

«Утверждаю»
Декан ХТФ _____ В.М. Погребенков
«_____» _____ 2006 г.

Дилатометрический анализ силикатных материалов

Методические указания к выполнению лабораторной и самостоятельной работы по курсу «Физикохимия твердого тела» для студентов направления подготовки бакалавров 550800 «Химическая технология и биотехнология» и специальности 250800 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» дневной и заочной формы обучения

Томск 2006

УДК 546.284:666.317

Дилатометрический анализ силикатных материалов

Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе студентов по курсу «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов»

Томск: Изд. ТПУ, 2006.- 20 с.

Составители: д.т.н., профессор Лотов В.А.
д.т.н., профессор Хабас Т.А.
к.т.н. Кулинич Е.А.

Рецензент: д.т.н., профессор Верещагин В.И.

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры технологии силикатов
_____ 2006 года.

Зав. каф. ТС,
профессор, д.т.н.

Верещагин В.И.

1. Введение

Основной целью настоящих методических указаний является получение студентами практических навыков и закрепление знаний по теоретическому курсу «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», являющемуся базовым курсом всех специальностей кафедры.

Основной особенностью химической технологии силикатных материалов – стекла, керамики и цемента является необходимость использования высоких температур для осуществления химических реакций и физико-химических процессов синтеза материалов с заданными свойствами. Кроме того, многие силикатные и керамические изделия в процессе эксплуатации подвергаются нагреву до достаточно высоких температур и поэтому необходимо иметь четкие представления о поведении этих изделий в процессе нагрева.

В твердом теле молекулы, атомы и ионы расположены не произвольно, а в определенном порядке. Эта последовательность в расположении частиц образует пространственную решетку. Молекулы, атомы и ионы в твердом теле могут совершать лишь небольшие колебательные или вращательные движения вокруг положения равновесия. При повышении температуры тела амплитуда колебания его частиц увеличивается, и вследствие увеличения эффективного объема каждой частицы тело в целом расширяется. Экспериментально установлено, что прирост длины тела прямо пропорционален первоначальной длине и приросту температуры. Приращение единицы длины тела при изменении температуры на 1 градус называется термическим коэффициентом линейного расширения.

Термический коэффициент линейного расширения представляет собой одно из важнейших эксплуатационных свойств. Знание точной величины термического расширения имеет большое значение при подборе составов глазурей и ситаллоцементов, для электрокерамики и электротехнического стекла, для расчета печных конструкций и тепловых зазоров и т.д. Тепловое расширение стекла необходимо учитывать в целом ряде случаев практического применения стекла, например, при выработке накладных стекол, при спайке стекла и металла в вакуумной технике, при подборе глазурей и эмалей, а также при определении термической стойкости стекла. Установлено, что при спайке стекла со стеклом или металлом коэффициенты термического расширения спаиваемых деталей не должны отличаться друг от друга более, чем на $\pm 10\%$.

В технологии цемента значения коэффициента теплового расширения клинкерных минералов и стеклофазы обуславливают развитие деформационных процессов при охлаждении клинкера, приводящих к возникновению больших напряжений на границах кристалл-кристалл или кристалл-стекло, под действием которых происходит ослабление прочности структуры клинкера, что положительно сказывается на процессе его

измельчения в мельницах. Большое значение КТР имеет в технологии различных строительных материалов.

Различают термический коэффициент линейного расширения (α), термический коэффициент объемного расширения (β). Для твердых тел при отсутствии анизотропии расширения $\beta=3\alpha$. При наличии анизотропии расширения $\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$, где $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ - коэффициенты линейного расширения в трех направлениях.

Истинным термическим коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) называется отношение линейного размера тела, деленного на его первоначальный размер, к малому изменению температуры

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{dl}{dt}, \text{ град}^{-1} \quad (1)$$

Истинный ТКЛР определяется по наклону касательной к кривой относительного изменения длины образца от температуры. Величиной истинного ТКЛР обычно пользуются в том случае, если требуется знание коэффициента расширения при данной температуре.

Средний ТКЛР в заданном интервале температур называется отношение длины образца к заданному интервалу изменения температуры.

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{l_1 - l_0}{t_1 - t_0}, \text{ град}^{-1} \quad (2)$$

Средний ТКЛР материалов определяют температурного интервала 20-100 °С, 20-200 °С, 100-200 °С и т.д. В этом случае ТКЛР обозначается α_{20-100} , α_{20-200} и т.д. соответственно.

2. Общие сведения о механизме теплового расширения

В настоящее время теории теплового расширения жидкостей и твердых тел посвящено большое число работ. Однако в основном результаты таких работ могут быть использованы лишь для кристаллов простейшего строения. Даже относительно простые по своему составу оксидная керамика и оксидные стекла с точки зрения теории теплового расширения представляют собой очень сложные системы. Тем более это относится к многокомпонентным системам, керамическим материалам и цементам. В отличие от многих свойств, которые определяются главным образом энергетическим состоянием одного или двух оксидов (например, ионов щелочных металлов в случае исследования электрических свойств), тепловое расширение существенно зависит от поведения всех входящих компонентов. Поэтому ограничимся лишь самым кратким изложением основных теоретических представлений.

Согласно квантовой теории теплового расширения твердых одноатомных металлов и диэлектриков тепловое расширение кристаллов связано с нелинейностью колебаний их атомов. Во взаимодействии между атомами преобладает отталкивание, когда расстояние меньше r_0 , и сила притяжения, когда оно больше r_0 (рисунок 1).

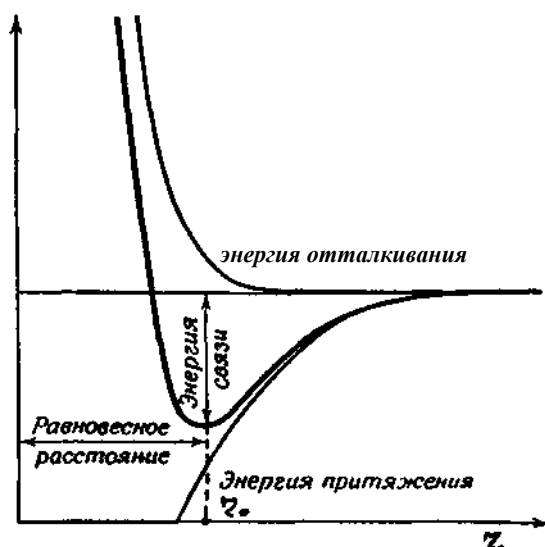


Рисунок 1 – Схематическое изображение межатомных сил

При нагревании материала атом в положении r_0 совершает колебания, амплитуда которого зависит от величины температуры. При этом силы отталкивания возрастают быстрее (более крутой фронт), чем силы притяжения во время удаления атомов от равновесного положения (рисунок 1). Эта асимметрия в характере сил взаимодействия между атомами выражается тем сильнее, чем больше полная энергия частицы. При больших смещениях колеблющаяся частица будет совершать нелинейные колебания. Если определить длину рассматриваемой модели твердого тела как расстояние от центра неподвижного атома (при $T = 0$ °К она равна r_0) до среднего положения подвижного, совершающего нейтральные колебания, то с повышением температуры среднее положение подвижного атома удаляется от неподвижного и размеры модели увеличиваются.

Увеличение размера твердого тела при нагревании определяется по формуле

$$\alpha = \frac{x}{r_0} \cdot \frac{1}{T}, \quad (3)$$

где: $x = r - r_0$ – отношение расстояния между частицами r кристалла при температуре T °К от его равновесного значения при температуре 0 °К.

Из изложенного выше следует, что тепловое движение приводит к увеличению расстояния между атомами по сравнению с расстоянием, отвечающим минимуму постоянной энергии. Эта работа должна требовать затраты дополнительной энергии, которая может быть выражена через удельную теплоемкость. Чем сильнее вещество расширяется при нагревании, тем больше должна быть его теплоемкость.

Теоретические формулы, связывающие теплоемкость вещества с термическим коэффициентом расширения были выведены рядом авторов и при определенных допущениях приводятся одна к другой. В первом

приближении термический коэффициент линейного расширения может быть вычислен по формуле:

$$\alpha = \frac{3}{2} \cdot \frac{C_v}{U_0}, \quad (4)$$

где: C_v – теплоемкость кристалла, Дж/моль·град;
 U_0 – энергия решетки, Дж/моль

Пример. Рассчитаем коэффициент термического расширения кристаллических фаз: MgO, MgSiO₃ и CaMgSi₂O₆

Учитывая, что для твердых веществ $C_v \approx C_p$, то в уравнении (4) можно использовать значение C_p . Теплоемкость составляет для MgO – 37,46 Дж/моль·град, для MgSiO₃ – 81,96 Дж/моль·град и для CaMgSi₂O₆ – 142,00 Дж/моль·град.

Энергия решетки может быть вычислена по формуле, предложенной А.Ф. Капустинским:

$$U_0 = 1203,4 \sum n \cdot \frac{z_1 \cdot z_2}{r_k + r_a} \left(1 - \frac{0,345}{r_k + r_a}\right), \quad (5)$$

где: $\sum n$ – число ионов в химической формуле кристалла;
 z_1, z_2 – заряды катиона и аниона;
 r_k, r_a – ионные радиусы по Гольдшмидту, Å

Для сложных кристаллических соединений энергия решетки может быть рассчитана суммированием энергии решетки её составляющих:

$$\begin{aligned} U_{0(\text{MgSiO}_3)} &= U_{0(\text{MgO})} + U_{0(\text{SiO}_2)} \\ U_{0(\text{CaMgSi}_2\text{O}_6)} &= U_{0(\text{CaO})} + U_{0(\text{MgO})} + 2U_{0(\text{SiO}_2)} \end{aligned} \quad (6)$$

Подставляя в уравнение (5) значения зарядов ионов и ионных радиусов, получаем:

$$U_{0(\text{MgSiO}_3)} = 1203,4 \cdot 2 \frac{2 \cdot 2}{0,78 + 1,32} \left(1 - \frac{0,345}{0,78 + 1,32}\right) + 1203,4 \cdot 3 \frac{4 \cdot 2}{0,39 + 1,32} \left(1 - \frac{0,345}{0,39 + 1,32}\right) = 17313 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Коэффициенты термического расширения, рассчитанные по формуле (4), будут составлять:

для оксида магния $\alpha_{\text{MgO}} = 146,7 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$
 для метасиликата магния $\alpha_{\text{MgSiO}_3} = 71,0 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$
 и для диопсида $\alpha_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6} = 62,2 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$

Теоретические значения коэффициента термического расширения кристаллических фаз можно использовать при изучении свойств стеклофазы керамических и стеклокерамических материалов, основанных на

экспериментальных исследованиях ТКЛР, количества кристаллической фазы и аддитивного закона влияния кристаллической фазы и стеклофазы.

3. Методы измерения термического коэффициента расширения

Для определения ТКЛР силикатных материалов используются прямые и косвенные методы с помощью соответствующих приборов, к которым предъявляются следующие требования:

- измеритель удлинения исследуемых образцов должен обладать высокой чувствительностью и достаточной точностью;
- нагревательная печь должна обеспечивать равенство температур во всех участках исследуемого образца;
- устройство для замера температуры образца должно обладать высокой точностью и чувствительностью;
- прибор должен быть надежным и простым в эксплуатации, а изготовление исследуемых образцов не требовало больших трудозатрат.

К косвенным методам измерения ТКЛР относятся рентгеновский метод, метод двойной нити и поляризационно-оптический метод.

К прямым или абсолютным методам измерения ТКЛР относятся такие методы, в которых изменение длины образца в заданном интервале температур фиксируется непосредственно в опыте.

3.1. Абсолютные методы

В абсолютных методах изменение длины образца в заданном интервале температур определяется непосредственно в опыте. Приборы для измерения ТКЛР называются дилатометрами.

Дилатометр (от лат. dilato — расширяю), прибор, измеряющий изменения размеров тела, вызванные воздействием температуры, давления, электрического и магнитного полей, ионизирующих излучений или каких-либо др. факторов. Наиболее важная характеристика дилатометра — его чувствительность к абсолютному изменению размеров тела.

Распространение получили оптико-механические, ёмкостные, индукционные, интерференционные, рентгеновские, радиорезонансные дилатометры.

Оптические дилатометры чрезвычайно разнообразны по конструкции и принципу действия. В простейшем случае изменение длины образца определяется путем наблюдения за смещением его торца через микроскопические или телескопические устройства. Такие дилатометры называют также **компараторными** (рисунок 2).

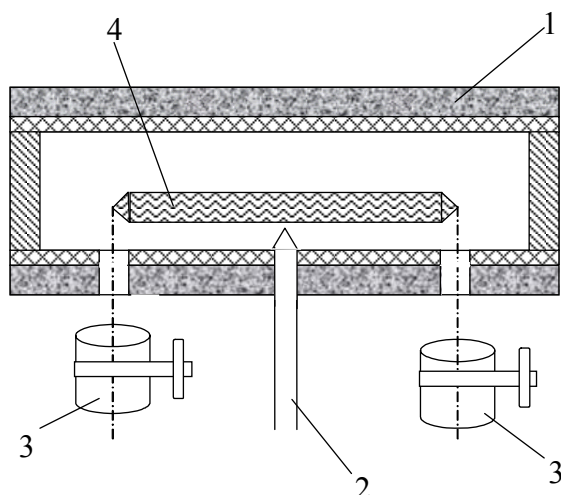


Рисунок 2 - Схема компараторного дилатометра с оптическим микроскопом

- 1 – электрическая печь
- 2 – термопара
- 3 - оптические трубы
- 4 – образец

Образец в виде палочки с заостренными концами диаметром 3-5 мм, длиной 100-300 мм устанавливается на подставке так, чтобы его концы были видны через смотровые окна. Оптические трубы фокусируются на концы образца. С помощью винтовых окулярометров измеряется удлинение образца от температуры и рассчитывается ТКЛР.

Точность определения ТКЛР стекла на компараторном дилатометре достигает $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. достоинство такого метода состоит в том, что отсутствует нагрузка на образец и измерение длины образца осуществляется бесконтактно. Основным недостатком является сложность осуществления автоматической записи.

В ёмкостных дилатометрах изменение размеров исследуемого образца приводит к изменению ёмкости конденсатора, который служит в них датчиком (иногда поверхность образца является одной из пластин конденсатора). Для определения изменения размеров образца по изменению ёмкости прибор предварительно калибруется. Чувствительность ёмкостного дилатометра $\sim 10^{-9}$ град⁻¹.

В индукционных дилатометрах изменение размера образца вызывает взаимное смещение катушек индуктивности, что приводит к изменению их индуктивности взаимной. Для определения изменения размеров образца индукционного дилатометра осуществляют предварительную калибровку прибора. Чувствительность индукционного дилатометра $\sim 10^{-9}$ град⁻¹.

В интерференционном дилатометре, основанном на принципе Физо (рисунок 3), получают интерференционную картину при освещении монохроматическим светом двух оптических пластин (из кварца или сапфира), между которыми расположен исследуемый образец. Поскольку

интерференционная картина получается при наложении пучков света, отражённых только от нижней плоскости верхней пластины и от верхней плоскости нижней (остальные картины убираются из поля зрения специальным расположением пластин), то сдвиг интерференционных полос происходит только при изменении длины образца. По сдвигу полос и длине световой волны рассчитывают изменение длины образца. Чувствительность интерференционного дилатометра $\sim 10^{-8}$ см.

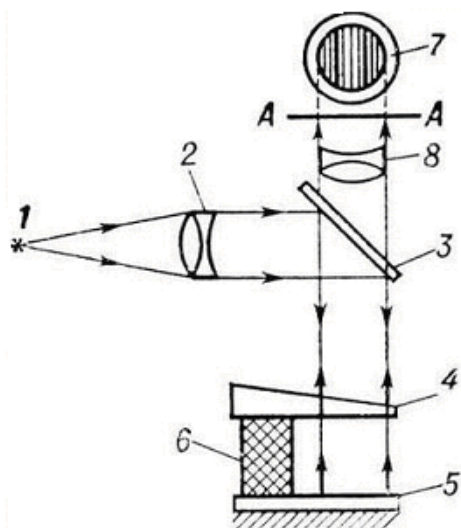


Рисунок 3 - Схема интерференционного дилатометра: 1 — источник света; 2 — конденсор; 3 — полупрозрачное зеркало; 4 — нижняя плоскость верхней пластины; 5 — верхняя плоскость нижней пластины; 6 — исследуемый образец; 7 — интерференционная картина в плоскости А-А; 8 — линза, позволяющая наблюдать интерференционную картину.

Рентгеновским дилатометром (по существу установкой для рентгеноструктурного анализа) измеряют изменение параметров кристаллической решётки исследуемого тела по рентгенограммам, снятым одним из известных способов. Чувствительность рентгеновского дилатометра в пересчёте на макроразмеры $\sim 10^{-5}$ — 10^{-6} см.

В радиорезонансных дилатометрах датчиком служит полый резонатор, который может быть изготовлен из исследуемого материала или иметь упругую стенку, соединённую с образцом. В обоих случаях при изменении размеров исследуемого образца изменяется объём резонатора, что приводит к изменению резонансной частоты. По сдвигу резонансной частоты рассчитывается изменение размеров образца. Чувствительность радиорезонансного дилатометра доведена до 10^{-12} см.

Принцип действия **кварцевых дилатометров** основан на определении разности между удлинением образца из исследуемого материала и кварцевого стекла. Температурный предел использования кварцевых дилатометров определяется склонностью кварцевого стекла

кристаллизоваться при повышенных температурах. Опыт показывает, что при длительной эксплуатации dilatометров даже до температур 600-700 °С на поверхности кварцевых деталей появляется кристаллическая пленка. При температуре свыше 800 °С кристаллизация идет более интенсивно и эксплуатация приборов нежелательна.

В зависимости от положения образца в процессе измерения dilatометры разделяют на горизонтальные и вертикальные.

3.2. Косвенные методы

3.2.1. Метод двойной нити

Этот метод основан на изгибе стеклянной нити, изготовленной из двух различных стекол, при ее нагревании или охлаждении вследствие разного теплового расширения стеклянных слоев, составляющих нить. При определении ТКЛР стекла используют нити длиной 220-230 мм. Двойная нить, получаемая при растягивании предварительно спаянных стекол с известным и неизвестным значениями ТКЛР, при остывании изгибается в сторону стекла, имеющего больший коэффициент термического расширения. С внешней стороны дуги располагается стекло с меньшим значением ТКЛР. В случае равенства ТКЛР стекол нить остается прямой. Разность значений ТКЛР стекол можно определить по формуле:

$$\Delta\alpha = \frac{1,4f \cdot \delta \cdot 10^{-7}}{1 + f^2 \cdot 10^{-4}} \quad (7)$$

где δ - средняя толщина нити, определяемая с помощью микрометра, мм;
 f - стрела прогиба нити в мм при длине хорды 200 мм.

Этот метод можно использовать при сравнении ТКЛР стекол, вязкость которых одинаково изменяется в зависимости от температуры, т.е. имеющих примерно одинаковый химический состав.

3.2.2. Поляризационно-оптический метод

Поляризационно-оптический метод применяется для определения с высокой точностью разницы в ТКЛР стекол, сплавов стекла и керамики, стекла и металла. Разница коэффициентов расширения сравниваемых материалов определяется путем измерения двойного преломления, возникающего в результате появления напряжений в месте спая.

3.2.3. Рентгеновский метод

Сущность этого метода заключается в определении параметра решетки материала при различных температурах по рентгенограммам, что дает возможность рассчитать относительное расширение при нагревании. Для проведения подобных определений рентгеновский аппарат должен иметь специальную высокотемпературную печь. Преимуществом рентгеновского метода является возможность использования малых образцов и получение результатов расширения в различных направлениях. К недостаткам метода следует отнести сложность работы на установке, обеспечивающей прецизионные измерения параметров кристаллической решетки при высоких

температурах, а также уменьшение точности измерений при повышении температуры. Кроме того, рентгеновский метод применим только для чистых кристаллов с известными структурой и параметрами решетки и его нельзя использовать для исследования кристаллических и многофазных материалов.

4. Вертикальные кварцевые dilatометры

4.1. Принцип действия

Принципиальная схема дифференциального кварцевого dilatометра показана на рисунке 4.

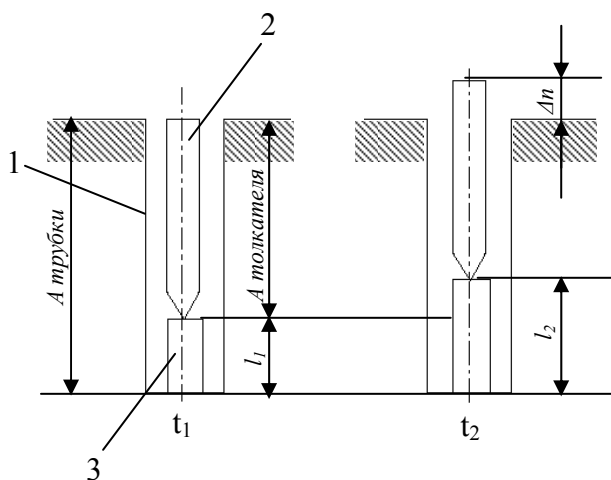


Рисунок 4 – принципиальная схема кварцевого dilatометра

- 1- кварцевая трубка
- 2- кварцевый толкатель
- 3- образец

Прибор состоит из опорной кварцевой трубки 1, кварцевого толкателя 2 и используемого образца 3, установленного между трубкой и толкателем. Действие прибора основано на измерении разности изменения длины образца и кварцевого стекла, значение ТКЛР которого весьма мало и хорошо изучено в различных интервалах температур.

При изменении температуры печи от t_1 до t_2 верхний конец толкателя переместится на величину Δn . Из рисунка 4 видно, что

$$\Delta n = (l_2 - l_1) - \Delta A_{mp} + -\Delta A_{тол} \quad (8)$$

где: $(l_2 - l_1)$ – изменение длины образца

ΔA_{mp} - изменение длины трубки

$\Delta A_{тол}$ – изменение длины толкателя

Учитывая, что трубка и толкатель изготовлены из одного материала, $\Delta A_{mp} = \Delta A_{тол}$, тогда:

$$\Delta n = (l_2 - l_1) - \Delta l_{mp} \quad (9)$$

Следовательно, показания прибора всегда меньше истинного изменения длины испытуемого образца на величину удлинения участка кварцевой трубки, равном длине образца. Разделяя правую и левую часть уравнения (9) на первоначальную длину образца l_1 и разницу температур $t_2 - t_1$.

$$\alpha_{ист} = \alpha_{изм} + \alpha_{кв} \quad (10)$$

где: $\alpha_{ист}$ - истинное значение ТКЛР образца
 $\alpha_{изм}$ - значение ТКЛР образца, найденное по показателям прибора
 $\alpha_{кв}$ - значение ТКЛР кварцевого стекла

4.2. Конструкция кварцевого дилатометра ДКВ

Прибор состоит из вертикальной электрической печи (рисунок 5), кварцевых трубки 7 и стержня 10, холодильника 11 и микронного индикатора 8. Вертикальная электрическая печь представляет собой стальной кожух 4, где между двумя шамотными дисками 2 и 3 установлен алундовый цилиндр 1, на который намотана нагревательная спираль. Пространство между цилиндром и кожухом заполнено теплоизоляционным материалом, за счет чего легко достигается постоянная скорость роста температуры во всем интервале измерения. Для устранения конвекционных потоков в рабочем пространстве печи в нижней части алундового цилиндра устанавливают пробку 5 из каолино-опилочной массы. Выравнивание температуры в рабочей зоне печи осуществляют с помощью стальной или медной трубки 6. Испытуемый образец помещают в кварцевую трубку и укрепляют между кварцевой пластинкой 16, покоящейся на сферической опоре 15, и торцом кварцевого стержня 10, который передает расширение индикатору.

Исследуемый образец устанавливают строго по оси кварцевого стержня. Для создания плотного контакта образец должен иметь отшлифованные плоско-параллельные торцы и благодаря сферической опоре 15 всегда будет в положении, параллельном торцу кварцевого стержня. Кварцевая трубка 7 специальным клеем скрепляется с металлическим держателем 17, который помещают в отверстие холодильника 11, являющегося неподвижной базой, по отношению к которой измеряется линейное расширение образца.

Холодильник предназначен для поддержания постоянной температуры металлических деталей прибора, которые в случае нагрева могут внести дополнительные погрешности при измерениях. Холодильник изолирован от печи асбестовым экраном 12.

В траверсе 14 крепится микронный индикатор 8, который вместе с траверсой может поворачиваться вокруг оси стойки 13. Индикатором является измерительная рычажно-зубчатая многооборотная головка с ценой деления 0,001 мм; пределы измерения 0—1 мм; предельная погрешность показаний в пределах 60 делений — 0,001 мм.

Рабочий интервал температуры в печи 0—800°C. Термопара применяется хромель-алюмелевая, имеющая большую э.д.с.

4.3. Определение ТКЛР при помощи dilatометра ДКВ

Приготавливают образец из стекла диаметром 4—6 мм, длиной 50 мм, отшлифовывают торцы и хорошо отжигают его. После этого измеряют микрометром или штангенциркулем первоначальную длину образца.

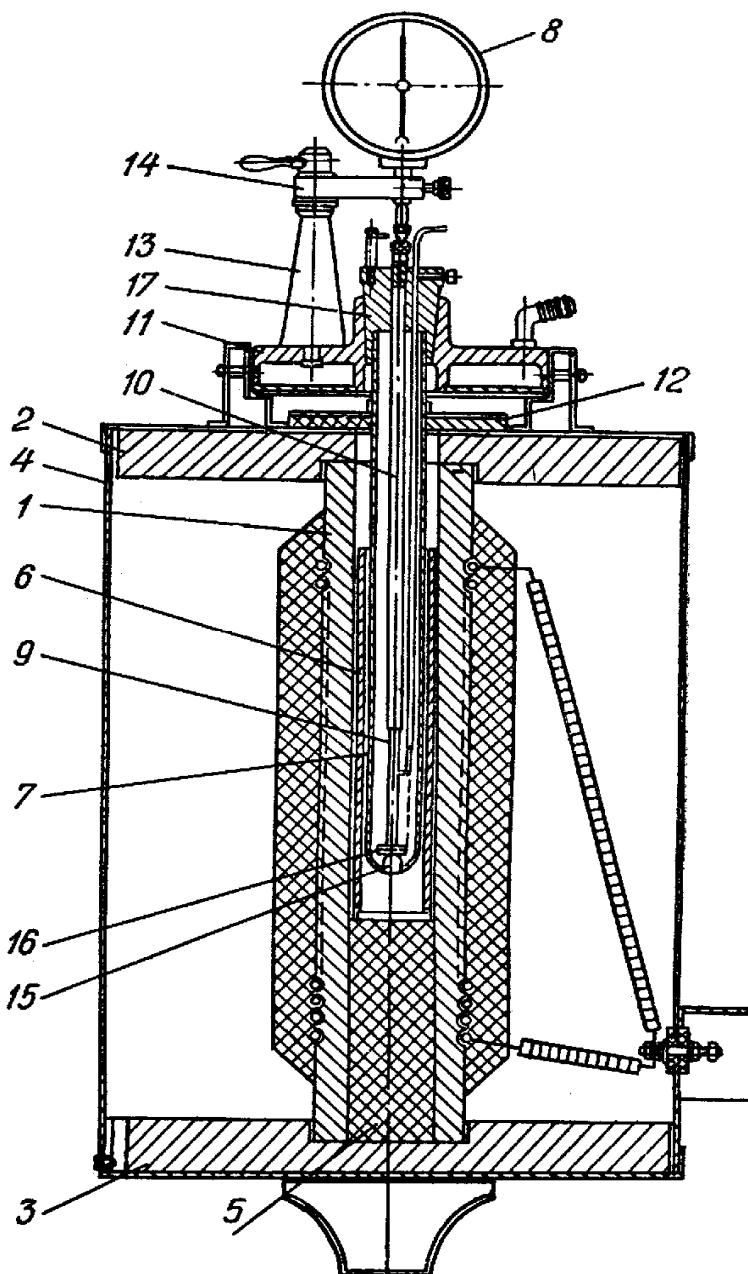


Рисунок 5 - Схема dilatометра ДКВ: 1- алуноводный цилиндр; 2,3 – диски из шамотной массы; 4 – стальной кожух; 5 – пробка; 6 – трубка (стальная или медная); 7 – кварцевая трубка; 8 – микрометрический индикатор; 9 – испытуемый образец; 10 – кварцевый стержень; 11 – холодильник; 12 – асбестовый экран; 13 – стойка; 14 – траверса; 15 – сферическая опора; 16 – кварцевая пластинка; 17 – металлический держатель

Горячий спай термопары помещают вблизи образца или укладывают в паз между образцом и кварцевой пластинкой. Во втором случае в приборе регистрируется изменение длины образца в зависимости от температуры самого образца, а не температуры зоны печи, что существенно для образцов с малой теплопроводностью.

Образец вставляют внутрь кварцевой трубки через продолговатое окно. Особое внимание следует обратить на правильную установку образца (ось образца должна совпадать с осью кварцевого стержня).

Убедившись, что образец установлен правильно, его закрепляют при помощи фиксатора, установленного на держателе, и помещают трубку в печь.

Опуская и поднимая корпус индикатора, создают необходимое мерительное давление пружины индикатора на образец (малая стрелка индикатора должна при этом стоять примерно на делении 0,2 мм), после чего фиксатор освобождается.

Перед началом измерения через холодильник пускают воду. Температура воды должна быть постоянной и не ниже 18°C, так как не исключена возможность конденсации влаги на поверхности холодильника.

Плавный рост температуры печи достигается изменением силы тока в нагревательной спирали по заранее заданному графику (примерно 3—4 °C в минуту).

Показания индикатора фиксируют через каждые 10 градусов. Все результаты дилатометрических определений сводятся в таблицу 1.

Таблица 1 - Результаты дилатометрических определений

Длина образца, мм	Температура холодного спаия, °C	Температура образца, °C	Показания индикатора а, Δl, мм	$\Delta l/l_0$	ТКЛР $\alpha \cdot 10^7$, град ⁻¹

По полученным экспериментальным значениям строят зависимости $\Delta l/l_0=f(t^\circ C)$ и $t=f$ (времени). Среднее значение температурного коэффициента линейного расширения в интервале температур t_1-t_0 вычисляется по формуле:

$$\alpha_{t_1-t_0} = \frac{\Delta l}{(t_1 - t_0)l_0} + \alpha_{t_1-t_0}^{кв} \quad (11)$$

где: Δl – разность показаний индикатора при температурах t_1-t_0
 $\alpha^{кв}$ – среднее значение коэффициента теплового расширения кварцевого стекла в интервале температур t_1-t_0

Значения $\alpha^{кв}$ приведены в таблице 2.

Таблица 2 – ТКЛР кварцевого стекла

Интервал температур, °С	$\alpha \cdot 10^{-7}$, град ⁻¹	Интервал температур, °С	$\alpha \cdot 10^{-7}$, град ⁻¹
100-200	6,3	20-100	5,3
200-300	6,1	20-200	5,9
300-400	5,6	20-300	5,9
400-500	5,0	20-400	5,8
500-600	4,9	20-500	5,7
600-700	3,8	20-600	5,5
700-800	3,0	20-700	5,3

Наиболее сложный вид и наибольшее количество информации получают из дилатометрической кривой теплового расширения стекол (рисунок 6).

Начальный ход температурной кривой расширения характеризуется нелинейностью (рис.6), обусловленной, прежде всего, разной скоростью нагрева термопары и образца. Например, при скорости нагрева 3 град/мин отставание температуры образца от температуры термопары составляет 14 °С при температуре термопары 117° С и 5 °С при температуре термопары 300 °С. Значительное снижение разницы температур между образцом и термопарой достигается при уменьшении образца до 1-2 мм.

Таким образом, во всех случаях, когда кривая расширения, снятая в динамическом режиме, имеет криволинейный участок в области низких температур (рисунок 6) наблюдается несоответствие температур образца и термопары.

При этом разность температур термопары и образца, образовавшаяся в начале измерения затем по мере повышения температуры начинает уменьшаться, что приводит к завышению измеренных значений ТКЛР по сравнению с истинными.

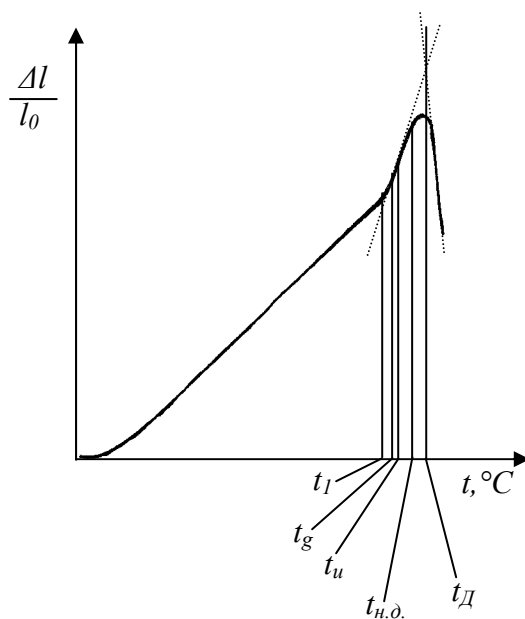


Рисунок 6 – характерная дилатометрическая кривая неотожженного стекла

t_I - нижняя температура отжига; t_g - температура трансформации или стеклования; t_u - температура отжига; $t_{н.д.}$ - температура начала деформации; t_D - дилатометрическая температура размягчения

Дилатометрическая кривая расширения стекла позволяет получить сразу 5 различных характеристических температур:

1. t_l – нижняя температура отжига; соответствует вязкости стекла $10^{13,5}$ Па·с. при этой температуре напряжения в стекле, в основном, исчезают после четырехчасовой выдержки
2. t_g - температура трансформации или стеклования; соответствует вязкости $2 \cdot 10^{12}$ Па·с. Она определяет границу между пластическим и твердым состоянием. Температура стеклования сильно зависит от скорости нагревания. За стандартное значение температуры стеклования принимается значение, полученное при скорости нагревания 3 град/мин. Уравнение для расчета стандартной температуры стеклования имеет вид:

$$t_g^{cm} = \frac{(t_g + 273)(1 - 0,03 \lg b)}{1,04} - 273 \quad (12)$$

3. t_u - температура отжига; отвечает вязкости 10^{12} Па·с. При этой температуре напряжения в стекле удаляются в течение 15 мин. Приблизительно эта температура соответствует точке, при которой кривая, описывающая трансформационный интервал, переходит в прямолинейный температурный участок.
4. $t_{н.д.}$ - температура начала деформации; соответствует вязкости 10^{10} Па·с. При этой температуре напряжения в стекле исчезают в течение 15 секунд. Эта температура соответствует концу прямолинейного участка на кривой расширения.
5. t_D - дилатометрическая температура размягчения

4.4. Определение термического коэффициента линейного расширения стекла по его химическому составу

Величина ТКЛР определяется химическим составом стекла и колеблется в широком пределе от $5,8 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ до $150 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹. В первом приближении зависимость коэффициента линейного расширения от состава можно выразить по формуле закона аддитивности:

$$\alpha_{cm} = \alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 + \alpha_3 P_3 + \dots \quad (13)$$

где P_1, P_2, P_3 – содержание оксидов в стекле в долях единицы;
 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – эмпирические коэффициенты расширения этих оксидов в стекле. Их значения приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Температурные коэффициенты линейного расширения различных оксидов

Оксиды	Коэффициенты в температурном интервале, °С			
	20—100		50—170	20—400
	по Винкельману и Шотту	по Инглишу и Тернеру	по Сильверману	по Аппену
SiO ₂	0,27	0,05	0,24	5 - 38
TiO ₂	0,43	1,37	—	-15 ÷ +30
ZnO ₂	—	0,23	—	-60
SnO ₂	—	—	—	-45
Al ₂ O ₃	1,67	0,14	0,24	-30
B ₂ O ₃	0,033	-0,66*	0,60	-50- 0
Sb ₂ O ₃	—	1,20	—	75
As ₂ O ₃	0,67	0,67	—	—
BeO	—	—	—	45
MgO	0,033	0,45	0,73	60
CaO	1,67	1,63	1,36	130
SrO	—	—	—	160
BaO	1,00	1,40	1,08	200
ZnO	0,60	0,70	—	50
CdO	—	—	—	115
PbO	1,00	1,06	—	130-190
Mn(Mn ₂ O ₃)	—	—	—	105 (105·2)
FeO(Fe ₂ O ₃)	—	—	—	55 (55·2)
CoO	—	—	—	50
NiO	—	—	—	50
CuO	—	—	—	30
Li ₂ O	—	—	6,56	270
Na ₂ O	3,33	4,32	3,86	395
K ₂ O	2,83	3,90	3,20	465
CaF ₂	—	—	—	180
Na ₂ SiF ₆	—	—	—	340
Na ₃ AlF ₆	—	—	—	480
P ₂ O ₅	0,67	0,67	—	140

*- при содержании B₂O₃ от 0 до 12%

Более точные результаты дает формула Аппена:

$$\alpha = \frac{\sum m_i \alpha_i}{100} \quad (14)$$

где m_i – содержание оксида в мол. %

значения α_i берут из 5-ой графы таблицы 3, причем для SiO₂, TiO₂, B₂O₃, PbO рассчитывают по следующим соотношениям:

$$\alpha_{SiO_2} \cdot 10^{-7} = 38 - 1,0(m_{SiO_2} - 67) \quad (15)$$

при $m_{SiO_2} < 67$ мол. %, $\alpha_{SiO_2} \cdot 10^{-7} = 38$.

$$\alpha_{B_2O_3} \cdot 10^{-7} = 12,5(4 - \psi) - 50 \quad (16),$$

где $\frac{m_{MeO} + m_{Me_2O_3} - m_{Al_2O_3}}{m_{B_2O_3}}$, при этом Me_2O – оксиды K_2O и Li_2O , а MeO – оксиды CaO , SrO , BaO , CdO .

Для стекла, у которого $\psi > 4$, $\alpha_{B_2O_3} \cdot 10^{-7} = 50$

$$\alpha_{PbO} \cdot 10^{-7} = 130 + 5(P_{Me_2O} - 3) \quad (17)$$

В стеклах, содержащих менее 3% Me_2O , и в стеклах удовлетворяющих отношению

$$\frac{m_{MeO} + m_{Me_nO_n}}{m_{Me_2O}} \geq \frac{1}{3}, \quad \alpha_{PbO} \cdot 10^{-7} = 130$$

$$\alpha_{TiO_2} \cdot 10^{-7} = 30 - 1,5(m_{SiO_2} - 50) \quad (18)$$

при $80 > m_{SiO_2} > 50$.

5. Вопросы к коллоквиуму

1. Что называется термическим коэффициентом линейного расширения? Объемного расширения? Чем истинный ТКЛР отличается от среднего ТКЛР?
2. Чем определяется механизм теплового расширения?
3. Какие вы знаете методы измерения термического коэффициента расширения? Опишите косвенные методы измерения ТКЛР.
4. Какие приборы называют дилатометрами? Существующие разновидности дилатометров.
5. Принцип действия вертикального кварцевого дилатометра.
6. Определение среднего термического коэффициента линейного расширения.
7. Почему ТКЛР является одним из наиболее важных свойств силикатных материалов?
8. Что вы знаете о квантовой теории теплового расширения?
9. Какие характеристики температур позволяет получить дилатометрическая кривая расширения стекла?
10. Конструкция дилатометра ДКВ.
11. Рассчитайте по методу Аппена ТКЛР калиевого полевого шпата $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$.

Литература

1. Хенней Н.В. Химия твердого тела.- М.: Мир, 1971.- 223 с.
2. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов.- М.: Стройиздат, 1970.- 512 с.
3. Бакунов В.С., Балкевич В.Л. и др. Практикум по технологии керамики и огнеупоров.- М.: Стройиздат, 1972.- 352 с.
4. Бутт Ю.М., Тимашёв В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов.- М.: Высшая школа, 1973.- 504 с.
5. Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов.- Л.: Энергия, 1973.- 335 с.

Дилатометрический анализ силикатных материалов

Методические указания к лабораторному практикуму и самостоятельной работе по курсу «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» для студентов дневной формы обучения.

Составители: д.т.н., профессор Лотов В.А.
д.т.н., профессор Хабас Т.А.
к.т.н. Кулинич Е.А.