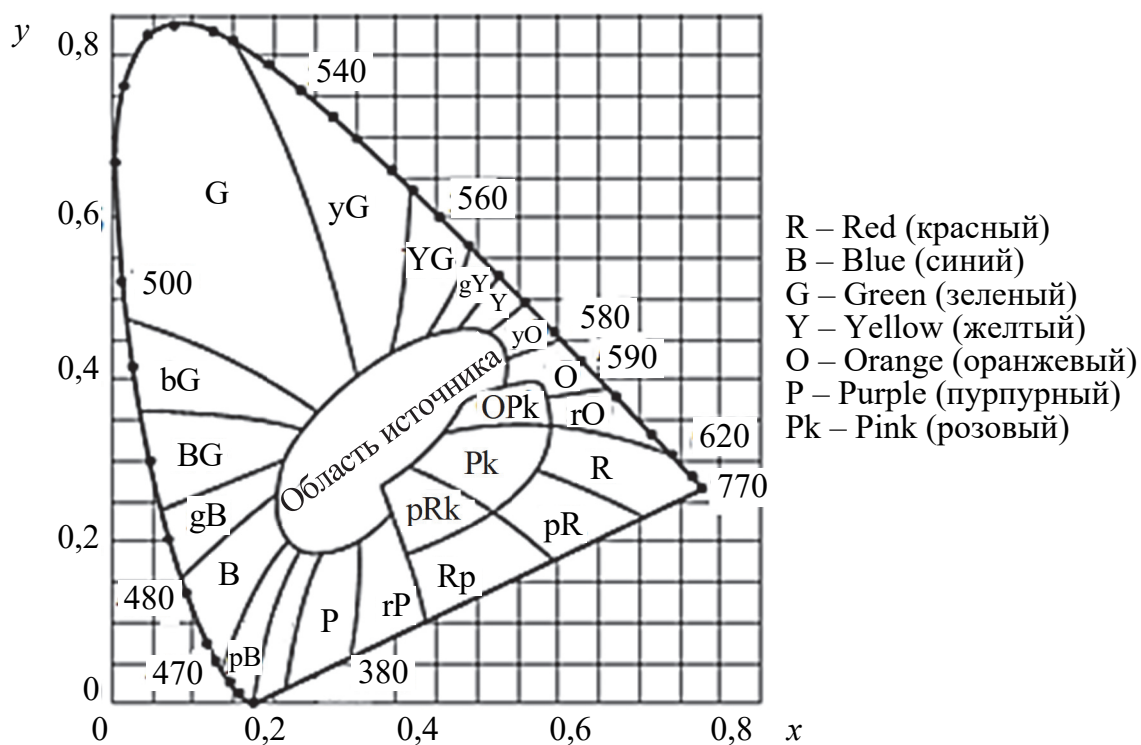


Рис. 85. Треугольник МКО с названиями цветов

Окрашивание тугоплавких неметаллических и силикатных материалов может быть обусловлено созданием в структуре материала центров окраски (например, стекло) или использованием специально синтезированных носителей цвета – пигментов, которые могут вводиться в составы керамических масс, глазурей, сухих строительных смесей и т. д.

1. Терещенко, И. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 1 / И. М. Терещенко, Е. Е. Трусова. – Минск: БГТУ, 2018. – 273 с.
2. Терещенко, И. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. пособие. В 2 кн. Кн. 1 / И. М. Терещенко. – Минск: БГТУ, 2020. – 171 с.
3. Терещенко, И. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. пособие. В 2 кн. Кн. 2 / И. М. Терещенко. – Минск: БГТУ, 2020. – 175 с.
4. Бобкова, Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / Н. М. Бобкова. – Минск: Высшая школа, 2007. – 301 с.
5. Рабухин, А. И. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений / А. И. Рабухин, В. Г. Савельев. – М.: Инфра-М, 2008. – 360 с.
6. 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.
7. Физическая химия силикатов / А. А. Пащенко [и др.]. – М.: Высшая школа, 1986. – 386 с.
8. Павлов, П. В. Физика твердого тела / П. В. Павлов, А. Ф. Хохлов. – М.: Высшая школа, 2005. – 494 с.
9. Физика твердого тела / под ред. И. К. Верещагина. – М.: Высшая школа, 2001. – 237 с.
10. Щипалов, Ю. К. Термохимия и термодинамика силикатов и тугоплавких соединений / Ю. К. Щипалов. – Иваново: ИХТИ, 1984. – 100 с.
11. Андреев, Ю. Я. Физика и химия твердого тела. Точечные дефекты в ионных кристаллах: метод. указания / Ю. Я. Андреев, А. В. Новиков, Е. А. Новикова. – М.: МИСИС, 2003. – 82 с.
12. Третьяков, Ю. Д. Введение в химию твердых материалов / Ю. Д. Третьяков, В. И. Путляев. – М.: Наука, 2006. – 402 с.
13. Бобкова, Н. М. Физико-химия твердого состояния силикатных тугоплавких неметаллических материалов / Н. М. Бобкова. – Минск: БГТУ, 1996. – 127 с.
14. Вест, А. Химия твердого тела / А. Вест. – М.: Мир, 1988. – 558 с.

Введение	3
Глава 1. Исторический обзор возникновения и эволюция создания тугоплавких неметаллических и силикатных материалов	4
Глава 2. Общая характеристика и основные свойства твердых материалов	14
Глава 3. Особенности строения твердых материалов	22
Глава 4. Физико-химические основы получения тугоплавких неметаллических и силикатных материалов	47
Глава 5. Тепловые свойства тугоплавких неметаллических и силикатных материалов	62
Глава 6. Механические свойства тугоплавких неметаллических и силикатных материалов	84
Глава 7. Электрические свойства тугоплавких неметаллических и силикатных материалов	103
Глава 8. Магнитные свойства тугоплавких неметаллических и силикатных материалов	126
Глава 9. Оптические свойства тугоплавких неметаллических и силикатных материалов	133
Рекомендуемая литература	150

Учебное издание

**Бирюк Виктор Алексеевич
Трусова Екатерина Евгеньевна
Климош Юрий Александрович**

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ.
ФИЗИКОХИМИЯ ТВЕРДОГО
СОСТОЯНИЯ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *О. П. Приходько*
Компьютерная верстка *Е. А. Матейко*
Дизайн обложки *Д. А. Полешова*
Корректор *О. П. Приходько*

Подписано в печать 26.11.2024. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 8,8. Уч.-изд. л. 9,1.
Тираж 78 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.