

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Е. Е. ТРУСОВА, Ю. Г. ПАВЛЮКЕВИЧ

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

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

Минск 2026

УДК 666.017:544.2(075.8)

ББК 30.36я73

Т77

Р е ц е н з е н т ы :

кафедра порошковой металлургии, сварки и технологии материалов
Белорусского национального технического университета
(член-корреспондент НАН Беларуси, заслуженный деятель науки
Республики Беларусь, доктор технических наук,
профессор *Ф. И. Пантелеенко*);
профессор кафедры общей химии и методики преподавания 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».

Трусова, Е. Е.

Т77 Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Практикум : учеб.-метод. пособие для студентов специальности 6-05-0711-05 «Технология стекла, керамики и вяжущих материалов» / Е. Е. Трусова, Ю. Г. Павлюкевич. – Минск : БГТУ, 2026. – 181 с.
ISBN 978-985-897-328-5.

Учебно-методическое пособие предназначено для выполнения лабораторных заданий по изучению основных физико-химических свойств тугоплавких неметаллических и силикатных материалов в твердом состоянии, определению фазовых состояний в системах в зависимости от химического состава и температуры, изучению явлений полиморфизма, изоморфизма, реакций в твердом состоянии, свойств материалов в стеклообразном и расплавленном состоянии. В результате овладения дисциплиной студенты смогут усвоить основные концепции физической химии и приобрести практические навыки в области получения силикатных материалов с регулируемым фазовым составом, заданными свойствами и структурой.

УДК 666.017:544.2(075.8)

ББК 30.36я73

ISBN 978-985-897-328-5

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2026
© Трусова Е. Е., Павлюкевич Ю. Г., 2026

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» является фундаментом современного материаловедения, и с каждым годом его роль становится все более значительной. Специалисты, 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, а также их прогнозирования, описания и управления.

В данном пособии рассматриваются основные аспекты физической химии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, включая особенности строения материалов, их состава и свойств, построение диаграмм состояния силикатных систем прогнозирования, определение и оценку основных физико-химических свойств тугоплавких неметаллических и силикатных материалов различной сложности и их анализ, определение состава и свойств кристаллических фаз, имеющих одно из главных значений для техники и промышленности строительных материалов; анализ процессов, обуславливающих формирование продуктов в силикатных системах как в процессе охлаждения расплавов и высокотемпературного синтеза, так и при реакциях в твердом состоянии. Отдельные подразделы книги посвящены изучению свойств силикатных материалов в различных агрегатных состояниях.

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.

Раздел 1

ФИЗИКОХИМИЯ ТВЕРДОГО СОСТОЯНИЯ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1. ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ

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

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p ; C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v , \quad (1.1)$$

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

Таким образом, теплоемкость определяется как отношение количества теплоты, приобретаемой телом при бесконечно малом изменении его температуры, к величине этого изменения. 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.

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

При этом экспериментально проще определяется средняя теплоемкость C_p , измеряемая в фиксированном интервале температур T_2-T_1 :

$$\bar{C}_p = \frac{\Delta Q}{(T_2 - T_1)}, \quad (1.2)$$

где ΔQ – количество теплоты, необходимое для изменения температуры тела от T_1 до T_2 .

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

Известно, что для молярных теплоемкостей идеальных газов справедливо уравнение Майера

$$C_p - C_v = R, \quad (1.3)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

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

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 V_0 T}{\beta}, \quad (1.4)$$

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

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

$$U_{\text{кин}} + U_{\text{пот}} = 0,5kT + 0,5kT = kT, \quad (1.5)$$

где k – постоянная Больцмана.

В этом случае полная энергия решетки

$$U = 3kNT,$$

а молярная теплоемкость при постоянном объеме

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v = 3kN = 3R = 24,94 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Этот результат согласуется с эмпирическим законом, открытым Дюлонгом и Пти, в соответствии с которым атомная теплоемкость, то есть произведение удельной теплоемкости на атомную массу, для большинства простых твердых тел является величиной постоянной, равной приблизительно 25 Дж/(моль·К), и не зависит от температуры.

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

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

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

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

Значение $C_V = 3R$ – это лишь предел, к которому стремится теплоемкость твердого тела при повышении его температуры. У многих простых веществ и химических соединений этот предел достигается уже при нормальной температуре. У сложных соединений, как правило, раньше наступает плавление либо разложение. Температурная зависимость теплоемкости твердых тел в широком интервале, включая низкие температуры, имеет следующий вид (рис. 1.1).

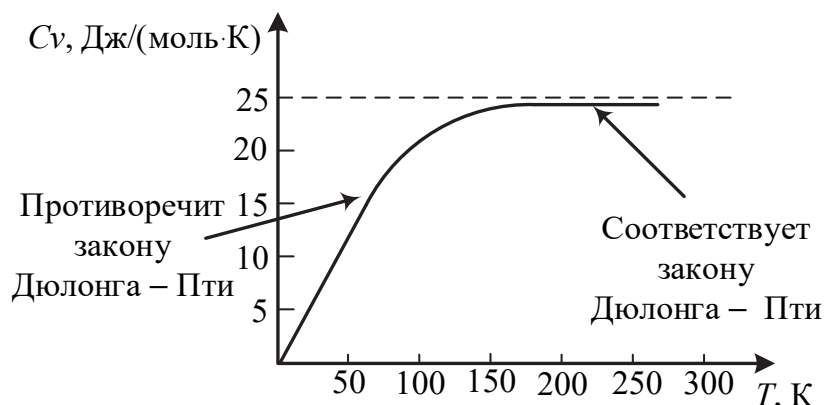


Рис. 1.1. Зависимость теплоемкости твердых тел от температуры

В области низких температур теплоемкость сильно меняется с температурой ($C_v \sim T^3$). Этот факт объясняется фоновой теорией Дебая – Эйнштейна.

В области высоких температур экспериментальные значения теплоемкости превышают теоретические, то есть $C_v > 3R$, чего фоновая теория объяснить не смогла. В соответствии с современными воззрениями энергия, необходимая для повышения температуры тела, расходуется:

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

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

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

Значения удельной теплоемкости некоторых материалов приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

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

Материал	Удельная теплоемкость, кДж/кг $^\circ\text{C}$	Материал	Удельная теплоемкость, кДж/кг $^\circ\text{C}$
Стекло	0,74	Известняк	0,92
Бетон, цемент	0,84	Перлит	1,05
Строительная керамика	0,88	Пенополистирол	1,34
Железо	0,45	Пенополиуретан	1,47
Сталь	0,48	Битумы	1,68
Гранит	0,65	Древесина	2,30

При отсутствии конкретных экспериментальных данных о температурной зависимости теплоемкость тугоплавких неметаллических и силикатных материалов (ТНиСМ) может быть определена в соответствии со следующим уравнением:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}, \quad (1.7)$$

где коэффициенты a , b и c определены для многих простых веществ и соединений. Численные значения коэффициентов a , b и c приводятся в таблицах стандартных значений термодинамических величин. Однако следует учитывать, что они справедливы в строго определенном для каждого вещества интервале температур.

Удельную теплоемкость влажных материалов рассчитывают по формуле

$$C = \frac{(C_0 + C_v \cdot 0,01W)}{(1 + 0,01W)}, \quad (1.8)$$

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

1.1.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ. Измерение теплоемкости осуществляют на приборе ИТ-с-400 (рис. 1.2). Он состоит из двух блоков: измерительного, блока питания и регулирования. Особенность прибора заключается во внутреннем устройстве измерительной ячейки.

Исследуемый образец помещают внутри металлической ампулы и закрывают ее крышкой. В процессе непрерывного нагревания образца с помощью микровольтнаноамперметра и секундомера фиксируется время запаздывания нагрева ампулы до заданной температуры по сравнению с основанием.

Монолитные образцы готовят в виде дисков диаметром $15 \pm 0,1$ мм и высотой $10 \pm 0,5$ мм. Перед началом измерений образец взвешивают на аналитических весах с точностью $\pm 0,001$ г, замеряют размеры штангенциркулем. На контактные поверхности образца наносят графитовый порошок. Верхнюю половину корпуса измерительной ячейки поднимают вверх и отводят в сторону по часовой стрелке до упора.

Образец помещают внутрь металлической ампулы, накрывают колпачком и опускают верхнюю половину корпуса измерительной ячейки.

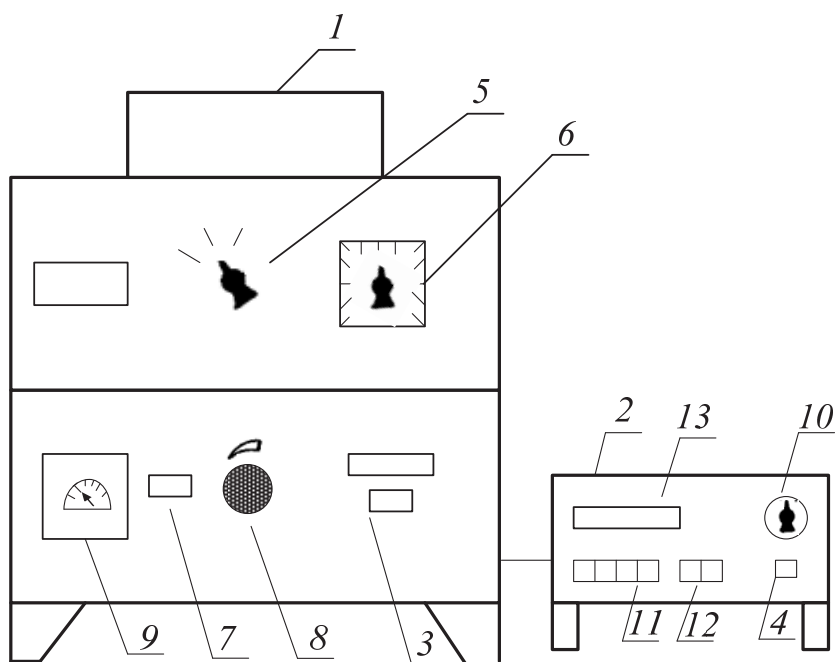


Рис. 1.2. Измеритель теплоемкости ИТ-С-400:

1 – измерительная ячейка; 2 – микровольтнаноамперметр; 3, 4 – кнопки «Сеть»;
 5 – переключатель «Измерение»; 6 – переключатель «Температура»;
 7 – кнопка «Нагрев»; 8 – рукоятка настройки вольтметра; 9 – вольтметр;
 10 – переключатель диапазонов измерения; 11 – пульт установки прибора
 в нулевое положение; 12 – кнопка «APP»; 13 – шкала

После включения измерителя теплоемкости и микровольтнаноамперметра Ф-136 в сеть прогревают прибор в течение 30 мин. Включают нагреватель кнопкой «Нагрев» и, оттянув на себя рукоятку, устанавливают по вольтметру начальное напряжение 40 В. Переключатель «Температура» устанавливают на начальную температуру измерения (25°C), а переключатель «Измерение» – в положение « t_1 ». Прибор Ф-136 включают на измерение, отжав кнопку «APP».

При достижении заданной температуры световой указатель микровольтнаноамперметра подходит к нулевой отметке. В этот момент переключатель «Измерение» переводят в положение « t_2 » и одновременно включают секундомер. Когда световой указатель вновь подойдет к нулевой отметке, секундомер выключают. При этом фиксируется время τt – время запаздывания нагрева ампулы с образцом относительно основания измерительной ячейки. Переводят переключатель «Температура» на следующую температуру и повторяют определение времени запаздывания. Измерения проводят через 25°C в заданном интервале.

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

$$C = \left(\frac{K_T}{m_o}\right)(\tau_T - \tau_T^0),$$

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

Результаты расчетов удельной теплоемкости для каждого исследованного уровня температур заносят в табл. 1.2.

Таблица 1.2

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

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

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

1.2. ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

1.2.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ. ТНнСМ могут использоваться как теплоизоляционные материалы, хотя некоторые из них представляют интерес как проводники тепла (ВеО, графит и др.). Пригодность материалов для указанных целей в основном определяется скоростью переноса тепла при заданном градиенте температуры в веществе.

Принципиально существуют следующие способы передачи тепловой энергии в веществе:

– излучение – все тела, какова бы ни была их температура, излучают энергию. Это может быть чисто термическое явление (тепловое

излучение) и люминесценция (фосфоресценция и флюоресценция), которая имеет нетермическое происхождение и здесь не рассматривается. С излучением следует считаться при высоких температурах;

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

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

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

$$\lambda = \lambda_{\text{реш}} + \lambda_{\text{эл}} + \lambda_{\text{излуч}}, \quad (1.9)$$

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

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

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

Коэффициент теплопроводности λ является одной из наиболее известных и используемых на практике характеристик твердых материалов и количественно характеризует способность материала проводить тепло при наличии в нем градиента температуры. Плотность q

теплового потока в веществе в направлении x определяется соотношением

$$q = \frac{\delta Q}{S d\tau} = -\lambda \left(\frac{dT}{dx} \right), \quad (1.10)$$

где δQ – количество тепла, переносимого за время $d\tau$ через площадь образца S , перпендикулярную к направлению теплового потока; $\frac{dT}{dx}$ – градиент температуры в направлении x .

Таким образом, плотность теплового потока (количество тепла, передаваемого через единичную площадку в единицу времени) пропорциональна градиенту температуры. Это утверждение и составляет суть закона Фурье. При этом знак « \leftarrow » указывает на противоположную направленность векторов теплового потока и градиента температуры. Коэффициент пропорциональности λ , являющийся важной характеристикой материала, называется коэффициентом теплопроводности и измеряется в ваттах на метр-кельвин. Сопротивление твердых тел передаче теплоты наглядно иллюстрируется квантовой теорией (фононными представлениями). При этом возбужденное состояние системы атомов представляется как идеальный газ квазичастиц – фононов, способных свободно распространяться в объеме вещества со скоростью звука. Приложение молекулярно-кинетической теории к газу фононов дает возможность использовать одну из основных ее зависимостей, согласно которой

$$\lambda = \frac{1}{3} C v l, \quad (1.11)$$

где C – объемная теплоемкость решетки (мера концентрации фононов); v – скорость фононов (скорость звука в веществе); l – средняя длина свободного пробега фонона.

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

Формула (1.10) позволяет также ориентировочно оценить значение коэффициента теплопроводности металлов (электронной) и ТНиСМ, в которых носителями тепла являются фононы:

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

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

Следовательно,

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

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

Факторами, определяющими величину теплопроводности, являются теплоемкость C и средняя длина l свободного пробега фононов между столкновениями. Учет изменения этих двух величин позволяет проанализировать характер температурной зависимости λ для различных материалов. Типичная кривая температурной зависимости теплопроводности силикатного материала приведена на рис. 1.3.

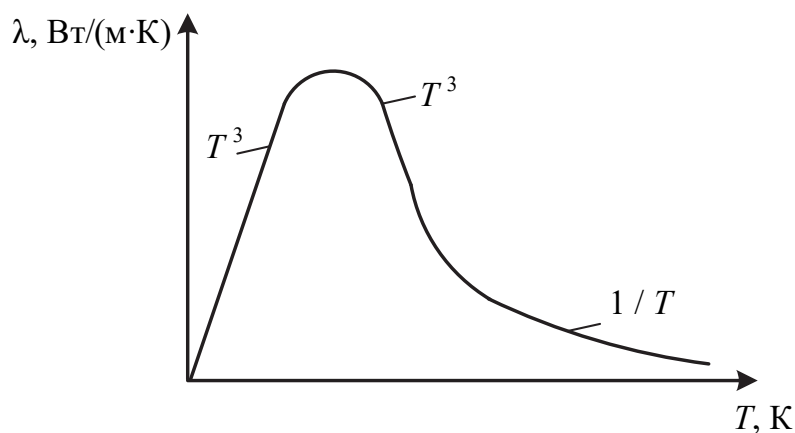


Рис. 1.3. Температурная зависимость теплопроводности

Как следует из рисунка, на кривой можно выделить следующие участки:

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

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

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

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

При $T \gg \theta_D$ растет роль теплового излучения ($\lambda_{\text{изл}} \sim T^3$) и общее значение λ увеличивается.

В общем, при повышении температуры выше комнатной коэффициент теплопроводности λ кристаллических материалов быстро уменьшается, особенно у веществ с большой длиной свободного пробега фононов.

Величина теплопроводности зависит от природы вещества, а также сильно меняется в зависимости от температуры, поэтому наиболее правильным является сравнение λ различных материалов при температуре, равной температуре Дебая ($T = \theta_D$).

Данные о величинах коэффициента теплопроводности различных материалов приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

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

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

Влияние строения кристаллического тела на его теплопроводность определяется степенью ангармоничности тепловых колебаний его атомов, которые зависят от следующих факторов:

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

б) строение кристаллов, так как кристаллы с более сложной структурой характеризуются большим рассеянием фононов и, значит, пониженной теплопроводностью. Например, муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ с очень сложным строением кристаллической решетки имеет величину λ , значительно ниже, чем шпинель $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, теплопроводность которой в свою очередь ниже, чем у Al_2O_3 , имеющего наиболее простое строение решетки;

в) наличие примесных атомов в решетке, которые образуют дополнительные центры рассеяния тепловых колебаний и таким образом уменьшают величину свободного пробега фононов, а следовательно, и теплопроводность вещества. Аналогично теплопроводность твердого раствора, как правило, ниже, чем у исходных компонентов, его образующих;

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

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

Для реальных поликристаллических веществ коэффициент теплопроводности λ сильно зависит от характера распределения фаз и пористости.

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

Важное техническое значение имеет связь пористости и теплопроводности материалов. При росте пористости теплопроводность материалов λ уменьшается. При этом в случае материала с непрерывной твердой фазой и изолированными пораами в области невысоких температур применимо уравнение Максвелла – Эйка:

$$\lambda = \lambda_0(1 - P)(1 + 0,5P), \quad (1.12)$$

где λ_0 – теплопроводность абсолютно плотного материала; P – пористость, выраженная в долях единицы от общего объема твердого тела.

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

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

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

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

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

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{d\left(a \frac{dT}{dx}\right)}{dx}, \quad (1.13)$$

где a – коэффициент температуропроводности вещества.

Если считать коэффициент теплопроводности λ не зависящим от температуры, то из уравнения (1.13) следует, что

$$\frac{dT}{d\tau} = a \frac{d^2T}{dx^2}.$$

Если в этом уравнении заменить температуру T на концентрацию C , а вместо коэффициента температуропроводности подставить коэффициент диффузии D , то получим выражение, соответствующее второму закону Фика.

Величина a в уравнении (1.13) характеризует скорость изменения температуры тела в нестационарных условиях и определяется

отношением теплопроводности λ к объемной теплоемкости $Cd_{\text{каж}}$ вещества. Таким образом,

$$a = \frac{\lambda}{Cd_{\text{каж}}}.$$

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

Таким образом величина a определяет скорость выравнивания температуры тела по его толщине в нестационарном тепловом потоке, в частности при помещении изделия, имеющего температуру T_1 , в среду с температурой T_2 (например, нагрев либо охлаждение стенок промышленных печей в режимах подъема или снижения температуры в них).

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

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

Как и коэффициент теплопроводности λ , величина a зависит от ряда факторов: симметрии структуры, типа атомов (для легких элементов она выше), температуры (она падает с ростом последней) и т. д.

1.2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ С ПОМОЩЬЮ ИЗМЕРИТЕЛЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ИТ- λ -400.

Для определения коэффициента теплопроводности в температурном интервале $25\text{--}200^\circ\text{C}$ используется измеритель теплопроводности

ИТ-λ-400 (рис. 1.4). В измеряемом образце создается градиент температуры, который может быть определен экспериментально. Одновременно измеряется количество теплоты, поступающей в образец. Для измерения готовят образцы стекла в виде дисков диаметром $1,5 \pm 0,3$ мм и высотой 0,5–5,0 мм.

Отклонения размеров, формы и увеличение степени шероховатости поверхностей образцов приводят к увеличению погрешности измерений. Тепловой поток от основания измерительной ячейки передается через пластину, образец и поглощается стержнем.

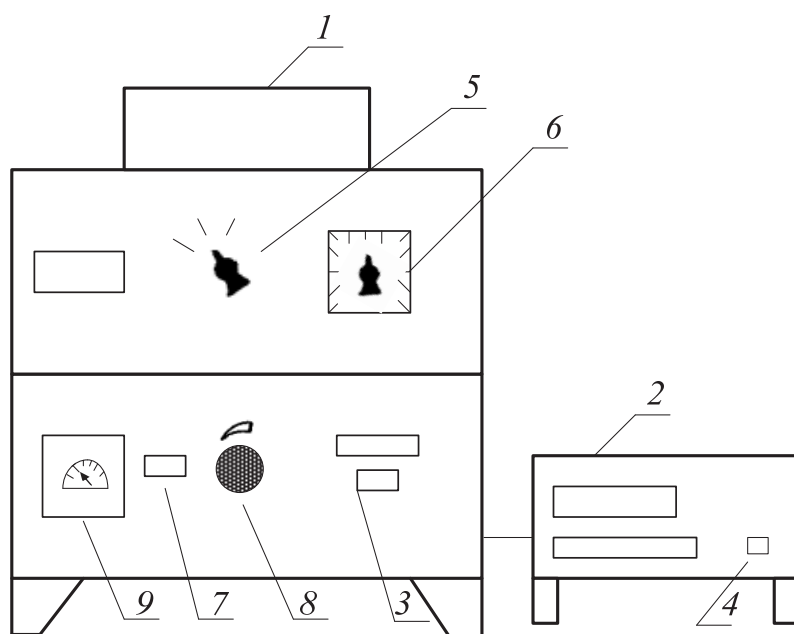


Рис. 1.4. Измеритель теплопроводности ИТ-λ-400:
 1 – измерительная ячейка; 2 – микровольтнаноамперметр;
 3, 4 – кнопки «Сеть»; 5 – переключатель «Измерение»;
 6 – переключатель «Температура»; 7 – кнопка «Нагрев»;
 8 – рукоятка настройки вольтметра; 9 – вольтметр

В ходе измерения термопарой регистрируют перепад температур на образце «По» и на пластине измерительной ячейки «Пт».

Коэффициент теплопроводности образца определяется по формуле

$$\lambda = \frac{h}{P_0}, \quad (1.14)$$

где h – высота образца, м; P_0 – тепловое сопротивление образца (между стержнем и контактной пластиной), $\text{м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$;

Величина P_o

$$P_o = [\Pi_o S \left(\frac{1 + \sigma_c}{\Pi_T K_T} \right)] - P_k, \quad (1.15)$$

здесь Π_o – перепад температуры на образце, K (число делений на приборе Ф-136); S – площадь поперечного сечения образца, m^2 ; σ_c – поправка на теплоемкость образца; Π_T – перепад температуры на пластине (число делений на приборе Ф-136); K_T – тепловая проводимость пластины, $Вт/К$; P_k – поправка, учитывающая тепловое сопротивление контакта, неидентичность и тепловое сопротивление заделки термомпар, $m^2 \cdot К/Вт$.

Поправка

$$\sigma_c = \frac{C_o}{2(C_o + C_c)}, \quad (1.16)$$

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

Полная теплоемкость образца

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

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

Величины K_T , P_k и C_c являются «постоянными» для данного прибора, не зависят от свойств образца и определены предварительно в градуировочных экспериментах. Их значения приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4

Значения K_T , P_k и C_c для прибора Ф-136

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

Перед началом определений поднимают верхнюю половину корпуса измерительной ячейки, протирают смазкой контактные поверхности стержня, пластины тепломера и устанавливают образец на контактную

пластину, а стержень – на контактные иглы термопары. Опускают верхнюю половину корпуса измерительной ячейки. Включают измеритель и микровольтнаноамперметр Ф-136, устанавливают переключатель «ИЗМЕРЕНИЕ» в положение « t_c », а переключатель «ТЕМПЕРАТУРА» – в положение «0». Прогревают прибор в течение 20–30 мин.

Включают нагреватель кнопкой «НАГРЕВ», рукояткой устанавливают на вольтметре начальное напряжение 40 В, а переключатель 5 переводят в положение, соответствующее заданной температуре (25, 50, ..., 200°C).

Микровольтнаноамперметр Ф-136 включают на измерение, отжав кнопку «АРР».

При подходе к заданному значению температуры световой указатель прибора Ф-136 подходит к нулевой отметке. При ее достижении переключатель 5 («ИЗМЕРЕНИЕ») быстро переводят в положение « P_T ». Световой указатель при этом отклоняется на несколько делений от нулевой отметки. Фиксируют количество делений, быстро переводят переключатель 5 в положение « P_0 », также фиксируют число делений отклонения от нуля и возвращают переключатель в положение « t_c ». Число зафиксированных делений заносят в соответствующие графы табл. 1.5.

Переключатель 6 переводят на следующее значение температуры и для нее производят аналогичные определения. По достижении верхнего значения температуры снимают напряжение на вольтметре, отключают нагрев, заарретируют прибор Ф-136 нажатием кнопки «АРР», отключают приборы от сети.

По полученным данным производят необходимые расчеты для каждой температуры в такой последовательности, а именно рассчитывают:

- а) поправку на теплоемкость образца σ_c ;
- б) тепловое сопротивление образца P_c ;
- в) теплопроводность испытуемого образца λ .

Полученные данные также заносят в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Результаты измерений и расчета теплопроводности образцов

Исходные данные: $h =$, $d =$, $S =$, $m =$, $C_0(t) =$					
$t, ^\circ\text{C}$	P_0 , дел.	P_T , дел.	σ_c	$P_0, \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$	$\lambda, \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$
25					
50					
...					
200					

По итогам измерения строят графическую зависимость теплопроводности от температуры, выполняют оценку полученной зависимости (зависимостей).

1.2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ С ПОМОЩЬЮ ИЗМЕРИТЕЛЯ ИТП-МГ4. Определение теплопроводности ТНиСМ, а также теплового сопротивления проводится с помощью измерителя теплопроводности ИТП-МГ4 по ГОСТ 7076–99.

Диапазон измерения теплопроводности на данном приборе составляет 0,02–1,50 Вт/м·К, теплового сопротивления – 0,03–1,00 м²·К/Вт.

Принцип работы прибора основан на создании стационарного теплового потока, проходящего через плоский образец перпендикулярно к лицевым граням образца. При этом измеряются температура противоположных лицевых граней образца и плотность теплового потока. Определение теплопроводности λ и теплового сопротивления R производится вычислительным устройством по формулам

$$\lambda = \frac{Hq}{T_H - T_x}; \quad R_H = \frac{T_H - T_x}{q - 2R_K}, \quad (1.17)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, Вт/м·К; R_H – тепловое сопротивление измеряемого образца, м²·К/Вт; H – толщина образца, мм; q – плотность стационарного теплового потока, проходящего через образец, Вт/м²; T_H – температура горячей грани измеряемого образца, К; T_x – температура холодной грани измеряемого образца, К; R_K – тепловое сопротивление между лицевой гранью образца и рабочей поверхностью плиты прибора, м²·К/Вт.

Стационарная установка прибора состоит из блока управления нагревателем, холодильника, тепломера, датчиков температуры, устройства преобразования первичных сигналов датчика, источника питания. Образцы изготавливают в виде прямоугольного параллелепипеда, параллельные лицевые грани которого имеют форму квадрата со стороной (100×100) мм.

Длину и ширину образца измеряют линейкой с погрешностью не более 1 мм. Толщина образца должна составлять от 3 до 28 мм. Она измеряется штангенциркулем в четырех углах на расстоянии 50 ± 5 мм от вершины угла. За толщину принимают среднее арифметическое значение четырех измерений.

Подготовка прибора к измерению заключается в следующем:

– подключить электронный блок к установке, подключить сетевой шнур к установке и к сети переменного тока 220 В;

– открыть установку, для чего ослабить прижимной микрометрический винт, повернуть против часовой стрелки эксцентриковый замок и освободить поводок коромысла; поднять поводок и отвести на 90° подвижную Г-образную стенку установки, поднять коромысло с закрепленной на ней плитой нагревателя, протереть поверхности нагревателя и тепломера;

– установить образец в установку и опустить коромысло, при этом зазор между плитой нагревателя и образцом должен составлять 2–5 мм;

– поднять поводок, закрыть Г-образную стенку, опустить поводок в паз эксцентрикового замка и, повернув его по часовой стрелке, закрепить поводок;

– вращая микрометрический винт по часовой стрелке, зажать образец до срабатывания трещотки динамометрического устройства.

Для проведения измерений необходимо включить питание электронного блока. Нажатием кнопки «ВВОД» активизировать режим «Измерение». На дисплее высвечивается толщина образца $H = 15,0$ мм, кнопками \uparrow и \downarrow установить фактическую толщину образца и зафиксировать кнопкой «ВВОД». Далее кнопками \uparrow и \downarrow устанавливается температура холодильника T_x и фиксируется кнопкой «ВВОД». Устанавливается температура нагревателя T_H и фиксируется кнопкой «ВВОД». В случае неверного ввода значений H , T_x и T_H необходимо нажать кнопку «РЕЖИМ» и повторить ввод. Нажатием кнопки «ПУСК» запускается режим измерения, которое проводится в автоматическом режиме. Таймер в нижней строке дисплея отсчитывает время наблюдения, по истечении которого производится автоматическое вычисление значений эффективной теплопроводности λ и теплового сопротивления R_H измеряемого образца. При окончании измерения издается звуковой сигнал. Результаты измерений представляют по форме в табл. 1.6.

Таблица 1.6

Результаты определения показателей теплопроводности

Тип материала	Толщина образца, мм	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/м·К	Тепловое сопротивление R_H , м ² ·К/Вт

1.3. ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ

1.3.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ. Несмотря на то, что прочность сил связи в твердом теле очень велика, существует возможность движения атомов или ионов, особенно при повышенных температурах. Как в аморфных телах, так и в кристаллических атомы колеблются, отклоняясь на некоторое расстояние от положения равновесия. Например, в NaCl два соседних иона Na^+ , удаленные на расстояние 0,56 нм, имеют амплитуду колебаний при нормальной температуре около 0,05 нм и частоту колебаний, соответствующую инфракрасной области спектра (10^{14} – 10^{15} Гц). При этом амплитуда колебаний возрастает с ростом температуры. Практика показывает, что и удельный объем большинства веществ также возрастает при увеличении температуры, что соответствует их температурному расширению.

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

Для понимания сущности явления следует рассмотреть силовое взаимодействие при образовании химической связи между атомами А и В, а также зависимость потенциальной энергии системы от межатомного расстояния. Любой вид химической связи предполагает баланс сил притяжения и отталкивания между атомами. Для упрощения рассмотрим взаимодействие одной пары атомов (рис. 1.5), вначале достаточно удаленных друг от друга так, что результирующая сила взаимодействия между ними F_p практически равна нулю. Как следует из рис. 1.5, при сближении атомов вначале доминируют силы притяжения. В случае образования ионной связи это просто кулоновские силы $F_{пр}$, пропорциональные $\frac{1}{r^2}$, где r – межатомное расстояние, а убывание потенциальной энергии $E_{пот}$ системы с расстоянием на этой стадии описывается уравнением

$$E_{пот} = -\frac{A}{r},$$

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

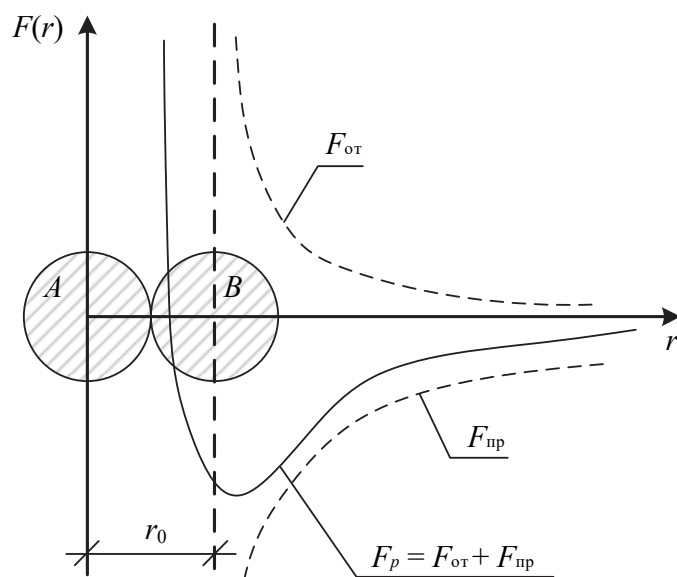


Рис. 1.5. Зависимость сил притяжения и отталкивания, действующих в кристаллическом теле на расстоянии между частицами r

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

$$E_{от} = \frac{B}{r^m},$$

где B – константа; m изменяется от 6 до 12 в зависимости от типа химической связи (для большинства ТНиСМ $m = 8-9$). При некотором значении r_0 силы отталкивания и притяжения уравниваются друг друга, так что $F_p = 0$. Дальнейшее сближение атомов требует приложения внешней силы, что соответствует положительным значениям F_p .

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

$$E_{пот} = -A + Br^m,$$

а расстояние r_0 определится из выражения

$$\frac{dE}{dr} = 0.$$

Зависимость потенциальной энергии $E = f(r)$ представлена на рис. 1.6. 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, то есть увеличиваются их амплитуда и частота.

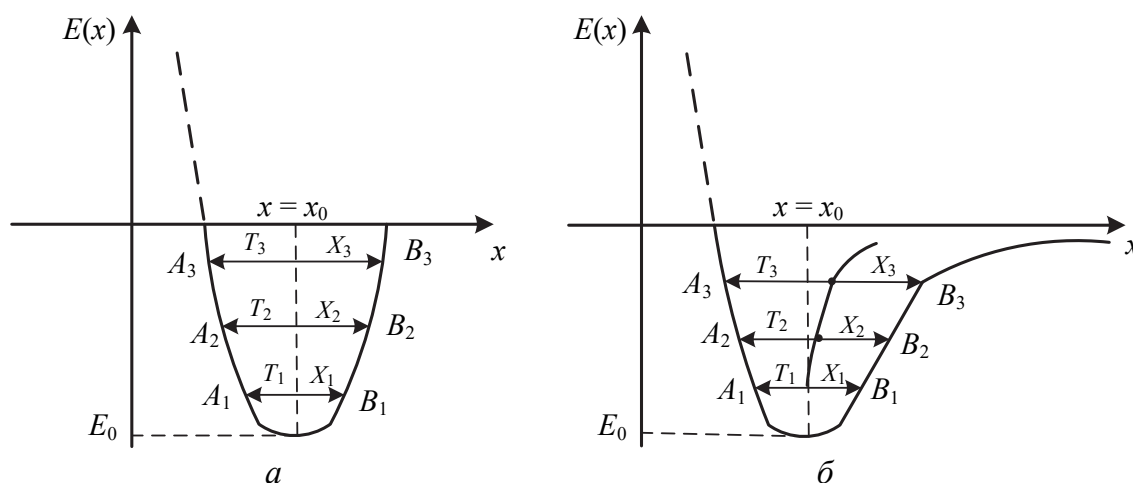


Рис. 1.6. Кривые изменения потенциальной энергии в случае гармонических (а) и ангармонических (б) колебаний атомов

С увеличением расстояния между атомами увеличивается 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. 1.6, 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. 1.6, 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.

В случае симметричной кривой зависимости $E_{\text{пот}} = f(r)$ положение центра колебаний оставалось бы неизменным, не зависящим от температуры, несмотря на возрастание амплитуды колебаний. Такой

вид зависимости получался бы, если рассматривать F_p как упругую силу. При этом

$$F_p = -kx,$$

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

Таким образом, в основе явления термического расширения твердых тел лежит агармоничность колебательного движения его атомов, а степень отклонения тепловых колебаний изменяется по гармоническому закону, то есть величина термического расширения тела во многом определяется степенью асимметрии кривой $E = f(r)$ («потенциальной ямы»).

Как правило, в веществах с ионным характером связи потенциальная яма характеризуется значительной шириной и асимметрией.

Этот факт и определяет существенный рост средних межатомных расстояний при их нагреве, то есть значительное тепловое расширение ионных соединений. Наоборот, в веществах с преимущественно ковалентным характером связи (бориды, нитриды, карбиды) потенциальная «яма» имеет форму заостренной впадины, в связи с чем степень ее симметричности выше. Поэтому увеличение расстояния между атомами при нагреве сравнительно невелико, что соответствует их относительно небольшому тепловому расширению.

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:

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

2) средним коэффициентом линейного расширения

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

3) относительным удлинением, %,

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

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:

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

где V_0 – первоначальный объем образца при 0°C , м^3 ; V – объем образца после нагревания до температуры T , м^3 .

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

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

Большинство кристаллических веществ, однако, анизотропны (расширение различно вдоль разных осей). Наиболее сильно это явление выражено, например, у слоистых материалов (графит), у которых химические связи обладают выраженной направленностью. В результате у графита расширение вдоль слоя спайности (кристаллографическая ось « a ») оказывается намного меньше ($\alpha_a = 1 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$), чем такое в направлении, перпендикулярном ему ($\alpha_c = 27 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$). У некоторых подобных материалов с сильно выраженной анизотропией величина α в одном из направлений может оказаться даже отрицательной. В качестве примера приведем материал на основе кордиерита $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, где при тепловом расширении вдоль оси « a » наблюдается расширение кристалла, в то время как вдоль оси « c » – сжатие, соответствующее сближению слоев структуры.

Это явление используется в технологии производства поликристаллических материалов, например, на основе кордиерита, при этом хаотическое расположение кристаллов приводит к взаимной компенсации их положительного и отрицательного расширения. В итоге получают с низкой величиной температурного коэффициента линейного расширения $\alpha = (1-2) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ материал, отличающийся

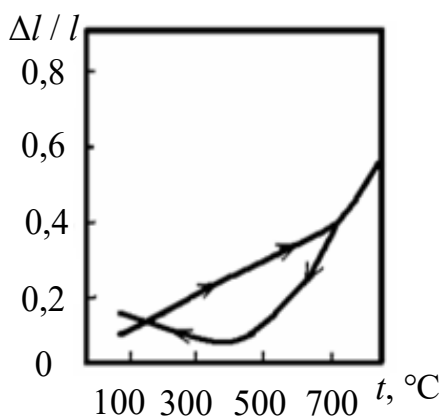


Рис. 1.7. Гистерезис теплового расширения керамики на основе $MgTiO_3$

высокой термостойкостью. В то же время в подобных материалах (сподумен, титанат алюминия и др.) на границах зерен могут возникать значительные напряжения, что отражается на их механической прочности. Сказанное выше справедливо и для полифазных керамических материалов. На границе двух соприкасающихся фаз с разными α на фазу с большим коэффициентом расширения будут действовать напряжения сжатия, на фазу с меньшим α – растяжения. При охлаждении напряжения меняют знаки. При превышении критических значений напряжений возможно появление трещин и даже разрушение материала. Одним из важных следствий наличия микротрещин является гистерезис ТКЛР такого материала, что наблюдается, например, у керамики на основе $MgTiO_3$. В кристаллической $MgTiO_3$ при охлаждении после обжига образуются микротрещины. При нагревании эти трещины сужаются и величина ТКЛР при охлаждении до низких температур оказывается необычайно низкой (рис. 1.7).

Таким образом, тепловое расширение является структурно-чувствительным свойством и реагирует на изменения структуры материала, например на наличие полиморфных превращений в нем. В связи с этим явлением на кривых расширения многофазных материалов могут наблюдаться перегибы, их монотонный характер нарушается. Сказанное иллюстрируется рис. 1.8, на котором фиксируются изменения ТКЛР различных модификаций кремнезема при их нагревании.

Типичная кривая удлинения стеклообразного вещества представлена на рис. 1.9. У большинства промышленных (силикатных) стекол линейный ход

высокой термостойкостью. В то же время в подобных материалах (сподумен, титанат алюминия и др.) на границах зерен могут возникать значительные напряжения, что отражается на их механической прочности. Сказанное выше справедливо и для полифазных керамических материалов. На границе двух соприкасающихся фаз с разными α на фазу с большим коэффициентом расширения будут действовать напряжения сжатия, на фазу с меньшим α – растяжения. При охлаждении напряжения меняют знаки. При превышении критических значений напряжений возможно появление трещин и даже разрушение материала. Одним из важных следствий наличия микротрещин является гистерезис ТКЛР такого материала, что наблюдается, например, у керамики на основе $MgTiO_3$. В кристаллической $MgTiO_3$ при охлаждении после обжига образуются микротрещины. При нагревании эти трещины сужаются и величина ТКЛР при охлаждении до низких температур оказывается необычайно низкой (рис. 1.7).

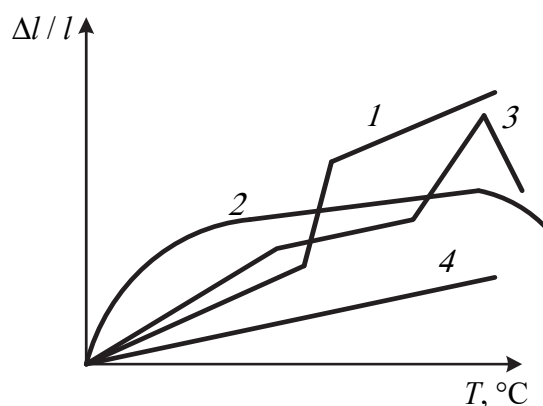


Рис. 1.8. Кривые линейного расширения кварца:
1 – кристаллит; 2 – тридимит;
3 – кварц; 4 – кварцевое стекло

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

В целом же ТКЛР стекол сильно зависит от их строения. Чем выше степень полимеризации сетки стекла, тем ниже его ТКЛР. Введение ионов-модификаторов приводит к разрыву связей в каркасе, уменьшению степени его полимеризации и увеличению температурного расширения стекла. Сильное влияние на ТКЛР стекла оказывает и его тепловая история (условия синтеза, режим отжига и др.).

1.3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТКЛР ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ. Для определения ТКЛР используется дилатометрический метод. Имеется две разновидности дилатометров: горизонтальный и вертикальный. На рис. 1.10 приведена схема горизонтального кварцевого дилатометра. В качестве образцов применяют стержни длиной 45–50 мм круглого (диаметром до 5 мм), квадратного или прямоугольного поперечного сечения.

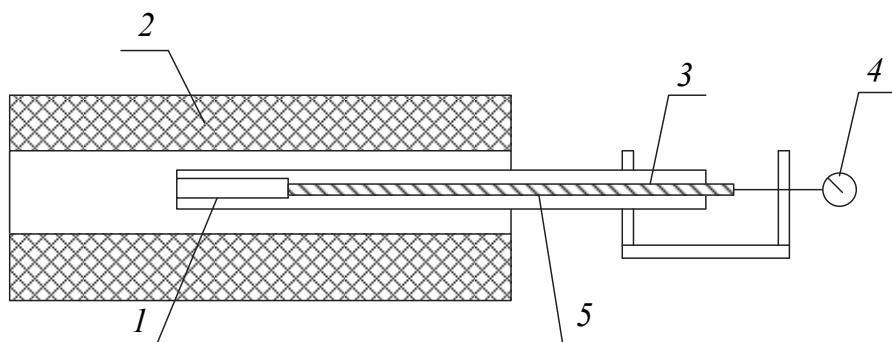


Рис. 1.10. Схема горизонтального кварцевого дилатометра

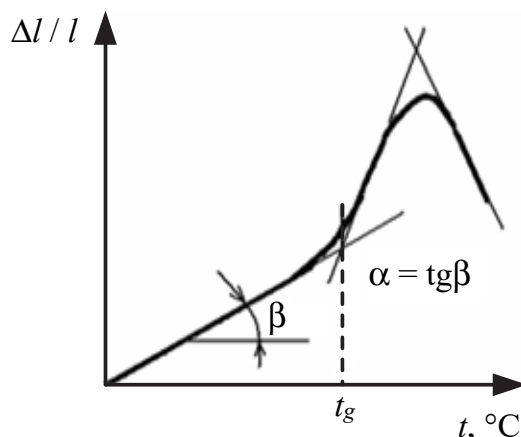


Рис. 1.9. Кривая температурного расширения силикатного стекла

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

Перед проведением измерения торцы образцов выравнивают на наждачном круге. Они должны быть перпендикулярными длинной стороне образца и плоскопараллельными между собой. Затем измеряют штангенциркулем длину образца с точностью до 0,1 мм. Подготовленный образец 1 осторожно помещают в кварцевую трубку 5, запаянный конец которой отшлифован с внутренней стороны и обеспечивает плотное соприкосновение с образцом.

К образцу подводят термопару, закрепленную на кварцевой трубке. В открытый конец трубки вставляют кварцевый стержень 3, также имеющий плоскопараллельные торцы. К другому торцу стержня подсоединяют головку индикатора 4. Последний фиксирует абсолютное линейное изменение образца при нагревании. Для создания плотного контакта между образцом, кварцевой трубкой и кварцевым стержнем необходимо приложить усилие, которое вызовет вращение стрелки индикатора на 3–4 оборота.

Затем вращением шкалы стрелку устанавливают в нулевое положение. Трубку с образцом, стержнем и индикатором осторожно передвигают в электрическую трубчатую печь 2. Рекомендуемая скорость подъема температуры – 3–5°C в мин.

Регулирование скорости подъема температуры осуществляют трансформатором, замер температуры производят термопарой ХА с выводом на милливольтметр MS 8040. Показания индикатора снимают через каждые 50°C до максимальной заданной температуры (300–400°C).

По окончании работы печь отключают, кварцевую трубку с образцом и стержнем выдвигают, а печь для проведения последующих испытаний охлаждают с помощью вентилятора до комнатной температуры.

Схема вертикального кварцевого дилатометра приведена на рис. 1.11. Он состоит из шахтной электрической печи, кварцевого держателя образца, индикатора часового типа и пульта управления. Температуру в печи измеряют хромель-алюмелевой термопарой, рабочий конец которой помещают в отверстие кварцевой трубки над образцом.

Постоянство скорости нагрева обеспечивается равномерным увеличением напряжения, подаваемого на нагреватель. В нижней части печи установлен вентилятор для охлаждения печи после ее отключения.

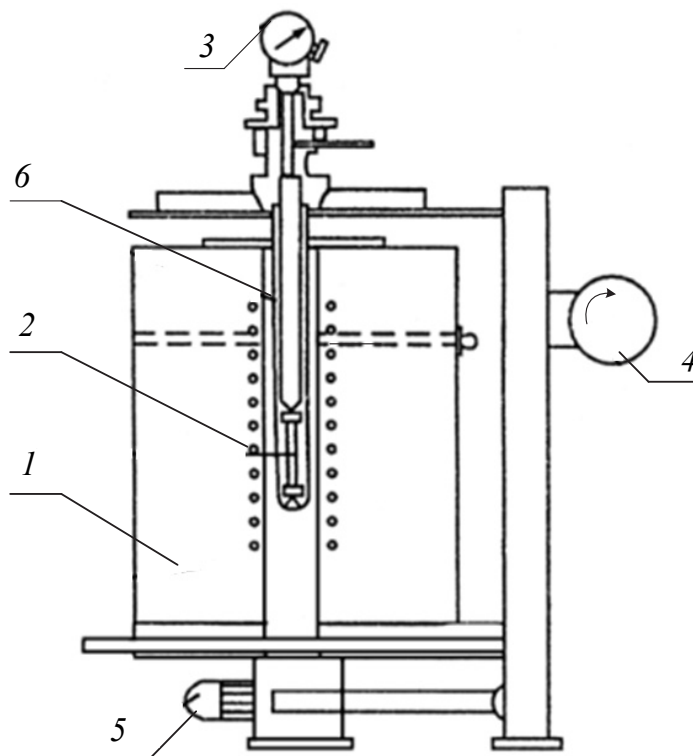


Рис. 1.11. Схема вертикального кварцевого дилатометра:
 1 – электрическая печь; 2 – кварцевый держатель образца;
 3 – индикатор; 4 – механизм опускания держателя образца;
 5 – вентилятор; 6 – образец

В современных дилатометрах показатели прибора (относительное удлинение и температура) фиксируются измерительной системой на экране компьютера во времени.

Температурный коэффициент линейного расширения α вычисляют по формуле

$$\alpha = \frac{nk}{(t_2 - t_1)l_n} + \alpha_{\text{кв}}, \quad (1.18)$$

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

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

Средние значения поправки прибора на $\alpha_{\text{кв}}$ в зависимости от интервала температур приведены в табл. 1.7.

Таблица 1.7

Средние значения ТКЛР кварцевого стекла

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

Исходные данные, результаты опыта и расчетов записывают по форме, приведенной в табл. 1.8.

Таблица 1.8

Исходные данные и результаты определения ТКЛР

№ пп	Начальная длина образца l_n , мм	Начальная температура (комнат.) t_1 , °С	Температура нагрева образца t_2 , °С	Показания индикатора, число делений n	Цена деления индикатора, мм	Относительное изменение длины $\Delta l / l \cdot 10^4$	Величина ТКЛР $\alpha \cdot 10^7, \text{°C}^{-1}$
			50				
			100				
			...				
			400				

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

1.4. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ

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

Теоретическую прочность определяют как прочность твердых тел с идеальной структурой, не нарушенной никакими несовершенствами, дефектами и повреждениями. Теоретическая прочность как характеристика структуры твердого тела вычисляется для простых

видов напряженного состояния, например для всестороннего или одностороннего растяжения или сдвига.

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

Теоретическая прочность представляет собой то критическое напряжение, которое надо приложить к идеальному бездефектному материалу при достаточно низких температурах, чтобы получить необратимое разрушение материала. При всестороннем растяжении диссоциация на отдельные атомы представляет собой воображаемое геометрически правильное облако расширяющегося «газа», состоящего из атомов твердого тела. При одноосном растяжении разрушение происходит по атомным плоскостям, перпендикулярным направлению растяжения. При этих условиях потенциальная энергия $U(r)$ каждого атома иона твердого тела по мере растяжения, начиная от положения равновесия (r_0 – равновесное расстояние между атомами до приложения сил), непрерывно увеличивается, а сила взаимодействия между атомами $f(r) = \partial U / \partial r$ или ее абсолютное значение проходит через максимум (рис. 1.12) При квазистатическом (медленном) растяжении до точки M напряжение растяжения σ , приложенное к образцу, уравнивается в каждый момент времени внутренними силами взаимодействия N_1 атомов в единице площади сечения, перпендикулярного направлению растяжения. Максимальной силе взаимодействия f_m соответствует теоретическая прочность

$$\sigma_T = N_1 f_T. \quad (1.19)$$

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

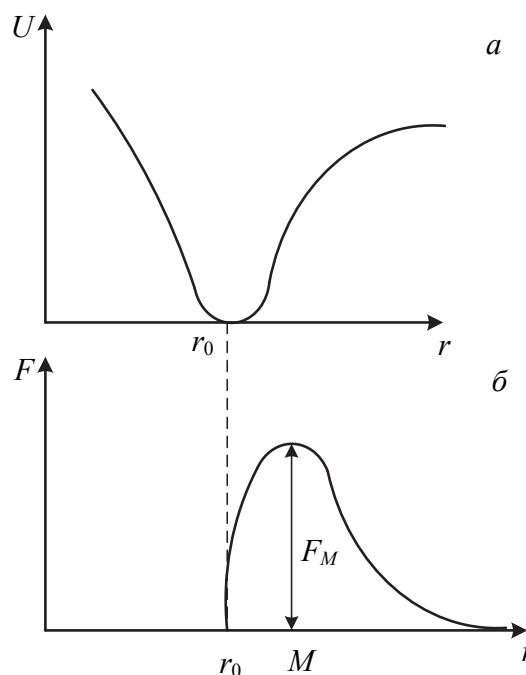


Рис. 1.12. Кривые потенциальной энергии (а) и сил взаимодействия между атомами (б) при растяжении материала

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

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

Последнее обстоятельство обеспечивает возможность расчета теоретической прочности.

Для расчета теоретической прочности ионных кристаллов можно применить выражение

$$\sigma_{\tau} = \frac{1,75z_1z_2l^2s}{6\gamma r_0^3(r_a + r_b)} B_n = \frac{1,75l^2K}{6}, \quad (1.20)$$

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

$$B_n = \frac{n-1}{n+3} \left(\frac{4}{n+3} \right)^{\frac{4}{n-1}}, \quad (1.21)$$

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

Теоретическая прочность ионных кристаллов уменьшается по мере увеличения атомного номера щелочного и щелочноземельного элемента периодической системы элементов. Это отчасти объясняется

тем, что с увеличением радиуса иона возрастает кратчайшее расстояние в ионном кристалле, следовательно, уменьшается число связей, приходящихся на единицу площади поперечного сечения кристалла.

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

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

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

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

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

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

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

Хрупкое разрушение должно происходить в результате мгновенного разрыва межатомных связей по плоскости, перпендикулярной действующему нормальному напряжению. Оценка теоретического напряжения (теоретической прочности), при котором должно совершаться хрупкое разрушение, показывает, что эта величина

связана с модулем упругости соотношением $\sigma_m \approx 0,1E$. Более точным является значение теоретической прочности

$$\sigma_m = \sqrt{\gamma_s \frac{E}{a}}, \quad (1.22)$$

где γ_s – удельная поверхностная энергия; E – модуль упругости; a – межатомное расстояние.

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

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

$$T = U - W = 2\gamma_s L - \frac{\pi\sigma^2 L^2}{4E}, \quad (1.23)$$

где U – затрата энергии на возникновение поперечной трещины длиной L с образованием двух новых поверхностей с удельной поверхностью γ_s ; W – упругая энергия пластины, к которой приложено растягивающее напряжение; σ – прочность материала.

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

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

$$L_{кр} = \frac{4\gamma_s E}{\pi\sigma^2}. \quad (1.24)$$

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

$$\sigma = 2\sqrt{\gamma_s \frac{E}{\pi L}}. \quad (1.25)$$

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

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

$$\sigma_{max} = \sigma \left(1 + 2\sqrt{\frac{L}{2a}}\right). \quad (1.26)$$

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

$$\sigma = \sqrt{\gamma_s \frac{E}{2L}}. \quad (1.27)$$

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

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

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

Согласно Гриффитсу, реальную прочность твердых тел, имеющих микротрещины, можно вычислить из соотношения (1.27). Если в это соотношение подставить значения γ_s , E и σ_p (реальная прочность) для меди ($\gamma_s = 1,7 \text{ Дж/м}^2$; $E = 2 \cdot 10^{11} \text{ Па}$; $\sigma_p = 1,8 \cdot 10^8 \text{ Па}$), то можно рассчитать длину микротрещины $L \approx 8 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Примерно такие же значения получаются и для других твердых тел. Микротрещины могут возникать в процессе получения твердого тела и, особенно, при его механической обработке. Об этом свидетельствует, в частности, резкая зависимость прочности от размера образца, особенно в области малых размеров. Так, у стеклянной нити диаметром 2,5 мкм прочность почти в 100 раз больше, чем у массивных образцов. Объясняется это тем, что с уменьшением размера образца уменьшается и вероятность появления в нем большой трещины, приводящей к низкой прочности. Такая зависимость прочности от размера образца получила название масштабного фактора.

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

1.4.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ПРИ СЖАТИИ. Пределом прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ называют максимальное напряжение, при котором материал разрушается под действием сжимающих усилий. При определении прочности при сжатии используют не менее 3 образцов в виде кубиков с ребром 4–5 мм или цилиндров, диаметр и высота которых равны 5 мм. Поверхности образцов должны быть плоскопараллельными, стеклянные образцы – хорошо отожженными.

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

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

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

При разрушении образца на табло измерительной системы высвечивается максимальное значение нагрузки P , кН. Ручкой «Режим

работы» сбрасывают нагрузку и устанавливают ручку на «Ноль». Сбрасывают отсчет нажатием кнопки «Пуск».

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

$$\sigma_{сж} = \frac{P}{S}, \quad (1.28)$$

где P – разрушающая нагрузка, Н; S – площадь поперечного сечения образца, м².

Предел прочности при сжатии материала определяется как среднее арифметическое результатов определения $\sigma_{сж}$ всех образцов. Результаты измерений и расчетов заносят в табл. 1.9.

Таблица 1.9

Результаты измерений и расчетов

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

1.4.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЧНОСТИ ПРИ ИЗГИБЕ. Пределом прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ называют максимальное напряжение, при котором материал разрушается под действием изгибающих усилий. При определении прочности на изгиб $\sigma_{изг}$, Н/м² (Па), рассчитывают значение разрушающего изгибающего момента M , Н·м, которое относят к моменту сопротивления образца W , м:

$$\sigma_{изг} = \frac{M}{W}. \quad (1.29)$$

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

При испытаниях на изгиб используется метод нагружения образца сосредоточенной силой (трехточечный изгиб). Образец устанавливают на опоры, выполненные в виде трехгранных призм с закругленным верхним ребром (рис. 1.13), и нагружают до разрушения. Определение предела прочности при изгибе выполняется с помощью гидравлического пресса и измерительной системы. Последовательность измерения

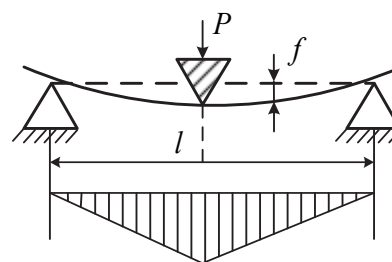


Рис. 1.13. Схемы нагружения образца при определении прочности при изгибе

такая же, как и при измерении прочности при сжатии. Прочность на изгиб рассчитывают по следующим формулам:

– для образцов круглого сечения

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{M}{W} = \frac{8Pl}{\pi d^3}; \quad (1.30)$$

$$f = \frac{4Pl^3}{3\pi E d^4}; \quad (1.31)$$

– образцов прямоугольного сечения

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{M}{W} = \frac{3Pl}{2bh^2}; \quad (1.32)$$

$$f = \frac{Pl^3}{4Ebh^3}. \quad (1.33)$$

Здесь M – изгибающий момент, Н·м; W – момент сопротивления, м³; P – разрушающая нагрузка, Н; l – расстояние между опорами, м; d – диаметр образца круглого сечения, м; b – ширина образца, м; h – толщина образца, м; f – прогиб образца к моменту разрушения.

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

Результаты испытаний заносят в табл. 1.10.

Таблица 1.10

Результаты испытаний

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

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

Значения твердости различных типов материалов показывает следующее:

1) металлы, обладающие большим модулем Юнга, имеют и большую твердость. Это и понятно, если учесть, что пластическая

деформация наступает при превышении предела текучести, а металлы с бóльшим модулем Юнга как раз и имеют бóльшие значения σ_m ;

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

Количественно твердость определяется одним из следующих методов: вдавливание в образец индентора (статическая твердость), деформация при динамической нагрузке (динамическая твердость), царапание или истирание абразивом. Наибольшее распространение получили методы определения статической твердости.

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

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

При определении твердости стекол и ситаллов наиболее часто используют метод Виккерса – вдавливание прямоугольной в основании алмазной пирамиды с углом у вершины 136° . Показатели так называемой микротвердости определяются размерами отпечатков, которые составляют десятки и сотни микрометров при определенной нагрузке. Значения твердости по Виккерсу некоторых материалов приведены в табл. 1.11.

Таблица 1.11

Значения твердости материалов по Виккерсу

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

Для измерения микротвердости по методу Виккерса применяют микротвердомер ПМТ-3 (рис. 1.14), который состоит из основания, колонки, предметного столика, винтового окулярного микрометра, нагружающего механизма, осветлителя, системы объективов. Предметный столик может крестообразно перемещаться на 10 мм во взаимно перпендикулярных направлениях при помощи микрометрических винтов. Величина перемещения столика фиксируется с помощью отсчетного приспособления с точностью до 10 мкм. При помощи рукоятки предметный столик может быть повернут на 180°.

Для измерения микротвердости используют образцы в виде пластинок размером 20×20 мм, одна сторона которых отполирована. Образец закрепляют с помощью пластилина и ручного пресса на съемной подставке. Подставку устанавливают на предметный столик и закрепляют зажимами.

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

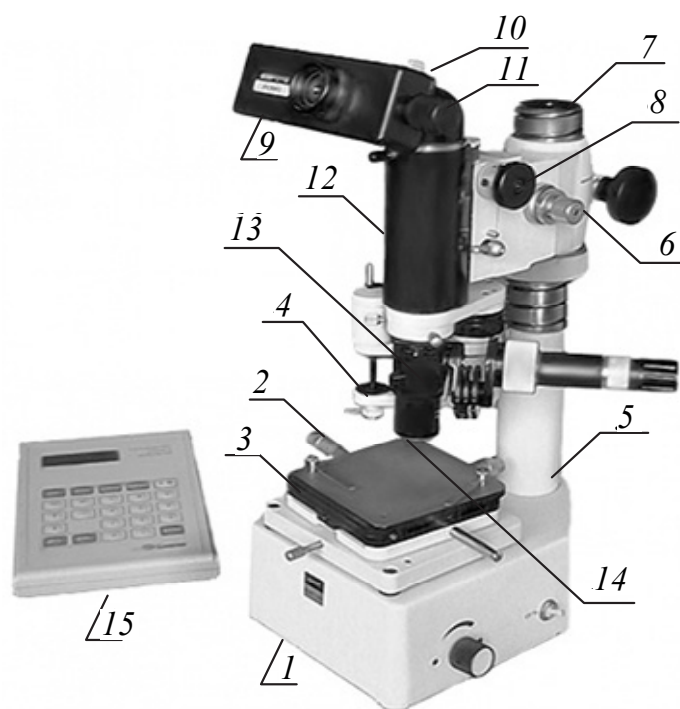


Рис. 1.14. Микротвердомер ПМТ-3 для измерения микротвердости материалов:
 1 – основание; 2 – микрометрический винт; 3 – предметный столик; 4 – груз;
 5 – кронштейн; 6 – винт микрометрического перемещения; 7 – колонка;
 8 – винт грубого перемещения; 9 – окуляр-микрометр; 10 – отсчетный барабан;
 11 – микрометрический винт окуляр-микрометра; 12 – тубус микроскопа;
 13 – рукоятка; 14 – объектив; 15 – винтовой микрометрический МОВ-1-16х

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

Поворачивают предметный столик против часовой стрелки до упора. Медленно (в течение 10–15 с) поворачивают рукоятку штока против часовой стрелки. При этом шток опускается и под действием нагрузки алмазная пирамидка вдавливаются в выбранный участок поверхности. После выдержки в течение 5 с алмазную пирамидку поднимают, повернув рукоятку по часовой стрелке в исходное положение. Образец перемещают вращением микрометрических винтов предметного столика на 2–3 деления и последовательно выполняют серию уколов.

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

Рассчитывают микротвердость материала по формуле

$$H = \frac{1818,8P}{l^2}, \quad (1.34)$$

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

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

Результаты определений и расчетов заносят в табл. 1.12.

Таблица 1.12

Результаты определений и расчетов

Тип материала	Нагрузка на индентор, кг	Длина диагонали, мм	Микротвердость, МПа

1.5. ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

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

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

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

Рассмотрим более детально причины и последствия указанных напряжений. Если поверхность пластины охлаждать с постоянной скоростью, то через некоторое время в ней устанавливается параболическое распределение температуры (рис. 1.15).

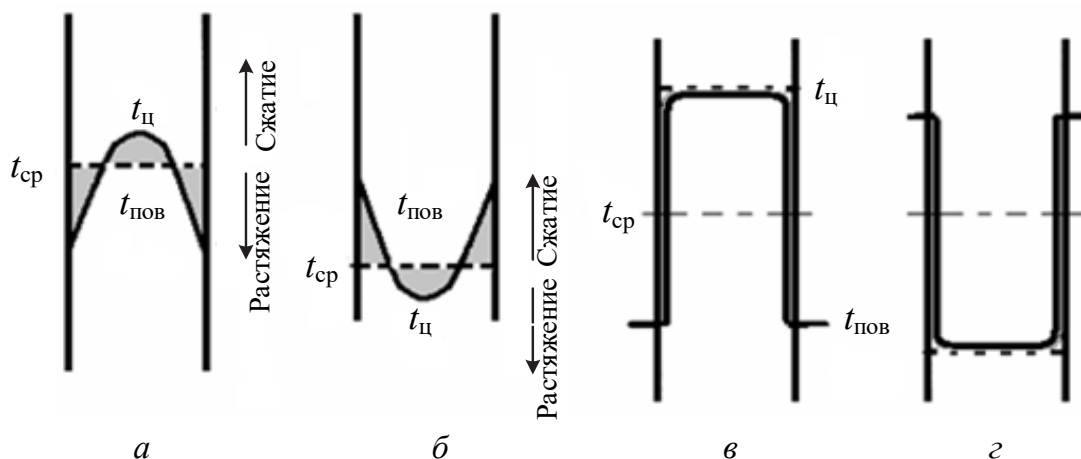


Рис. 1.15. Эпюры распределения напряжений в материале:
a – нестационарное охлаждение; *б* – нестационарный нагрев;
в – термоудар (охлаждение); *г* – термоудар (нагрев)

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

Очевидно, что, если уровень развивающихся в материале напряжений превышает его механическую прочность, то наступает разрушение

изделия (образование и развитие трещин). Так как керамические и стеклообразные материалы намного хуже сопротивляются растяжению, чем сжатию ($\frac{R_{\text{раст}}}{R_{\text{сж}}} \approx \frac{1}{12} - \frac{1}{15}$), то чаще всего происходит разрушение изделия с поверхности при его охлаждении.

Однако оно может происходить и при быстром нагреве в результате действия растягивающих напряжений в центре и напряжений сдвига на поверхности.

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

- скорости нагрева;
- уровня возникающих напряжений, характера их распределения, длительности воздействия, также характеристик самого материала – пластичности, гомогенности, пористости, размеров и др.

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

Относительно простым и в то же время важным является случай разрушения хрупкого материала при термоударе, когда температура глубинных слоев практически не меняется (рис. 1.15, в, г). Так ведут себя стекло, фарфор, материалы на основе чистых оксидов, многие виды технической керамики (нитриды, карбиды, бориды, титанаты, ферриты и др.). Для них удастся рассчитать условия, при которых наступает разрушение.

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

- температурным коэффициентом линейного расширения α ;
- модулем упругости E ;
- коэффициентом температуропроводности a .

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

- закон температурного расширения

$$\frac{\Delta l}{l} = \alpha \Delta T; \quad (1.35)$$

- закон Гука

$$\sigma = E\varepsilon = E \frac{\Delta l}{l}; \quad (1.36)$$

– закон Фурье

$$Q = -\lambda \left(\frac{dT}{dx} \right), \quad (1.37)$$

где λ – коэффициент теплопроводности, связанный с температуропроводностью a соотношением $\lambda = aCd$, где C – теплоемкость; d – кажущаяся плотность материала, кг/м³.

Комбинируя два первых уравнения, имеем

$$\sigma = E\alpha\Delta T. \quad (1.38)$$

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

$$\Delta T_{\text{раз}} = \frac{\sigma_f}{\alpha E} = R_1. \quad (1.39)$$

Отношение (1.39) может быть заменено выражением

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

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

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

Так как величины, находящиеся в правой части уравнения (1.39), являются физическими характеристиками материала, то величина разрушающего градиента температуры чаще всего и выступает в качестве критерия термостойкости материала.

Что касается нестационарного нагрева (охлаждения), то действие температуры на тело вызывает появление градиента температуры между горячей и холодной зонами тела, более или менее значительного по величине (рис. 1.15, *a*, *б*).

Величина этого градиента в основном связана с температуропроводностью материала. Влияющими факторами остаются также α и E , то есть в случае нестационарного нагрева соотношение (1.39) трансформируется в следующее:

$$\Delta T = \frac{a\sigma_f}{\alpha E} = R_2. \quad (1.40)$$

Важное значение для термостойкости имеет величина температурного коэффициента линейного расширения материала. Чем меньше его величина, тем выше стойкость изделий к перепадам температуры.

Кварцевое стекло имеет весьма малое значение коэффициента – $\alpha = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, и, соответственно, $\Delta T_{\text{раз}} > 1000^\circ\text{C}$. Обычное оконное стекло с $\alpha = 9 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ разрушается при $\Delta T_{\text{раз}} \approx 80^\circ\text{C}$.

Термостойкие материалы имеют очень малые значения ТКЛР, $\alpha \cdot (10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C})$: кордиерит – 2–3, графит – 2–3, боразон BN – 2,5–3,5, карборунд SiC – 3,0–3,5.

Следует отметить, что важным фактором термостойкости материалов является равномерность изменения их объема при изменении температуры, что соответствует линейной зависимости $\Delta l / l$ от температуры.

Термостойкость резко уменьшается при скачкообразном изменении α , например, в результате фазового перехода, что наблюдается у модификаций кремнезема (рис. 1.8). Как следует из рисунка, наиболее резкие изменения объема наблюдаются у кристобалита, наименьшие – у тридимита. В связи с этим обстоятельством стремятся обеспечить максимальную тридимитизацию исходного кварцсодержащего сырья в производстве динасовых изделий.

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

Влияние формы изделия демонстрируется следующим примером. Тонкое листовое стекло выдерживает закаливание от 700°C в потоке воздуха без разрушения, а толстый образец разрушается при гораздо меньшем перепаде температур ΔT . Найдено, что $\Delta T_{\text{раз}}$ пропорционально величине $\frac{1}{\sqrt{l}}$, где l – толщина стенки. Таким образом,

термостойкость тонкостенных изделий при прочих равных условиях выше, чем массивных. От формы изделий зависит равномерность распределения возникающих напряжений, поэтому изделия, форма которых допускает существенную разницу в толщине различных частей, склонны к растрескиванию в переменном температурном поле. Чувствительность к изменениям температуры также возрастает с увеличением размеров изделий, то есть малогабаритные изделия проявляют большую термостойкость.

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

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

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

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

Объяснение этого факта следующее: плотный, а следовательно, прочный материал способен накапливать значительное количество энергии за счет возникающих в нем напряжений.

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

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

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

Другие способы повышения термостойкости:

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

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

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

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

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

1.5.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ МЕТОДОМ РАЗРУШАЮЩЕГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ПЕРЕПАДА. В данном случае критерием термостойкости является максимальная разность между температурой образца t_0 до охлаждения и температурой охлаждающей среды t_c , приводящая к разрушению образца или глазурного покрытия.

Испытуемые образцы (глазурованная керамика, фарфор, стекло и др.) в виде плиток или балочек небольшого размера в количестве не менее 3 шт. одного состава, специально изготовленные или вырезанные из изделий простой или сложной формы, не имеющие дефектов поверхности, помещают в печь, нагретую предварительно до 150°C. (Открывают и закрывают печь только после отключения от сети напряжения!)

После достижения заданной температуры в печи образцы выдерживают 10–20 мин, затем быстро вынимают их из печи с помощью металлических щипцов и погружают в холодную воду, имеющую температуру 12–20°C. Для более быстрого обнаружения трещин воду можно подкрасить фуксином или чернилами. Остывшие образцы тщательно осматривают и при отсутствии на изделии или глазурном покрытии (цека) трещин, других повреждений, видимых невооруженным глазом, подсушивают их в сушильном шкафу и снова помещают в печь. Печь снова включают и нагревают до температуры, на 25°C выше предыдущей. Выдерживают образцы в печи при этой температуре в течение 10–20 мин и снова повторяют охлаждение в воде. Испытания с последующим повышением температуры нагрева (каждый раз на 25°C) продолжают до тех пор, пока не появятся признаки разрушения на образцах. Термостойкость $\Delta T_{\text{раз}}$ определяется как среднее арифметическое от значений разрушающих перепадов температур для трех параллельных опытов:

$$\Delta T_{\text{раз}} = t_0 - t_c.$$

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

Разрушение глазурованных образцов начинается обычно с глазури, трещины на которой появляются при разности температур испытания 150–300°C.

На неглазурованных фарфоровых изделиях трещины возникают обычно при температуре около 400°C. Глазури для фаянса характеризуются меньшей разностью температур, при которой происходит их разрушение, чем глазури для фарфора, обладающие большим «сродством» к черепку.

Результаты испытаний записывают в табл. 1.13.

Таблица 1.13

Результаты определения термостойкости образцов

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

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

Испытание термостойкости по такому методу проводится, например, для технической керамики по ТУ РБ 02071837-002–96. Применяют образцы (3 шт.) в форме цилиндров высотой 25 ± 5 мм и диаметром (20 ± 5) мм с постоянной массой, не имеющие заметных повреждений поверхности (трещин, сколов и т. п.). В нагретую до $(800 \pm 5)^\circ\text{C}$ электрическую печь помещают опытные образцы (печь открывать и закрывать только после отключения от сети!). После достижения заданной температуры в печи выдерживают образцы не менее 10 мин при этой температуре. Прогретые образцы быстро извлекают из печи с помощью металлических щипцов и сразу же помещают в бачок с водой, имеющей температуру $12\text{--}20^\circ\text{C}$. Остывшие образцы осматривают на наличие признаков разрушения. При отсутствии таковых образцы подсушивают до постоянной массы и повторяют испытание при той же температуре нагрева в печи. Момент окончания испытаний устанавливается для каждого образца при обнаружении повреждений на его поверхности после очередной теплосмены.

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

Результаты испытаний записывают в табл. 1.14.

Таблица 1.14

Результаты испытаний термостойкости

Номер образца	Номер теплосмены	Результаты осмотра образцов	Термостойкость, число циклов

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

1.6. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

1.6.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ. Величина электропроводности характеризуется удельной проводимостью κ , то есть электропроводностью куба с размерами $(1 \times 1 \times 1) \text{ м}^3$ и выражается единицей измерения $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Независимо от природы носителя заряда удельная электропроводность определяется уравнением

$$\kappa = \sum n_i e_i \mu_i, \quad (1.41)$$

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

В зависимости от величины электропроводности все вещества делятся на проводники ($\chi > 10^6 \text{ См/м}$), полупроводники ($\chi \approx 10^6 - 10^{-8} \text{ См/м}$) и диэлектрики ($\chi < 10^{-8} \text{ См/м}$). Количественное различие в электропроводности твердых проводников и диэлектриков объясняет зонная теория твердых тел. В соответствии с зонной теорией носителями электрического тока в твердых телах являются электроны, находящиеся в зоне проводимости (рис. 1.16).

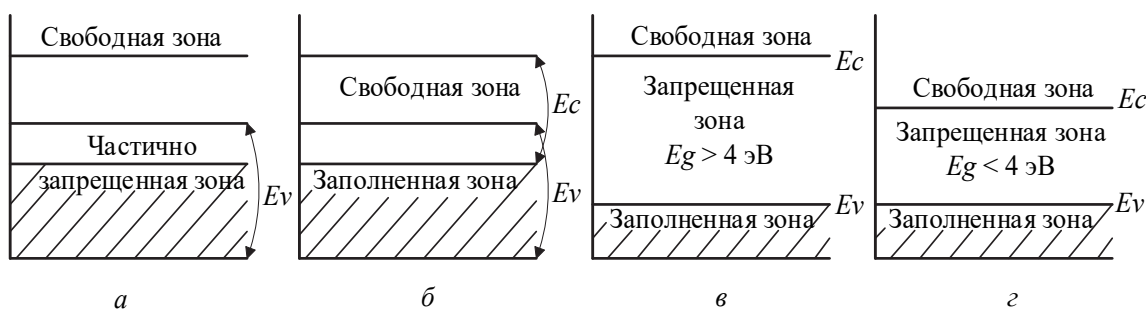


Рис. 1.16. Классификация твердых материалов в зависимости от расположения энергетических зон:

а, б – проводники; *в* – диэлектрики; *г* – полупроводники

В кристаллическом твердом теле энергия электронов не может иметь произвольного значения. Области энергий, которыми электрон может обладать (разрешенные зоны), чередуются с интервалами энергий, которые электрон не может принимать (запрещенные зоны).

Так как, с одной стороны, электроны стремятся занять уровни с наименьшей энергией, а с другой стороны – в одном состоянии может находиться только один электрон, то электроны заполняют энергетические уровни от нулевого до некоторого максимального.

В диэлектриках верхний заполненный электронами энергетический уровень совпадает с верхней границей одной из разрешенных зон. Переход электронов из заполненной электронами валентной зоны в зону проводимости возможен только при сообщении им энергии, достаточной для преодоления уровней запрещенных энергетических состояний (запрещенной зоны).

В металлах же верхний заполненный электронами энергетический уровень лежит внутри разрешенной зоны, поэтому при обычных условиях они обладают высокой проводимостью. Для перевода полупроводников и диэлектриков в их проводящее состояние носители зарядов должны быть активированы.

В полупроводниках для преодоления запрещенной зоны необходимо затратить порядка нескольких десятых электронвольта, в диэлектриках, имеющих значительно большую ширину запрещенной зоны, – более 4 эВ.

Резкой границы между полупроводниками и диэлектриками не существует. Вещества с шириной запрещенной зоны до 4 эВ относят к полупроводникам, а более 4 эВ – к диэлектрикам.

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

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

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

Различают два типа проводимости в кристаллических диэлектриках. К первому типу относится собственная проводимость, имеющая место при движении основных ионов кристаллической решетки. Собственная проводимость является важной характеристикой данного вещества. Она не зависит от содержания примесей, так как концентрация собственных ионов значительно больше количества примесей, в связи с чем проводимость определяется только количеством и подвижностью собственных ионов.

Возможность перемещения ионов по кристаллу тесно связана с наличием дефектов в кристаллах. Если, например, в кристалле есть вакансии (незанятые узлы кристаллической решетки), то под действием поля ион может перескочить на соседнее с ним вакантное место. Во вновь образовавшуюся вакансию может перескочить следующий ион и т. д. В итоге происходит движение вакансий, которое приводит к переносу заряда через весь кристалл. Перемещение ионов может происходить и в результате перескоков ионов по междоузлиям. Собственная проводимость особенно заметна при высоких температурах.

Проводимость, обусловленная движением слабо закрепленных ионов (примесных ионов, ионов, расположенных в местах дефектов структуры), относится ко второму типу. Примесная проводимость зависит от природы и количества посторонних атомов и заметна при низких температурах.

Неионные кристаллы имеют в основном примесную проводимость ввиду отсутствия основных ионов. Примеси, имеющиеся в составе диэлектриков даже в незначительных количествах, заметно повышают их проводимость. Поэтому для получения качественного диэлектрика особенно важна чистота исходных продуктов. В твердых диэлектриках ионного строения электропроводность обусловлена, главным образом, перемещением ионов, освобождаемых под влиянием флуктуации теплового движения.

При низких температурах передвигаются слабо закрепленные ионы, в частности ионы примеси. При высоких температурах освобождаются и некоторые ионы из узлов решетки. В каждом отдельном случае вопрос о механизме электропроводности определяется на основании данных об энергии активации носителей заряда.

В телах кристаллического строения с ионной решеткой электропроводность связана с валентностью катиона. Кристаллы с

одновалентными ионами обладают большей проводимостью, чем многовалентные. Так, для кристаллов NaCl проводимость значительно выше, чем для кристаллов MgO или Al₂O₃.

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

Введение в состав стекол тяжелых оксидов (BaO, PbO, SrO) не только нейтрализует влияние щелочных оксидов, но и приводит к значительному понижению электропроводности. Керамические материалы состоят из кристаллической, аморфной (стекловидной) и газообразной фаз. Электропроводность керамики складывается из электропроводности составляющих ее фаз. Керамика с большой долей стекловидной фазы (фарфор, пирофиллит) отличается повышенной электрической проводимостью, а мелкокристаллические материалы с малой долей аморфной фазы (оксид алюминия) имеют пониженную электрическую проводимость, поскольку ионы стекловидной фазы всегда более подвижны, чем кристаллической. В этом случае именно они и являются основным источником электропроводности.

Газовые включения (поры) имеют низкую электрическую проводимость, поэтому вид пористости (открытые или закрытые поры), объем пор и характер их распределения изменяют электрическую проводимость керамических диэлектриков.

Характер зависимости электропроводности от температуры различен у разных веществ. С повышением температуры кристаллических силикатов возрастает энергия тепловых колебаний элементов кристаллической решетки, увеличивается количество ионов, покидающих решетку, растет их подвижность. Проводимость TНисМ возрастает.

Повышение температуры силикатных стекол увеличивает подвижность ионов и, как следствие, существенно снижает их удельное сопротивление.

У металлов зависимость $\sigma(T)$ определяется в основном уменьшением времени свободного пробега электронов с ростом T : увеличение температуры приводит к возрастанию тепловых колебаний кристаллической решетки, на которых рассеиваются электроны, и χ

уменьшается (на квантовом языке говорят о столкновении электронов с фононами). При достаточно высоких температурах, превышающих температуру Дебая θ_D , электропроводность металлов обратно пропорциональна температуре: $\chi \sim \frac{1}{T}$; $\chi \sim T^{-5}$ при $T \ll \theta_D$, однако ограничена остаточным сопротивлением. В полупроводниках χ резко возрастает при повышении температуры за счет увеличения числа электронов проводимости и положительных носителей заряда – дырок).

Диэлектрики имеют заметную электропроводность лишь при очень высоких электрических напряжениях. Некоторые металлы, сплавы и полупроводники при понижении температуры до нескольких градусов переходят в сверхпроводящее состояние.

Изменение удельной электропроводности ТНнСМ от температуры выражается зависимостью

$$\chi = A e^{-\frac{E_\chi}{RT}}, \quad (1.42)$$

где A – константа; E_χ – энергия активации проводимости, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 кДж/моль; T – температура, К.

Энергия активации электропроводности E_χ характеризует потенциальный барьер, который необходимо преодолеть ионам, чтобы совершить перемещение под действием электрического поля. Ее среднее значение для силикатных стекол в области температур от комнатной до температуры стеклования составляет 80–90 кДж/моль.

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

$$\chi = A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} + A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}, \quad (1.43)$$

здесь первое слагаемое характеризует, например, собственную проводимость, а второе – примесную. При этом на кривой $\lg \chi = f\left(\frac{1}{T}\right)$ имеется перегиб (рис. 1.17), который можно объяснить тем, что при низких температурах основными носителями тока являются устойчивые (более слабо связанные) примесные катионы (первое

слагаемое уравнения весьма мало), а при более высоких – устойчивые узловые ионы (весьма мало второе слагаемое) либо электроны.

В общем случае зависимость проводимости диэлектрика от температуры выражается формулой

$$\chi = \sum A_i e^{-\frac{E\chi^i}{RT}}. \quad (1.44)$$

Если нагрев кристаллических ТНиСМ сопровождается полиморфными превращениями либо структурными изменениями, то зависимость проводимости от температуры может носить весьма сложный характер. Для ТНиСМ с кристаллической структурой значение χ изменяется скачкообразно при температуре плавления.

Для стекол такие изменения происходят постепенно в некотором интервале температур (рис. 1.18, участок δ – ϵ). Выше температуры стеклования стекол t_g (в интервале 873–673 К) зависимость проводимости от температуры становится более сложной. Энергия активации электропроводности в области температур выше t_g обратно пропорциональна температуре.

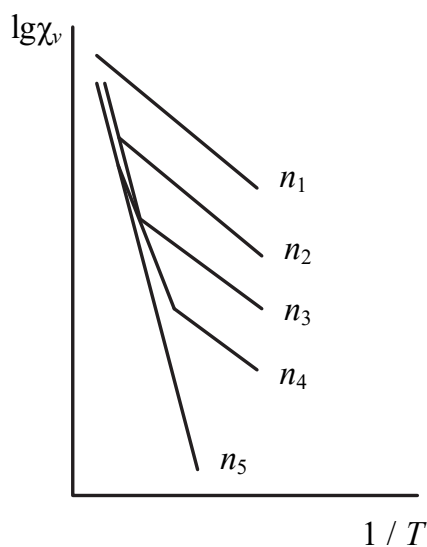


Рис. 1.17. Характер изменения собственной и примесной электропроводности керамики (n – концентрация примесей, причем $n_1 > n_2 > n_3, \dots, n_i$)

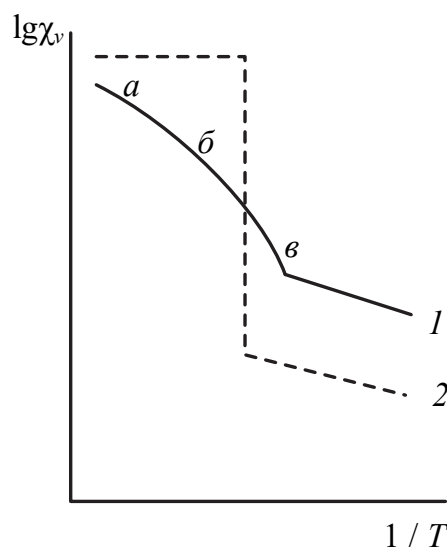


Рис. 1.18. Зависимость электрической проводимости от температуры для стеклообразных (1) и кристаллических силикатов (2)

Пригодность стекла для работы при повышенных температурах оценивается по температуре T_{K-100} , при которой стекло имеет удельную

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

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

Для характеристики способности керамики к сохранению изолирующих свойств пользуются условной величиной T_E . Эта величина представляет собой температуру, при которой удельное объемное сопротивление равно $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, или $10^4 \text{ Ом} \cdot \text{м}$. T_E чисто корундовой керамики превышает 1000°C , высокоглиноземистой – $700\text{--}900^\circ\text{C}$, а фарфора – не превышает 400°C .

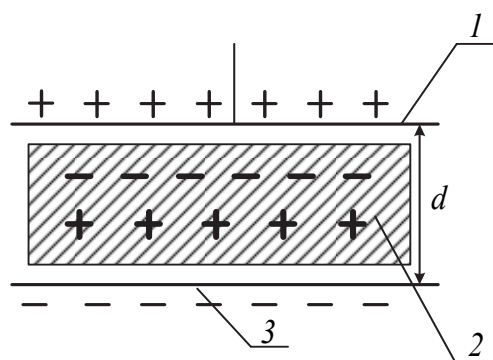


Рис. 1.19. Устройство плоского конденсатора:

- 1 – положительная обкладка;
- 2 – диэлектрик;
- 3 – отрицательная обкладка

Основные диэлектрические свойства (диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери) на практике чаще всего определяются по поведению диэлектрика в плоском конденсаторе.

Плоский конденсатор представляет собой две плоско расположенные проводящие пластины (рис. 1.19), 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 и зависит только от свойств диэлектрика.

Емкость конденсатора определяется выражением

$$C = \frac{Q}{V}, \quad (1.45)$$

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 сопротивление 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.

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 рассчитывают 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. 1.20):

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{j_a}{j_r}. \quad (1.46)$$

Диэлектрические потери могут происходить в диэлектрике по нескольким причинам.

1. Потери, обусловленные сквозной проводимостью.

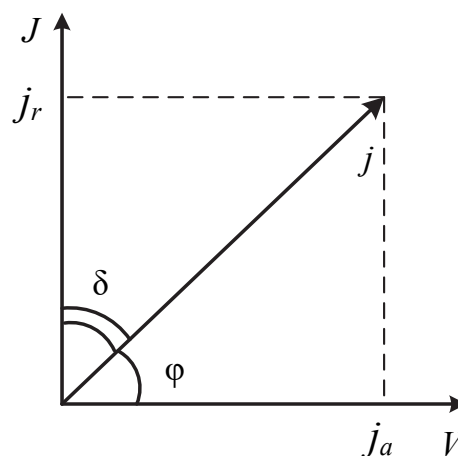


Рис. 1.20. Векторная диаграмма токов

Тангенс угла диэлектрических потерь, обусловленный электропроводностью при любой частоте (круговой) электрического поля и температуре, можно выразить как

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{4\pi}{\rho w \varepsilon}, \quad (1.47)$$

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

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{E}{K_b T}}. \quad (1.48)$$

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

$$\Delta u = \frac{qEx}{2}, \quad (1.49)$$

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

$$\varepsilon = n^2, \quad (1.50)$$

где n – оптический показатель преломления.

При низкой частоте колебаний электропроницаемость

$$\varepsilon_0 = n^2 + \frac{4\pi B}{\omega_p^2}, \quad (1.51)$$

где B – постоянный коэффициент; ω_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 свойств фаз, составляющих диэлектрик, что приводит к оседанию зарядов на границе раздела фаз. Поскольку эти заряды остаются некомпенсированными, то напряженность электрического поля в таком диэлектрике понижается – наступает межповерхностная (объемная) поляризация. Примером может служить конденсатор, два слоя в котором расположены параллельно, это двухслойный конденсатор (рис. 1.21).

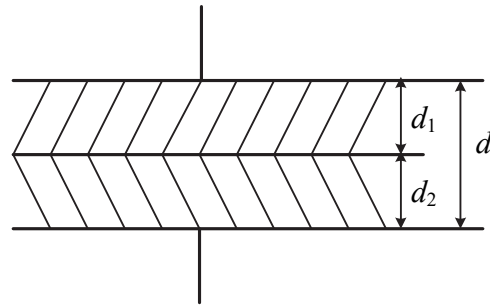


Рис. 1.21. Двухслойный конденсатор

В этом случае вводят понятия действительной и мнимой диэлектрической проницаемости.

Действительная проницаемость

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{(1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (1.52)$$

мнимая проницаемость

$$\varepsilon'' = \frac{\gamma}{\omega} + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (1.53)$$

где γ – удельная омическая проводимость двух последовательных слоев; ε_0 – проницаемость при низкой частоте; ε_∞ – проницаемость при высокой частоте; τ – время релаксации.

Время релаксации

$$\tau = \frac{\varepsilon' d_2 + \varepsilon'' d_1}{\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1}. \quad (1.54)$$

Низко- и высокочастотные диэлектрические проницаемости

$$\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon'_1 d_1 \gamma_2^2 + \varepsilon'_2 d_1 \gamma_1^2}{(\gamma_1 d_2 + \gamma_2 d_1)^2}; \quad (1.55)$$

$$\varepsilon_\infty = \frac{d \varepsilon'_1 \varepsilon_2'}{d_1 \varepsilon_2' + d_2 \varepsilon_1'}. \quad (1.56)$$

Из формул следует, что время наступления процесса релаксации и его интенсивность, то есть разность $(\varepsilon - \varepsilon_\infty)$, определяется степенью различия свойств основной среды и проводящих включений.

1.6.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ С ПОМОЩЬЮ ТЕРАОММЕТРА Е6-13А. Согласно закону Ома,

$$I = \frac{U}{R},$$

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

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

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

Основными элементами установки являются кварцевая трубка, электроды, электрическая печь, тераомметр Е6-13А. Тераомметр позволяет измерять сопротивление в диапазоне от 10^2 до 10^{15} Ом. Погрешность измерений составляет $\pm 4,0\%$.

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

На основании полученных данных строят график зависимости удельного объемного электросопротивления от $\frac{1}{T}$. По оси абсцисс откладывают значения $\frac{1}{T}$, K^{-1} , а по оси ординат – $\lg \rho_v$.

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

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

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

1.6.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ С ПОМОЩЬЮ ИММИТАНСА-МИЛЛИОМЕТРА Е7-24. Образцы приготавливают в виде плоских дисков диаметром 25–100 мм и высотой 3–5 мм и устанавливаются между двумя медными пластинками. Далее работа осуществляется с использованием иммитанса-миллиомметра Е7-24 (рис. 1.22).

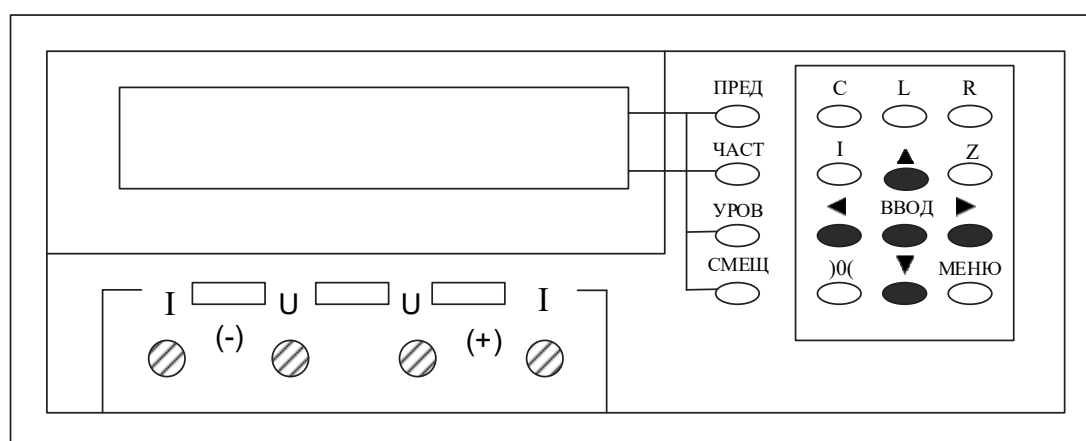


Рис. 1.22. Вид иммитанса-миллиомметра со стороны передней панели

Измеряемые параметры: индуктивность (L), емкость (C), сопротивление (R , X , $[Z]$), добротность, фактор потерь (D), ток утечки (I), угол фазового сдвига комплексного сопротивления (φ).

Выбор измеряемого параметра производится двумя способами. Первый способ – выбор измеряемого параметра нажатием одной из кнопок L, C, R, I, Z. При этом на дисплей выводятся следующие параметры при нажатии кнопок:

- L – параметры L , Q ;
- C – параметры C , D ;
- R – параметры R ;
- I – параметр I ;
- Z – параметры Z , φ .

Выбор рабочей частоты производится нажатием кнопки «ЧАСТ», и с помощью кнопок \uparrow или \downarrow устанавливается требуемый режим. Измеритель иммитанс-миллиомметр Е7-24 позволяет проводить измерения при частоте 50, 100 Гц; 1, 5, 10, 100 кГц.

Образцы для измерений изготавливают в виде штабиков высотой 3–5 мм, диаметром 5–7 мм.

Размеры образца измеряются штангенциркулем. Подготовка прибора к измерению заключается в следующем:

- включить иммитанс-миллиомметр Е7-24 путем нажатия кнопки на задней части корпуса;
- установить образец между двумя медными пластинами, плотно закрепить.

Нажатием кнопки «ЧАСТ» активизировать режим «Частота». На дисплее высвечивается текущее значение, кнопками \uparrow и \downarrow установить первоначальное значение 50 Гц и зафиксировать кнопкой «ВВОД». Нажатием кнопки «С» запускается режим измерения, по истечении которого производится автоматическое вычисление значений емкости (C) и фактора потерь (D). Нажатием кнопки «R» запускается режим измерения сопротивления образца. Для дальнейших измерений нажатием кнопки «ЧАСТ», кнопками \uparrow и \downarrow установить следующее значение частоты. Повторить измерение нажатием кнопок «С» и «R». Измерение проводить до достижения частоты 100 кГц. Результаты измерений представляют по форме в табл. 1.16.

Таблица 1.16

Результаты измерений и расчетов

Характеристика образца	Частота, ω , Гц	Емкость C_s , Ф	Фактор потерь D	Сопротивление R_s , Ом·м	Проводимость G	Диэлектрическая проницаемость ϵ , Ф/м	$\text{tg}\delta$
$S =$							
$h =$							

По полученным данным рассчитываются следующие показатели:

1) диэлектрическая проницаемость ε

$$C_s = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{h}, \quad (1.59)$$

где ε_0 – постоянная, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$; S – площадь поперечного сечения, м; h – высота образца, м;

2) тангенс угла диэлектрических потерь

$$D = \frac{\text{tg}\delta}{\varepsilon}.$$

Построить графики зависимости диэлектрической проницаемости и сопротивления от частоты.

1.7. ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

1.7.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ. *Пропускание и поглощение.* Оптические свойства стекол и других прозрачных материалов (оптических стеклокерамик, прозрачной керамики) являются результатом взаимодействия вещества с электромагнитным излучением. Излучение оптического диапазона охватывает следующие длины волн: от 180 до 400 нм – ультрафиолетовая область; от 400 до 740 нм – видимая часть спектра; от 740 до 50 000 нм – инфракрасная область.

Спектры пропускания прозрачных материалов записываются в координатах:

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

где ν – частота, или волновое число, равное $\frac{1}{\lambda}$ ($10^4 / \lambda \text{ см}^{-1}$);

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

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

$$\frac{h}{c\lambda} < \Delta E, \quad (1.60)$$

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

Таким образом, энергия падающего кванта $\frac{h}{c\lambda}$ должна быть меньше ширины запрещенной зоны, то есть не вызывать возбуждения электронов.

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

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

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

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

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

$$\Delta E = \frac{1237}{\lambda_{\text{гр}}}. \quad (1.61)$$

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

Высокой прозрачностью в видимой части спектра обладают силикатные стекла и многие оксидные материалы на основе SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , P_2O_5 , обладающие большой шириной запрещенной зоны, с высокими массами катионов.

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

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

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

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

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

Существуют четыре основных типа электромагнитных переходов:

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

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

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

в) переходы, связанные с наличием дефектов кристаллической решетки, на которых локализованы электроны и дырки (например, центры окраски – F-, F₁-, V-центры и другие в галогенидах щелочных металлов);

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

2) перемещение электрона с локализованной орбитали одного из атомов на локализованную орбиталь соседнего атома с более высокой энергией. Спектры поглощения, содержащие полосы, которые отвечают этим переходам, называют спектрами переноса заряда. Согласно спектроскопическим правилам отбора, такие переходы разрешены и, следовательно, полосы поглощения весьма интенсивны. Процессы переноса заряда обуславливают, например, интенсивную желтую окраску хроматов. В тетраэдрическом комплексном анионе CrO_4^{2-} электрон переходит от атома кислорода к центральному атому хрома. Перенос заряда осуществляется также в соединениях переходных металлов со смешанной валентностью, например в магнетите Fe_3O_4 ;

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

4) перемещение электрона из одной энергетической зоны (валентной зоны) в другую зону (зону проводимости), характеризующуюся более высокой энергией. Величина ширины запрещенной зоны в полупроводниках (Si, Ge и др.) может быть определена спектроскопически. Ширина запрещенной зоны типичных полупроводников составляет ~ 1 эВ (~ 96 кДж/моль), что соответствует границе видимой и ИК-областей спектра электромагнитных волн (они непрозрачны).

Внешний вид типичного спектра поглощения в видимой и УФ-областях схематически показан на рис. 1.23.

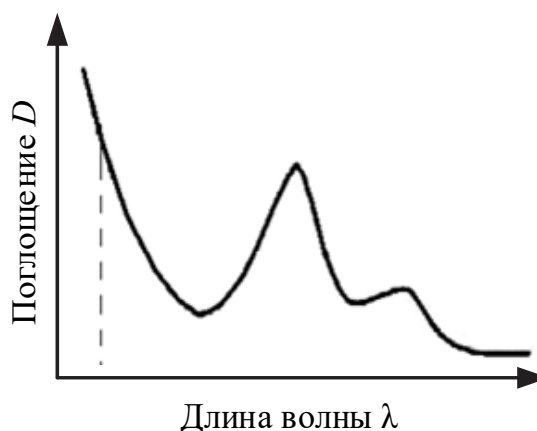


Рис. 1.23. Схема типичного спектра поглощения в видимой и УФ-областях (пунктир — край полосы поглощения)

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

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

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

Избирательным поглощением (отражением) называется такое поглощение, при котором прозрачность, или отражающая способность, материала различна для разных участков видимого диапазона спектра. Чувствительность цветового восприятия отражена в табл. 1.17.

Таблица 1.17

Чувствительность цветового восприятия

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

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

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

Известно, что цвет тела зависит от освещения. Поэтому для всех расчетов устанавливаются определенные источники освещения, для которых производится то или иное вычисление.

В 1931 г. 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. 1.24).

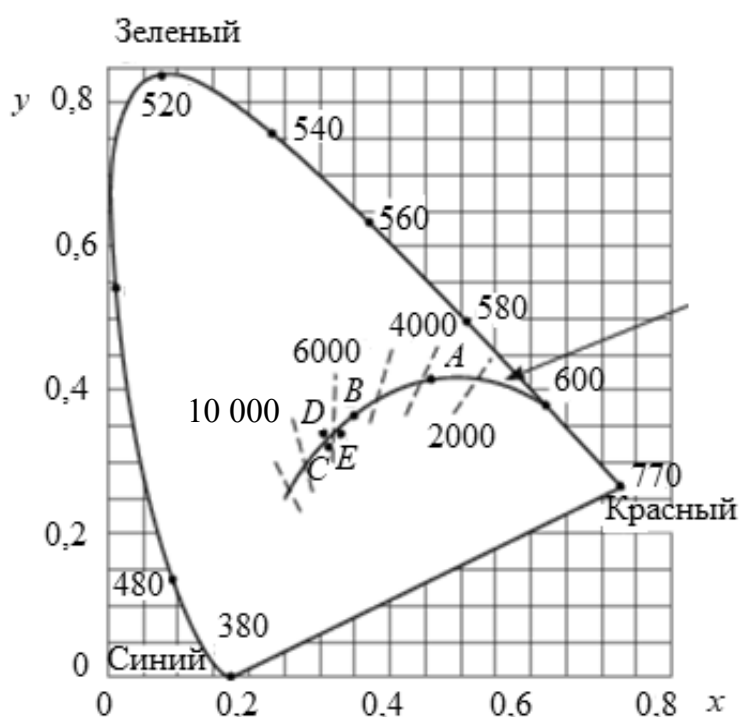


Рис. 1.24. Двумерный цветовой график МКО

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

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, то есть 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.

Цвета можно складывать и вычитать, то есть несколько световых потоков можно смешать в один.

Цвет можно измерить и вычислить. Опытным путем установлено, что если выбрать три цвета в качестве основных – красный, зеленый и синий, то, подбирая их в должных соотношениях, можно составить большую часть цветов, существующих в природе. Из этих трех цветов можно получить и белый цвет.

Цвет принято выражать в трех координатах:

1) доминирующая длина волны цвета λ – длина волны монохроматического излучения, дающая в сумме с белым цвет, неотличимый от данного цвета;

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

$$P = \frac{B_{\lambda}}{B_{\lambda} + B_w}, \quad (1.62)$$

где B_{λ} – яркость монохроматического излучения; B_w – яркость белого излучения.

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

3) яркость цвета τ – количественная характеристика цвета. Она представляет собой коэффициент пропускания τ для прозрачных стекол и коэффициент отражения ρ для непрозрачных материалов.

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

Расчеты цветовых характеристик производятся по данным спектров пропускания или отражения.

1.7.2. ПОЛУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ ПРОПУСКАНИЯ И ОТРАЖЕНИЯ. *Спектрофотометр МС-122 СОО «Проскан. Специальные инструменты»* (рис. 1.25), снабжен персональным компьютером.

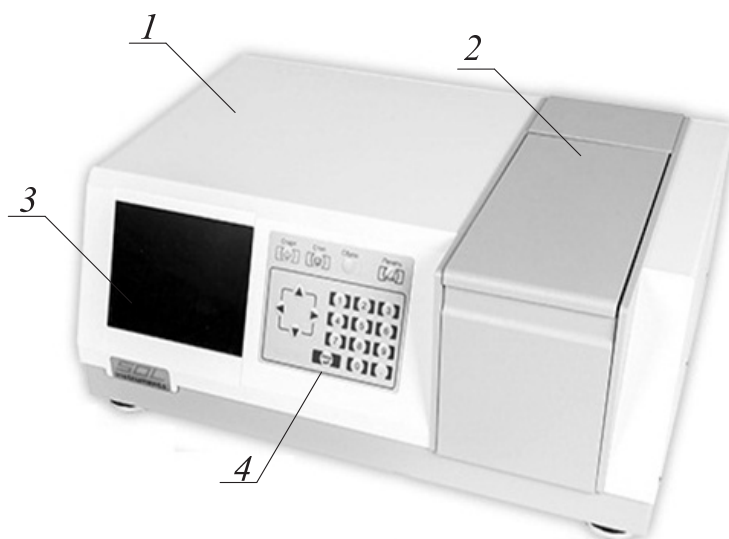


Рис. 1.25. Внешний вид спектрофотометра МС-122:

- 1 – кожух; 2 – крышка кюветного отделения;
- 3 – ЖК-экран; 4 – внешняя панель управления

Позволяет делать измерения спектров поглощения, пропускания и отражения; оптической плотности, коэффициента пропускания и коэффициента зеркального отражения на фиксированных длинах волн; расчет координат цвета и координат цветности в различных колориметрических системах МКО (МКО 1931 г. и МКО 1964 г.) для

различных типов источников (А, В, С и D65), а также цветовых различий в соответствии с МКО 1976 г. (CIELAB).

В качестве образцов используются пластинки с плоскопараллельными сторонами толщиной 2 мм и размером 20×30 мм.

Для измерения спектров пропускания и отражения используются разные насадки. Измерения проводятся при закрытой крышке кюветного отделения.

Работу выполняют в следующем порядке:

1) включить спектрофотометр путем нажатия кнопки в боковой части корпуса;

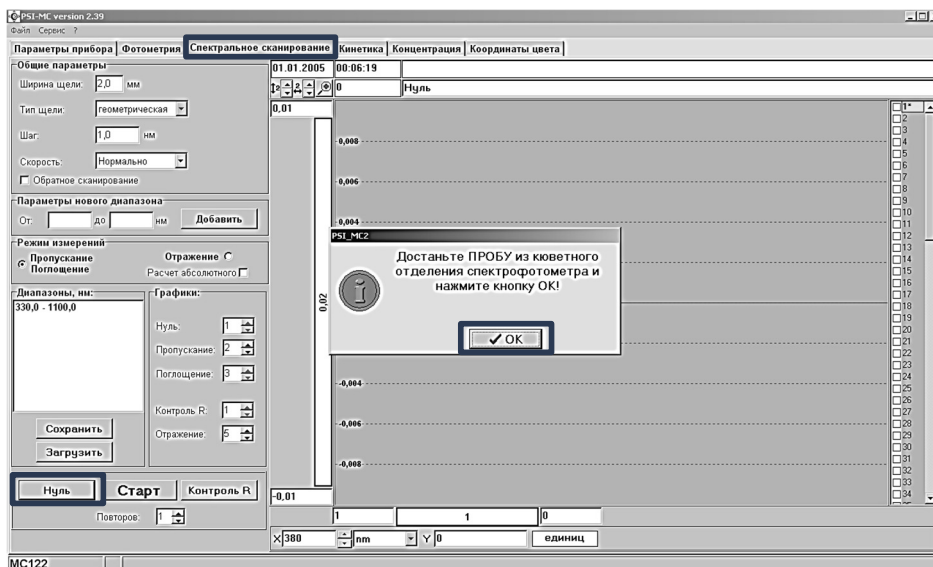
2) после загорания табло на ЖК-экране 3 с помощью компьютерной мышки выбрать команду «Управление с персонального компьютера» и нажать «ОК»;

3) подготовить образцы для измерения. Размер образца не должен превышать 20×20×5 мм;

4) на рабочем столе персонального компьютера запустить программу «PSI».

Для проведения измерений коэффициента пропускания / поглощения с помощью персонального компьютера следует:

1) в открывшемся окне выбрать вкладку **Спектральное сканирование** путем нажатия курсором компьютерной мышки;

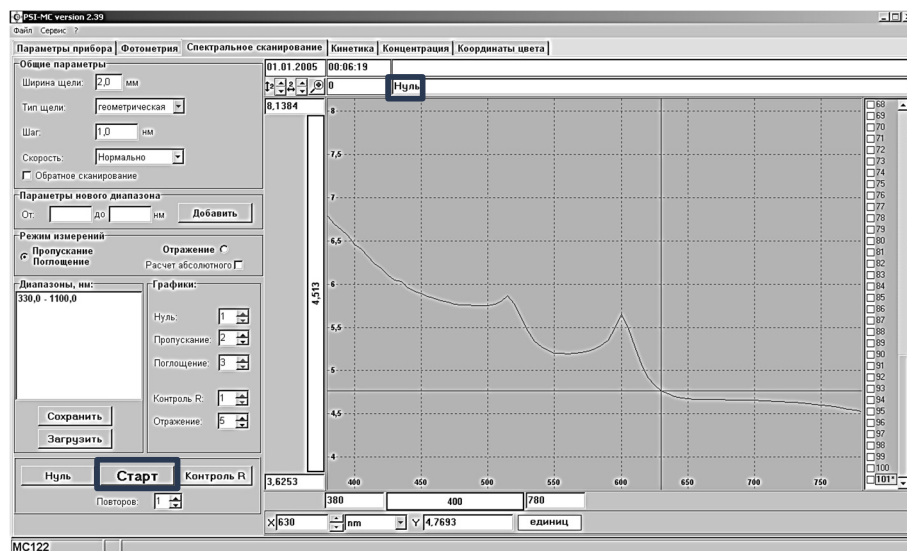


2) при закрытой крышке 2 кюветного отделения нажать кнопку **НУЛЬ** для измерения коэффициента пропускания и далее кнопку **ОК**;

3) запускается процесс сканирования, по окончании которого появляется график **НУЛЬ**;

4) образец установить в кюветодержатель для прозрачных материалов;

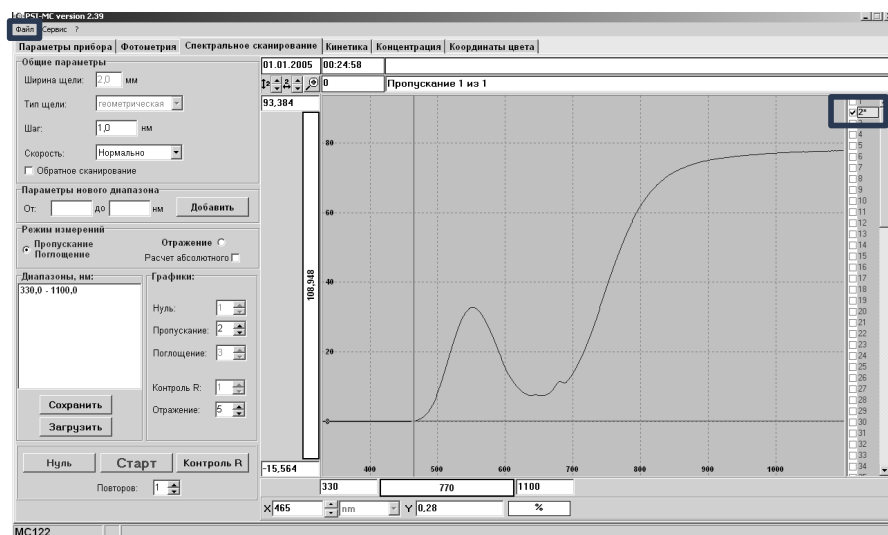
5) при закрытой крышке 2 кюветного отделения нажать кнопку **СТАРТ**;



6) для перехода в режим «Пропускание» желтым должна гореть цифра 2, для «Поглощение» – цифра 3.

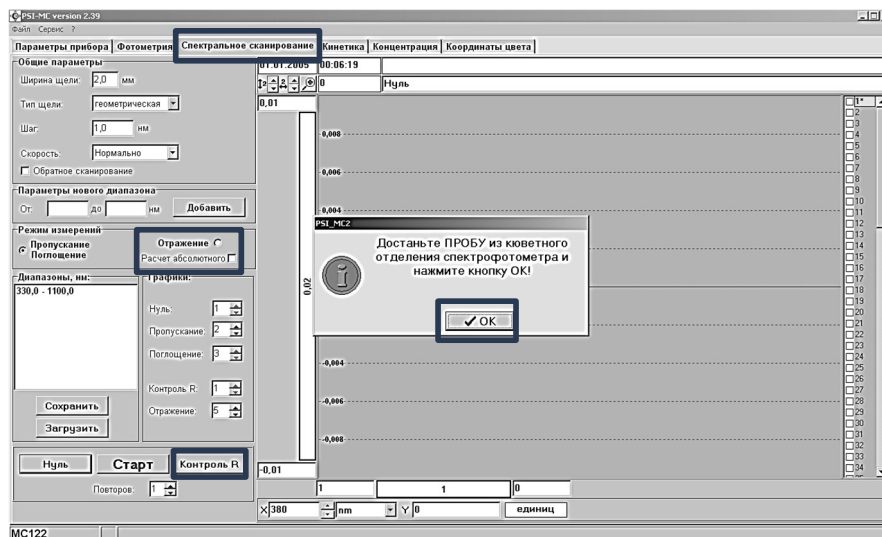
Полученный график и данные сохраняются в рабочую папку с расширением ФИО.txt. Для этого необходимо нажать кнопку **ФАЙЛ**, выбрать команду **СОХРАНИТЬ** в появившемся окне записать «ФИО» и выбрать расширение «*.txt».

Для построения спектральной кривой в координатах $T - \lambda$ измерения производят через каждые 5–10 нм в спектральном диапазоне 380–760 нм или 380–1100 нм.



Для проведения измерений коэффициента зеркального отражения с помощью персонального компьютера следует:

1) выбрать вкладку **Спектральное сканирование** путем нажатия курсором компьютерной мышки;



2) выбрать режим **Отражение** путем переключения компьютерной мышкой;

3) в приставку для измерения относительным методом коэффициента направленного зеркального отражения установить зеркало в открытую ячейку;

4) при закрытой крышке 2 кюветного отделения нажать кнопку **Контроль R** для измерения коэффициента отражения и далее кнопку **ОК**;

5) запускается процесс сканирования, по окончании которого появляется график **Контроль R**;

6) образец устанавливают в приставку для непрозрачных материалов;

6) при закрытой крышке 2 кюветного отделения нажать клавишу **СТАРТ**.

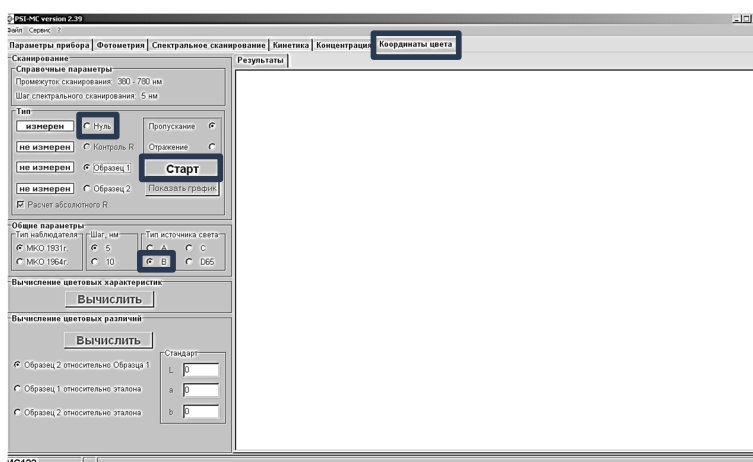
7) для перехода в режим «Отражения» желтым должна гореть цифра **5**.

Полученный график и данные сохраняются в рабочую папку с расширением **ФИО.txt**. Для этого необходимо нажать кнопку **ФАЙЛ**, выбрать команду **СОХРАНИТЬ** в появившемся окне записать «ФИО» и выбрать расширение «*.txt».

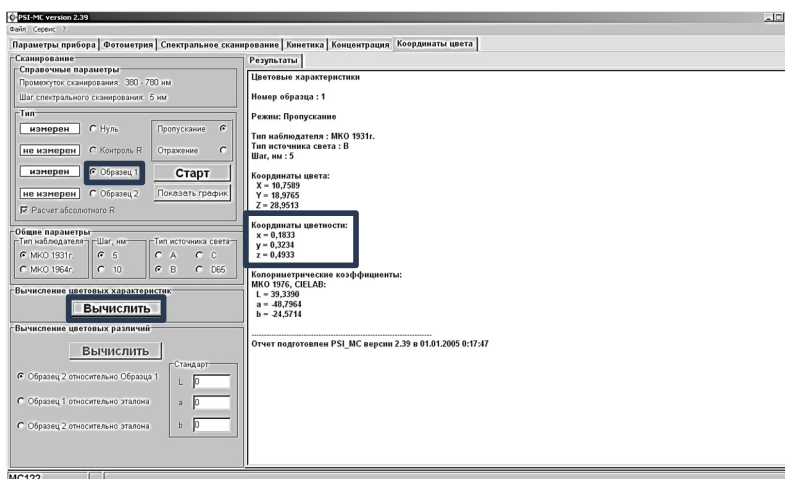
Для построения спектральной кривой в координатах $R - \lambda$ измерения производят через каждые 5–10 нм в спектральном диапазоне 380–760 нм или 380–1100 нм.

Для определения колориметрических характеристик с помощью персонального компьютера следует:

- 1) выбрать вкладку **Координаты цвета** путем нажатия курсором компьютерной мышки;
- 2) выбрать тип источника «В»;
- 3) при закрытой крышке 2 кюветного отделения нажать кнопку **НУЛЬ** для измерения коэффициента пропускания и далее кнопку **СТАРТ**;
- 4) образец установить в кюветодержатель для прозрачных материалов или приставку для непрозрачных материалов в зависимости от типа исследований;
- 5) при закрытой крышке 2 кюветного отделения выбрать **Образец 1** и нажать кнопку **СТАРТ**;
- 6) для вычисления цветовых характеристик нажать кнопку **ВЫЧИСЛИТЬ**;



7) полученные значения координат цветности, которые используются для оценки колориметрических характеристик материалов, занести в табл. 1.11.



Спектрофотометр РВ 2201 ЗАО «SOLAR» (рис. 1.26) работает в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра и снабжен персональным компьютером. Позволяет делать измерение спектров поглощения, пропускания, отражения; оптической плотности, коэффициента пропускания и коэффициента отражения на фиксированных длинах волн; определение концентрации на одной, двух, трех длинах волн по фактору, стандарту, графику; многоволновые кинетические измерения; определение концентрации по запрограммированным методикам и расчет координат цвета и цветности.




Рис. 1.26. Внешний вид спектрофотометра РВ 2201:

1 – кожух; 2 – крышка кюветного отделения;
3 – ЖК-экран; 4 – внешняя панель управления

В качестве образцов используются пластинки с плоскопараллельными сторонами толщиной до 5 мм и размером 20×30 мм.

Для измерения спектров пропускания и отражения используются разные насадки. Измерения проводятся при закрытой крышке кюветного отделения.

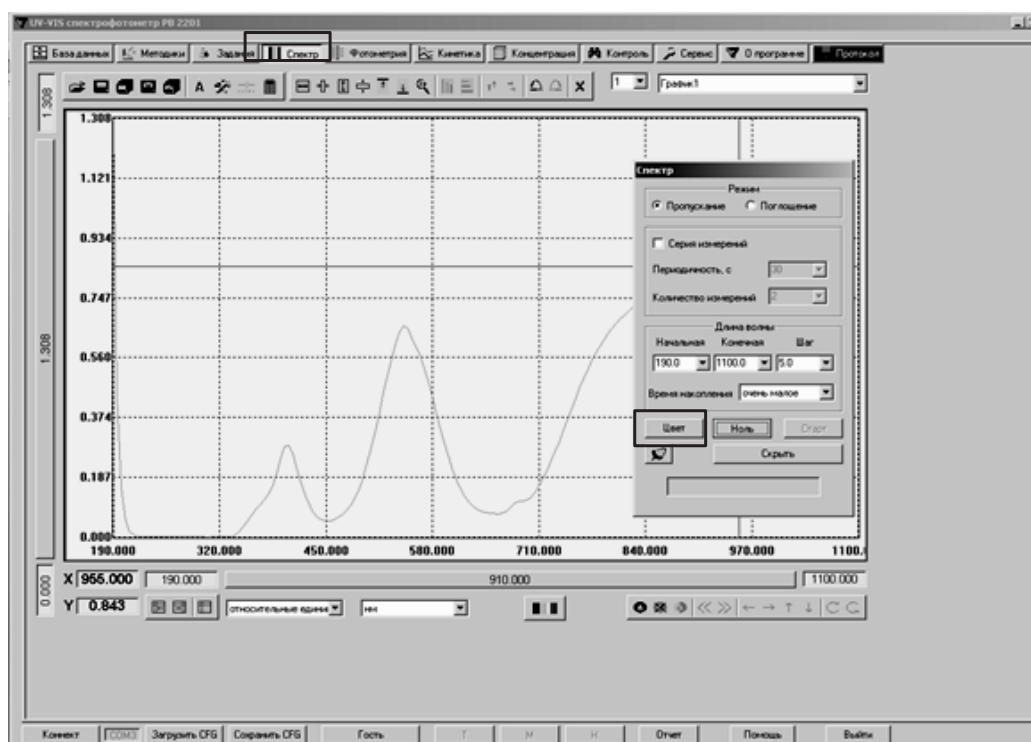
Работу выполняют в следующем порядке:

- 1) включить спектрофотометр;
- 1) запускается программа «УФ спектрофотометр» путем двойного нажатия значка «» на рабочем столе персонального компьютера;
- 2) во вкладке «Спектр» установить длину волны, шаг сканирования;
- 3) при закрытой крышке кюветного отделения нажать клавишу **НУЛЬ** для измерения коэффициента пропускания или коэффициента отражения;

4) образец установить в кюветодержатель для прозрачных материалов и закрепить или поместить в приставку для измерения коэффициента отражения;

5) при закрытой крышке кюветного отделения нажать кнопку **СТАРТ**.

Для определения колориметрических характеристик нажать кнопку **ЦВЕТ**.



Полученный график и данные сохраняются в рабочую папку с расширением ФИО.txt. Цветовые характеристики сохраняются отдельным файлом ФИО.doc.

Для построения спектральной кривой в координатах $T - \lambda$, $R - \lambda$ измерения производят через каждые 1–10 нм в спектральном диапазоне 380–760 нм или 190–1100 нм.

1.7.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК. Основой для установления цветовых характеристик служат спектры пропускания в интервале длин волн от 380 до 760 нм. Цветовые характеристики (значения X и Y) получаются автоматически с помощью компьютерной обработки спектральных данных (п. 1.7.2).

Дальнейшее определение доминирующей длины волны и чистоты цвета также производится с помощью цветового графика (рис. 1.27).

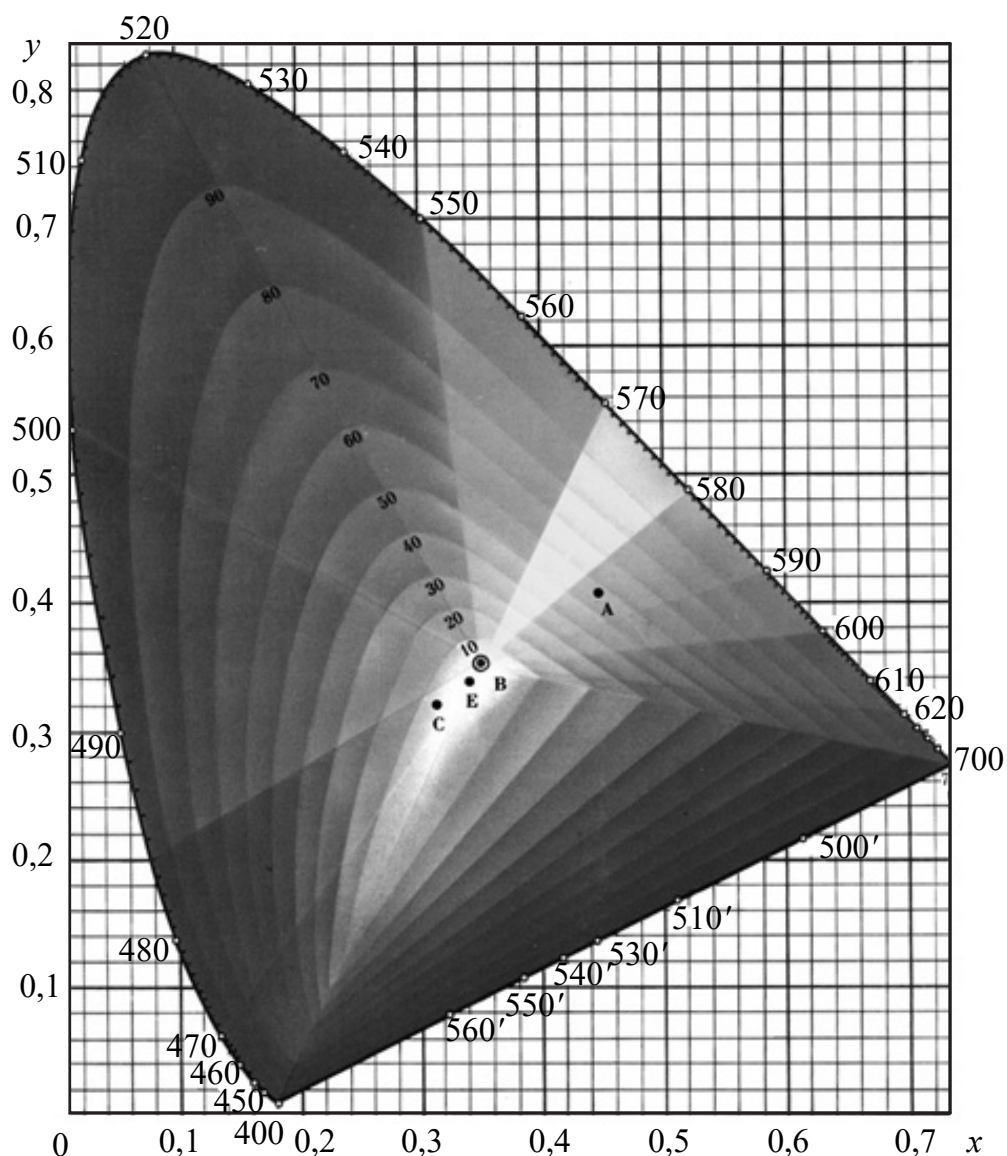


Рис. 1.27. Двумерный цветовой график МКО для определения доминирующей длины волны и чистоты цвета

Кривая линия с длинами волн от 400 до 700 нм представляет собой все спектральные цвета. Прямая, соединяющая ее концы, соответствует насыщенным пурпурным цветам. Точка *B* соответствует белому цвету. Между линией спектральных цветов и точкой *B* располагаются линии чистоты цвета P , %. По оси zx откладывается значение «красной» координаты x , а по оси zy – зеленой y . Третья координата является их дополнением до единицы.

Зная значения x и y , находят положение точки на диаграмме. Соединив полученную точку с точкой *B* и продолжив ее до пересечения с линией спектральных цветов, устанавливают величину λ

доминирующей длины волны цвета. Чистоту цвета определяют по положению ее между двумя ближайшими кривыми.

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

Таблица 1.18

Результаты определения цветовых характеристик

№ пп	Цвет образца	Координаты цветности		Доминирующая длина волны, нм	Чистота тона, %
		x	y		

По цветовому графику МКО определяют цветовой тон (доминирующую длину волны) и чистоту тона исследуемого образца (табл. 1.18).

Раздел 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

2.1.1. МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ. Диаграмма состояния – это графическое изображение равновесных состояний системы при различных внешних условиях.

Используя диаграммы состояния можно установить:

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

Началу кристаллизации при охлаждении расплава на диаграмме «концентрация компонентов – температура фазовых превращений» соответствует линия (в двухкомпонентной системе) или поверхность (в многокомпонентной) ликвидуса. Выше него располагается область существования только жидкой фазы (или двух жидких) и полностью отсутствует твердая фаза.

Конец процессов кристаллизации определяется на диаграмме линией или поверхностью солидуса, ниже которой существуют только

твердые фазы и отсутствует жидкая. Ниже солидуса находят отражение лишь фазовые превращения, происходящие в твердом состоянии: полиморфные превращения, разложение в твердом состоянии и т. п.

Диаграммы состояния позволяют решить ряд практических и теоретических проблем, связанных с получением различных веществ, ответить на все вопросы, касающиеся состава фаз и поведения материалов в системе при изменении внешних условий.

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

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

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

Исходные данные для построения диаграммы получают различными методами. Из них наиболее часто используют динамический метод кривых нагревания или охлаждения; термический анализ (ТА и ДТА); статический метод закалки.

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

Кривые, получаемые при постоянной скорости изменения температуры печи, в которой находится исследуемая смесь, показывают ускорение или замедление скорости изменения температуры вещества в зависимости от того, выделяется или поглощается тепло при фазовых превращениях. Установленные таким путем температурные

точки фазовых переходов переносят на диаграмму «концентрация – температура», соединяя общей линией соответственно температуры ликвидуса, солидуса и т. д. (рис. 2.1).

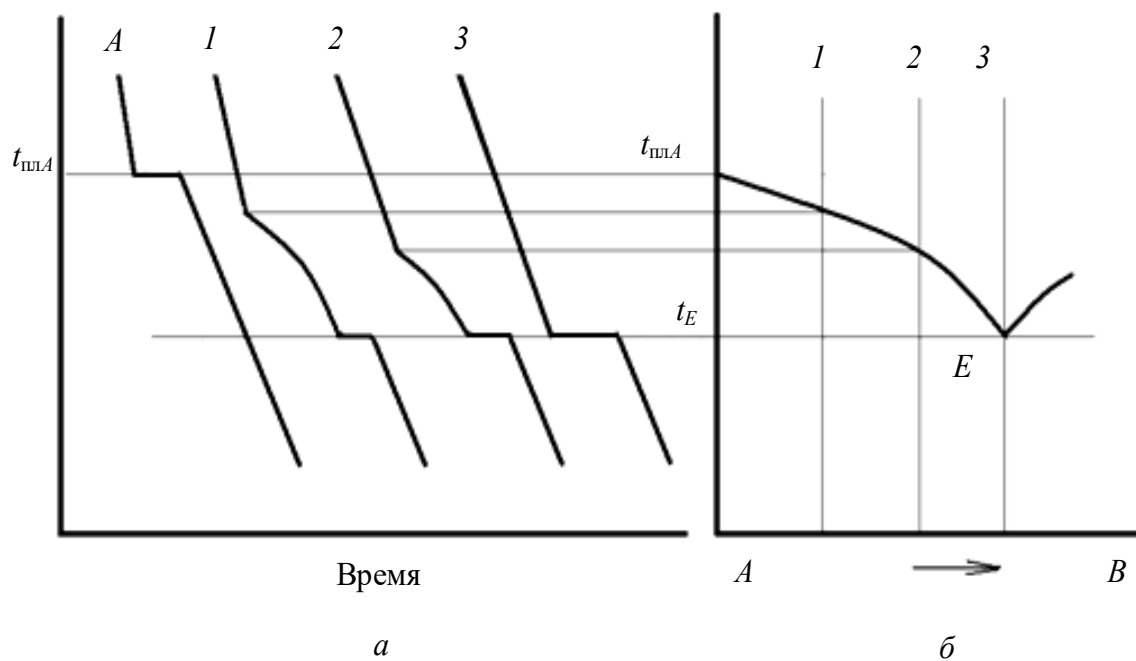


Рис. 2.1. Кривые охлаждения (а) и соответствующая кривая ликвидуса (б): кривая А – для чистого вещества, кривые 1, 2 и 3 – для смесей веществ

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

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

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

2.1.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ. В качестве исходных веществ используются нитраты натрия и калия, образующие при плавлении маловязкие расплавы, что снижает склонность системы к переохлаждению.

Из исследуемых компонентов приготавливаются смеси (шесть) различного состава с содержанием KNO_3 и $NaNO_3$ от 0% до 100% с шагом 20%. Сырьевые материалы предварительно растираются в ступке и просеиваются через сито № 030. Взвешивание приготовленных

компонентов KNO_3 и $NaNO_3$ производится на технических весах. Общая масса смеси выбирается в соответствии с емкостью тиглей, в которых осуществляется плавление.

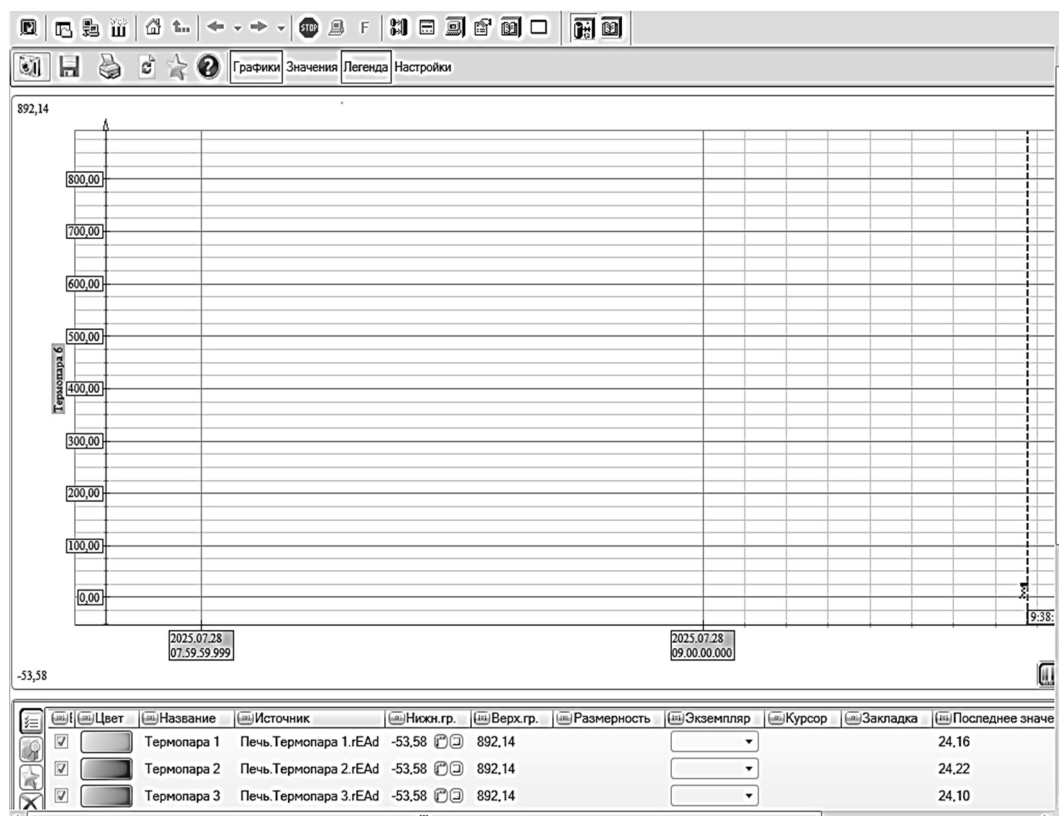
Полученные смеси тщательно перемешиваются в ступке и высыплются в фарфоровые тигли. На тиглях обозначаются номера смесей. В тигли вставляются защитные наконечники для термопар.

Подготовленные тигли со смесями помещают в шахтные электрические тигельные печи в соответствии с номерами составов. В наконечники вводятся термопары. Печи закрываются крышкой и включаются в сеть. Кроме того, отдельная термопара вставляется в печи для определения температуры внутри печи. Однофазный автотрансформатор ЛАТР необходим для выставления рабочего напряжения. Рекомендуемый диапазон составляет 40–75 В.

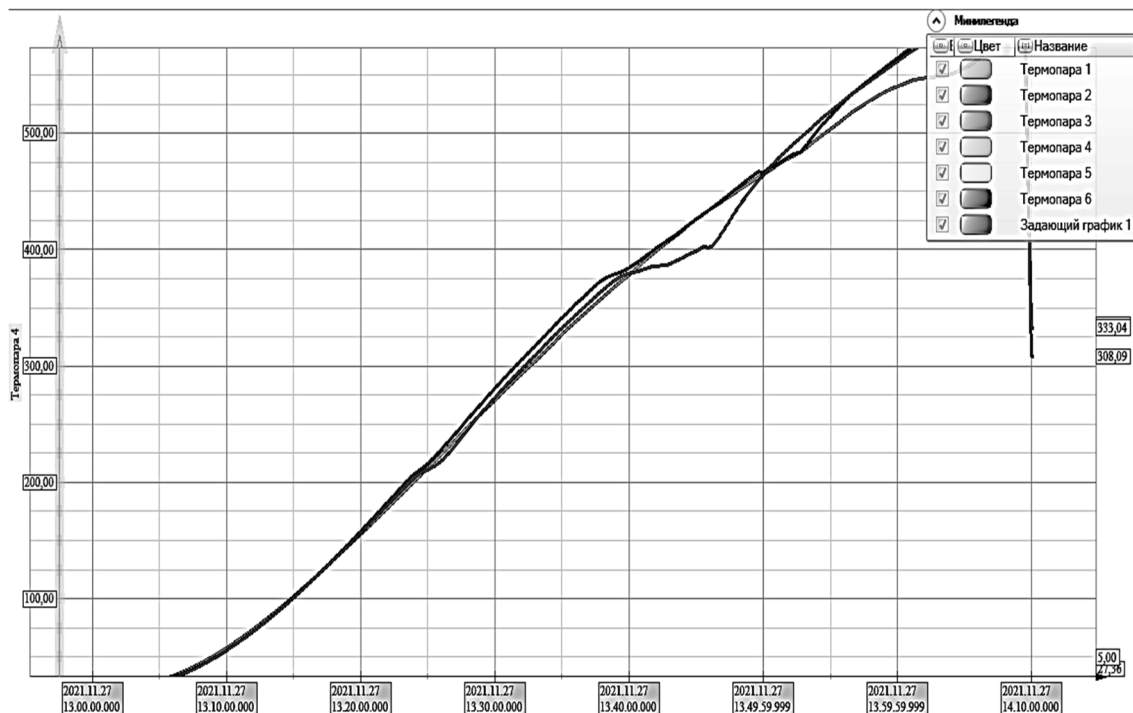
Далее работу выполняют с персональным компьютером в следующем порядке:

1) на рабочем столе персонального компьютера запустить программу «MasterSCADA»;

2) в открытом окне активными должны быть вкладки **ГРАФИКИ** и **ЛЕГЕНДА**;



3) в режиме реального времени осуществить построение кривых нагревания в соответствии с заданными составами;



4) полученные данные сохранить в папку в виде картинке ФИО.jpg. По точкам перегибов на кривых определить температуры ликвидуса и солидуса для каждой смеси.

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

По полученным данным определить состав эвтектики в системе $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ и равновесные фазы при любых заданных условиях.

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

2.1.3. РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ КРИВЫХ ЛИКВИДУСА. Диаграмма состояния позволяет решать технологические задачи, связанные с производством стекла, керамики и вяжущих материалов, например оценивать плавкость систем, устанавливать температурные интервалы кристаллизации, составы эвтектик, планировать фазовый состав материала и т. д.

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

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

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

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

Отсюда

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

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

Для исследуемых компонентов (например, A и B), если известны величины теплот плавления ΔH , уравнение Шредера – Ле-Шателье будет иметь следующий вид:

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

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

или

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

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

где T_A и T_B – температуры плавления компонентов A и B , К; ΔH_A и ΔH_B – теплоты плавления компонентов A и B , Дж/(моль·К); x_A и x_B – молярная доля компонентов A и B ; T_{x_A} и T_{x_B} – температуры ликвидуса соответственно при добавлении к компоненту A компонента B и наоборот.

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

Расчет кривых ликвидуса по уравнению Эпштейна – Хоуланда.

При отсутствии значений ΔH используется допущение Эпштейна – Хоуланда, выражающее зависимость между энтальпией плавления соединения и числом атомов n в молекуле:

$$\frac{\Delta H}{T} = nR. \quad (2.3)$$

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

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

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

где n_A и n_B – число атомов в молекулярной формуле компонентов A и B соответственно.

Вычислив T_{x_A} и T_{x_B} для заданных значений x_A и x_B , можно рассчитать ориентировочные значения ΔH .

Расчет кривых ликвидуса по методу С. А. Суворова. Приближенный расчет температур ликвидуса, состава и температуры эвтектики двухкомпонентной системы можно выполнить, используя эмпирические уравнения Суворова, в основе которых лежит учет

соотношений между числом атомов в молекулярной формуле обоих компонентов.

Исходными данными для расчета являются температуры плавления чистых компонентов A и B , число атомов в молекулярной формуле компонентов A и B (n_A и n_B) и число атомов N , рассчитанное как сумма n_A и n_B .

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

а) при $T_A > T_B$ и $n_A < n_B$ (например, в системе $\text{MgO} - \text{MgAl}_2\text{O}_4$)

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

где x_{BE} и x_{AE} – молярные доли компонентов B и A в эвтектической точке;

б) при $T_A > T_B$ и $n_A > n_B$ (например, в системе $\text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{NiO}$)

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

в) при $n_A = n_B$ (например, в системе $\text{MgO} - \text{CaO}$)

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

г) при $n_A = n_B$ в системах из более сложных соединений (например, в системе $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$) для ориентировочных расчетов температуры эвтектики можно использовать уравнение

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

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

С большим приближением температуру плавления эвтектики можно найти по формуле

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

Вычислив x_{AE} , x_{BE} и T_E и подставив эти значения в уравнение (2.2), можно рассчитать значения ΔH_A и ΔH_B :

$$\Delta H_A = \frac{\ln x_{AE} R T_A T_E}{T_A - T_E};$$

$$\Delta H_B = \frac{\ln x_{BE} R T_B T_E}{T_B - T_E}. \quad (2.10)$$

По полученным данным для ΔH_A и ΔH_B рассчитывается температура ликвидуса для различных значений x_A и x_B . После расчета данные сводятся в таблицу и оформляются графически.

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

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

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

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

Примеры расчета кривых ликвидуса

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Полученные данные представляются в виде табл. 2.1.

Таблица 2.1

Результаты измерений

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

По данным табл. 2.1 строится диаграмма состояния MgO – BeO (рис. 2.2, кривая 1), на основании которой определяется состав эвтектики: BeO – 60 мол. %, MgO – 40 мол. %, ее температура $t_{E_1} = 2110^\circ\text{C}$.

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

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

Для смесей, обогащенных BeO:

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

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

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

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

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

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

Для смесей, обогащенных MgO:

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

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

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

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

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

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

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

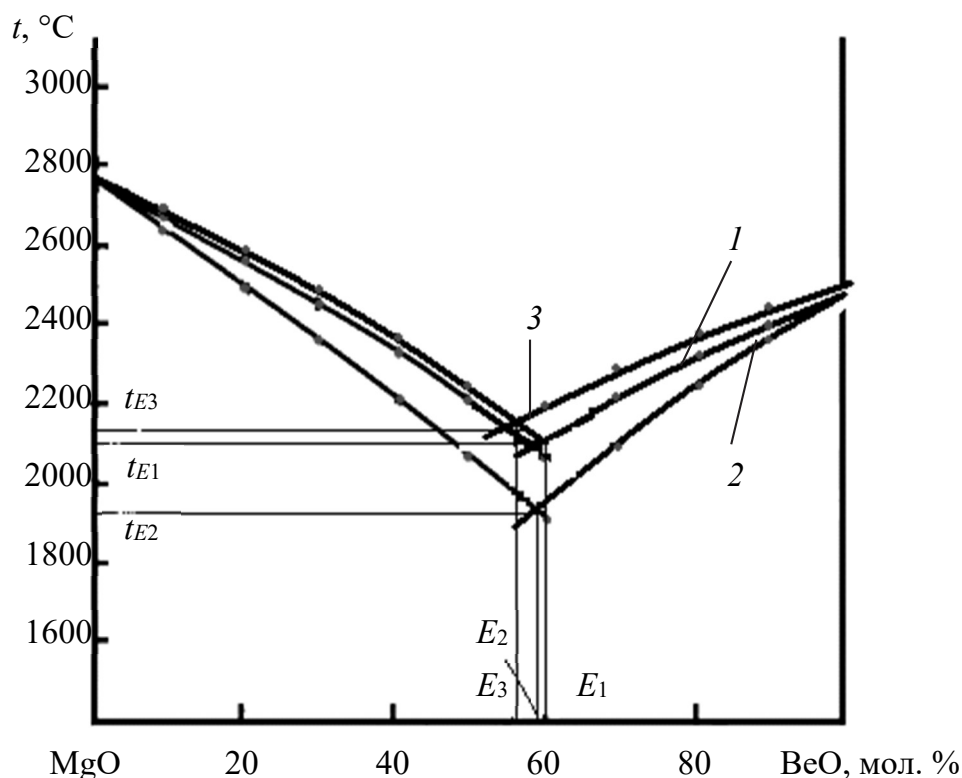


Рис. 2.2. Расчетные диаграммы состояния системы MgO – BeO:

1 – по уравнению Шредера – Ле-Шателье;

2 – по методу Эпштейна – Хоуланда;

3 – по методу С. А. Суворова

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

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

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

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

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

ИЛИ

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

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

Определим температуру эвтектики по уравнению (2.9):

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

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

Для BeO

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

Для MgO

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

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

По точке пересечения отдельных ветвей ликвидуса определяют температуру и состав эвтектики. Дополнительно проводят сравнение расчетных и экспериментальных значений температур плавления и составов эвтектик (если они имеются).

Сравнительные данные расчета T_E и состава эвтектики системы MgO – BeO по различным методикам приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Сравнительные данные расчета состава и температуры эвтектики

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

Задача 4. Рассчитать минимальную температуру плавления эвтектики в системе MgO – CaO – CaAl₂Si₂O₈. Термодинамические значения величин исходных компонентов приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Термодинамические значения величин исходных компонентов

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

Решение. По уравнению Шредера – Ле-Шателье рассчитываем температуры ликвидуса в трех двойных системах: MgO – CaO; MgO – CaAl₂Si₂O₈; CaO – CaAl₂Si₂O₈.

Путем графических построений определим температуру двухкомпонентных эвтектик. Для системы MgO – CaO $T_E = 2400$ К; в системе MgO – CaAl₂Si₂O₈ $T_E = 1800$ К, в системе CaO – CaAl₂Si₂O₈ $T_E = 1790$ К. Согласно формуле (2.11), минимальная температура трехкомпонентной эвтектики вычисляется по уравнению

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

где 1790 и 1828 – минимальные температуры плавления двухкомпонентной эвтектики (CaO – CaAl₂Si₂O₈) и компонента CaAl₂Si₂O₈, соответственно, К.

Задачи для самостоятельного решения

Рассчитать кривые ликвидуса по данным температур и теплот плавления соединений, приведенных в приложении (табл. П1):

– для простых оксидных систем:

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

– для систем из оксидных соединений:

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

– для фторидных систем:

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

2.2. ИЗУЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЙ ПОЛИМОРФИЗМА

2.2.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ. Полиморфизм определяется как способность веществ при изменении внешних факторов (температуры, давления) образовывать различные кристаллические модификации. Впервые понятие полиморфизма (многоформии) было введено Э. Митчерлихом в 1822 г. Таким образом, полиморфными формами называют различные кристаллические модификации какого-либо вещества, которые, несмотря на одинаковый химический состав, имеют различные физико-химические характеристики и строение.

Полиморфные формы вещества принято обозначать греческими буквами, причем модификация, которая может стабильно сосуществовать с расплавом, называется α -формой.

Если при охлаждении α -форма способна трансформироваться в другие модификации, то следующей образуется β -форма, которая при более низкой температуре превратится в γ -форму и т. д. Однако возможно и обратное обозначение модификаций. Для обозначения

указанных модификаций могут быть также использованы термины «высоко-», «средне-» и «низкотемпературная», что конкретизирует область устойчивости форм в температурном интервале.

Попытки классификации полиморфных веществ привели к идентификации двух типов полиморфизма у кристаллических тел, определяемых положением точки трансформации (перехода одной модификации в другую) по отношению к тройной точке на диаграмме состояния (то есть точки, где в равновесии сосуществуют три фазы):

- а) энантиотропный;
- б) монотропный.

Диаграмма состояния однокомпонентной системы, содержащей две полиморфные энантиотропные модификации S_1 и S_2 , представлена на рис. 2.3. Диаграмма имеет две тройные точки: точка I_1 – точка твердения-плавления, соответствующая равновесному состоянию трех фаз – газообразной, расплава и высокотемпературной модификации S_2 ; точка K – точка полиморфного превращения, соответствующая равновесию трех фаз – газообразной и двух твердых S_1 и S_2 . Точка K находится слева от тройной точки I_1 (рис. 2.3). Модификация S_1 может при некоторых условиях сохраняться в области устойчивости формы S_2 (метастабильное состояние). Пунктирные кривые характеризуют это нестабильное состояние. I_2K_2 – кривая плавления фазы S_1 , которая не перешла в S_2 . Точка I_2 – тройная, где в равновесии находятся кристаллы S_1 в метастабильном состоянии, жидкость и газ ($F = 0$).

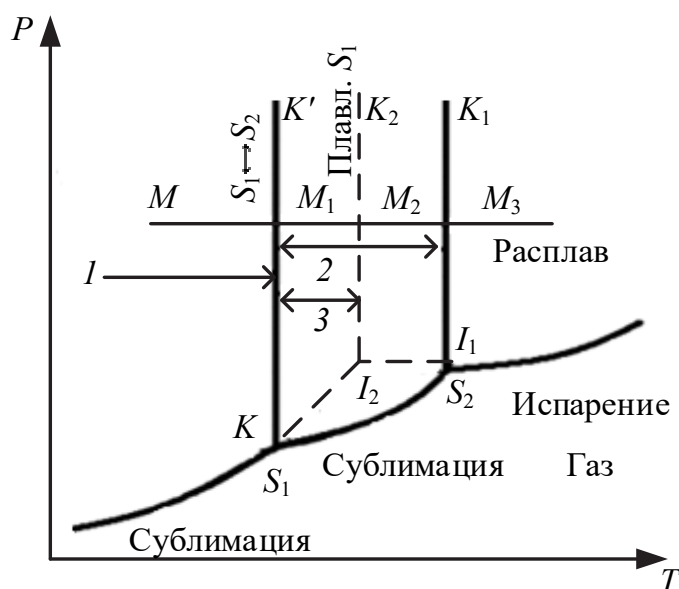


Рис. 2.3. Энантиотропия:

- I – зона стабильности S_1 и метастабильности формы S_2 ;
 2 – зона стабильности S_2 ; 3 – зона метастабильности S_1

Возьмем на диаграмме точку M в области стабильности фазы S_1 и будем медленно поднимать температуру при постоянном давлении. На участке MM_1 имеем стабильные кристаллы S_1 , при достижении кривой KK' могут сосуществовать две полиморфные формы – S_1 и S_2 .

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

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

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

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

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

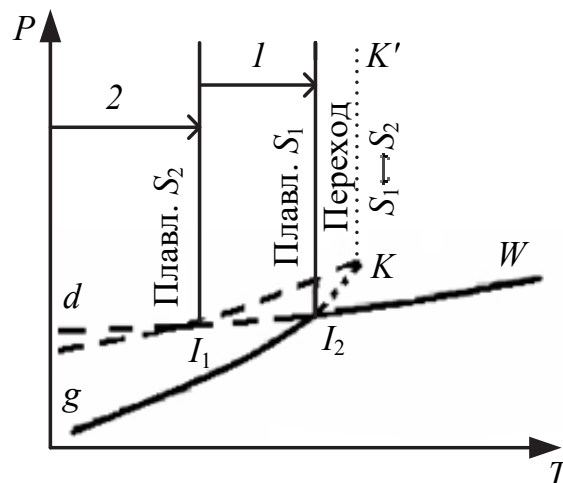


Рис. 2.4. Монотропия:
 1 – зона стабильности S_1 ;
 2 – зона метастабильности S_2

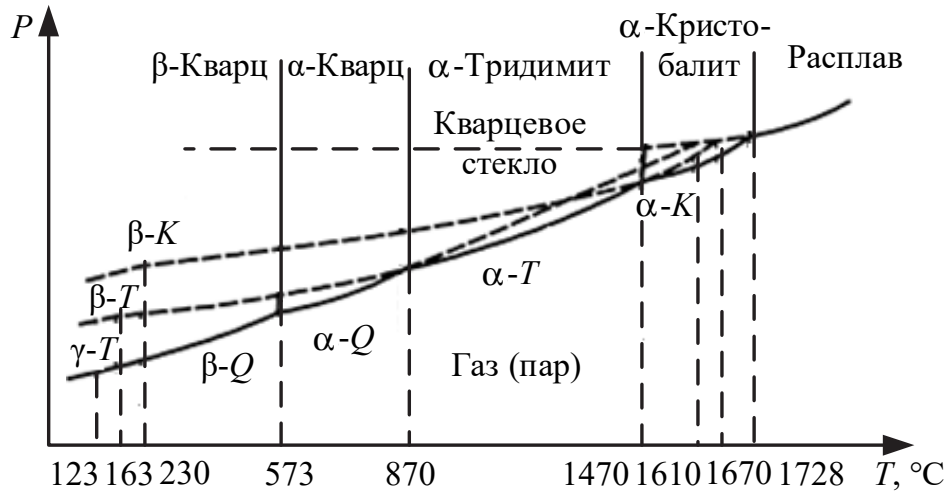
Таким образом, возможен только один переход $S_2 \rightarrow S_1$, откуда и название явления. Не существует такого сочетания температуры и давления, при котором кристаллы S_1 и S_2 находились бы в равновесии.

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

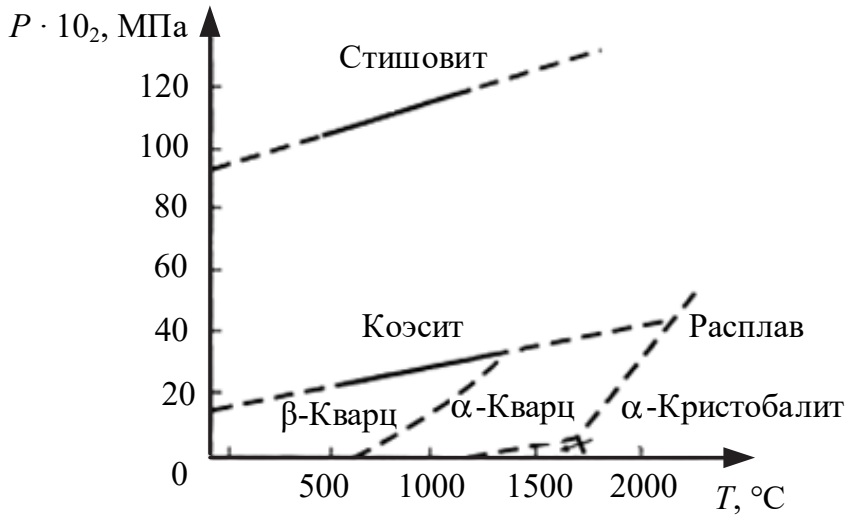
При нормальном давлении и обычной температуре переходы от одной формы кремнезема к другой монотропны, в то время как внутри данной формы они энантиотропны (α -, β -, γ -тридимит, например). Однако при высоком давлении можно трансформировать тридимит в β -кварц и далее в коэсит, а коэсит – в стишовит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

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

Различают фазовые переходы смещения (без разрыва связей) и реконструктивные (с разрывом связей). Изменения свойств полиморфных модификаций кремнезема при фазовых превращениях смещения в реконструктивных обратимых превращениях отражены соответственно в табл. П1 и П2 (приложение).



а



б

Рис. 2.5. Диаграмма состояния SiO₂:
а – для основных модификаций (по К. Н. Феннеру);
б – при повышенном внешнем давлении

2.2.2. ИЗУЧЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ $\beta \leftrightarrow \alpha$ -КВАРЦ. Среди природных и искусственных минералов диоксид кремния, играющий исключительную роль в технологии силикатных материалов, является уникальным по разнообразию полиморфных разновидностей.

В системе SiO₂ установлено и изучено 12 кристаллических полиморфных разновидностей: 2 модификации кварца (α и β), 3 разновидности тридимита (α , β и γ), 2 – кристобалита (β и α), а также модификации, полученные при высоких давлениях, – коэсит, стишовит, китит (названные по именам их первых исследователей), волокнистая форма W-кремнезем и меланофлогит.

Некоторые исследователи стеклообразный кремнезем, так называемое кварцевое стекло, рассматривают как самостоятельную полиморфную модификацию (именуемую еще лешательеритом), а также признают существование еще двух форм стеклообразного кремнезема: *s-p*-стекло и конденсированное стекло. Физико-химические характеристики различных модификаций приведены в приложении (табл. П2, П3).

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

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

На рис. 2.6 представлена проекция атомов кремния на плоскости (0001) в низкотемпературном β -кварце и высокотемпературном α -кварце.

Одним из наиболее эффективных методов определения точки фазового перехода β -кварца в α -кварц является определение температурного коэффициента линейного расширения.

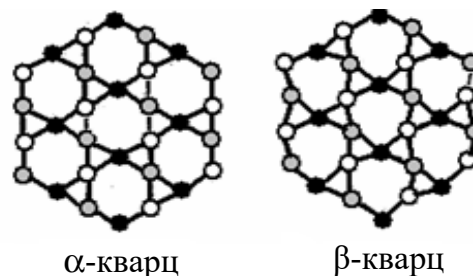


Рис. 2.6. Проекция атомов кремния на плоскость (0001) в высокотемпературном α -кварце и в низкотемпературном β -кварце, серым цветом отмечены атомы, не лежащие в плоскости чертежа

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

Температурный коэффициент линейного расширения определяют путем измерения удлинения образца Δl , мм, при нагревании, то есть методом дилатометрии. Нагрев образца производят до температуры 650°C.

Усредненные значения α , K^{-1} , находят по формуле

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

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

Опыт проводят на дилатометре ДКВ по инструкции, прилагаемой к прибору. Полученные экспериментальные данные сводят в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Результаты измерений

Время с начала отсчета, мин	l_0 , мм	t , °C	Δl по показаниям индикатора, мм	α , K^{-1}	Примечание

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

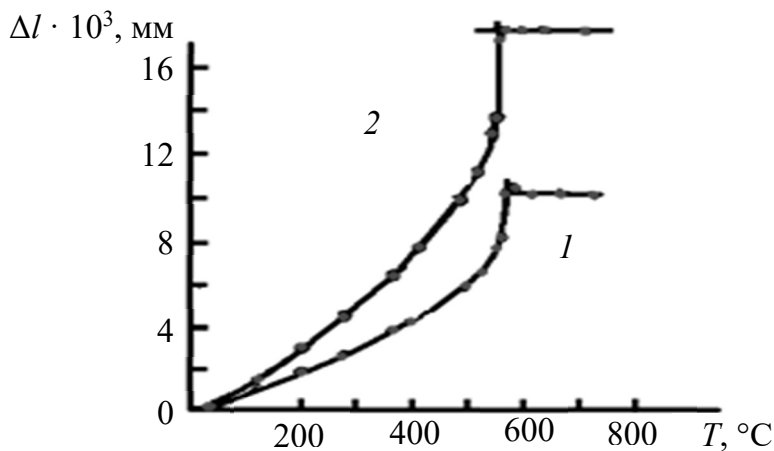


Рис. 2.7. Температурное расширение кварца вдоль (1) и перпендикулярно (2) оси C

Результаты исследований приводят в отчете.

2.2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ПЕРЕРОЖДЕНИЯ И СТЕПЕНИ ТРИДИМИТИЗАЦИИ КВАРЦИТОВ В ПРОЦЕССЕ ОБЖИГА.

Кварциты представляют собой плотные природные породы, состоящие в основном из зерен кварца. Они являются одним из основных сырьевых материалов для производства динасовых огнеупоров, широко применяемых для кладки сводов и стен мартеновских печей, насадок регенераторов, сводов, влета горелок стекловаренных и других печей. Динасовыми называются огнеупоры, содержащие не менее 93% диоксида кремния и обожженные при температурах, обеспечивающих полиморфное превращение (перерождение) кварца в тридимит и кристобалит. Наилучшими свойствами обладает динас, в котором кварц переродился преимущественно в тридимит. Кристаллы тридимита в динасе образуют сплетения – «тридимитовый сrostок», который и придает динасу ценные свойства. Кроме того, среди других основных модификаций кремнезема высокотемпературный тридимит характеризуется низким коэффициентом линейного расширения и наименьшими объемными изменениями при полиморфных превращениях.

Общее изменение объема при $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ -переходе составляет примерно 1,1%. Это обуславливает более высокую термостойкость материалов на основе тридимита. Такой динас, называемый тридимитизированным, содержит обычно около 50–70% тридимита и 20–30% кристобалита.

Обжигают динас при температурах порядка 1430°C, что обеспечивает перерождение кварца преимущественно в тридимит, но не непосредственно, а через промежуточную фазу – метастабильный кристобалит. Обжиг при более высоких температурах приводит к интенсивному превращению кварца в кристобалит и ухудшению свойств изделий.

Скорость и степень перерождения зависят (помимо технологических параметров процесса производства динаса) от температуры и продолжительности обжига, а также от свойств применяемых кварцитов.

Различают два типа кварцитов: цементные и кристаллические. В цементных кварцитах кристаллы кварца связываются между собой цементирующей связкой из аморфной кремнекислоты, содержание которой может достигать в цементных кварцитах значительной величины (30–75%).

В кристаллических кварцитах подобного рода аморфная связка отсутствует, и зерна кварца непосредственно сцепляются друг с другом. Наиболее важным техническим свойством кварцитов является их способность при обжиге перерождаться в тридимит и кристобалит.

Практика показывает, что цементные кварциты перерождаются при прочих равных условиях быстрее и легче, чем кристаллические. Для наиболее полного перерождения кварцитов кристаллических требуются или более высокие температуры обжига и время выдержки, или применение добавок – минерализаторов, ускоряющих процесс перерождения (при изготовлении динаса такими добавками служат известь, железная окалина, сварочные шлаки, колошниковая пыль и пр.). Однако динас, полученный из кристаллических кварцитов, отличается большой механической прочностью, большей плотностью и меньшей пористостью. Это объясняется тем, что известь СаО, добавляемая в качестве минерализатора при применении цементных кварцитов, вследствие большой реакционной способности их аморфной части быстро связывается в твердом состоянии в метасиликат кальция, кристаллы которого успевают достигнуть значительной величины, что ослабляет структуру динаса и увеличивает его пористость.

В кристаллических кварцитах метасиликат кальция образуется менее интенсивно, кристаллы его мельче, легче растворяются в жидкой фазе (расплаве), поэтому в динасе из кристаллических кварцитов известь присутствует главным образом в стекловидной фазе, чем и объясняются его лучшие механические свойства.

На технологический процесс производства динасовых огнеупоров и их свойства большое влияние оказывает скорость перерождения кварцитов. В зависимости от величины плотности после обжига при температурах 1450°С с выдержкой в течение одного часа кварциты по скорости перерождения делятся на следующие группы (табл. 2.5).

Таблица 2.5

Классификация кварцитов по скорости перерождения

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

Наиболее пригодным сырьем для производства динаса являются плотные кварциты с содержанием кремнезема не ниже 95–96%. Истинная плотность кварцитов после одного обжига при температуре 1450°C на протяжении одного часа колеблется в пределах 2,40–2,45 г/см³, и они не разрыхляются, а сохраняют плотную структуру. Кварциты со средней и замедленной скоростью перерождения, а также медленно перерождающиеся при соответствующих режимах обжига могут (при удовлетворении и ряда других требований) служить основным сырьем для изготовления первосортного динаса. Из быстро перерождающихся кварцитов изготовить хороший динасовый огнеупор весьма трудно ввиду большой склонности такого динаса к трещинообразованию. Это связано со следующими обстоятельствами. При переходе кварца в тридимит и кристобалит происходит уменьшение истинной плотности кремнезема (истинная плотность β -кварца – 2,655 г/см³; α -кварца – 2,523 г/см³; α -тридимита – 2,228 г/см³ и α -кристобалита – 2,229 г/см³), а следовательно, увеличение удельного объема, которое приводит к появлению в обжигаемом материале внутренних механических напряжений. При обжиге быстро перерождающихся кварцитов, когда уменьшение истинной плотности и увеличение объема происходит весьма интенсивно, эти внутренние напряжения могут достигнуть величины, достаточной для растрескивания материалов.

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

Определение скорости перерождения кварцитов состоит из следующих операций:

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

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

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

г) обожженную пробу, после ее охлаждения, вновь измельчают в тонкий порошок и пикнометрическим способом определяют истинную плотность после обжига;

д) в зависимости от величины истинной плотности оценивают скорость перерождения кварцитов, относя их к одной из четырех групп: быстро перерождающиеся; со средней скоростью перерождения; с замедленной скоростью перерождения; медленно перерождающиеся (табл. 2.5);

е) степень тридимитизации (то есть процентное количество кварца, перешедшего в тридимит) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(d_1 - d_2)}{(d_1 - d_3)} 100, \quad (2.13)$$

где X – степень перерождения кварца в тридимит (степень тридимитизации), %; d_1 – истинная плотность материала до обжига, г/см³; d_2 – истинная плотность материала после обжига, г/см³; d_3 – истинная плотность γ -тридимита, принимаемая равной 2,31 г/см³.

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

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

Разность между результатами первого и второго взвешивания даст величину навески порошка кварцита. После второго взвешивания в пикнометр с порошком наливают жидкость (толуол) до уровня немного ниже метки. Затем для удаления воздуха из порошка открытый пикнометр помещают на песчаную баню и осторожно кипятят его содержимое в течение получаса. После кипячения пикнометр с порошком и жидкостью охлаждают и добавляют жидкость до уровня немного выше метки. После выдерживания пикнометр вытирают досуха, устанавливают уровень жидкости точно до метки и взвешивают (третье взвешивание). Затем пикнометр освобождается

от жидкости и порошка, тщательно промывается, наполняется примерно до метки одной жидкостью и после установки уровня жидкости точно до метки вновь взвешивается (четвертое взвешивание).

Истинная плотность определяется по формуле

$$d = \frac{(m_2 - m_1)}{(m_2 - m_1 + m_4 - m_3)}, \quad (2.14)$$

где d – истинная плотность, г/см³; m_1 – масса пустого пикнометра (первое взвешивание), г; m_2 – масса пикнометра с навеской (второе взвешивание), г; m_3 – масса пикнометра с жидкостью и навеской (третье взвешивание), г; m_4 – масса пикнометра с жидкостью (четвертое взвешивание), г.

Результаты двух параллельных опытов определения плотности не должны отличаться друг от друга более чем на 0,005 г/см³. Для получения правильных результатов необходимо точно производить взвешивание, точно по мениску доводить уровень жидкости в пикнометре до метки (рекомендуется добавлять чуть больше жидкости и затем оттягивать ее скрученной фильтровальной бумагой), тщательно и досуха вытирать пикнометр после водяного термостата и следить за тем, чтобы на пикнометре не оставалось волокон от полотенца или фильтровальной бумаги. Брать пикнометр необходимо чистыми сухими руками за капилляр. Следует помнить, что даже небольшая неточность во взвешивании или установке уровня жидкости может привести к существенному искажению результатов определения. Полученные результаты эксперимента оформляют в виде табл. 2.6.

Таблица 2.6

Полученные результаты эксперимента

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

По результатам определений истинной плотности образцов кварцитов до и после обжига устанавливают скорость перерождения исследованных кварцитов, отнеся их к одной из четырех групп согласно табл. 2.5, и определяют степень их тридимитизации.

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

2.2.4. ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМОРФНЫХ ПЕРЕХОДОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ. Оксид алюминия (глинозем) широко применяемый в различных областях технологии силикатных материалов (в керамической, огнеупорной, абразивной и других отраслях промышленности), характеризуется достаточно сложным полиморфизмом.

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

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

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

Низкотемпературной модификацией оксида алюминия является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который кристаллизуется в кубической сингонии. Кристаллы игольчатой формы длиной 20–40 мкм и до 6 мкм в поперечнике изотропны. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – вещество очень тонкодисперсное. Это обуславливает

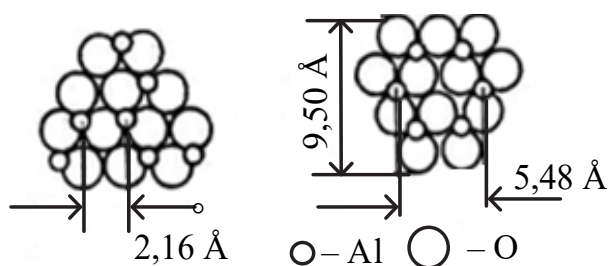


Рис. 2.8. Последовательность атомных слоев в структуре корунда

его исключительно высокую реакцию способность, что находит практическое применение в технологии оксидных глиноземсодержащих соединений. Исключительно велика роль этого вещества как адсорбента и носителя катализаторов.

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

В температурном интервале $60\text{--}70^\circ\text{C}$ квасцы плавятся в собственной кристаллизационной воде, при этом объем квасцов существенно уменьшается.

В интервале температур $170\text{--}200^\circ\text{C}$ происходит их дегидратация по схеме $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O} \rightarrow 23\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При температуре $\sim 600^\circ\text{C}$ начинается выделение NH_3 , а в интервале $700\text{--}900^\circ\text{C}$ выделяется SO_3 и образуется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В результате весьма значительного выделения газообразных продуктов наблюдается заметное вспучивание массы. Процесс разложения практически заканчивается при 1100°C . При этой температуре получается $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ высокой степени дисперсности. Выше 1100°C образуется высокотемпературная α -форма Al_2O_3 , то есть происходит полиморфный переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Помимо названных известна еще одна разновидность оксида алюминия – β -глинозем.

β -Форма кристаллизуется в гексагональной сингонии, отличается от корунда меньшими значениями плотности и твердости, хорошей спайностью.

β -Глинозем не является в строгом смысле слова полиморфной модификацией Al_2O_3 , так как кристаллы β -формы обязательно содержат определенное количество растворенных в них оксидов щелочных и щелочноземельных металлов (порядка 7%) и, таким образом, могут рассматриваться как высокоглиноземистые полиалюминаты.

По данным Н. А. Торопова, их составы могут быть выражены следующим образом (табл. 2.7).

Таблица 2.7

**Параметры кристаллической решетки
высокоглиноземистых алюминатов**

Формула	Параметры решетки, Å	
	<i>a</i>	<i>c</i>
$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	5,536	21,825
$\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	5,557	21,945
$\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	5,577	22,67
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	5,584	22,45
$\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	5,584	22,67

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

В литературе можно встретить указания на существование и других модификаций оксида алюминия: χ -, θ -, δ -, η - и ε - Al_2O_3 . Эти модификации появляются как промежуточные формы при термическом превращении гидратных форм глинозема (или солей алюминия) в конечный продукт α - Al_2O_3 , который образует хорошо выраженные кристаллы без каких-либо примесей. Указанные переходные формы (приложение, табл. П4), по-видимому, требуют для своего образования стабилизаторов структуры (примесей), иногда в очень незначительном количестве.

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

Схематически образование различных модификаций глинозема можно представить следующим образом:

- бемит $\text{AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \chi\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \varepsilon\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- байерит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

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

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

2.3. ИЗУЧЕНИЕ ИЗОМОРФИЗМА

2.3.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ. Часто при охлаждении растворов выпадают однородные кристаллы, в состав которых, однако, входят атомы не только растворителя, но и растворенного вещества, то есть примесные. Те же явления наблюдаются и при охлаждении расплавов. В подобных случаях говорят об образовании твердых растворов. В настоящее время твердым раствором называют любую однородную кристаллическую систему переменного состава, состоящую из двух или более компонентов.

Отличие структуры твердых растворов от химических соединений заключается в статистическом распределении примесных замещающих друг друга или внедряющихся в междоузлие атомов, в связи с чем составы твердых растворов меняются в широких пределах, а химические соединения – крайние представители ряда – имеют постоянный состав как следствие строго упорядоченного расположения атомов. Так, например, в оливинах – твердых растворах между форстеритом Mg_2SiO_4 и фаялитом Fe_2SiO_4 – ионы магния и железа распределены статистически и соотношение между ними может меняться в широких пределах.

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

Свойство атомов, ионов, молекул замещать друг друга в кристаллических структурах с образованием гомогенных фаз переменного состава называют изоморфизмом. Если замена одного атома (иона) другим происходит в любых количествах, изоморфизм называют совершенным, если ограниченно – несовершенным. Если атомами В

замещается небольшое количество атомов А, атомы В называются изоморфными примесями. При замещении большого количества атомов А на атомы В получаются изоморфные кристаллы или так называемые твердые растворы.

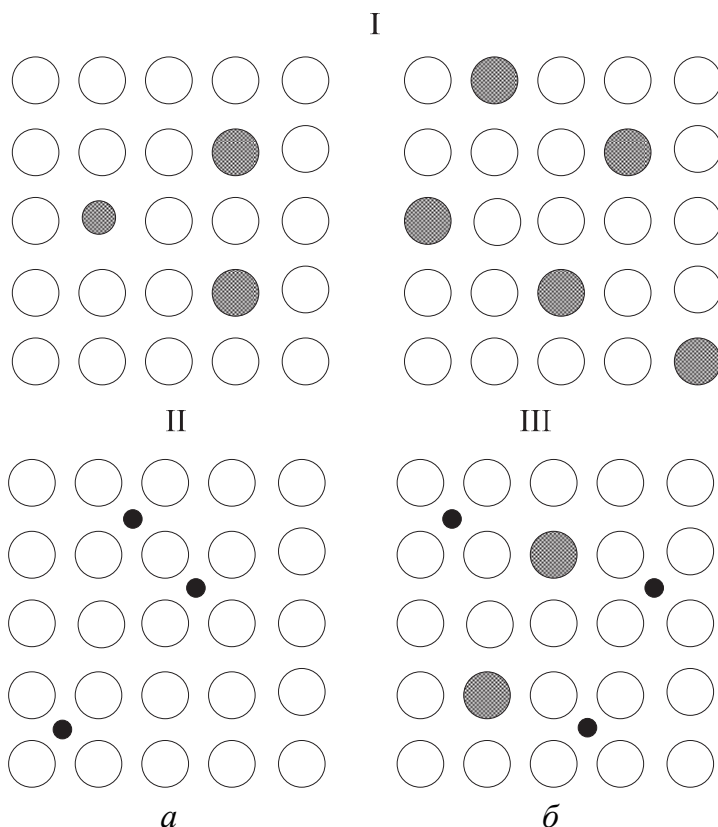


Рис. 2.9. Схема образования твердых растворов:

I – замещения: *a* – вхождение меньшего и большего по размеру атомов;

б – неупорядоченное замещение близкими по размеру атомами;

II – внедрение с вхождением малого атома в междоузлие;

III – дважды дефектный кристалл

(наличие атомов замещения и внедрения)

Проявление изоморфизма может быть объяснено следующим образом.

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

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

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

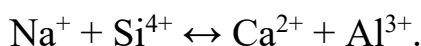
3) энергия кристаллической решетки меняется незначительно, повышение энтропии за счет беспорядочного размещения в кристалле посторонних атомов приводит к тому, что твердый раствор будет иметь более низкую свободную энергию и состояние системы остается стабильным.

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

Изоморфизм возможен лишь при одинаковом координационном числе замещающих катионов, а в соединениях с ковалентной связью – при тождественной конфигурации связи. Эти условия обязательны, но их недостаточно. Дополнительными условиями изоморфизма является близость размеров взаимозаменяемых ионов, одинаковая поляризуемость и одинаковое строение их электронных оболочек. Как правило, для совершенного изоморфизма необходимо, чтобы различие в величинах ионных радиусов основного и примесного компонентов не превышало 15%. В противном случае замещение происходит или в ограниченных пределах, или при высокой температуре. Так, радиусы ионов натрия и кальция близки по размеру и составляют $0,98 \cdot 10^{-10}$ и $1,04 \cdot 10^{-10}$ м соответственно, поэтому натриевый и кальциевый полевые шпаты образуют непрерывный ряд твердых растворов. Радиусы ионов натрия и калия отличаются более чем на 15% ($0,98 \cdot 10^{-10}$ и $1,33 \cdot 10^{-10}$ м), поэтому натриевый и калиевый полевые шпаты образуют твердые растворы лишь при высоких температурах, при нормальной температуре эти твердые растворы распадаются. Ионы, обладающие различным строением электронных оболочек, несмотря на близость ионных радиусов, не изоморфны. Так, например, ионные радиусы Na^+ и Cu^+ одинаковы, но строение электронной оболочки у Na^+ – s^2p^6 , а у Cu^+ – $s^2p^6d^{10}$, поэтому ионы меди никогда не замещают ионы натрия.

Различают изовалентный и гетеровалентный изоморфизм. При изовалентном изоморфизме происходит замещение равнозарядных ионов. Пример изовалентного изоморфизма в силикатах – замена Mg^{2+} на Fe^{2+} в оливинах $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$, взаимозамена Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}

и Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} в гранатах $R_3^{2+}R_2^{3+}[SiO_4]_3$. При гетеровалентном изоморфизме замещаются разнозарядные ионы. Пример гетеровалентного изоморфизма – замена Si^{4+} на Al^{3+} в алюмосиликатах, Si^{4+} на B^{3+} в боросиликатах, а также замена Na^+ на Ca^{2+} , Mg^{2+} на Al^{3+} и др. При гетеровалентном изоморфизме сумма положительных зарядов должна обязательно равняться сумме отрицательных зарядов. Замещение Si^{4+} на Al^{3+} приводит к увеличению отрицательного заряда в радикале на единицу $[SiO_4]^{4-} \rightarrow [AlO_4]^{5-}$. Для компенсации разницы в заряде одновременно происходит или внедрение, или замещение других ионов. Так, в плагиоклазах – твердых растворах альбита $[AlSi_3O_8]$ и анортита $Ca[Al_2Si_2O_8]$ – одновременно происходит замена Na^+ и Si^{4+} на Ca^{2+} и Al^{3+} . Таким образом, сумма зарядов заменяющих ионов остается равной



В структурах с большими пустотами, например в цеолитах, возможно замещение одного двухзарядного иона двумя однозарядными: $Ca^{2+} \leftrightarrow 2Na^+$.

Гетеровалентное замещение характерно также для анионов: кислород замещается ионами F^- или Cl^- .

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

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

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

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

В слюдах Mg^{2+} замещается на Fe^{2+} , Ni^{2+} , место Al^{3+} занимает Fe^{3+} , а иногда Cr^{3+} , V^{3+} . В радикале $[Si_4O_{10}]^{4-}$ часть Si^{4+} замещается Al^{3+} ; в решетку дополнительно входят крупные катионы: чаще всего K^+ , а иногда Na^+ или Ca^{2+} . Для слюд характерен и анионный изоморфизм: группы OH^- замещаются на F^- . Так, для $K(Mg, Fe)_3(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$ характерен изовалентный $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$; $OH^- \rightarrow F^-$ и гетеровалентный $K^{1+} + Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ изоморфизм.

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

Роль изоморфизма существенна для практики и широко используется в технологии силикатов и новых неорганических материалов. Это обусловлено главным образом тем, что осуществление изоморфных замещений позволяет направленно изменять самые разнообразные свойства материалов. Например, в цементной технологии за счет изоморфных замещений можно существенно повысить прочностные характеристики цемента, придать ему декоративную окраску, улучшить размолоспособность. В керамической технологии это

явление используется как средство для регулирования электрических и магнитных свойств керамических материалов, для изменения их термомеханических характеристик и т. д.

2.3.2. ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ШЕЕЛИТА. При изучении твердых растворов минералов группы шеелита в качестве исследуемых выбраны характеристические точки системы $\text{CaMoO}_4 - \text{SrMoO}_4$. Молибдаты и вольфраматы

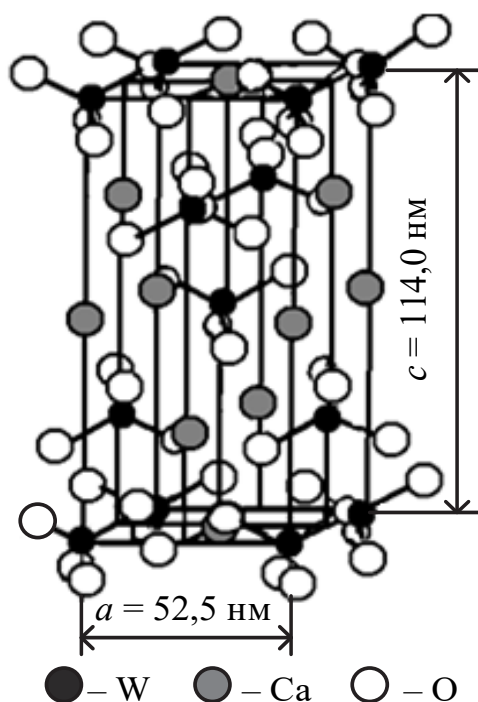


Рис. 2.11. Структура шеелита CaWO_4

кальция и стронция, а также некоторых других двухвалентных элементов принадлежат к минералам группы шеелита ABO_4 (тетрагональная сингония). Структура шеелита изображена на рис. 2.11. Она характеризуется объемно центрированной элементарной ячейкой. Четверные оси представлены чередующимися правыми и левыми винтовыми осями 4_1 и 4_3 , проходящими через центры каждой из квадратных призм, на которые разделена структура на рис. 2.11. Тетраэдры MoO_4 неизометричны, они слегка сжаты перпендикулярно $[001]$.

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

Исходные шихты, состав которых приведен в табл. 2.8, приготавливают следующим образом. Взвешенные на аналитических весах пробы тщательно растирают в фарфоровой ступке и из полученных порошков прессуют таблетки диаметром 15 мм и высотой 2–3 мм. Давление прессования не должно превышать 200 МПа.

Твердые растворы синтезируют путем проведения реакции в твердой фазе. Таблетки помещают на керамическую подложку и подвергают термообработке в печи с силитовыми нагревателями при температуре 1000°C в течение 2 ч.

В рассматриваемых минералах группы шеелита осуществляется изовалентное замещение в катионной подрешетке, протекающее по схеме $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$. Для того чтобы убедиться, что в системе $\text{CaMoO}_4 - \text{SrMoO}_4$ происходит формирование непрерывных твердых растворов, необходимо провести кристаллооптическое исследование синтезированных образцов в полированных шлифах.

Таблица 2.8

Составы исходных шихт

№ состава	Содержание соединений, мол. %		Состав шихты, г		
	CaMoO_4	SrMoO_4	CaCO_3	SrCO_3	MoO_3
1	100	0	–	–	–
2	80	20	–	–	–
3	60	40	–	–	–
4	40	60	–	–	–
5	20	80	–	–	–
6	0	100	–	–	–

Можно убедиться, что при любом соотношении исходных соединений сохраняется мономинеральность продуктов синтеза. При исследовании образцов в иммерсии следует удостовериться, что длиннопризматические кристаллы всех исследуемых фаз обладают слабым двойным лучепреломлением, интерференционная окраска колеблется от белой до светло-желтой I порядка, кристаллы обладают прямым погасанием, удлинение положительное, оптический знак положительный. Спайность в направлении удлинения неясная.

Изотипность полученных кристаллических фаз выявляется с помощью рентгенографического исследования. Производится тщательное сопоставление ионизационных рентгенограмм синтезированных образцов. Поскольку исходные соединения CaMoO_4 и SrMoO_4 кристаллизуются в одном и том же структурном типе шеелита и имеют достаточно близкие периоды идентичности, рентгенограммы их и промежуточных составов сходны между собой, однако дифракционные максимумы достаточно заметно смещаются в сторону меньших углов по мере увеличения содержания SrMoO_4 , что является рентгенографическим признаком увеличения параметров

элементарной ячейки и находится в хорошем соответствии с размерными характеристиками взаимозамещающихся ионов ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,099$ нм, $r_{\text{Sr}^{2+}} = 0,112$ нм).

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

Параметры кристаллической решетки для кристаллов тетрагональной сингонии определяют по формуле

$$1 / d^2 = (h^2 + k^2) / a^2 + l^2 / c^2, \quad (2.15)$$

где h, k, l – индексы соответствующих плоскостей кристаллической решетки, a и c – значения параметров ячейки.

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

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

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

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

Рентгеновскую плотность рассчитывают по формуле

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

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

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

Результаты исследований представляются в виде табл. 2.9.

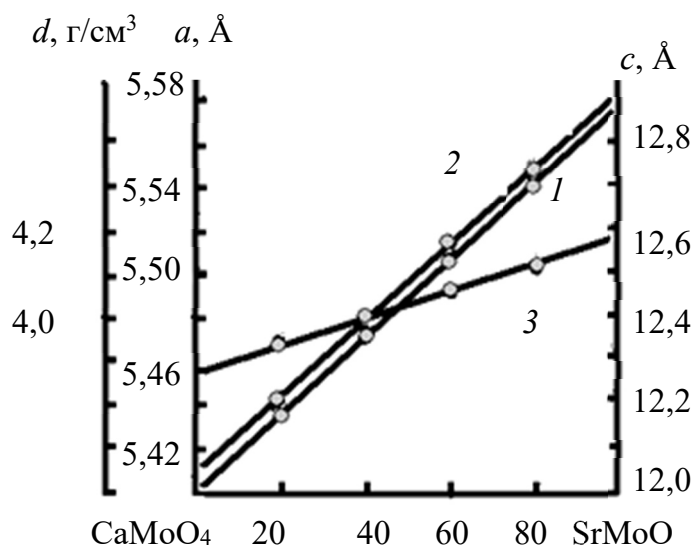


Рис. 2.12. Зависимости параметров элементарной ячейки, *a* (1) и *c* (2) и рентгеновской плотности *d* (3) от состава образцов системы CaMoO₄ – SrMoO₄

Таблица 2.9

Результаты исследований

№ состава	Параметр кристаллической решетки, Å		Рентгеновская плотность <i>d</i>
	<i>a</i>	<i>c</i>	

2.4. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ТВЕРДОФАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ

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

Твердофазовые реакции ввиду ряда специфических особенностей отличаются своим характером от реакций, протекающих в газах и жидкостях. Вследствие большой подвижности частиц, реакции в газовых и жидких смесях при термодинамической возможности их осуществления протекают сравнительно легко, и закономерности, описывающие ход таких реакций, сравнительно просты. При взаимодействии твердых тел, элементы решетки которых имеют малую подвижность, способность веществ вступать в химическое взаимодействие друг с другом часто является далеко недостаточным условием протекания реакции. Это обусловлено тем, что химическому взаимодействию веществ в твердом состоянии неизбежно сопутствуют, а часто и предшествуют

разнообразные физические и физико-химические процессы, которые во многом определяют характер и кинетику твердофазовых реакций.

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

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

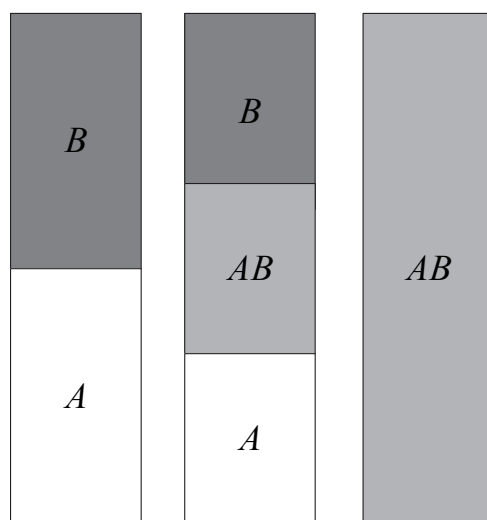


Рис. 2.13. Схема твердофазовой реакции между веществами A и B

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

После образования на поверхности контакта слоя вещества AB дальнейшее протекание реакции будет возможным только при наличии диффузии вещества A через слой продукта реакции AB к веществу B , и (или) наоборот – диффузия вещества B через слой AB к веществу A .

При этом способ роста слоя будет зависеть от способности A и B диффундировать через слой AB . Если A может диффундировать, а B – нет (предельный случай), то A будет переходить через поверхность раздела A / AB , диффундировать через AB и реагировать с B на поверхности раздела AB / B . При этом слой AB будет расти лишь

на той стороне, где находится *B*. Кажущаяся «реакция» на стороне *A* в действительности будет являться процессом растворения продукта *A* в продукте реакции *AB*. Если же *A* и *B* одинаково способны к диффузии, то их взаимодействие с образованием продукта реакции будет происходить в самом слое *AB*, рост которого будет идти одновременно со стороны *A* и *B* за счет расходования их масс.

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

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

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

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

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

где dG – количество вещества, моль; D – коэффициент диффузии в диффузионном слое, см²/с; $\frac{dc}{dx}$ – градиент концентраций

диффундирующего вещества в диффузионном слое (c – концентрация, моль/см³; x – расстояние в направлении диффузии, см); dS – площадь, см²; $d\tau$ – время, с.

Обозначив $\frac{dG}{dSd\tau}$ через J , получим

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

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

Скорость диффузионного процесса определяется величиной коэффициента диффузии D , который показывает количество вещества, диффундирующего в единицу времени через единицу поверхности при градиенте концентраций, равном 1. Величина коэффициента диффузии зависит от многих факторов. Одним из факторов, оказывающих существенное влияние на величину D , является температура.

Значение D для многих твердых тел при увеличении температуры от 18–20 до 1500°C возрастает с 10^{-20} до 10^{-4} см²/с. В жидкостях коэффициент диффузии на несколько порядков выше, чем в твердых телах.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- 1) в результате усиления тепловых колебательных движений (обусловленных, например, повышением температуры) ион из узла решетки (регулярное положение) может переместиться в междоузлие

(иррегулярное положение), а затем вновь в узел за счет выталкивания находящегося там иона 1 (рис. 2.14);

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

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

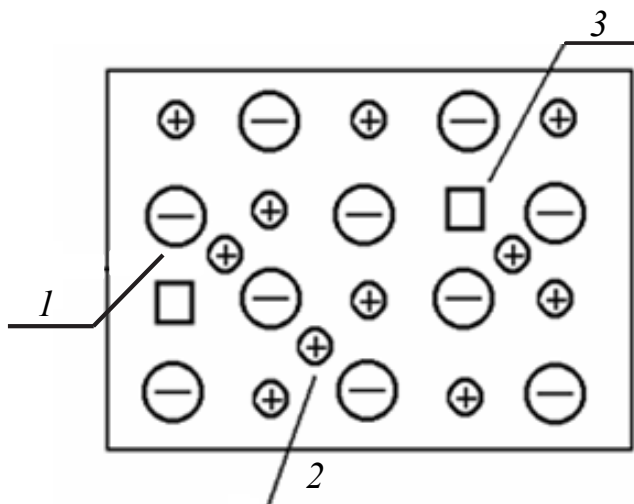


Рис. 2.14. Миграция ионов в кристаллической решетке с дефектами структуры:

\oplus – катион; \ominus – анион; \square – вакантный узел

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

В принципе, возможны все указанные механизмы диффузии, но в каждом конкретном случае преобладает один из них. Поскольку дислоцированные ионы и вакансии обладают повышенной подвижностью, энергия активации движения иона по второму и третьему механизмам меньше, чем по первому, т. е. первый механизм при прочих равных условиях менее предпочтителен, чем два других. При сопоставлении вероятности второго и третьего механизмов последнему следует отдать предпочтение, так как энергия активации перемещения вакансий в 2–3 раза меньше энергии их образования.

Процесс взаимодействия твердых компонентов имеет ступенчатый характер: образованию конечного соединения (продукта твердофазовой реакции) предшествует последовательное образование других соединений, существующих в данной системе. При любом соотношении исходных компонентов, то есть при различном составе исходного продукта реакции, первичным для данной системы всегда является одно

и то же определенное соединение. Например, при взаимодействии CaO и SiO₂ при любом молекулярном соотношении CaO и SiO₂ в исходной смеси вначале всегда образуется ортосиликат кальция – 2CaO · SiO₂.

Реакции в твердом состоянии всегда идут с выделением тепла, то есть являются экзотермическими. Данные о кинетике твердофазовых реакций имеют большое практическое значение, так как позволяют выявить влияние технологических факторов на скорость протекания реакций.

Твердофазовые реакции складываются из ряда стадий.

В формуле Яндера степень химического превращения компонента, покрываемого слоем продукта реакции, выражается через общее количество прореагировавшего вещества, что легко определить методами количественного анализа. Для изотермических условий формула Яндера имеет вид

$$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - y}{100}}\right)^2 = K' \tau, \quad (2.21)$$

где y – количество покрываемого компонента, вошедшего в реакцию, мас. %; K' – константа, включающая в себя коэффициент диффузии, концентрацию диффундирующего компонента и первоначальный радиус частиц покрываемого компонента; τ – время реакции.

Это уравнение выведено для случая диффузии через плоский слой.

Уравнение Гинстлинга и Броунштейна учитывает сферичность зерен в реакционной зоне:

$$1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{2/3} = K\tau, \quad (2.22)$$

где G – степень превращения покрываемого компонента для сферических частиц в долях единицы (количество покрываемого компонента, вступившего в реакцию); K – константа; τ – время.

Это уравнение дает более точные результаты.

На скорость твердофазовых реакций влияют:

1) температура, так как и скорость реакций, определяется температурной зависимостью коэффициента диффузии D :

$$D = A e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (2.23)$$

где A – константа; Q – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль · К; T – температура, К.

2) увеличение поверхности контакта между зернами исходных веществ за счет повышения степени дисперсности реагентов и уплотнения смеси.

2.4.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОТЕКАНИЯ ТВЕРДОФАЗОВОЙ РЕАКЦИИ. Изучение кинетики твердофазовой реакции проводится методом термогравиметрического анализа. Установка состоит из торсионных весов и электропечи с нихромовым нагревателем, снабженной блоком автоматического регулирования температуры, а также тигля с исследуемой навеской. Схема установки приведена на рис. 2.15.

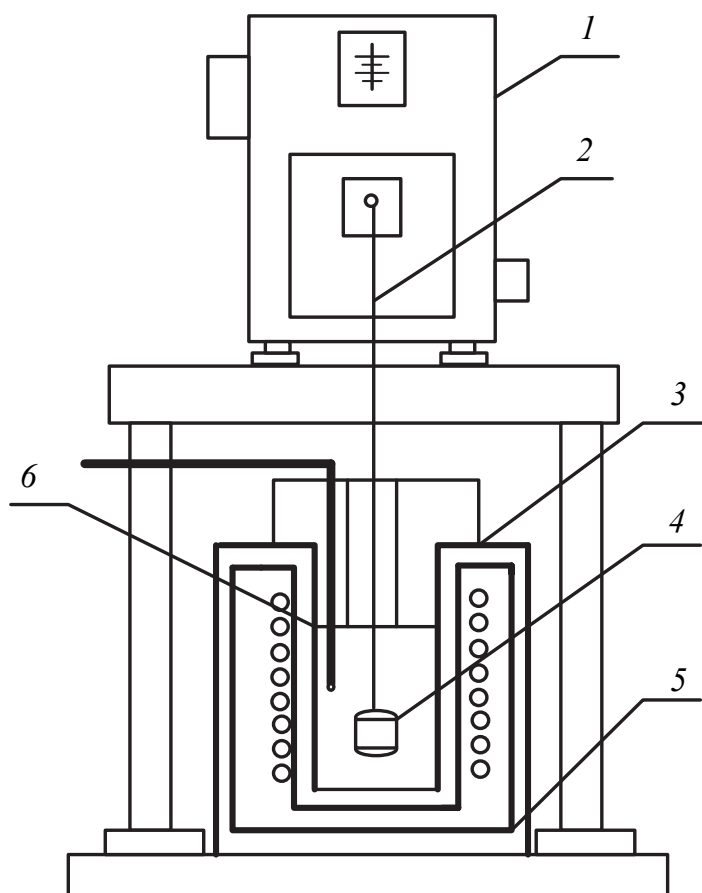


Рис. 2.15. Схема установки для термогравиметрического анализа:

- 1 – торсионные весы; 2 – нихромовая подвеска;
- 3 – крышка; 4 – тигель с исследуемой навеской;
- 5 – электропечь; 6 – термопара

Навеску исследуемой порошкообразной смеси в тигле 4 укрепляют на нихромовой подвеске 2 на коромысле торсионных весов, помещают в рабочую камеру печи и закрывают ее крышкой 3.

Измерения проводят в изотермических условиях по достижении заданной постоянной температуры, измеряемой хромель-алюмелевой термопарой δ и поддерживаемой с помощью блока автоматического регулирования. В процессе проведения эксперимента фиксируют изменение массы исследуемого образца (порошкообразной навески) в зависимости от продолжительности выдержки при заданной температуре, для чего периодически перемещают шкалу весов, устанавливая каждый раз рабочую стрелку на нулевом делении правой шкалы. Текущий отсчет фиксируют по левой шкале.

В данной работе изучается кинетика твердофазовых реакций в системах $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{SiO}_2$; $\text{CaCO}_3 - \text{SiO}_2$ или $\text{BaCO}_3 - \text{SiO}_2$ при различных молярных соотношениях компонентов и температурах (в соответствии с конкретным заданием, данным преподавателем). Исходные компоненты – соответствующий карбонат и кремнезем, отвешенные на технических весах с точностью до 0,01 г в количествах, необходимых для получения 10 г смеси заданного состава, тщательно смешивают (не менее 20 мин) в фарфоровой ступке для обеспечения равномерного взаимного распределения покрываемого и покрывающего компонентов. Затем навеску исследуемой порошкообразной смеси (около 3 г), отвешенную на аналитических весах в предварительно взвешенном тигле с точностью до 0,0001 г, помещают в установку, разогретую до заданной температуры (750–850°C). Выдерживают 10–15 мин для удаления гигроскопической влаги и фиксируют массу навески P_n . Периодически через каждые 10 мин производят измерения – фиксируют изменение массы образца в изотермических условиях во времени в течение 1,5–2,0 ч.

По полученным данным определяют Δi – потерю массы при каждом значении времени (τ) и степень превращения покрываемого компонента y , %, по формуле

$$y = \frac{\Delta i M}{P_n C}, \quad (2.24)$$

где y – степень превращения покрываемого компонента, в данном случае кремнезема, %; Δi – потери массы образца за время τ , мг; M – коэффициент, соответствующий доле удаленного CO_2 по отношению к SiO_2 ; P_n – начальная масса навески, мг; C – концентрация покрываемого компонента в исследуемой смеси, мас. %.

Рассчитывается он следующим образом.

Первичным продуктом твердофазовых реакций в системе $\text{MeO} - \text{SiO}_2$ являются ортосиликаты, то есть соединения $2\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$. При образовании ортосиликата по уравнению



на 1 моль SiO_2 (молярная масса 60,06) требуется 2 моля карбоната, а потеря массы составит 2CO_2 (молярная масса $2 \cdot 44 = 88$). Отсюда получим относительную потерю массы, приходящуюся на 1 моль SiO_2 , то есть

$$M = 1 \frac{60,06}{88} = 0,6825.$$

Используя полученные данные, вычисляют толщину слоя продукта реакции из уравнения (2.21) и строят график в координатах:

$\left(1 - \sqrt[3]{\frac{100-y}{100}}\right)^2$ – ось ординат, τ – ось абсцисс, мин. Все точки для

заданной температуры должны ложиться на одну прямую, проходящую через начало координат. Тангенс угла наклона прямой соответствует значению константы скорости реакции K' .

Далее для каждого найденного значения J по уравнению (2.21) рассчитывают значение константы скорости реакции K' .

Запись результатов производится в виде табл. 2.10.

Таблица 2.10

Результаты исследований и расчетов

Время τ , мин	Показания торсионных весов P , мг	Потеря массы образца Δi , мг	Степень превращения покрываемого компонента y , %	$J \cdot 10^3$	$K' \cdot 10^4$

2.5. ИЗУЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЙ ЛИКВАЦИИ В СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМАХ

2.5.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ. В ряде силикатных систем наблюдается явление *ликвации*, когда одна жидкая фаза распадается на две

не смешивающиеся между собой жидкости. Это обусловлено ограниченной растворимостью в жидком состоянии, когда лишь небольшое количество одной жидкости может растворяться в другой и наоборот. Предельный случай полного ликвационного разделения – образование двух несмешивающихся слоев жидкости, различных по составу и свойствам.

На диаграмме состояния такой системы (рис. 2.16) на линии ликвидуса появляется горизонтальный участок CD , в области которого не наблюдается эвтектического понижения температуры ликвидуса. Над участком CD формируется так называемый «купол» ликвации, ограничивающий область сосуществования двух несмешивающихся жидких фаз.

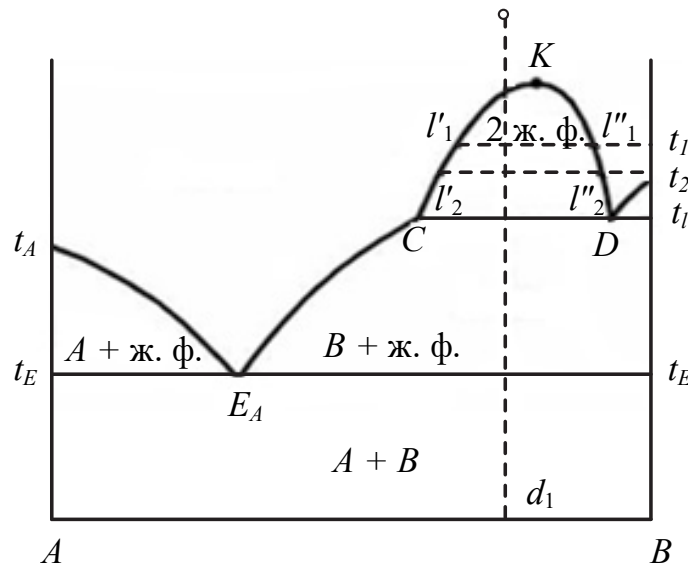


Рис. 2.16. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью в жидком состоянии (с ликвацией)

Выше критической точки K возможно существование лишь однородной жидкости. При охлаждении расплава, состав которого располагается между точками C и D , на линии CKD одна жидкая фаза распадается на две, и составы этих фаз при понижении температуры изменяются вдоль линий KC и KD . Так, для расплава смеси d_1 составы сосуществующих жидких фаз при температуре t_1 будут отвечать точкам l'_1 и l''_1 , а при температуре t_2 – l'_2 и l''_2 . Точки C и D соответствуют составам насыщенных жидких фаз с предельными значениями растворимости. Количественные соотношения между жидкими фазами определяются с помощью правила рычага.

В области купола ликвации система моновариантна, поскольку в равновесии находятся две фазы. При произвольном изменении одного из параметров, например температуры, меняется состав сосуществующих жидкостей.

При температуре t_l начинают выделяться кристаллы B из жидкости D , более богатой веществом B . Однако при этом между жидкостями происходит перераспределение вещества таким образом, что составы их приходят в точки C и D . Меняется лишь их количественное соотношение так, что относительное содержание жидкости D уменьшается. Пока сосуществуют обе жидкости, кристаллы B выделяются при постоянной температуре t_l . Иначе говоря, на линии CD система инвариантна, и до исчезновения одной из фаз нельзя менять ни температуру, ни состав этих жидкостей без изменения фазового состояния системы. Только тогда, когда исчезнет вся жидкость D , температура будет понижаться и в равновесии будут кристаллы B и жидкость. После охлаждения до температуры эвтектики расплав полностью затвердевает. Ниже этой температуры в равновесии находятся кристаллы A и B (либо эвтектическая смесь + кристаллы B).

Практически процесс кристаллизации можно рассматривать более упрощенно, считая, что при температуре t_l вначале кристаллизуется жидкость D и лишь после ее исчезновения – жидкость C . Описанная ликвация называется стабильной (отвечает условиям термодинамического равновесия) и проявляется только в надликвидусной области.

Составы, располагающиеся между вертикалью B и точкой D , при кристаллизации сначала выделяют кристаллы B и жидкую фазу, состав которой при понижении температуры приближается к точке D . При температур t_l происходит постепенный распад жидкости D на кристаллы B + жидкость C . Следовательно, на линии t_l и в этом случае будут сосуществовать две жидкие фазы, не смешивающиеся между собой, и такие составы также будут проявлять ликвацию при их охлаждении. Ниже t_l кристаллизация идет обычным путем.

В последнее время большое практическое значение приобрела ликвация, наблюдающаяся в переохлажденных системах. В отличие от стабильной ликвации, она является подликвидусной и носит название метастабильной. Несмотря на то, что метастабильная ликвация не отвечает условиям истинного равновесия и соответствует неустойчивому состоянию системы, случаи проявления ее довольно часты. В обычных условиях метастабильная ликвация может

существовать сколько угодно долго (сравните с возможностью существования веществ в стеклообразном состоянии, также являющемся метастабильным).

На рис. 2.17 пунктирными линиями показаны области метастабильной ликвации в системах со стабильной ликвацией и в системах с пологим ходом кривой ликвидуса.

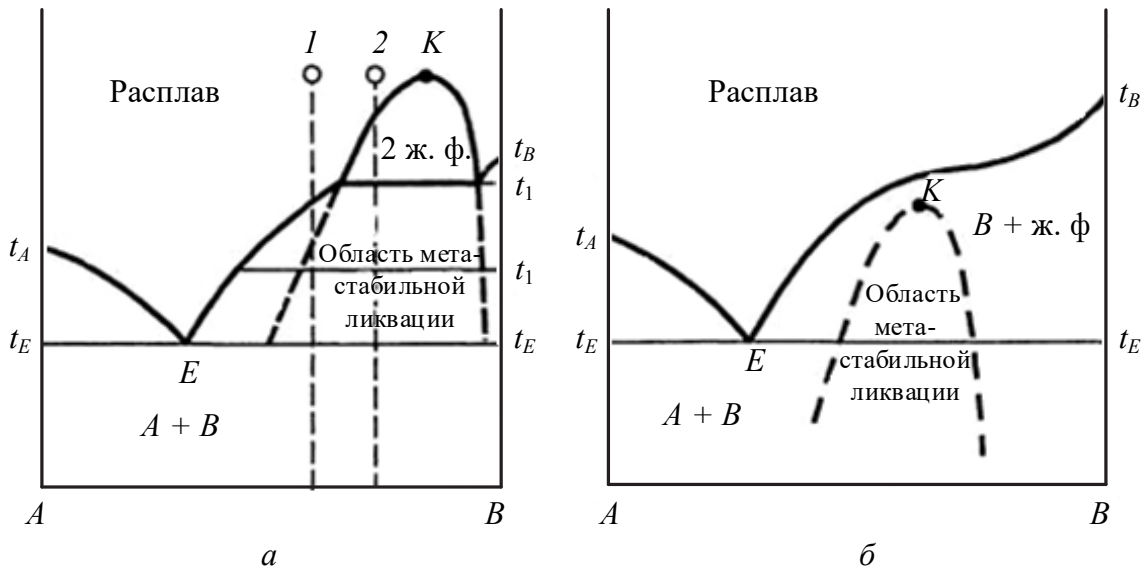


Рис. 2.17. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем с областями метастабильной ликвации в системах со стабильной ликвацией (а) и в системах с пологим ходом кривой ликвидуса (б)

Если однофазный переохлажденный расплав 1 , состав которого лежит между точками C и D , выдерживать при температурах ниже t_1 , то вначале получим две не смешивающиеся между собой жидкости и только потом начнут выделяться кристаллы B . Характерно, что явления расслаивания в переохлажденном расплаве будут наблюдаться и у состава 2 , у которого путь кристаллизации пересекает область метастабильной ликвации, но не затрагивает купол стабильной ликвации. Поэтому явлениям метастабильной ликвации подвержено большее количество составов, чем стабильной ликвации.

В системах с пологим или S-образным ходом кривой ликвидуса купол стабильной ликвации отсутствует, но, как правило, обнаруживается купол метастабильной ликвации. Критическая точка K может располагаться вблизи кривой ликвидуса (при очень пологом ликвидусе) или в значительном отдалении от нее (при слабо выраженной пологости кривой ликвидуса) и даже ниже линии солидуса.

Все переохлажденные расплавы, пути кристаллизации которых пересекают область метастабильной ликвации, будут сначала расслаиваться на две жидкие фазы при выдерживании их в интервале температур, соответствующих области метастабильной ликвации, и лишь затем выделять твердую фазу.

Области метастабильной ликвации располагаются только в подликвидусной части диаграмм состояния.

Ликвация как фазовое разделение протекает в две стадии:

1) химический распад, приводящий к возникновению зародышей новой фазы;

2) рост частиц новой фазы с последующей перекоонденсацией, то есть ростом крупных частиц за счет более мелких.

С позиций термодинамики любая система стремится перейти в равновесное состояние с минимумом свободной энергии. В двойной системе, имеющей область ликвации, зависимость свободной энергии F от состава имеет вид кривой с максимумом (рис. 2.18).

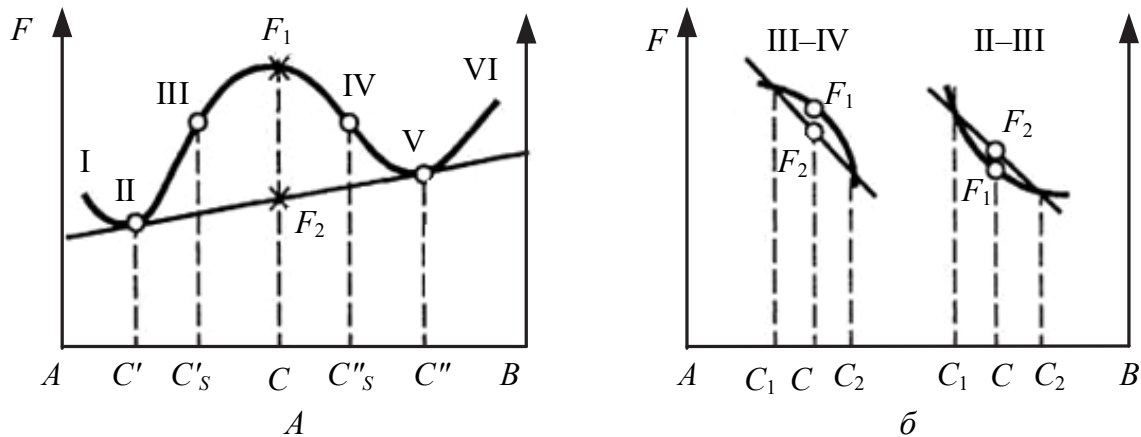


Рис. 2.18. Зависимость свободной энергии от концентрации в двухкомпонентной системе с ликвацией в случае однофазного состояния (а) и изменение свободной энергии в результате малых отклонений состава C_1 и C_2 от средних значений C на участках III–IV и II–III (б)

Рост концентрации компонента B на участке I–II или компонента A на участке VI–V повышает устойчивость системы, так как свободная энергия F при этом понижается. Дальнейшее увеличение концентрации второго компонента на участках II–III и V–IV приводит повышению свободной энергии, и система становится термодинамически неустойчивой. Понижение свободной энергии на участке II–V достигается разделением на фазы разного состава.

При распаде жидкости состава C на две фазы C' и C'' свободная энергия уменьшается:

$$\Delta F = F_2 - F_1 < 0. \quad (2.25)$$

Следовательно, все составы в области C' – C'' склонны к ликвации. Однако на различных участках этого концентрационного интервала механизм ликвационного разделения неодинаков. На участке III–IV (кривая свободной энергии выпуклая) появление любых незначительных флуктуаций расплава, то есть областей, отличающихся составом от средней концентрации C (рис. 2.18, б), ведет к понижению свободной энергии системы (от точки максимума F_1 вправо и влево). Поэтому любая флуктуация вызывает фазовый распад, не сопровождающийся преодолением каких-либо энергетических барьеров.

Ликвация в такой нестабильной области системы называется *спиноподобной*, а кривая, ограничивающая область нестабильного состояния жидкости внутри купола ликвации, – *спиноподобью* (рис. 2.19).

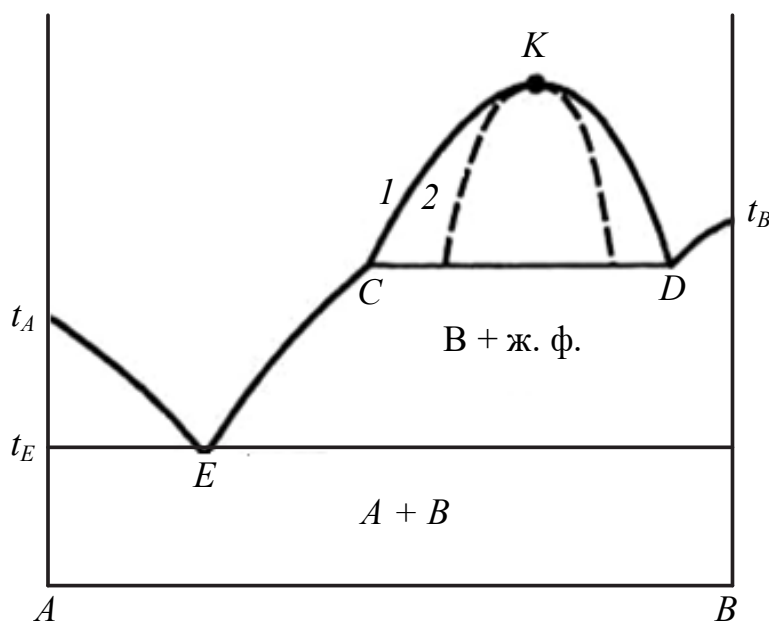


Рис. 2.19. Купол ликвации двухкомпонентной системы:
1 – биноподаль; 2 – спиноподаль

На начальном этапе спиноподобной ликвации границ раздела фазы не образуются, увеличиваются лишь различия в составе флуктуаций.

На участках II–III и IV–V, где кривая свободной энергии вогнута, небольшие флуктуации не понижают свободной энергии (рис. 2.18, б) и фазовый распад не наступает. Такое состояние системы метастабильно,

поскольку свободная энергия не минимальна. Для понижения свободной энергии в этом случае необходимо образование областей, состав которых резко отличается от исходного и которые обладают суммарной свободной энергией ниже исходного состава. Такие образования не будут рассасываться, а будут расти, превращаясь в зародыши новой фазы, имеющие четкие фазовые границы.

Распад, при котором необходимо предварительное образование устойчивых зародышей определенного размера, называют нуклеационным, а ликвацию, протекающую по этому механизму, бинодальной (области составов между кривыми 1 и 2 на рис. 2.19).

Обычно в области бинодальной ликвации образуется капельная структура с четко оформленными границами раздела, а в спиnodальной – взаимопроникающая или двухкаркасная, хотя возможны и отклонения от этих особенностей внешнего проявления ликвации в зависимости от условий охлаждения расплава.

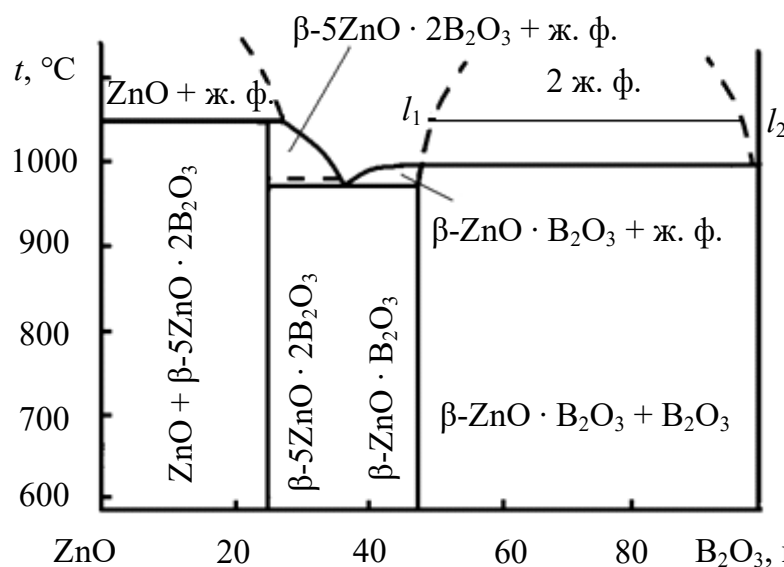
В несиликатных системах, в которых расплавы обладают низкими значениями вязкости, наблюдается полное разделение двух несмешивающихся жидкостей на два слоя.

Явления ликвации играют весьма существенную роль в ряде технологических процессов. Наиболее наглядно они проявляются в металлургии при выплавке металлов из руд (разделение расплавов металла и шлака), стекловарении. Изменяя условия тепловой обработки, можно регулировать размеры, взаимное распределение и состав несмешивающихся жидкостей, регулировать процессы последующей кристаллизации стекол при получении ситаллов.

2.5.2. ИЗУЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЙ СТАБИЛЬНОЙ ЛИКВАЦИИ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ $ZnO - V_2O_3$. Одной из систем, в которых наблюдается обширная область ликвации, является система $ZnO - V_2O_3$. На рис. 2.20 приведен фрагмент этой системы.

Как видно из приведенной диаграммы, имеется довольно широкая область ликвации, которую можно наблюдать при умеренно высоких температурах (ниже $1000^\circ C$).

Для исследования выбираются (задаются преподавателем) 3–4 наиболее характерные точки системы $ZnO - V_2O_3$. Содержание компонентов в смесях выбранных составов, а также результаты пересчета на требуемую навеску исходных сырьевых материалов (около 10–20 г) с учетом улетучивания при нагревании V_2O_3 (15%) и потерь ZnO (3%) приводятся в виде табл. 2.11.

Рис. 2.20. Фрагмент диаграммы состояния системы $\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3$

Исходные компоненты для выбранных смесей взвешивают на технических весах с точностью до $\pm 0,01$ г. Тщательно смешивают и растирают смесь в фарфоровой ступке.

Таблица 2.11

Заданные составы исходных смесей

Содержание оксидов в смесях, мас. %		Содержание компонентов в шихте, г	
ZnO	B ₂ O ₃	ZnO	B ₂ O ₃

Готовые смеси переносят в тигли, помеченные соответствующими номерами, и помещают в печь.

Термообработку образцов ведут при температуре 1000–1100°C в течение 20–30 мин. По окончании тигли достают щипцами из печи и охлаждают на воздухе. Содержимое извлекают из тиглей.

Осматривают образцы, отмечают отсутствие фазового разделения или наличие его в виде двух слоев стекла: матового, обогащенного борным ангидридом, и прозрачного, обогащенного оксидом цинка; отмечают их толщину и сравнивают с соотношением исходных компонентов в соответствующих смесях. Тщательно разделяют матовое и прозрачное стекла и определяют их плотность.

Плотность стекол изменяется в пределах $(2,2-7,0) \cdot 10^3$ кг/м³ и зависит от атомной массы элементов, входящих в их состав. Плотность синтезированных стекол в данной работе определяется пикнометрическим или гидростатическим методом на средних пробах

(3–5 г) от двух разных составов любого из слоев (прозрачного или матового).

При определении плотности необходимо проводить по 2 параллельных опыта на каждый состав стекла. Результаты определений и расчетов вносятся в табл. 2.12.

Таблица 2.12

Результаты определения и расчета плотности стекол

№ образца	Масса пикнометров $m \cdot 10^3$, кг				Плотность $\rho \cdot 10^3$, кг/м ³
	пустого	со стеклом	со стеклом и водой	с водой	

Сравнивают рассчитанные значения плотностей стекол разных исходных составов и делают вывод о составе жидких фаз в области ликвации.

По диаграмме состояния определяют положение экспериментальных точек и по правилу рычага рассчитывают химический состав несмешивающихся жидкостей, их количественные соотношения.

Пример. Состав содержит, мас. %: ZnO – 30; В₂O₃ – 70.

При 1050°С внутри купола ликвации проводят конноду до пересечения с бинодальными кривыми. Состав несмешивающихся жидкостей определяют точками l_1 и l_2 и выражают следующим образом, мас. %:

– l_1 : ZnO – 48, В₂O₃ – 52;

– l_2 : ZnO – 4, В₂O₃ – 96.

Количественное соотношение жидкостей рассчитывают по следующим соотношениям:

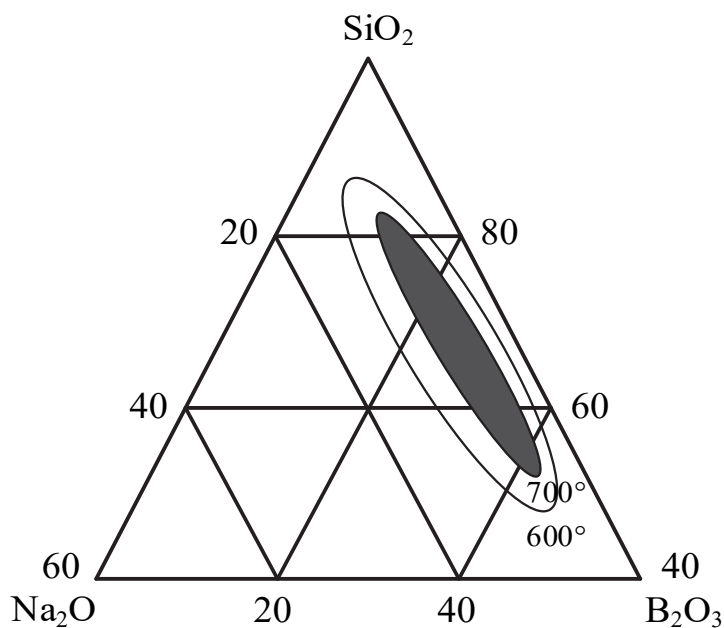
$$l_1 = (x - l_2) / (l_1 - l_2) = (48 - 30) / (48 - 4) = 0,41, \text{ или } 41\%;$$

$$l_2 = (x - l_1) / (l_1 - l_2) = (30 - 4) / (48 - 4) = 0,59, \text{ или } 59\%.$$

Полученные результаты анализируют и делают вывод о зависимости составов несмешивающихся жидкостей и их соотношения от состава исходной смеси и температуры расплава.

2.5.3. ИЗУЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЙ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ЛИКВАЦИИ НА ПРИМЕРЕ БОРОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ Na₂O – В₂O₃ – SiO₂. Наиболее характерной боросиликатной системой, имеющей область ликвации, является система Na₂O – В₂O₃ – SiO₂ (рис. 2.21).

В области ликвации содержание Na₂O не превышает 11 мас. %. Поэтому составы стекол выбирают в малощелочной области и с высоким содержанием В₂O₃ (от 50 до 70%).

Рис. 2.21. Область ликвации в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

В качестве сырьевых материалов используют Na_2CO_3 , борную кислоту H_3BO_3 и кварцевый песок (лучше аморфный кремнезем $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). После расчета шихты составляют смесь в соответствии с рецептом, помещают ее в фарфоровый тигель и плавят при температуре $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$.

Для сравнения синтезируют стекло, состав которого находится за пределами области ликвации.

Полученный расплав отливают на металлическую пластину. Остывшее стекло в виде кусочков размещают на керамическую лодочку и подвергают термообработке в интервале температур $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ в нагретой градиентной печи в течение $1\text{--}3$ ч. Лодочку затем охлаждают и описывают температурные пределы проявления ликвации (опалесценции и помутнения).

Результаты представляют в виде графического изображения структурного состояния термообработанных стекол в зависимости от температуры. Описывают характер ликвации.

2.6. ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ВЯЗКОСТИ СО СТРОЕНИЕМ РАСПЛАВА

2.6.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ. Одним из наиболее важных физико-химических и технологических свойств силикатных расплавов

является их вязкость. Последняя обусловлена взаимодействием каждой из частиц вещества с окружающими ее частицами.

Вязкость характеризует силу внутреннего трения жидкости и определяется уравнением Ньютона:

$$F = \eta S \frac{dV}{dX}, \quad (2.26)$$

где F – приложенная сила, вызывающая сдвиг слоев жидкости друг относительно друга; η – коэффициент пропорциональности, или коэффициент динамической вязкости; S – поверхность соприкасающихся слоев; $\frac{dV}{dX}$ – градиент скорости движения V на расстоянии X между слоями.

Таким образом, коэффициент вязкости можно представить как силу, которую надо приложить к слою жидкости площадью в 1 м^2 , чтобы переместить его относительно другого слоя такой же площади, отстоящего от первого на расстоянии 1 м , со скоростью 1 м/с . Коэффициент вязкости η в Международной системе единиц СИ (система интернациональная) измеряется в паскаль-секундах, в метрической системе коэффициент вязкости выражается в пуазах ($\text{дин}\cdot\text{с}/\text{см}^2$). Более крупной, чем пуаз, является техническая единица вязкости, выражаемая в килограмм-секундах на метр квадратный. Вязкость, выражаемую в паскаль-секундах, часто называют динамической. Иногда бывает удобно использовать величину, равную отношению вязкости жидкости в паскаль-секундах η к ее плотности d . Эта величина $\nu = \frac{\eta}{d}$ называется кинематической и выражается в метрах квадрат-

ных на секунду, или стоксах. Величина, обратная вязкости $\frac{1}{\eta}$, называется текучестью.

Ниже приводятся соотношения между некоторыми единицами вязкости:

$$1 \text{ пз} = 1 \text{ дин}\cdot\text{с}/\text{см}^2 = 0,01 \text{ технической единицы вязкости};$$

$$1 \text{ техническая единица вязкости} = 1 \text{ кгс}\cdot\text{с}/\text{м}^2 = 98,1 \text{ пз};$$

$$1 \text{ пз} = 0,1 \text{ Па}\cdot\text{с}; 1 \text{ кгс}\cdot\text{с}/\text{м}^2 = 9,81 \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

Рассмотрим влияние вязкости расплава на процесс получения и свойства силикатных материалов. При изготовлении большинства основных видов силикатных продуктов в процессе их обжига происходит частичное или даже полное плавление материала. Свойства

образующейся при этом жидкой фазы и ее вязкость оказывают чрезвычайно большое влияние как на технологический процесс производства, так и на конечные свойства готового продукта.

Роль жидкой фазы при производстве силикатных материалов весьма многообразна. Прежде всего жидкая фаза является той средой, в которой происходят многие реакции образования химических соединений, определяющих в конечном итоге свойства готовых силикатных изделий, а также средой, в которой происходят процессы кристаллизации, играющие важную роль в формировании структуры синтезируемых материалов. Скорость и полнота химических реакций, а также процессов кристаллизации зависят от скорости диффузии ионов или атомов в силикатном расплаве, которая, в свою очередь, находится в прямой зависимости от вязкости расплава: чем больше вязкость, тем меньше скорость диффузионных процессов и, следовательно, меньше скорости реакций и роста кристаллов. Снижение вязкости расплавов позволяет увеличить скорость и полноту процессов образования силикатных соединений. Однако не во всех случаях следует стремиться к возможно большему понижению вязкости силикатных расплавов.

В некоторых случаях достаточно вязкая жидкая фаза, благодаря энергии поверхностного натяжения, играет при высоких температурах роль своеобразной связки, не позволяя деформироваться обжигаемым изделиям. Например, образующаяся при обжиге фарфора жидкая фаза не должна обладать малой величиной вязкости, поскольку в противном случае фарфоровые изделия в процессе обжига приобретают большую склонность к деформациям под влиянием собственного веса. Однако наличие жидкой фазы в фарфоре влияет на его качество: обеспечивает более высокую просвечиваемость и возможность получения тонкостенных изделий.

Особенно большое значение имеет вязкость силикатного расплава при производстве стекла, когда буквально на всех стадиях технологического процесса, начиная от варки стекломассы и заканчивая формированием изделия, вязкость расплава определяет режимы всех без исключения звеньев технологической схемы производства. Для правильного ведения процесса стекловарения и изготовления стеклоизделий вязкость стекломассы должна поддерживаться в совершенно определенных пределах (табл. 2.13).

Таблица 2.13

Характерные температуры для стекол и соответствующие им значения вязкости

Процесс	Температура стекла, °С			Вязкость, Па·с
	высшая	низшая	обычная	
Осветление	1550	1000	1200–1400	10
Начало выработки	1350	850	1000–1100	10^2
Деформация	900	650	700–800	10^7
Спекание	750	450	550–650	10^8
Отжиг	650	400	580–600	10^{12}
Температура стеклования t_g	600	300	500–600	$10^{12,3}$
Твердое состояние	600	290	Менее 550	$10^{13,5}–10^{19}$

В зоне варки стекловаренной печи вязкость стекломассы должна быть достаточно низкой, чтобы облегчить процессы стекло- и силикатообразования; в зоне осветления вязкость также должна быть минимальной (в пределах 10 Па·с), чтобы обеспечить быстрый подъем и удаление газовых пузырей из стекломассы. При ручном наборе стекла вязкость должна быть не ниже 100 Па·с, при прессовании и молировании (сгибании) стекла – не более $4 \cdot 10^7$ Па·с, спекание его возможно при вязкости не более 10^8 Па·с и т. д. Вязкость определяет во многом также и кристаллизационные свойства стекол, так как от ее величины зависят скорость образования в стекле центров кристаллизации и скорость роста кристаллов.

Вязкость силикатных расплавов. В табл. 2.14 приведены значения вязкости ряда силикатных расплавов и для сравнения вязкости некоторых жидкостей при различных температурах. Как видно из таблицы, характерной особенностью расплавов силикатов является прежде всего их большая вязкость.

Таблица 2.14

Вязкость силикатных и других систем

Вещество	Температура, °С	Вязкость, Па·с
Вода	20	0,001
Касторовое масло	20	1
Глицерин	20	1,0–1,5
Калиевый полевой шпат	1400	$10^4–10^7$
Натриевый полевой шпат	1400	$10^3–10^4$
Обычное техническое стекло	1400	10
Кварцевое стекло	1400	10^{11}
Кварцевое стекло	2000	10^5

Даже при высоких температурах вязкость типичных силикатных расплавов и стекол имеет порядок $10^4 - 10^{12}$ Па·с. Высокая вязкость расплавов в силикатных системах является следствием присутствия в них крупных полимерных кремнекислородных ионов, крупных ассоциированных частиц и цепочек различного размера и формы, мешающих течению жидкости под действием напряжений сдвига.

Другой характерной особенностью многих силикатных расплавов является характер изменения их вязкости с изменением температуры. В отличие от расплавов металлов и солей, для которых характерно скачкообразное, резкое повышение вязкости при температуре кристаллизации, для типичных силикатных расплавов, застывающих при охлаждении в виде стекла, при понижении температуры характерно быстрое, но постепенное нарастание вязкости. Быстрое возрастание вязкости силикатных расплавов препятствует возникновению правильной ориентировки ионов, атомов или групп атомов, образованию центров кристаллизации и росту кристаллов, что способствует фиксации силикатных расплавов в стеклообразном состоянии, в то время как у большинства металлов и расплавов солей большая подвижность атомов и ионов при температуре затвердения препятствует фиксации их в стеклообразном состоянии и способствует легкой кристаллизации.

Рассмотрим зависимость вязкости расплавов от температуры. С повышением температуры вязкость силикатных расплавов понижается, а при охлаждении возрастает. Универсальной формулы расчета зависимости вязкости от температуры не существует. Предложен ряд эмпирических формул зависимости вязкости от температуры, которые, как правило, применимы только для определенного ограниченного интервала температуры. Так, например, изменение вязкости η в зависимости от температуры T для силикатных расплавов может быть выражено уравнением Френкеля:

$$\eta = Ae^{\frac{B}{T}}, \quad (2.27)$$

где A и B – постоянные, зависящие от химической природы расплава.

Это уравнение применимо для жидкостей, в которых ассоциация полностью отсутствует либо степень ее в рассматриваемом интервале температур остается неизменной. Для силикатных расплавов степень ассоциации с температурой меняется, поэтому указанное уравнение

применимо только в области очень высоких (когда процессы ассоциации малы) или очень низких (когда процессы ассоциации уже завершены и ее степень остается неизменной) температур.

К. С. Евстропьев предложил упрощенную формулу температурной зависимости вязкости:

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T^2}. \quad (2.28)$$

Указанное уравнение можно применять для оценки вязкости расплавов промышленных стекол и шлаков в практически наиболее важном интервале температур, лежащем выше соответствующей температуры ликвидуса.

В настоящее время для обработки экспериментальных данных и для интерполяционных расчетов используют также уравнение Фулчера – Таммана:

$$\eta = A e^{\frac{B}{T-T_0}},$$

или

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T - T_0}. \quad (2.29)$$

Здесь постоянные A и B имеют тот же физический смысл, что в формуле Евстропьева, а постоянная T_0 по величине близка к температуре T_g (см. ниже). Это уравнение дает хорошие результаты в интервале вязкости 10 – 10^{12} Па·с.

Кривые зависимости вязкости от температуры для силикатных расплавов имеют различный вид. На рис. 2.22 представлена характерная для обычных силикатных стекол кривая зависимости вязкости от температуры. Температура T_g (для промышленных стекол $\approx 500^\circ\text{C}$) является температурной границей хрупкого состояния, ей отвечает вязкость примерно $10^{12,3}$ Па·с. Температура T_f представляет собой температуру размягчения стекла (для промышленных стекол ≈ 650 – 700°C), при этом вязкость падает до 10^8 Па·с и стекло приобретает способность вытягиваться в нити и спекаться. Интервал температур T_f – T_g называется переходным или интервалом стеклования, ввиду скачкообразного изменения ряда свойств стекол в этом температурном интервале. Температуру T_s можно назвать условной температурой плавления стекла (1400°C для обычных промышленных стекол) и

верхним пределом их способности кристаллизоваться, вязкость, соответствующая этой температуре, равна $10\text{--}10^2$ Па·с. Выработка стекла осуществляется в интервале вязкости $10^2\text{--}10^4$ Па·с, изготовление стеклоизделий в интервале $10^{1,5}\text{--}10^8$ Па·с.

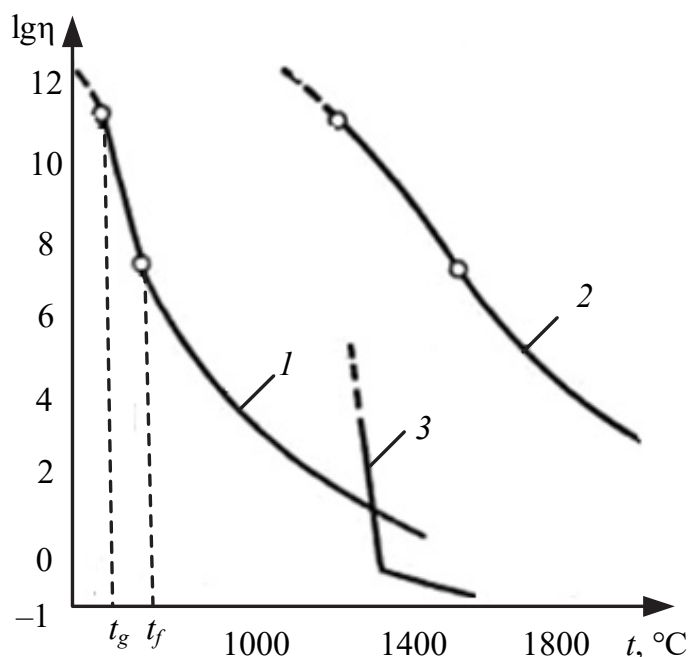


Рис. 2.22. Зависимость вязкости силикатных расплавов от температуры:
1 – оконное стекло; 2 – кварцевое стекло; 3 – шлак

Таким образом, для обычных стекол вязкость увеличивается от 10 Па·с в области условной температуры плавления ($\sim 1400^\circ\text{C}$) до $10^2\text{--}10^8$ Па·с при выработке и до $10^{12,3}$ при отжиге ($\sim 550^\circ\text{C}$), то есть в сравнительно небольшом температурном интервале вязкость изменяется на 10–12 порядков. В связи с этим при изготовлении стеклоизделий, в отличие от других материалов, где вязкость мало меняется с температурой, необходим очень тщательный контроль вязкости.

Зависимость вязкости от состава силикатных расплавов. Влияние состава силикатных расплавов на их вязкость очень сложно и не следует правилу аддитивности (правилу слагаемости). Характер влияния зависит от многих переменных: состава самого расплава, вида вводимых в него добавок, их количества, температуры и т. д. Для неассоциированных жидкостей существуют определенные закономерности, связывающие их вязкость с составом и другими свойствами. Однако эти закономерности не всегда полностью описывают

поведение силикатных расплавов, что связано с наличием в силикатных расплавах крупных ассоциированных частиц, а также с их образованием и распадом при изменении температуры.

Поэтому, когда речь идет о зависимости вязкости от состава для силикатных расплавов, можно говорить лишь о самых общих закономерностях. Например, к оксидам, повышающим вязкость расплавов стекла при всех температурах, относятся SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 и другие, к оксидам, понижающим вязкость при всех температурах, – Na_2O , K_2O , Li_2O , PbO , BaO . Весьма сложно влияют на вязкость стекла борный ангидрид и CaO . При высоких температурах V_2O_5 значительно понижает вязкость стекол. При низких температурах введение до 15% V_2O_5 повышает вязкость стекла, а при дальнейшем увеличении содержания V_2O_5 происходит ее уменьшение. Оксид CaO при низких температурах повышает вязкость стекла, а при высоких температурах его действие более сложно: при введении небольших количеств (до 8–10%) вязкость снижается, а при больших количествах возрастает.

Хотя каких-либо общих закономерностей по влиянию на вязкость состава стекла не установлено, богатый экспериментальный материал все же позволяет сделать некоторые обобщения. Так, например, в ряду одновалентных катионов $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb}$ наиболее сильно понижает вязкость стекла литий, то есть катион с наименьшим ионным радиусом. В ряду двухвалентных катионов $\text{Pb} > \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Mg}$, наоборот, больше всего понижает вязкость стекла свинец, то есть катион с наибольшим ионным радиусом. Ион Mg^{+2} в некоторых составах также повышает вязкость.

Причины и механизм влияния добавок на вязкость стекол полностью пока недостаточно ясны. По всей видимости, понижение вязкости под действием некоторых добавок является следствием разрушения крупных ассоциированных групп под действием того или иного катиона. Уменьшение размеров ассоциаций увеличивает их подвижность и тем самым понижает вязкость. При введении, например, Na_2O в кремнеземистое стекло образуются разрывы в бесконечной пространственной сетке, образованной тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$, и стекло становится более текучим. Кварцевое стекло при 1400°C имеет вязкость около 10^{11} Па·с, добавка 20% Na_2O снижает вязкость до 10 Па·с. Этот эффект прямо обусловлен изменением доли атомов кислорода, связанных в пространственной решетке друг с другом через атомы кремния.

2.6.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ МЕТОДАМИ ВРАЩАЮЩЕГО ЦИЛИНДРА И ПАДАЮЩЕГО ШАРА. Наиболее распространенными методами определения вязкости силикатных расплавов являются методы вращающегося цилиндра и падающего шара.

Метод вращающегося цилиндра. В расплав, вязкость которого исследуется, погружается небольшой цилиндр из материала, который при температуре опыта не взаимодействует с расплавом. Цилиндр приводится во вращение вокруг вертикальной оси. Скорость вращения цилиндра при этом обратно пропорциональна вязкости. Вязкость рассчитывается по формуле

$$\eta = k \frac{P - P_0}{n}, \quad (2.30)$$

где k – константа прибора, определяемая при его градуировке по эталонному веществу с известной вязкостью; P – вес падающего груза, г; P_0 – поправка на трение прибора; n – скорость вращения цилиндра, м/с.

Видоизменением этого способа определения вязкости является метод, по которому вычисление вязкости производится по углу закручивания гибкой нити, на которой подвешен цилиндр. Если привести во вращение нить, то цилиндр, погруженный в расплав, окажет сопротивление вращению, при этом нить будет закручена на угол, величина которого пропорциональна вязкости. Вязкость рассчитывается по формуле

$$\eta = k \frac{\Phi}{\omega}, \quad (2.31)$$

где Φ – угол закручивания нити град; ω – угловая скорость вращения.

В расплав может быть погружен не один, а два цилиндра, расположенных коаксиально, то есть цилиндр меньшего диаметра внутри цилиндра большего диаметра. Внутренний цилиндр подвешен на гибкой нити. Вращение внешнего цилиндра передается через расплав, находящийся между стенками цилиндров, на внутренний цилиндр, в результате чего нить, на которую он подвешен, закручивается. При таком устройстве легче отсчитывать угол закручивания нити, но труднее производить наладку прибора, главным образом его центровку.

Вискозиметры (то есть приборы для определения вязкости), основанные на вращении в расплаве цилиндра или тела какой-либо другой формы, называются ротационными. Большинство наиболее распространенных методов этой группы применяется для измерения вязкости расплавов в пределах от минимальных значений до 10^6 – 10^7 Па·с.

Метод падающего шара основан на измерении скорости падения платинородиевого или платиноирридиевого шара в расплаве, тигель с которым помещен в электропечь (разновидность метода Стокса). Момент начала и конца падения шара для определения скорости его падения может быть установлен различными способами. Например, момент начала и конца падения может быть установлен путем замыкания электрических контактов реле с помощью емкостного воздействия шарика на колебательный контур при прохождении его мимо конденсатора или какими-либо другими методами.

Метод падающего шара дает возможность получать абсолютные и очень точные значения вязкости. Этот метод является наилучшим для вычисления так называемых «постоянных» приборов, если определение вязкости производится по другому методу. Метод падающего шара позволяет измерять вязкость в пределах примерно от $10^{1,5}$ до 10^6 Па·с.

Описанные выше методы определения вязкости применимы для расплавов силикатов, вязкость которых не превышает приблизительно 10^7 Па·с. Однако при исследовании силикатных материалов часто имеют дело с гораздо большими величинами вязкости. В стекольной промышленности, например, одной из важнейших операций является отжиг стекла, то есть снятие путем термической обработки механических напряжений в стекле, которые образуются при его резком охлаждении в процессе производства. Вязкость промышленных стекол в интервале температур отжига находится в пределах 10^{12} – 10^{14} Па·с. Вязкость тех же стекол в области температур размягчения стекла, которая также имеет большое значение в стекольной промышленности, составляет примерно 10^8 Па·с. Такую вязкость нельзя измерить описанными выше методами. В этом случае обычно применяется метод растяжения стеклянного образца, который позволяет определить вязкость в пределах от 10^7 до 10^{15} Па·с.

2.6.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ СТЕКЛА ПО МЕТОДУ РАСТЯЖЕНИЯ СТЕКЛЯННОГО ОБРАЗЦА. Определение вязкости стекла по методу растяжения стеклянного образца основано на измерении скорости вязкого течения материала. Скорость рассчитывается

по величине удлинения образца за определенное время при его растяжении в процессе нагревания.

Удлинение стеклянного образца при определенной температуре под действием приложенной к нему нагрузки складывается из трех величин (рис. 2.23): упругого удлинения (ab), замедленно-упругого удлинения (bc) и равномерного удлинения вязкого течения (cd).

Упругое удлинение завершается обычно почти мгновенно после приложения нагрузки. Замедленно-упругое удлинение имеет постепенно замедляющуюся скорость и представляет собой не что иное, как хорошо известное в учении о сопротивлении материалов явление остаточной деформации. Длительность замедленно-упругого удлинения зависит от величины вязкости: чем выше вязкость, тем более длительное время протекает этот вид деформации. При вязкости порядка 10^{12} Па·с замедленно-упругое удлинение протекает очень быстро и при обычных условиях ее не удастся обнаружить (зависимость удлинения от времени в этом случае выражается кривой abf). Замедленно-упругая деформация частично обратима: если снять нагрузку с деформируемого образца, то он испытывает вначале мгновенное, а затем замедленное упругое сокращение, постепенно приводящее длину образца к ее равновесному состоянию (de). Третий вид деформации, выражающийся отрезком cd кривой зависимости удлинения от времени, называется удлинением вязкого течения. В отличие от замедленно-упругой деформации удлинение вязкого течения имеет постоянную скорость, зависящую от вязкости расплава и величины приложенной нагрузки. На этой зависимости и основано определение вязкости стекол по методу растяжения нити. Практически это осуществляется путем определения величины удлинения образца стекла (в виде палочки или штабика) под действием нагрузки за конкретный промежуток времени при постоянной температуре,

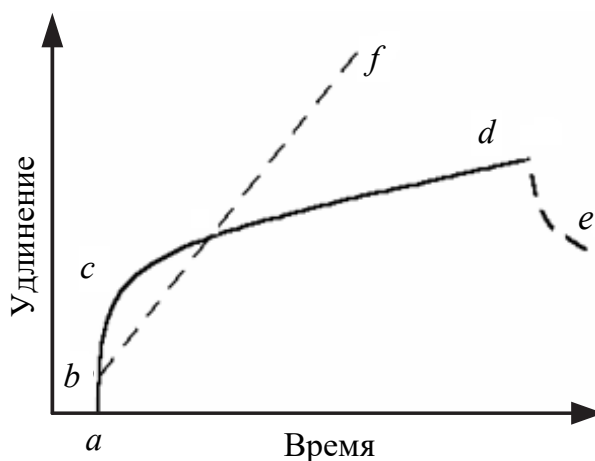


Рис. 2.23. Удлинение стеклянного образца при определенной температуре под действием приложенной нагрузки

другими словами, путем определения скорости удлинения, или скорости вязкого течения.

Основную часть прибора составляет трубчатая электропечь сопротивления с нихромовой обмоткой и автоматической регулировкой температуры. Огнеупорная цилиндрическая трубка изготовлена из шамотной массы. На внешнюю поверхность трубки намотана нихромовая проволока определенного сечения. Во внутреннюю полость жаровой трубки вмонтирован металлический цилиндр для выравнивания температуры.

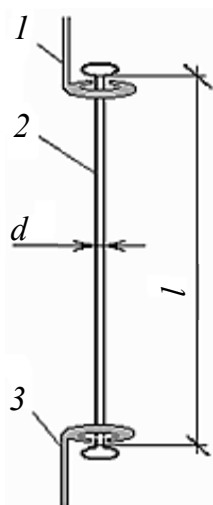


Рис. 2.24. Способ крепления образца в держателях:

1 – стержень верхнего держателя; 2 – образец; 3 – стержень нижнего держателя

Стеклянный образец укрепляется с помощью крючков (рис. 2.24). К нижнему свободному концу держателя подвешена чашка с грузом. Для определения удлинения стеклянного стержня используют отсчетный микроскоп Бринелля с ценой деления 0,1 мм. Температуру в печи измеряют хромель-алюмелевой термопарой, присоединенной к стрелочному гальванометру. Печь нагревают со скоростью 10°С/мин.

Для испытания требуются стеклянные стержни диаметром 1,2–1,5 мм с шарообразными утолщениями на концах. Перед измерениями определяются следующие величины:

- масса нижнего держателя, г;
- масса стеклянного образца, г;
- длина стеклянного образца между шариками;
- диаметр d .

Диаметр и длина образца измеряются штангенциркулем. За величину диаметра принимается среднее арифметическое из трех замеров в разных точках по длине образца. Все указанные величины определяются с точностью до 0,01 см.

Образец помещают в жаровую полость печи только после того, как в печи будет достигнута определенная температура (на 20–30°С выше температуры измерения вязкости). После установки образца в печи температура в ней понижается до заданной, и эту температуру выдерживают в течение 2–3 мин. Затем на чашку помещают соответствующий груз и при помощи микроскопа Бринелля отмечают

исходное положение стрелки прибора, при начавшемся удлинении образца (примерно после прохождения одного деления шкалы) включают секундомер. После того, как стрелка прибора переместится на 10 делений, секундомер останавливают и опыт заканчивается. После первого определения вязкости образец извлекают из печи, а печь охлаждают на 25–30°C, затем опыт повторяют при следующей, более низкой температуре, используя новый образец.

Величину вязкости рассчитывают по следующей формуле:

$$\eta = \frac{Pgl_0\tau}{3\pi r^2\Delta l}, \quad (2.32)$$

где η – вязкость, Па·с; P – нагрузка, прилагаемая к образцу (нагрузка определяется как сумма массы груза, нижнего держателя и половины массы образца), кг; g – ускорение силы тяжести, равное 9,81 м/с²; l_0 – длина образца между шариками, м; τ – время опыта (время прохождения риски определенного количества делений шкалы), с; r – радиус образца, м; Δl – удлинение образца (удлинение определяется как произведение числа малых делений окулярной шкалы, на которое переместилась риска за время τ , на цену деления шкалы, равную 0,006 см), м.

Для каждой температурной точки требуется отдельный образец стекла. Величина прилагаемой к образцу нагрузки в зависимости от температуры может изменяться в пределах от нескольких граммов до 1 кг и более.

Результаты измерений записываются в табл. 2.15 и изображаются в виде графика $t - \eta$.

Таблица 2.15

Результаты измерений

№ опыта	Диаметр образца, м	Длина образца, м	Температура, °С	Масса груза, кг	Время, с	Удлинение образца, м	Вязкость стекла, Па·с

2.6.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОГО (РАСТВОРИМОГО) СТЕКЛА ПО МЕТОДУ ПАДАЮЩЕГО ШАРА (МЕТОД СТОКСА). Жидкие стекла представляют собой водные растворы щелочных силикатов с общей формулой $R_2O \cdot nSiO_2$, в которой

R_2O – оксид щелочного металла (обычно Na_2O или K_2O). Кремнеземистый модуль n соответствует количеству молей SiO_2 , приходящихся на один моль R_2O в данном щелочном силикате. Концентрацию раствора щелочного силиката характеризует его водосодержание W в молях H_2O на моль силиката. С ростом W концентрация падает и, соответственно, уменьшается вязкость и плотность жидкого стекла.

Жидкие стекла получают либо путем растворения стеклообразных щелочных силикатов в автоклавах (при повышенных температуре и давлении), либо путем растворения аморфных форм кремнезема в кипящем растворе гидроксида $NaOH$ или KOH .

Жидкие стекла широко применяются в различных отраслях техники: для укрепления грунтов, изготовления специальных конструкционных клеев и защитных покрытий, кислотостойких и огнеупорных цементов, сварочных электродов, формовочных и стержневых смесей в литейном производстве, многих видов катализаторов и адсорбентов. Во всех этих случаях вязкость жидких стекол в значительной мере предопределяет возможность их технического использования, поскольку от нее зависят реологические, формовочные, сушильные и ряд других свойств композиций, получаемых на основе жидкого стекла.

Концентрационная зависимость вязкости жидких стекол подчиняется формуле, аналогичной формуле Фулчера – Таммана (см. выше) для температурной зависимости вязкости силикатных расплавов, в которой значение абсолютной температуры заменено на значение водосодержания жидкого стекла W :

$$\eta = e^{\frac{B}{W-W_0}}; \quad (2.33)$$

$$\ln \eta = \frac{B}{W - W_0}, \quad (2.34)$$

где η – вязкость, Па·с; B и W_0 – постоянные, зависящие от кремнеземистого модуля и вида щелочного оксида, входящего в состав жидкого стекла (рис. 2.25).

Из формул (2.33) и (2.34) видно, что вязкость жидкого стекла уменьшается при увеличении W (при уменьшении его концентрации) и при бесконечном разбавлении ($W \rightarrow \infty$) становится равной 0,001 Па·с, то есть вязкости растворителя (воды). Поэтому в выражении (2.33) отсутствует предэкспоненциальный множитель A , имеющийся в

формуле Фулчера – Таммана. При данной концентрации вязкость жидкого стекла растет по мере увеличения его кремнеземистого модуля. Постоянная W_0 соответствует тому критическому водосодержанию (концентрации) жидкого стекла, при котором его вязкость стремится к бесконечности. Чем выше кремнеземистый модуль, тем больше значение W_0 , то есть тем ниже та критическая концентрация, при которой жидкое стекло теряет текучесть. Такой характер изменения вязкости жидких стекол обусловлен увеличением степени полимеризации (разветвленности) присутствующих в нем кремнекислородных анионов с ростом кремнеземистого модуля.

Проанализированные закономерности изменения вязкости жидких стекол в зависимости от их кремнеземистого модуля и концентрации

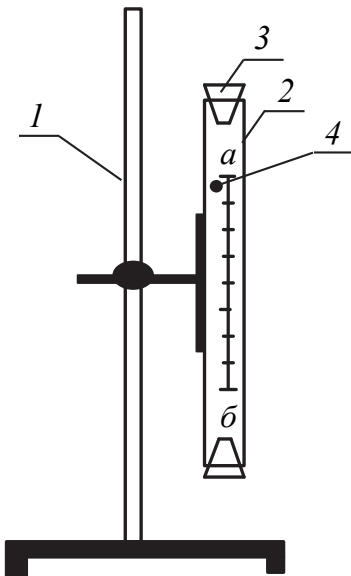


Рис. 2.26. Схема вискозиметра для определения вязкости по методу падающего шара

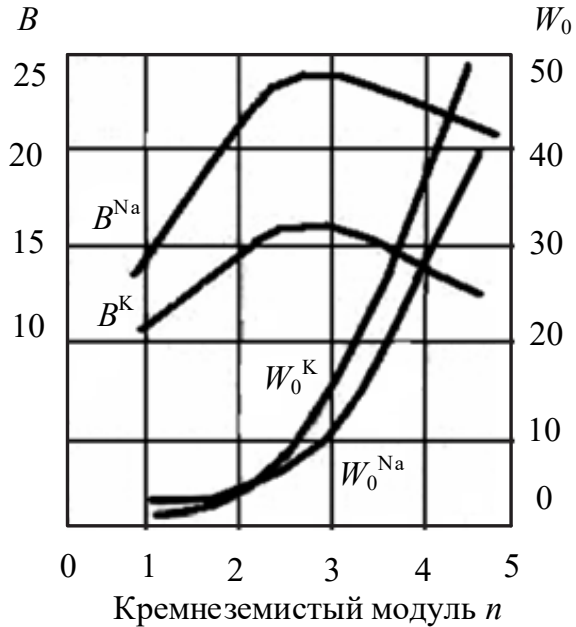


Рис. 2.25. Зависимость постоянных B и W_0 из формул (2.33) и (2.34) от кремнеземистого модуля натриевых и калиевых жидких стекол

позволяют рассматривать их как низкотемпературную модель силикатных расплавов, вязкость которых также определяется степенью ассоциации (полимеризации) присутствующих в них кремнекислородных анионов.

Схема вискозиметра приведена на рис. 2.26. На штативе 1 укреплен стеклянный корпус, в центре которого находится измерительная трубка 2 , закрываемая пробками 3 . В измерительную трубку вискозиметра заливают исследуемую жидкость и опускают туда шар 4 . Измерение вязкости сводится к определению времени падения шара в исследуемой жидкости

между метками a и b , нанесенными на измерительную трубку прибора. Формула Стокса, используемая для расчета вязкости по методу падающего шара, имеет вид

$$\eta = \frac{2gr^2(D-d)}{9V}, \quad (2.35)$$

где η – вязкость, Па·с; g – ускорение силы тяжести, м/с²; r – радиус шара, м; D и d – плотности шара и исследуемой жидкости соответственно, кг/м³; V – скорость падения шара, м/с.

Обозначив $V = l/\tau$ (τ – время прохождения шара между метками $a - b$, l – расстояние между метками) и объединив постоянные величины, получим выражение для расчета вязкости, измеренной на вискозиметре рассматриваемой конструкции:

$$\eta = K(D-d)\tau, \quad (2.36)$$

где K – постоянная шара.

Значения константы K определяют при калибровке вискозиметра путем измерения вязкости эталонных жидкостей, например смесей воды с глицерином, для которых значения вязкости известны. В данной работе определение вязкости жидких стекол проводят двумя методами – расчетным и экспериментальным.

Расчетный метод позволяет определить порядок величины коэффициента вязкости жидкого стекла исходя из его состава (содержания R_2O , SiO_2 и H_2O в мас. %). Для этого исходный состав жидкого стекла (мас. %) пересчитывают на молярные доли, а затем находят его молекулярную формулу, которая дает значения кремнеземистого модуля n и водосодержания W . Для найденного значения n по графику (см. рис. 2.27 на с. 156) находят значения постоянных B и W_0 и проводят расчет вязкости по формуле (2.34).

Рассмотрим пример расчета вязкости натриевого жидкого стекла известного исходного состава (табл. 2.16). Для найденного значения $n = 3,1$ по графику (рис. 2.27) находим: $B = 23,6$; $W_0 = 11$, тогда по формуле (2.34)

$$\ln \eta = \frac{23,6}{20,7 - 11,0} = 2,4330,$$

соответственно

$$\eta = 11,39 \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

Таблица 2.16

**Определение кремнеземистого модуля n и водосодержания W
жидкого стекла при расчете его вязкости**

Компоненты жидкого стекла	Состав		
	мас. %	молярные доли	молекулярная формула
Na ₂ O	10	0,1613	Na ₂ O · 3,1SiO ₂ · 20,7H ₂ O
SiO ₂	30	0,5000	
H ₂ O	60	3,3333	

При определении вязкости экспериментальным методом соблюдают следующую последовательность операций.

1. По известному составу жидкого стекла (эти данные получают у преподавателя) определяют его вязкость ранее рассмотренным расчетным методом. По найденному значению вязкости выбирают шар, пригодный для измерения вязкости данного образца.

2. Заливают жидкое стекло в измерительную трубку вискозиметра, опускают в нее шар и закрывают трубку пробкой и крышкой. Перед закрыванием измерительной трубки необходимо убедиться в том, что в ней не остались пузырьки воздуха.

3. Выдерживают жидкое стекло в подготовленном к работе вискозиметре в течение 20–30 мин для того, чтобы его температура стабилизировалась. Температуру в вискозиметре контролируют по вмонтированному в него термометру. Определение вязкости производят при температуре 25°C.

Требования к продолжительности выдержки исследуемого образца в вискозиметре (до начала измерений), а также к правильности показаний контрольного термометра необходимо строго соблюдать, поскольку (как видно из вышеприведенных формул для температурной зависимости вязкости расплавов) вязкость изменяется с температурой по экспоненциальному закону, в связи с чем несоблюдение указанных требований приводит к значительной погрешности проводимых измерений.

4. К моменту начала измерений шар будет находиться в нижней части измерительной трубки. Перемещают шар из нижней части измерительной трубки в ее верхнюю часть. Для этого, освободив стопорный винт, разворачивают корпус вискозиметра на 180°, вращая его на оси, соединяющей корпус со штативом. После этого корпус вискозиметра вновь устанавливают в исходное положение и следят за перемещением шара в измерительной трубке. В тот момент, когда

верхняя метка измерительной трубки окажется в положении касательной к нижней кромке падающего шара, включают секундомер. Выключение секундомера производят в тот момент, когда нижняя метка примет положение касательной к нижней кромке падающего шара. Измеренное время падения шара в секундах в исследуемом образце записывают в лабораторный журнал.

5. Операции, описанные в п. 4, повторяют 2–3 раза и из полученных величин вычисляют среднее время падения шара в исследуемом образце. Эту величину используют при расчете вязкости по формуле (2.36). Необходимые для расчета значения плотности шара и постоянной К берут у преподавателя, а значение плотности жидкого стекла определяют с помощью ареометра.

После окончания измерений необходимо сразу же слить жидкое стекло из вискозиметра в соответствующую емкость, а измерительную трубку вискозиметра тщательно промыть дистиллированной водой и вытереть насухо фильтровальной бумагой.

Сопоставляют расчетное и экспериментальные значения вязкости жидкого стекла, для чего вычисляют относительную разницу между этими величинами $\Delta\eta$, %:

$$\Delta\eta = \frac{\eta_{\text{расч}} - \eta_{\text{экс}}}{\eta_{\text{экс}}} 100. \quad (2.37)$$

Полученные экспериментальные и расчетные данные представляются в виде табл. 2.17.

Таблица 2.17

Полученные экспериментальные и расчетные данные

№ опыта	Постоянная К	Плотность шара, кг/м ³	Плотность исследуемой жидкости, кг/м ³	Время, с	Вязкость стекла, Па·с

2.7. ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

2.7.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ. Поверхности веществ обладают специфическими свойствами, вытекающими из особого положения поверхностных атомов. В отличие от атомов, находящихся внутри

вещества, поверхностные атомы окружены другими атомами только частично, часть их силы притяжения не используется для связи с решеткой, вследствие чего поверхность любого вещества обладает избытком свободной энергии. Любая система стремится уменьшить свою свободную энергию, что применительно к поверхностной энергии выражается в стремлении сократить величину поверхности (чем, кстати, объясняется стремление жидких капель в свободном состоянии принять сферическую форму). Поэтому для того, чтобы увеличить или создать новую поверхность, необходимо затратить определенную работу. Работа, которую нужно затратить для увеличения поверхности на единицу площади, называется свободной (или удельной) поверхностной энергией, выражаемой в джоулях на метр квадратный или ньютонах на метр.

Наличие свободной поверхностной энергии проявляется в действии на поверхности твердых и жидких фаз определенной силы. Величина этой силы, действующей на единицу длины тангенциально (то есть по касательной) к поверхности, называется поверхностным натяжением, выражаемым в ньютонах на метр или динах на сантиметр.

Величина поверхностного натяжения на поверхности раздела фаз определяет такое важное свойство жидкостей, как их способность смачивать поверхности твердых тел. Степень смачивания определяется соотношением между величинами свободной поверхностной энергии или поверхностного натяжения соприкасающихся фаз. Способность к смачиванию характеризуется краевым углом смачивания.

Краевым углом смачивания в капле расплава, находящейся на твердой поверхности, называется угол, образуемый касательной, проведенной к поверхности капли из точки соприкосновения трех фаз – жидкой (капля расплава), твердой (твердая поверхность) и газообразной (газовая атмосфера) и замеренный в жидкой фазе (рис. 2.27).

Краевой угол служит мерой смачивающей способности расплава. При значениях $\theta < 90^\circ$, то есть при остром угле, расплав смачивает твердую поверхность; при $\theta > 90^\circ$, то есть при тупом угле, практически не смачивает. Чем больше краевой угол, тем хуже смачивание, и наоборот.

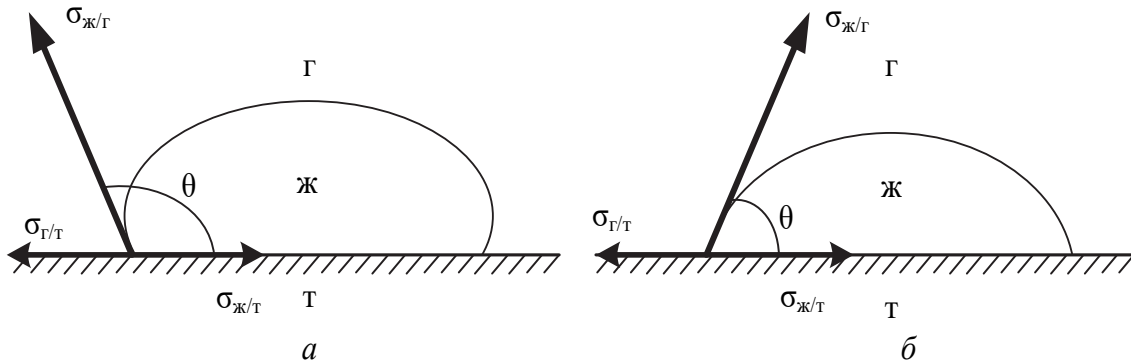


Рис. 2.27. Краевой угол смачивания θ :
 а – капля не смачивает поверхность твердой фазы;
 б – капля смачивает поверхность твердой фазы

Условия равновесия на границе трех фаз (рис. 2.27) описываются следующим уравнением:

$$\sigma_{\text{Т-Г}} = \sigma_{\text{Т-Ж}} + \sigma_{\text{Ж-Г}} \cos \theta, \quad (2.38)$$

где $\sigma_{\text{Т-Г}}$ – поверхностное натяжение на границе твердая фаза – газ;
 $\sigma_{\text{Т-Ж}}$ – поверхностное натяжение на границе твердая фаза – жидкость;
 $\sigma_{\text{Ж-Г}}$ – поверхностное натяжение на границе жидкость – газ;
 θ – краевой угол смачивания.

Из приведенного уравнения следует

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{Т-Г}} - \sigma_{\text{Т-Ж}}}{\sigma_{\text{Ж-Г}}} \quad (2.39)$$

то есть смачивающая способность тем лучше (угол θ меньше, а $\cos \theta$ больше), чем меньше поверхностное натяжение на границах твердая фаза – жидкость $\sigma_{\text{Т-Ж}}$ и жидкость – газ $\sigma_{\text{Ж-Г}}$ и чем больше поверхностное натяжение на границе твердая фаза – газ $\sigma_{\text{Т-Г}}$.

Другими словами, вектор $\sigma_{\text{Т-Г}}$ (рис. 2.27) стремится как бы растянуть каплю по поверхности твердой фазы, увеличить площадь соприкосновения жидкой и твердой фаз, то есть улучшить смачивание, и чем он больше, тем лучше смачивающая способность расплава. Векторы $\sigma_{\text{Т-Ж}}$ и $\sigma_{\text{Ж-Г}}$, наоборот, стремятся как бы сжать каплю, придать ей сферическую форму, то есть ухудшить смачивание, и чем они больше, тем хуже смачиваемость. Таким образом, при прочих равных условиях смачивающая способность расплава тем лучше, чем меньше его поверхностное натяжение. При $\theta = 0$ ($\cos \theta = 1$) имеет место полное смачивание и предельное растекание жидкости

по поверхности твердой фазы, при этом $\sigma_{\text{т-г}} = \sigma_{\text{т-ж}} + \sigma_{\text{ж-г}}$. Абсолютное несмачивание отвечает значению $\theta = 180^\circ$ ($\cos \theta = -1$), при этом $\sigma_{\text{т-г}} = \sigma_{\text{т-ж}} - \sigma_{\text{ж-г}}$. Краевой угол, равный 90° , практически считается граничным углом между смачиванием и несмачиванием.

Свойства поверхностей, и в частности величина поверхностного натяжения и связанная с ней смачивающая способность, оказывают существенное влияние как на процесс получения различных силикатных материалов, так и на их свойства. При варке стекла, например, величина поверхностного натяжения расплава влияет на удаление газовых пузырей из стекломассы (осветление стекла) и на процесс гомогенизации стекла, поскольку от этой величины зависят скорость роста и подъемная сила пузырей. Растворение свилей (дефект стекла, представляющий собой включение стекла другого состава в основную массу стекла) зависит от соотношения поверхностного натяжения основного стекла и стекла свилей. Если поверхностное натяжение свиля больше, чем у основного стекла, то свиль будет стремиться принять шарообразную форму, что затруднит ее растворение в основном стекле. В противоположном случае свиль будет стремиться растянуться в пленку, что способствует ее растворению. Величина поверхностного натяжения сильно влияет и на процесс изготовления стеклоизделий. Например, при формовании стекла на расплаве металла флотат-способом лента стекла под действием сил поверхностного натяжения стремится уменьшить свою ширину, острые края стеклоизделий при оплавлении принимают сферическую форму также под влиянием сил поверхностного натяжения.

Смачивающая способность силикатных расплавов имеет решающее значение для процессов эмалирования и глазурования. При глазуровании керамических изделий состав и свойства глазури, а также температура обжига изделий должны быть подобраны таким образом, чтобы обеспечить достаточную степень смачивания керамики глазурью, при которой последняя будет хорошо растекаться по поверхности, например, фарфора или другой керамики и не отставать от ее поверхности, собираясь в капли.

Смачивающая способность жидкой фазы оказывает существенное влияние на физико-химические процессы, происходящие при обжиге силикатных материалов. Чем больше поверхность контакта между жидкой и твердой фазами в обжигаемом материале (например, цементе, керамике и пр.), тем легче, полнее и быстрее протекают и

завершаются химические реакции и физико-химические процессы, обеспечивающие получение материала с заданными свойствами. Величина же этой поверхности тем больше, чем лучше расплав смачивает твердую фазу. Проникновение силикатного расплава в поры и капилляры твердой фазы при обжиге непосредственно связано с поверхностным натяжением и смачивающей способностью расплава: чем лучше смачивание, тем легче это проникновение.

В табл. 2.18 приведены величины поверхностного натяжения различных веществ в обычной атмосфере. Интервал значений поверхностных натяжений неорганических веществ довольно велик: от нескольких тысяч для таких материалов с высокой твердостью, как алмаз, карбид кремния, до 0,073 Н/м для воды. Как показано в таблице, вещества в твердом состоянии обладают значительно большим поверхностным натяжением по сравнению с веществами в жидком состоянии. Для расплавов силикатов характерно довольно высокое значение поверхностного натяжения, оно, например, больше поверхностного натяжения расплавов неорганических солей, в 3–4 раза больше поверхностного натяжения воды и сравнимо с поверхностным натяжением расплавов металлов.

Таблица 2.18

Величина поверхностного натяжения неорганических веществ

Вещество	Температура, °С	Поверхностное натяжение σ , Н/м
Алмаз	20	Несколько тысяч
Медь	20	1,2
Силикатные стекла	20	1,0
Вода	20	0,073
Ртуть	20	0,48
NaCl	800	0,114
Na ₂ SO ₄	884	0,196
Na ₂ O · SiO ₂	1130	0,302
PbO · SiO ₂	1000	0,2
Натриевое боросиликатное стекло	1000	0,26
Фарфоровая глазурь	1300	0,4–0,5

Сравнительно высокую величину поверхностного натяжения силикатных расплавов можно объяснить особенностями их строения, и в частности наличием ассоциированных групп со значительной величиной силы связи между входящими в их состав частицами.

Величина поверхностного натяжения силикатных расплавов и их смачивающая способность зависят прежде всего от природы (состава) соприкасающихся фаз (твердой, жидкой и газообразной) и температуры.

Однозначной зависимости между составом силикатных расплавов и их поверхностным натяжением не установлено. Опытные данные показывают, что влияние отдельных оксидов на поверхностное натяжение силикатных расплавов весьма сложно и зависит от состава расплава. Например, для обычных известково-натриевых стекол поверхностное натяжение уменьшается с увеличением содержания SiO_2 , B_2O_3 и отчасти Na_2O , при возрастании количества Al_2O_3 (в пределах от 2 до 8%) поверхностное натяжение почти линейно возрастает. В противоположность этому для свинцово-силикатных стекол увеличение содержания SiO_2 приводит к увеличению поверхностного натяжения.

В общем случае можно ожидать, что увеличение энергии связи между катионом и анионом должно приводить к повышению поверхностного натяжения расплавов. Действительно, замена катиона с большим ионным радиусом на катион с меньшим радиусом приводит в силикатных расплавах в ряде случаев к увеличению поверхностного натяжения. Однако указанная закономерность не является всегда справедливой, в некоторых случаях наблюдаются существенные отклонения, которые еще раз подчеркивают сложную взаимосвязь состава расплава и его поверхностного натяжения.

Некоторые оксиды, вводимые в силикатные расплавы, имея в жидком состоянии более низкую поверхностную энергию, чем основной расплав, стремятся сконцентрироваться на поверхности, в результате чего снижают величину поверхностного натяжения. Эти вещества называются поверхностно-активными. Для силикатных расплавов поверхностно-активными служат такие малорастворимые в расплавах силикатов оксиды, как MoO_3 , WO_5 , As_2O_5 , Cr_2O_3 , SO_3 и пр. Уменьшая поверхностное натяжение, поверхностно-активные вещества увеличивают смачивающую способность силикатных расплавов. Это используется практически для улучшения смачивания керамики расплавами глазурей, что достигается прибавлением к ним поверхностно-активных веществ.

Поверхностное натяжение является функцией температуры. Поскольку повышение температуры ослабляет действие межмолекулярных сил, поверхностное натяжение для всех веществ с ростом

температуры уменьшается. Зависимость величины поверхностного натяжения от температуры характеризуется температурным коэффициентом поверхностного натяжения (K), Н/м·град, показывающим изменение величины поверхностного натяжения при изменении температуры на 1°С

$$K = \frac{\Delta\sigma}{\Delta t}.$$

По сравнению с другими жидкостями для силикатных расплавов характерна весьма незначительная величина этого коэффициента (порядка $0,02-0,06 \cdot 10^{-3}$ Н/м·град), то есть их поверхностное натяжение с ростом температуры уменьшается довольно мало. Практически можно считать, что повышение температуры на 100°С соответствует понижению величины поверхностного натяжения на 1%.

2.7.2. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ. Существует несколько различных методов определения поверхностного натяжения силикатных расплавов. Все их можно разделить на две группы:

- а) динамические (например, метод отрыва и взвешивания капель);
- б) статические (метод втягивания в расплав полого цилиндра, метод максимального давления пузырьков, метод сидячей капли).

Метод взвешивания капель. В печь помещается платиновая воронка с выпускным отверстием, рабочее сечение которого регулируется специальным конусом. В воронке расплавляют исследуемый силикат. Регулируя глубину погружения в расплав конуса, обеспечивают медленное вытекание капли расплава из воронки. Процесс формирования капли фотографируется через специальное отверстие в печи. Капля удерживается на конце выпускного отверстия силой поверхностного натяжения, причем в момент отрыва эта сила уравновешивает вес капли. Когда он превысит силу поверхностного натяжения, она обрывается, падает через отверстие в дне печи и подвергается резкому охлаждению. После охлаждения капля взвешивается. Поверхностное натяжение σ вычисляется по формуле

$$\sigma = \frac{mg}{2\pi rk}, \quad (2.40)$$

где m – масса капли; g – ускорение силы тяжести; r – радиус у основания капли; k – определяемый экспериментально поправочный коэффициент, являющийся функцией радиуса и объема капли.

Метод втягивания в расплав платинового цилиндра. Платиновый полый цилиндр в виде стакана подвешивается за дно на проволоке к одной из чашек коромысла аналитических весов. Поднимая печь с находящимися в ней платиновой чашкой с расплавом, приводят в соприкосновение поверхность расплава с торцом цилиндра. За счет сил поверхностного натяжения цилиндр будет втягиваться в расплав. С помощью микроскопа по отклонению коромысла весов измеряют глубину втягивания. Поверхностное натяжение σ рассчитывается по формуле

$$\sigma = \left(\frac{K}{2L} + \frac{wd}{2} \right) \frac{hg}{\cos \theta}, \quad (2.41)$$

где K – определяемая при калибровке прибора величина силы, вызывающей опускание цилиндра на 1 см; L – длина окружности цилиндра; w – толщина стенок цилиндра; d – плотность расплава; h – глубина погружения цилиндра в расплав при втягивании; g – ускорение силы тяжести; θ – краевой угол смачивания (для платины, смачиваемой силикатными расплавами $\cos \theta = 1$).

Метод максимального давления пузырьков. Сущность этого метода состоит в том, что в расплав погружается небольшой платиновый капилляр, через который продувается воздух или какой-либо другой газ. Для отрыва пузырька газа от поверхности требуется произвести работу против сил поверхностного натяжения, поэтому он будет отрываться только при совершенно определенном давлении газа. С помощью присоединенного к установке манометра определяют максимальное давление внутри пузырька, необходимое для его отрыва. Это давление представляет собой функцию поверхностного натяжения, плотности расплава при данной температуре и радиуса отверстия капилляра. При калибровке установки по эталонной жидкости с известной величиной поверхностного натяжения из расчета можно исключить значения плотности расплава и радиуса отверстия капилляра. Вычисление поверхностного натяжения σ производится по следующей формуле

$$\sigma = \sigma_0 \frac{P}{P_0}, \quad (2.42)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение расплава эталонной жидкости; P – давление внутри газового пузырька для исследуемого расплава; P_0 – давление внутри газового пузырька для эталонной жидкости.

Метод «сидячей» капли. Из всех методов определения поверхностного натяжения расплавов наиболее простым является метод «сидячей» (или неподвижной) капли. Суть этого метода сводится к расчету или графическому определению величины поверхностного натяжения по измеренным размерам капли и величине краевого угла смачивания, т. е. фактически по форме неподвижной капли. Недостатком этого метода является меньшая по сравнению с другими методами точность измерения. Несмотря на это, определение поверхностного натяжения по методу сидячей капли довольно часто применяется ввиду его простоты. Кроме того, несмотря на известные погрешности, этот метод все же позволяет получать достаточно точные для практических целей результаты.

2.7.3. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ КРАЕВОГО УГЛА СМАЧИВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ. Прибор для измерения краевого угла смачивания включает трубчатую электрическую печь, регулятор напряжения, показывающий и регулирующий потенциометр, термопары ХА, осветитель с конденсором, объектив, экран, измерительное устройство, керамическую подложку, глазурь. Схема прибора представлена на рис. 2.28.

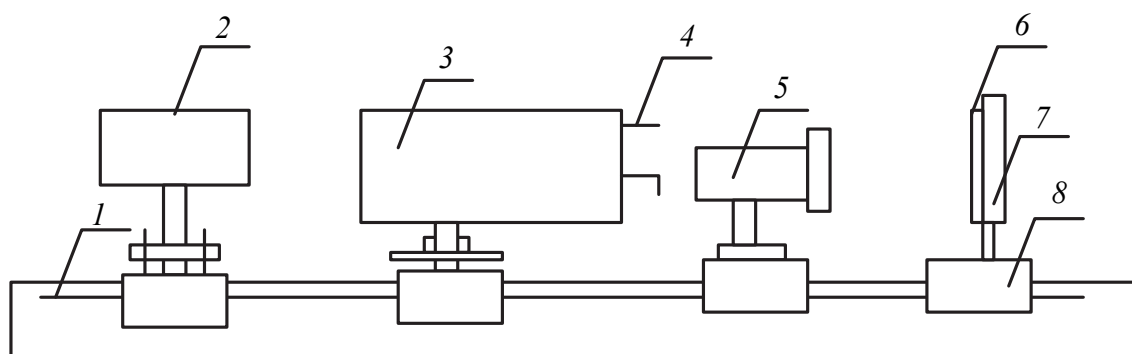


Рис. 2.28. Схема прибора для измерения краевого угла смачивания (вид сбоку):
 1 – станина; 2 – осветитель с конденсором; 3 – электрическая печь;
 4 – термопара; 5 – объектив; 6 – экран; 7 – измерительное устройство;
 8 – подвижные основания

На станине 1 прибора на подвижном основании 8 укреплены осветитель 2 с конденсором, электрическая печь 3, объектив 5 и экран 6. Образец порошка глазури в виде конуса, находящегося на керамической подложке, помещается в электрическую трубчатую печь 3.

Печь закрывается керамической заслонкой с отверстием, через заслонку проходит термопара 4 для измерения температуры в печи.

Луч света от осветителя 2 проходит через печь и с помощью объектива 5 дает на экране 6 теневое перевернутое изображение конуса образца, находящегося на керамической подложке. На экране смонтировано измерительное устройство 7 для определения краевого угла смачивания.

Схема экрана с измерительным устройством показана на рис. 2.29. Экран 1 представляет собой матовое стекло, заключенное в металлическую рамку. На экране подвешен металлический сектор 5, который с помощью каретки 4 может перемещаться по плоскости экрана в горизонтальном и вертикальном направлениях. В центре сектора имеется круговой транспортер 3 с перекрестием из двух взаимно перпендикулярных линий. Круговой транспортер, на который проектируется перевернутое изображение образца, вращается с помощью движка 6 с делениями. Движок перемещается по окружности металлического сектора 5, имеющего верхнюю и нижнюю шкалы 2, градуированные в градусах.

Задачей работы является изучение изменения краевого угла смачивания керамических материалов глазурями в зависимости от температуры и определение величины поверхностного натяжения расплава глазури при заданной температуре. Измерение складывается из следующих операций:

1) приготавливают образцы. Примерно 1–2 г исследуемой эмали или глазури растирают в ступке в тонкий порошок до такой степени, чтобы на ощупь не чувствовалось присутствие грубых зерен. Поверхность керамической подложки, на которую будет наноситься эмаль или глазурь, тщательно очищают от грязи и пыли. Порошок

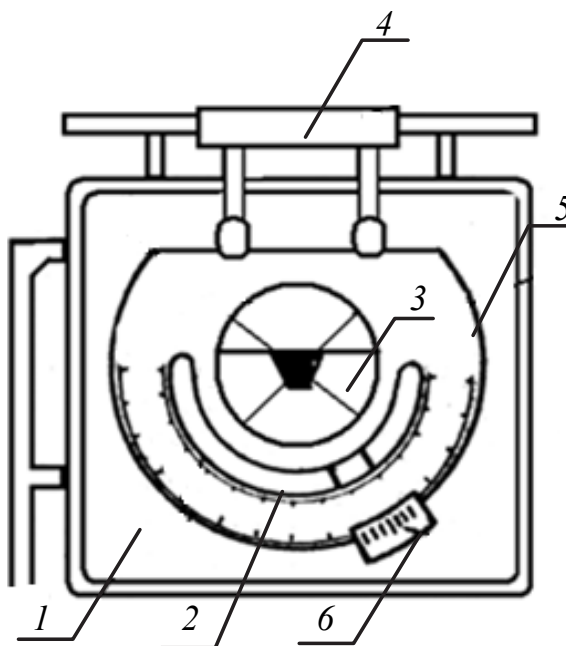


Рис. 2.29. Схема экрана с измерительным устройством:
1 – экран из матового стекла;
2 – шкала сектора; 3 – круговой транспортер с перекрестием; 4 – каретка;
5 – подвижный металлический сектор;
6 – движок транспортера

слегка увлажняют на листе бумаги и шпателем плотно набивают в специальную форму-конус. Форму ставят основанием на середину подложки и, постукивая шпателем по ее стенкам, снимают с образца. На подложке остается образец глазури в виде конуса (рис. 2.30). Для того чтобы в дальнейшем определить значение увеличения, которую дает оптическая система прибора, измеряют штангенциркулем высоту конуса h_1 с точностью до 0,1 мм;

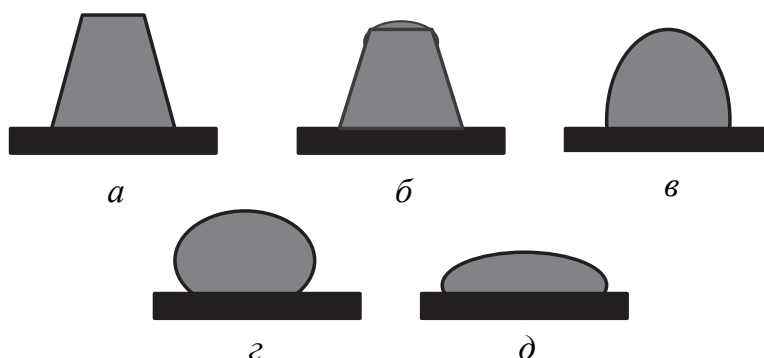


Рис. 2.30. Изменение формы образца эмали или глазури по мере повышения температуры

2) подложку с образцом помещают в печь по ее центру и закрывают печь керамической заслонкой с отверстием. Спай термопары должен находиться вблизи образца. После включения осветителя перемещением объектива и экрана по станине прибора добиваются четкого изображения образца на круговом транспорте экрана (изображение на круговом транспорте экрана получается перевернутым).

Штангенциркулем измеряют высоту теневого изображения конуса на экране (h_2). Находят значение увеличения:

$$K = \frac{h_2}{h_1};$$

3) включают печь и с помощью трансформатора по заранее заданному режиму поднимают температуру. По мере ее повышения происходит постепенное размягчение глазури (эмали), что проявляется в оплавлении ребер и деформации образца (рис. 2.31, б и в), после чего образуется жидкая капля. Именно с этого момента, когда глазурь расплавится и на подложке сформируется капля расплава, начинаются замеры краевого угла смачивания. Сначала капля вследствие недостаточной температуры не смачивает подложку и имеет

вид, показанный на рис. 2.31, *з*, а затем по достижении соответствующей температуры приобретает способность к смачиванию и растекается по подложке, рис. 2.31, *д* (острый угол смачивания);

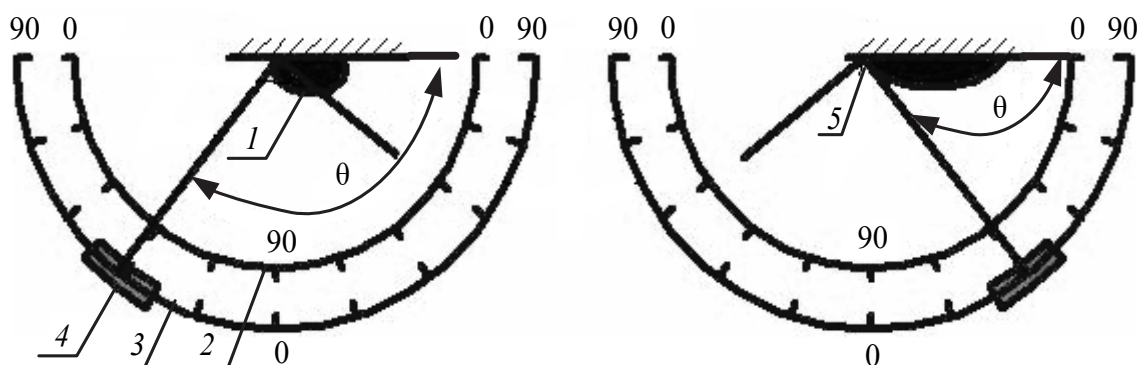


Рис. 2.31. Измерение краевого угла смачивания:

1 – капля расплава; 2 – верхняя шкала; 3 – нижняя шкала;
4 – движок транспорта; 5 – точка соприкосновения трех фаз;
6 – вертикальная линия перекрестия; θ – краевой угол смачивания

4) измеряют краевой угол смачивания после образования капли следующим образом.

Продвигая с помощью каретки 4 (рис. 2.29) подвижный металлический сектор 5 параллельно плоскости экрана из матового стекла, устанавливают точку перекрестия кругового транспорта 3 точно в точке соприкосновения трех фаз – твердой (керамическая подложка), жидкой (капля расплава) и газообразной (воздух), при этом горизонтальная линия перекрестия должна совпадать с линией поверхности подложки, то есть с основанием конуса образца. Исходным положением движка 6 будет являться крайнее нижнее положение (средняя риска движка против отметки 90° верхней шкалы). После этого, передвигая движок транспорта, устанавливают перекрестие таким образом, чтобы его вертикальная линия образовывала касательную к поверхности капли, проведенную из точки соприкосновения трех фаз (рис. 2.31). Отсчет краевого угла смачивания производится на верхней и нижней шкалах, нанесенных по окружности металлического сектора (одно малое деление соответствует 1°), по положению центральной риски движка транспорта;

5) измеряют краевой угол смачивания через каждые 20° . Результаты заносят в таблицу, где фиксируется температура и соответствующий ей угол смачивания. По полученным данным строят график

в координатах температура (ось абсцисс) – угол смачивания (ось ординат);

б) при определенной температуре (задаваемой преподавателем) наряду с измерением краевого угла смачивания на экране производится измерение теневой высоты капли от экватора (наибольшего сечения капли) до вершины h_1 (рис. 2.32). Делением полученного значения на величину K определяют истинную высоту капли:

$$h = \frac{h_1}{K}.$$

По краевому углу смачивания и размерам капли вычисляют поверхностное натяжение расплава при данной температуре;



Рис. 2.32. Определяемые размеры капли

7) вычисляют поверхностное натяжение по уравнению Квинке:

$$\sigma_{\text{ж-г}} = \frac{g\rho h_2}{2(1 + \cos\theta)},$$

где $\sigma_{\text{ж-г}}$ – поверхностное натяжение на границе раздела жидкость – газ, Н/м; g – ускорение силы тяжести, $g = 9,81 \text{ м/с}^2$; ρ – плотность расплава при данной температуре (дается преподавателем), кг/м^3 ; h – высота капли от основания до вершины; θ – краевой угол смачивания (измеренный в жидкой фазе), град.

2.8. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ КАРБОНАТОВ МЕТАЛЛА

2.8.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ. Процесс разложения карбоната кальция $\text{CaCO}_{3(\text{T})} = \text{CaO}_{(\text{T})} + \text{CO}_{2(\text{Г})}$ является гетерогенным и протекает в несколько последовательных этапов:

- 1) кристаллохимическое превращение CaCO_3 в CaO ;
- 2) десорбция CO_2 с реакционной поверхности;
- 3) диффузия CO_2 в ядро газового потока.

Эти элементарные стадии по механизму их протекания можно объединить в две группы: диффузионную и адсорбционно-химическую, или кинетическую. Схематично процесс разложения карбоната можно представить следующим образом: в дефектных местах кусочков карбоната (дефектными местами могут быть вершины кристаллов, ребро кристалла, обломки и т. п.) при благоприятных условиях начинают распадаться ионы CO_3^{2-} на ионы O^{2-} и молекулы CO_2 . Ионы O^{2-} совместно с ионами Ca^{2+} формируют решетку оксида кальция, которая растворена в недрах старой фазы. При перенасыщении оксид кальция выделяется в самостоятельную фазу, молекула CO_2 остается адсорбированной на границе раздела фаз. Такое образование новой фазы происходит только в отдельных местах, называемых зародышами новой фазы.

В дальнейшем процесс развивается путем достройки таких зародышей новыми базисными плоскостями кристаллической решетки CaO .

Разложение карбоната кальция включает в себя адсорбционно-химические и диффузионные стадии, протекающие последовательно. Наблюдаемая скорость процесса будет определяться скоростью самого медленного этапа:

$$\omega_{\text{набл}} = \omega_{\text{медл. этапа}} \quad (2.43)$$

При низких температурах, когда энергия реагирующих молекул мала, самым замедленным этапом является кристаллохимическое превращение, осуществляемое со значительной энергией активации:

$$\omega_{\text{набл}} = \omega_{\text{хим. реак}} = k_{\text{хим. реак}} S_{\text{разд. фаз}} (P_{\text{CO}_2}^0 - P_{\text{CO}_2}^{\text{г.ф.}}), \quad (2.44)$$

где $P_{\text{CO}_2}^0$ – парциальное давление CO_2 на поверхности CaCO_3 ; $P_{\text{CO}_2}^{\text{г.ф.}}$ – парциальное давление CO_2 в газовой фазе.

При высоких температурах, когда энергия реагирующих молекул значительная, самым медленным является этап диффузии CO_2 из зоны реакции.

Это изменение соотношения скоростей вытекает из разной степени влияния температуры на скорость кристаллохимического превращения и скорость процесса диффузии.

В связи с тем, что объем реактора небольшой, можно считать, что воздух быстро заменяется CO_2 и разложение происходит в атмосфере CO_2 .

Для описания кинетики реакции разложения карбоната кальция рекомендовано использовать уравнения Б. В. Ерофеева:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}, \quad (2.45)$$

где α – степень превращения; τ – время от начала реакции; n – показатель степени, определяемый опытным путем; k – константа скорости реакции, температурная зависимость, которая подчиняется уравнению Аррениуса:

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2.46)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная – 8,31 Дж/моль·К.

На кинетику процесса разложения влияют такие факторы, как генезис образцов, дисперсность зерен, несовершенство строения решетки, наличие дефектов, содержание примесей и т. д.

Реакция $\text{CaCO}_{3(\text{т})} = \text{CaO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ начинается не на всей поверхности исходного твердого вещества, а на отдельных точках, линиях и участках, так называемых потенциальных центрах реакции, откуда она постепенно распространяется в глубь кристалла. Центрами реакции являются места на поверхности кристалла CaCO_3 , где связи с ближайшими частицами ослаблены. К таким активным местам относятся вершины углов, ребра и некоторые точки на гранях кристалла. Особенно реакционноспособными оказываются участки с различного рода поверхностными дефектами.

Так как процесс протекает только на границе раздела фаз, а граница раздела фаз вначале мала, то и скорость процесса мала. По мере достройки зародышей новыми образованиями оксида кальция поверхность раздела фаз на каждом зародыше увеличивается, а следовательно, возрастает и скорость процесса. Фронт реакции на каждом зародыше увеличивается и затем сливается в единый фронт реакций. В это время скорость процесса достигает максимума. Однако, ввиду того, что кусочки карбоната кальция имеют конечные размеры, с некоторого момента времени величина поверхности начинает убывать вплоть до нуля.

Как уже было отмечено, разложение карбоната кальция включает в себя адсорбционно-химические стадии и диффузионные, протекающие последовательно. Наблюдаемая скорость процесса будет

определяться скоростью самой медленной стадии. При низких температурах, когда энергия реагирующих молекул мала, самым замедленным этапом является кристаллохимическое превращение, осуществляемое со значительной энергией активации. При высоких температурах, когда энергия реагирующих молекул значительная, самым медленным является этап диффузии CO_2 из зоны реакции. Это изменение соотношения скоростей вытекает из разной степени влияния температуры на скорость кристаллохимического превращения и скорость процесса диффузии.

Термическое разложение доломита происходит ступенчато с образованием на первом этапе кальцита (CaCO_3) и магнезита (MgCO_3), последний сразу разлагается с высокой скоростью на MgO и CO_2 с образованием механической смеси оксида магния и карбоната кальция, диссоциация которой происходит при более высокой температуре: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{MgO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{CO}_2$.

2.8.2. ГАЗОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ КАРБОНАТОВ МЕТАЛЛА. Исследования проводятся в изотермических условиях при температурах 900 и 1000°C. Карбонатные породы помещают в керамическую лодочку, которые толкателем подаются в реактор из кварца трубчатой лабораторной печи СНОЛ 0,25.1/12, закрывают реактор резиновой пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой и, таким образом, соединяют реактор с реометром. Отмечают, на какую глубину нужно поместить реактор в печь, чтобы лодочка находилась в средней зоне печи и соединительная пробка была достаточно удалена от нагревателя. При достижении заданной температуры в печи реактор вводят в печь до отметки и включают секундомер.

Скорость разложения карбонатов определяли по скорости выделения диоксида углерода. Для этого через каждые 20 с записывают время и показания уровня жидкости в реометре (Δh , мм вод. ст.). По окончании опыта реактор открывают и частично вытаскивают из печи. Берут в одну руку «толкатель», в другую керамическую плитку, поставленную под самый конец реактора, и извлекают толкателем лодочку из реактора на эту плитку. Исходные данные, результаты опыта и расчетов записываются по форме, приведенной в табл. 2.19.

Таблица 2.19

**Исходные данные и результаты изучения кинетики разложения
карбонатов металла**

Время выдержки τ , с, при температуре T , °С	V_{CO_2} , мл, выделившегося за время τ , с, при разложении карбоната металла	Уровень жидкости в реометре, Δh , мм вод. ст.	Скорость разложения карбоната металла ω , л/с, с размером зерна	Степень превращения α
20				
40				
...				
300				

По полученным данным строят зависимости скорости и степени разложения карбоната металла от времени обработки.

Степень превращения карбоната (α) за различные промежутки времени определяют графически по рисунку как отношение $\alpha = S_{\tau} / S_{\infty}$ (S_{τ} – площадь под кривой $\omega_{\text{CO}_2} = f(\tau)$, ограниченная координатой τ).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

Теплота и температура плавления (справочные данные)

Вещество	$\Delta H_{\text{пл}}^0$, кДж/моль	T, К	Вещество	$\Delta H_{\text{пл}}^0$, кДж/моль	T, К
Al ₂ O ₃	108,86	2303	Nd ₂ O ₅ · Al ₂ O ₃	29,31	2343
AlF ₃ · 3NaF	115,73	1300	P ₂ O ₅	–	860
3SiO ₂ · 2Al ₂ O ₃	113,05	2123	PbO	–	1159
Al ₂ TiO ₅	–	2133	PbF ₂	17,42	1093
B ₂ O ₃	23,03	723	SiO ₂ (кварц)	14,24	1883
BaF ₂	23,55	1617	CuO	55,68	1720
BaO	57,78	2198	Cu ₂ O	64,27	1515
BaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	–	2013	Cu ₃ (PO ₄) ₂	47,7	2083
BeAl ₂ O ₄	–	2143	Cr ₂ O ₃	–	2173
BeO	71,17	2803	Cr ₂ Si ₃ O ₉	–	2268
BeF ₂	17,8	1631	Fe ₃ O ₄	138,17	1870
BeAl ₆ O ₁₀	–	2183	FeO	31,36	1633
Bi ₂ O ₃	28,47	1090	Fe ₂ O ₃	–	1873
CaO	79,55	2873	FeSiO ₃	61,13	1413
3CaO · B ₂ O ₃	144,40	1760	FeTiO ₃	90,73	1640
2CaO · B ₂ O ₃	100,86	1585	GeO ₂	43,96	1382
CaO · B ₂ O ₃	73,98	1435	K ₂ Cr ₂ O ₇	35,63	671
CaO · 2B ₂ O ₃	113,30	1260	K ₂ CrO ₄	36,85	1245
CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	123,09	1823	KF	28,26	1130
2CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂	–	1866	K ₂ O	24,16	954
CaSiO ₃ (волластонит)	59,87	1813	K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 4SiO ₂	55,77	1959
CaF ₂	30,0	1691	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ F ₂	309,00	1670
CaO · TiO ₂ · SiO ₂	123,89	1670	K ₂ MoO ₄	45,22	1164
CaO · ZrO ₂	138,77	2610	K ₂ SiO ₃	4,82	1249
CdF ₂	22,60	1382	K ₂ Si ₂ O ₅	31,82	1309
CdNb ₂ O ₆	–	1708	LiF	27,1	1122
Mg ₂ SiO ₄	105,51	2163	Li ₂ SiO ₃	30,19	1450
MgAl ₂ O ₄	90,13	2378	Li ₂ Si ₂ O ₅	61,13	1306
MgO · CaO · 2SiO ₂	96,30	1665	Li ₂ O · GeO ₂	–	1510
MgO · 2CaO · 2SiO ₂	165,80	1727	MgF ₂	55,06	1525
2MgO · 2Al ₂ O ₃ · × × 5SiO ₂ (кордиерит)	–	1743	MgO	77,56	3073
MnO	54,43	2058	MgSiO ₃	61,55	1797
MnSiO ₃	33,50	1545	SiO ₂ (кristобалит)	9,21	2001

Окончание табл. П1

Вещество	$\Delta H_{\text{пл}}^0$, кДж/моль	T , К	Вещество	$\Delta H_{\text{пл}}^0$, кДж/моль	T , К
Mn ₂ SiO ₄	109,49	1618	SnO ₂	–	1903
MnTiO ₃	27,84	2800	SrO	69,92	2733
MoO ₃	52,34	1068	SrO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	–	2038
Na ₃ AlF ₆	107,35	1282	SrTiO ₃	–	2183
NaCl	28,01	1073	TiF ₄	9,38	248
NaF	33,62	1268	Ti ₂ O ₃	58,62	2293
Na ₂ SiO ₃	52,24	1361	TiO ₂	68,0	2185
Na ₄ SiO ₄	57,9	1393	ThO ₂	90,0	3623
Na ₂ Si ₂ O ₅	35,59	1147	VO ₂	78,0	3123
Nb ₂ O ₅	102,96	1785	V ₂ O ₅	65,15	943
Nd ₂ O ₃	–	1764	ZnO	–	2248
Nd ₂ SiO ₅	–	2253	ZrO ₂	87,09	2988
WO ₃	73,48	1745	Y ₂ O ₃	81,0	2735

Таблица П2

Фазовые переходы смещения кремнезема

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

Реконструктивные фазовые переходы кремнезема

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

Таблица П4

Физико-химические характеристики различных модификаций Al_2O_3

Модификация	Сингония	Параметры элементарной ячейки, Å	Плотность, г/см ³	Показатели преломления	Оптич. знак	$2V$	Облик кристаллов
α - Al_2O_3	Гексагональная	$a = 4,76;$ $c = 12,97;$ $z = 2$	3,99	$N_0 = 1,767;$ $N_e = 1,759$	(-)	0	Таблицы, ромбоэдры
β - Al_2O_3	Гексагональная	$a = 5,58;$ $c = 22,45;$ $z = 2$	3,31	$N_0 = 1,665-1,680;$ $N_e = 1,63-1,65$	(-)	0	Гексагональные или тетрагональные пластинки
γ - Al_2O_3	Кубическая	$a = 7,73-8,06$	3,29-3,42	-	-	-	Иглы, октаэдры
χ - Al_2O_3	Кубическая	$a = 3,95$	-	-	-	-	-
χ - Al_2O_3	Гексагональная	$a = 5,57;$ $c = 8,64$	-	-	-	-	-
δ - Al_2O_3	Тетрагональная	$a = 7,96;$ $c = 11,70$	3,7	-	-	-	-
θ - Al_2O_3	Моноклинная	$a = 5,92;$ $c = 11,74;$ $b = 2,86;$ $\beta = 103^\circ 20'$	34,7	-	-	-	-
θ - Al_2O_3	Гексагональная	$a = 8,40;$ $c = 13,65$	-	-	-	-	-
φ - Al_2O_3	Моноклинная	-	3,7	-	-	-	-
φ - Al_2O_3	Гексагональная	$a = 16,8;$ c не определен	-	-	-	-	-

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бирюк, В. А. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Физикохимия твердого состояния: учеб.-метод. пособие для студентов факультета заочного образования специальности 6-05-0711-05 «Технология стекла, керамики и вяжущих материалов» полной и сокращенной форм получения высшего образования / В. А. Бирюк, Е. Е. Трусова, Ю. А. Климош. – Минск: БГТУ, 2024. – 157 с.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Бобкова, Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / Н. М. Бобкова. – Минск: Вышэйшая школа, 2007. – 301 с.
6. Рабухин, А. И. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений / А. И. Рабухин, В. Г. Савельев. – М.: Инфра-М, 2008. – 360 с.
7. 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.
8. Физическая химия силикатов / А. А. Пашенко, А. А. Мясников, Е. А. Мясникова [и др.]. – М.: Высшая школа, 1986. – 386 с.
9. Павлов, П. В. Физика твердого тела / П. В. Павлов, А. Ф. Хохлов. – М.: Высшая школа, 2005. – 494 с.
10. Физика твердого тела / под ред. И. К. Верещагина. – М.: Высшая школа, 2001. – 237 с.
11. Щипалов, Ю. К. Термохимия и термодинамика силикатов и тугоплавких соединений / Ю. К. Щипалов. – Иваново: ИХТИ, 1984. – 100 с.

12. 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.

13. Третьяков, Ю. Д. Введение в химию твердых материалов / Ю. Д. Третьяков, В. И. Путляев. – М.: Наука, 2006. – 402 с.

14. Бобкова, Н. М. Физикохимия твердого состояния силикатных тугоплавких неметаллических материалов / Н. М. Бобкова. – Минск: БГТУ, 1996. – 127 с.

15. Вест, А. Химия твердого тела / А. Вест. – М.: Мир, 1988. – 558 с.

16. Логинова, А. Ю. Химическая кинетика: лабораторный практикум по физической химии / А. Ю. Логинова, Н. С. Герасимова; под ред. проф. И. В. Федосеева. – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006. – 80 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Раздел 1. ФИЗИКОХИМИЯ ТВЕРДОГО СОСТОЯНИЯ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ	4
1.1. Изучение теплоемкости.....	4
1.1.1. Общие сведения.....	4
1.1.2. Определение удельной теплоемкости.....	8
1.2. Изучение теплопроводности.....	10
1.2.1. Общие сведения.....	10
1.2.2. Определение коэффициента теплопроводности с помощью измерителя теплопроводности ИТ-λ-400	17
1.2.3. Определение коэффициента теплопроводности с помощью измерителя ИТП-МГ4	21
1.3. Изучение температурного коэффициента линейного расширения	23
1.3.1. Общие сведения.....	23
1.3.2. Определение ТКЛР дилатометрическим методом	29
1.4. Изучение механической прочности.....	32
1.4.1. Общие сведения.....	32
1.4.2. Определение прочности при сжатии	38
1.4.3. Определение прочности при изгибе	39
1.4.4. Определение микротвердости	40
1.5. Изучение термической устойчивости	44
1.5.1. Общие сведения.....	44
1.5.2. Определение термостойкости методом разрушающего температурного перепада	49
1.5.3. Определение термостойкости методом последовательных теплосмен.....	51
1.6. Изучение электропроводности	52
1.6.1. Общие сведения.....	52
1.6.2. Определение электрических свойств с помощью тераомметра Е6-13А.....	62
1.6.3. Определение электрических свойств с помощью иммитанса-миллиомметра Е7-24	64

1.7. Изучение оптических свойств	66
1.7.1. Общие сведения.....	66
1.7.2. Получение спектров пропускания и отражения.....	73
1.7.3. Определение цветовых характеристик	79
Раздел 2. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ...	82
2.1. Фазовое равновесие	82
2.1.1. Методы построения диаграмм состояния. Общие сведения.....	82
2.1.2. Экспериментальное построение диаграммы состояния двухкомпонентной системы	84
2.1.3. Расчетные методы построения кривых ликвидуса	86
2.2. Изучение явлений полиморфизма	96
2.2.1. Общие сведения.....	96
2.2.2. Изучение превращения $\beta \leftrightarrow \alpha$ -кварц.....	100
2.2.3. Определение скорости перерождения и степени тридимитизации кварцитов в процессе обжига.....	103
2.2.4. Изучение полиморфных переходов оксида алюминия.....	108
2.3. Изучение изоморфизма.....	111
2.3.1. Общие сведения.....	111
2.3.2. Изучение твердых растворов минералов группы шеелита.....	116
2.4. Изучение кинетики твердофазовых реакций.....	119
2.4.1. Общие сведения.....	119
2.4.2. Определение кинетических параметров протекания твердофазовой реакции	126
2.5. Изучение явлений ликвации в силикатных системах	128
2.5.1. Общие сведения.....	128
2.5.2. Изучение явлений стабильной ликвации на примере системы $ZnO - B_2O_3$	134
2.5.3. Изучение явлений метастабильной ликвации на примере боросиликатной системы $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$	136
2.6. Изучение взаимосвязи вязкости со строением расплава	137
2.6.1. Общие сведения.....	137
2.6.2. Определение вязкости силикатных расплавов методами вращающего цилиндра и падающего шара.....	145
2.6.3. Определение вязкости стекла по методу растяжения стеклянного образца	146

2.6.4. Определение вязкости жидкого (растворимого) стекла по методу падающего шара (метод Стокса)	149
2.7. Изучение поверхностного натяжения силикатных расплавов на границе раздела фаз	154
2.7.1. Общие сведения	154
2.7.2. Методы определения поверхностного натяжения силикатных расплавов.....	160
2.7.3. Методика измерения краевого угла смачивания и определения поверхностного натяжения	162
2.8. Изучение кинетики разложения карбонатов металла	166
2.8.1. Общие сведения	166
2.8.2. Газометрический метод для изучения кинетики разложения карбонатов металла.....	169
ПРИЛОЖЕНИЕ	171
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	176

Учебное издание

**ТРУСОВА ЕКАТЕРИНА ЕВГЕНЬЕВНА
ПАВЛЮКЕВИЧ ЮРИЙ ГЕННАДЬЕВИЧ**

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

Учебно-методическое пособие

Редактор *Р. М. Рябая*
Компьютерная верстка *Д. А. Кускильдина*
Дизайн обложки *Д. А. Кускильдина*
Корректор *Р. М. Рябая*

Подписано в печать 17.02.2026. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 10,5. Уч.-изд. л. 10,9.
Тираж 80 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.