

666 (075)  
А 86

М.В. Артамонова, А.И. Рабухин, В.Г. Савельев

# ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ СИЛИКАТОВ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ ВУЗОВ

Рекомендовано Госкомитетом Российской Федерации по высшему образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению "Химическая технология и биотехнология" и специальности "Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов".

1485292

Москва Стрелитиздат 1996

1.12.31.05

ББК 35.41

А 86

УДК 666.965 (075.8)

Целевая программа книгоиздания России

Рецензенты: д-р техн. наук, проф. Н. М. Бобкова (БТИ), канд. хим. наук Р. К. Швинка и канд. техн. наук Я. А. Вайвад (РПИ)

Редактор Т. В. Рютина

**Артамонова М. В. и др.**

А 86 Практикум по общей технологии силикатов: Учеб. пособие для вузов/М. В. Артамонова, А. И. Рабухин, В. Г. Савельев.— М.: Стройиздат, 1996.—280 с.: ил.

ISBN 5-274-00401-6

Приведены химический анализ исходных материалов и расчет сырьевых смесей для производства вяжущих, стекла и керамики. Рассмотрены методы контроля высокотемпературного синтеза силикатных материалов.

Для студентов вузов, обучающихся по направлению «Химическая технология и биотехнология» и специальности «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов».

А 2803020000—505  
047 (01) — 96

Без объявл.

ББК 35.41

ISBN 5-274-00401-6

© М. В. Артамонова,  
А. И. Рабухин,  
В. Г. Савельев, 1996

## Предисловие

Создание новых эффективных строительных материалов и изделий и улучшение их качества является одной из важнейших задач экономики. Решение этой задачи требует совершенствования методов исследования и контроля свойств сырьевых материалов и получаемой на их основе готовой продукции. Современный инженер-технолог должен хорошо владеть методами расчета оптимальных составов сырьевых смесей, позволяющими получать продукты с заранее заданными свойствами, физико-химическими методами анализа, обеспечивающими тщательный контроль технологических свойств и качества выпускаемой продукции, а также методами обработки экспериментальных данных и оценки их точности, в том числе с использованием современной вычислительной техники.

Настоящий лабораторный практикум, предназначенный для студентов химико-технологических, строительных и политехнических вузов, обучающихся по специальности «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», имеет своей целью ознакомить студентов с теорией и практикой методов исследования основных свойств сырья, применяемого в технологии стекла, керамики, вяжущих материалов, а также готовой продукции. В практикуме приводится описание важнейших используемых в настоящее время методов физико-химического анализа состава и структуры сырья и готовых изделий, включающих химический, микроскопический, рентгенографический, термический и гранулометрический методы анализа, а также методов оценки основных свойств готовых изделий и материалов, в том числе механических, теплофизических и электрических свойств.

В технологической части практикума описана методика синтеза основных видов стекловых изделий, ситаллов, керамики и вяжущих материалов в лабораторных условиях, включающая расчет сырьевых смесей и методику контроля качества получаемых изделий. Глава 5 практикума посвящена описанию примеров использования ЭВМ для расчета шихтового состава исходных сырьевых смесей, методике математической обработки результатов физико-химического анализа и оценке их точности.

Изложение методик определения свойств сырья и технических силикатных материалов включает в себя описание теоретических основ, принципа и возможностей данного метода анализа и используемой для его проведения аппаратуры, методики проведения анализа, рекомендуемые правила оформления результатов эксперимента и их обработки. Обращается внимание на причины возможных ошибок при проведении анализа и способы их устранения.

Глава I и пп. 3.3 и 4.3 написаны В. Г. Савельевым, глава 2, пп 3.2, 4.2, 4.6 и гл. 5 — А. И. Рабухиным, пп 3.1, 4.1, 4.4 и 4.5 — М. В. Артамоновой.

Авторы выражают благодарность рецензентам за ценные советы и замечания, сделанные при просмотре рукописи.

# Глава 1. МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА, ИСПОЛЪЗУЕМЫЕ В ТЕХНОЛОГИИ СИЛИКАТОВ

## 1.1. Химический анализ

1.1.1. Общие сведения. Целью химического анализа природных и искусственных силикатов является определение их оксидного состава, т. е. содержания составляющих их оксидов —  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  и других. Химический анализ, являющийся обязательным элементом заводского контроля, относится к числу важных звеньев технологического процесса, обеспечивающих получение необходимых по составу сырьевых смесей и на их основе — различных технических продуктов с заданными свойствами. Широко используется этот метод анализа и в практике научно-исследовательских работ. Необходимость быстрого оперативного влияния на технологический процесс привела к разработке и применению наряду с традиционными ускоренных, в том числе инструментальных методов химического анализа, обеспечивающих текущей заводской контроль.

В настоящее время существуют и применяются в той или иной степени для определения химического состава силикатных материалов следующие методы анализа.

1. Классический весовой метод химического анализа, основанный на переводе исследуемой пробы в раствор, осаждении из него оксидов в виде тех или иных соединений и взвешивании осадков. Достоинствами этого метода являются сравнительная простота и доступность, отсутствие необходимости в сложной и дорогой аппаратуре, достаточная для практических целей точность определения ( $\pm 0,01$ — $0,2\%$ ). Основные недостатки весового метода — его громоздкость и длительность (полный анализ сложных по составу силикатов продолжается как минимум 2—3 дня), что не позволяет применять его для текущего контроля технологического процесса. Однако благодаря указанным выше преимуществам классический весовой метод остается весьма распространенным методом анализа, позволяющим производить оценку свойств и качества силикатных материалов как в заводских условиях, так и в научно-исследовательских лабораториях.

2. Ускоренные весовые и объемные методы химического анализа, к которым, в частности, относятся: определение  $\text{SiO}_2$  весовым методом коагуляции, основанном на том, что некоторые вещества (например, желатин или хлористый аммоний) способствуют коагуляции растворенной кремниескислоты и при нагревании быстро переводят ее в нерастворимое состояние; определение  $\text{SiO}_2$  весовым методом отгонки четырехфтористого

кремния, основанном на удалении из пробы кремния в газообразном состоянии в виде  $\text{SiF}_4$ ; объемные комплексометрические методы определения  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с использованием комплексов (например, трилона Б) — соединений, образующих с различными катионами прочные растворимые в воде комплексные соединения, что создает условия для их объемного (или весового) определения в присутствии других катионов. Ускоренные весовые и объемные методы химического анализа силикатов позволяют значительно уменьшить трудоемкость анализа и в несколько раз по сравнению с классическим весовым методом сократить время его проведения. Однако точность определения ускоренными методами некоторых оксидов, в частности  $\text{SiO}_2$ , ниже, чем весового метода.

3. Фотокolorиметрический метод анализа, относящийся к инструментальным методам. Сущность этого метода состоит в измерении интенсивности окраски раствора, получаемой за счет окрашенных комплексов при взаимодействии определяемых оксидов с некоторыми видами реактивов. Разработаны и применяются фотокolorиметрические методы определения  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и других оксидов. Фотокolorиметрия является экспрессным методом, позволяющим значительно сократить время анализа и в то же время получить достаточную с практической точки зрения точность результатов.

4. Спектральные и рентгеноспектральные методы анализа, также относящиеся к инструментальным методам. Они основаны на определении химического состава вещества по его спектру в видимой, инфракрасной, ультрафиолетовой (спектральный анализ) или рентгеновской (рентгеноспектральный анализ) областях спектра. Спектральные методы анализа отличаются быстротой и высокой чувствительностью, особенно в области низких концентраций определяемого компонента, поэтому они пригодны для определения содержания в силикатах примесных веществ, позволяя достигнуть точности до  $\pm 10^{-3}$ — $10^{-4}\%$ . Из рентгеноспектральных методов в последнее время получает все большее распространение флуоресцентный рентгеноспектральный анализ. Преимуществами этого метода анализа являются быстрота определения (несколько минут), высокая чувствительность (0,005—0,1%), возможность одновременного непрерывного автоматического определения нескольких элементов, возможность исследования образцов без их нагревания и разрушения, достаточная для практических целей точность ( $\pm 1\%$ ). Основной его недостаток — невозможность определения легких элементов периодической системы (до натрия).

В большинстве методов химического анализа исследуемый силикат тем или иным способом должен быть переведен в раствор. Все силикатные материалы по отношению к главным минеральным кислотам ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) и воде можно разделить на три группы.

1. Силикаты, растворимые в воде. К этой группе относятся в основном силикаты щелочных металлов типа  $R_2O \cdot mSiO_2$  ( $R$  — катион щелочного металла). Химический анализ подобных силикатов начинается с приготовления их водного раствора.

2. Силикатные материалы, разлагаемые минеральными кислотами ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ), к которым относятся портландцемент, гидравлическая известь, некоторые виды шлаков, нефелины и т. д. В случае если анализируемый материал полностью разлагается обычными минеральными кислотами, анализ начинается с его обработки и растворения преимущественно в соляной кислоте.

3. Силикатные материалы, не разлагаемые минеральными кислотами ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ). Именно к этой группе относится подавляющее большинство природных и технических силикатов: природные сырьевые материалы — глины и каолины, кварцевые пески и кварциты, слюды, асбест, тальк и т. д., искусственные технические продукты — стекла, эмали, глазури, фарфор, фаянс, динасовые, шамотные и другие огнеупоры, некоторые виды цементов и т. д. Подобные силикаты для перевода в растворимое состояние обычно сплавляют с карбонатами щелочных металлов, чаще всего с содой  $Na_2CO_3$ , в результате чего содержащиеся в силикатах оксиды переходят в растворимые в воде или кислотах щелочные соединения.

Химический анализ различных природных и искусственных силикатов в основном аналогичен и проводится по идентичной методике, которая может несколько изменяться в зависимости от особенностей состава исследуемого силиката и концентрации в нем определяемых оксидов. Допустимые ошибки при определении отдельных оксидов в силикатах зависят от необходимой точности анализа, определяемой технологическими или другими условиями. Например, при анализе огнеупоров точность по стандарту составляет  $\pm 0,2$ — $0,5\%$ , но такая точность недостаточна при определении  $Fe_2O_3$  в стеклах или  $Na_2O$  в техническом глиноземе, в частности, при анализе стекол пределы допустимых отклонений для  $Fe_2O_3$  составляют  $\pm 0,01$ — $0,05\%$ . В общем случае результаты химического анализа подсчитываются с точностью  $\pm 0,01\%$ , а все взвешивания производятся на аналитических весах с точностью 0,0002 г. Перед определением оксидного состава силикатных материалов в пробах определяется содержание гигроскопической влаги и потерь при прокаливании.

**1.1.2. Определение содержания  $SiO_2$ . Классический весовой метод для силикатов, не разлагаемых кислотами.** Необходимые реактивы: кальцинированная (безводная) сода; соляная кислота плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>; 2 н. раствор соляной кислоты; 1%-ный раствор азотнокислого серебра; серная кислота плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>; 40%-ная плавиковая кислота.

Ход анализа. В платиновом тигле с крышкой на ана-

литических весах отвешивают точную навеску (0,4—0,6 г) порошка исследуемого силиката, предварительно измельченного до тонкости пудры (полное прохождение через сито № 0065—10 000 отв/см<sup>2</sup>). Затем в тигель вводят 6—12-кратное по отношению к навеске количество безводной соды, тщательно перемешивая ее в тигле с навеской. Тигель ставят в муфельную печь и постепенно поднимают температуру до  $\approx 1000$  °С. Сплавление производят до тех пор, пока не закончится выделение CO<sub>2</sub> (расплав не перестанет пузыриться) и не образуется однородного расплава ( $\approx 30$ —40 мин).

После окончания сплавления тигель щипцами вынимают из печи и быстро погружают в холодную воду таким образом, чтобы она не попала внутрь тигля, после чего охлажденный сплав помещают в фарфоровую чашку. Для этого в тигель приливают горячую дистиллированную воду и, растирая сплав стеклянной палочкой, переводят его в чашку. Тигель и крышку обрабатывают небольшим количеством теплого 2 н. раствора HCl, который также выливают в чашку. Затем сплав разлагают крепкой соляной кислотой плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, добавляя ее в чашку по каплям. После окончания выделения CO<sub>2</sub> и растворения сплава в чашку вводят избыток крепкой соляной кислоты (3—5 мл). Количество раствора в чашке после этого должно составлять примерно 150 мл. В результате описанной обработки сплава в чашке образуется раствор хлоридов металлов, входящих в состав силиката, и кремнекислоты.

Полученный раствор хлоридов и кремнекислоты выпаривают в чашке на водяной бане досуха, растирая комки материала стеклянной палочкой вплоть до получения сыпучего порошка без запаха хлористого водорода. В результате этой операции происходят коагуляция геля кремнекислоты, его обезвоживание и переход в труднорастворимую форму.

Полученный после выпаривания сухой порошок смачивают 2—5 мл крепкой HCl плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> и оставляют на холоде в течение 20—30 мин. Затем в чашку приливают 60—70 мл кипящей дистиллированной воды и перемешивают массу. При этом в раствор переходят хлориды металлов, а нерастворимым остается только гель кремниевой кислоты.

Осадок фильтруют через беззольный фильтр и промывают горячей дистиллированной водой до полного удаления хлора, что определяют по прекращению реакции на ион хлора (проба с AgNO<sub>3</sub>). На фильтре остается осадок кремнекислоты. Поскольку при первом отделении кремнекислоты часть ее все же могла перейти в раствор и пройти через фильтр, фильтрат с промывными водами помещают в ту же фарфоровую чашку, в которой производилось первое выпаривание, и повторяют те же операции для выделения SiO<sub>2</sub>, которые описаны выше — выпаривание, обработка крепкой HCl и горячей водой и фильтрование.

Фильтрат доводят выпариванием или разбавлением водой (в зависимости от количества используемых промывных вод) до объема несколько меньше 250 мл, переливают в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят содержимое колбы до метки, перемешивают взбалтыванием и используют для определения в анализируемом силикате остальных оксидов.

Первый и второй фильтры с осадком кремнекислоты, полученные при начальной и повторной фильтрации, складывают вместе, помещают в платиновый тигель, после подсушивания озолотят без воспламенения и прокаливают в муфельной печи или на газовой горелке в течение  $\approx 30$  мин. После прокаливания тигель охлаждают, взвешивают, повторно прокаливают в течение 10—15 мин и снова взвешивают. Эту операцию повторяют до достижения постоянной массы.

Предварительное содержание  $\text{SiO}_2$  в пробе вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{g_1 \cdot 100 \cdot 100}{g(100 - a)}, \quad (1.1)$$

где  $X_1$  — содержание  $\text{SiO}_2$  в расчете на сухое вещество, %;  $g_1$  — масса прокаленного осадка кремнекислоты, г;  $g$  — масса исходной навески, г;  $a$  — содержание гигроскопической влаги в навеске, %.

Прокаленный осадок  $\text{SiO}_2$  всегда бывает загрязнен незначительным количеством других оксидов анализируемого силиката, главным образом  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , адсорбированными на поверхности геля кремнекислоты. Для установления истинного содержания  $\text{SiO}_2$  необходимо определить количество этих примесей или, как принято говорить, произвести проверку кремнекислоты на чистоту. Для этого в тигель с прокаленным и взвешенным осадком  $\text{SiO}_2$ , смоченным несколькими каплями дистиллированной воды, добавляют 1—2 капли серной кислоты плотностью  $1,84 \text{ г/см}^3$  и 5—10 мл 40%-ной плавиковой кислоты. Тигель нагревают сначала под тягой на слабом огне горелки до полного удаления  $\text{HF}$  и прекращения выделения паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а затем прокаливают до постоянной массы. При указанной обработке  $\text{SiO}_2$  взаимодействует с  $\text{HF}$  и переходит в летучий  $\text{SiF}_4$ , который при прокаливании улетучивается, а примеси остаются в тигле в виде серноокислых солей, разлагающихся при прокаливании, превращаясь в оксиды.

Истинное содержание  $\text{SiO}_2$  в анализируемой пробе вычисляется по формуле

$$X_2 = \frac{(g_1 - g_2) \cdot 100 \cdot 100}{g(100 - a)},$$

где  $X_2$  — истинное содержание  $\text{SiO}_2$  в анализируемом веществе, %;  $g_2$  — масса прокаленного остатка при проверке на чистоту, г.

**Фотокolorиметрический метод.** Необходимые реактивы: кристаллический едкий натр; серная кислота плотностью  $1,84 \text{ г/см}^3$ ; 5%-й раствор молибдата аммония, получаемый

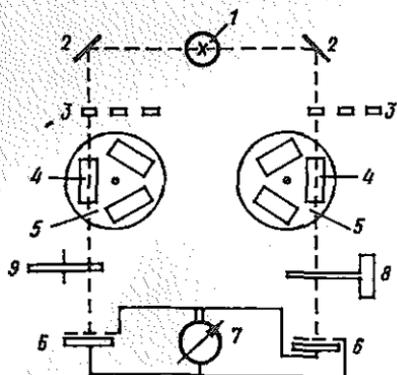
растворением 50 г  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  в 300 мл дистиллированной воды, добавлением 50 мл 100%-й уксусной кислоты и 50 мл воды с последующей фильтрацией и разбавлением раствора водой до 1 л; насыщенный раствор безводных сульфата и сульфата натрия, получаемый растворением 310 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и 220 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в 1 л воды; карбонатно-глицериновая смесь, получаемая растворением в 150 мл горячей дистиллированной воды 20 г соды и 20 г щавелевокислого аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  с последующим добавлением в раствор 150 мл глицерина, фильтрованием и разбавлением раствора до 1 л; раствор уксусной кислоты, получаемый растворением 10 мл 100%-й уксусной кислоты в 1 л дистиллированной воды; стандартный раствор.

Принцип работы фотоэлектроколориметра. Фотоколориметрический анализ производится с помощью фотоколориметров, работа которых основана на оценке интенсивности пучка света, проходящего через окрашенный раствор анализируемой пробы, по силе электрического тока, возникающего в фотоэлементах, причем измерение производится по методу компенсации тока одного фотоэлемента током другого, устанавливаемой по прекращению тока, фиксируемого гальванометром.

На рис. 1.1 приведена принципиальная схема фотоэлектроколориметра. Лучи света от лампы 1, отразившись от зеркал 2, проходят через светофильтры 3, кюветы 4 с исследуемым раствором, помещенные в специальные держатели на вращающихся дисках 5, и попадают на фотоэлементы 6, подключенные к гальванометру 7. Подключение произведено по дифференциальной схеме, поэтому при разной интенсивности световых пучков стрелка гальванометра отклоняется от нуля, а при равенстве интенсивностей стоит на нуле. Изменение интенсивности правого светового потока производится щелевой диафрагмой 8, которая при вращении связанного с ней барабана со шкалой меняет свою ширину и тем самым интенсивность светового потока, падающего на правый фотоэлемент. Два фотометрических клина 9 (первый для грубой, второй для тонкой настройки прибора) служат для ослабления интенсивности светового потока, падающего на левый фотоэлемент. Светофильтры 3 служат для выделения из светового потока света определенной (в зависимости от цвета окрашенного раствора) спектральной области, обеспечивающей максимум поглощения световых лучей.

Х о д а н а л и з а. Точную навеску ( $\approx 0,1$  г) порошка силиката помещают в платиновый тигель и добавляют туда 6—7-кратное количество едкого натра. Тигель нагревают на газовой горелке вначале на слабом, а затем на сильном огне в течение  $\approx 10$  мин до образования однородного расплава. После охлаждения сплав обрабатывают в тигле горячей дистиллированной водой и переводят содержимое тигля через воронку в мерную

Рис. 1.1. Принципиальная схема фотоэлектроколориметра



колбу емкостью 500 мл. После охлаждения содержимое колбы нейтрализуют (по фенолфталеину) несколькими каплями концентрированной серной кислоты и, приливая дистиллированную воду точно до метки, получают исходный анализируемый раствор.

Для фотоколориметрирования приготавливают две параллельные пробы с разной аликвотной частью анализируемого раствора и одну холостую пробу, содержащую все реактивы, кроме исследуемой пробы. Составы проб приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1. Составы исследуемых и холостых проб

Пробы	Количество, мл					
	анализируемого раствора	дистиллированной воды	раствора уксусной кислоты	раствора молибдата аммония	раствора сульфата натрия	карбонатно-глицериновой смеси
1-я проба анализируемого раствора	10	15	2,5	5,0	5,0	20,0
2-я проба анализируемого раствора	15	10	2,5	5,0	5,0	20,0
Холостая проба	0	25	2,5	5,0	5,0	20,0

Пробы анализируемого раствора приготавливаются следующим образом. В две колбы емкостью 100 мл пипеткой из 500-миллилитровой колбы переносится указанное в табл. 1.1 количество анализируемого раствора. Затем в каждую колбу добавляются последовательно соответствующие количества воды, раствора уксусной кислоты и раствора молибдата аммония. Полученные растворы в колбах выдерживаются 5 мин и затем нагреваются в течение 5 мин на кипящей водяной бане, в результате чего молибдат аммония, взаимодействуя с  $\text{SiO}_2$ , образует желтый

комплекс — кремнемолибденовую гетерополикислоту, окрашивающую раствор в желтый цвет.

Колориметрирование желтого раствора не обеспечивает нужной чувствительности при определении содержания  $\text{SiO}_2$ , поэтому к горячему раствору в колбах добавляют указанное в табл. 1.1 количество раствора сульфита и сульфата натрия, играющего роль восстановителя, после чего растворы вновь нагревают на кипящей водяной бане в течение 5 мин. При этом происходит восстановление желтого комплекса с образованием кремнемолибденовой сини, окрашивающей раствора в синий цвет. После охлаждения в раствор добавляют карбонатно-глицериновую смесь (стабилизатор), способствующую сохранению кремнемолибденового комплекса во времени, после чего содержимое колб взбалтывают, доводят дистиллированной водой до метки, вновь тщательно перемешивают взбалтыванием и выдерживают при комнатной температуре в течение 1 ч. В отдельной колбе приготавливают раствор холостой пробы, сливая вместе в указанных в табл. 1.1 количествах все компоненты, кроме анализируемого раствора.

Фотоколориметрирование сначала 1-го, а затем 2-го анализируемых растворов сводится к определению их оптической плотности, равной  $\lg I_0/I$ , где  $I_0$  и  $I$  — интенсивности света соответственно до и после прохождения окрашенного раствора. Для этого в кюветы 4 фотоколориметра (см. рис. 1.1) наливают до метки анализируемый раствор, а в две другие кюветы — раствор холостой пробы. В держатель правого диска 5 помещают кювету с анализируемым раствором, а левого диска — кювету с холостой пробой. Кюветы в рабочем состоянии должны находиться в положении, при котором их длинные стенки располагаются параллельно направлению светового луча. Фотоколориметр включают в сеть и устанавливают красный светофильтр 3 (синий раствор имеет максимум поглощения в области длин волн красного света — 600—750 мкм). Вследствие более сильного поглощения света синим анализируемым раствором по сравнению с прозрачным раствором холостой пробы на правый фотозащитный элемент 6 будет падать свет меньшей интенсивности, чем на левый фотозащитный элемент, в результате чего стрелка гальванометра 7 отклонится от нуля. Вращая ручку фотометрических клиньев 9 сначала грубой, а затем тонкой настройки, уравнивают интенсивности света, что фиксируется по установке стрелки гальванометра 7 на нуль. После этого в держатель правого диска 5 вместо кюветы с анализируемым раствором устанавливают кювету с холостой пробой. При этом фотометрическое равновесие нарушится, и стрелка гальванометра 7 вновь отклонится от нуля. Вращая рукоятку щелевой диафрагмы 8, связанную с отсчетной шкалой оптической плотности, снова уравнивают интенсивности световых потоков, устанавливая стрелку гальванометра точно на нуль. После этого на шкале прибора про-

изводят отсчет оптической плотности анализируемого раствора. Измерения следует повторить 2—3 раза, подводя стрелку гальванометра к нулю то слева, то справа. Из полученных отсчетов вычисляют среднее значение оптической плотности. Затем таким же образом производят фотоколориметрический анализ второй пробы раствора.

Определение содержания  $\text{SiO}_2$  в исследуемом силикате по измеренному значению оптической плотности производится с помощью калибровочного графика, пример которого приведен на рис. 1.2. Калибровочный график строится предварительно на основе результатов фотоколориметрирования специально изготовленных стандартных (эталонных) растворов с точно известным содержанием  $\text{SiO}_2$ .

Расчет содержания  $\text{SiO}_2$  производится по формуле

$$X = \frac{aV_k \cdot 100}{gV_n},$$

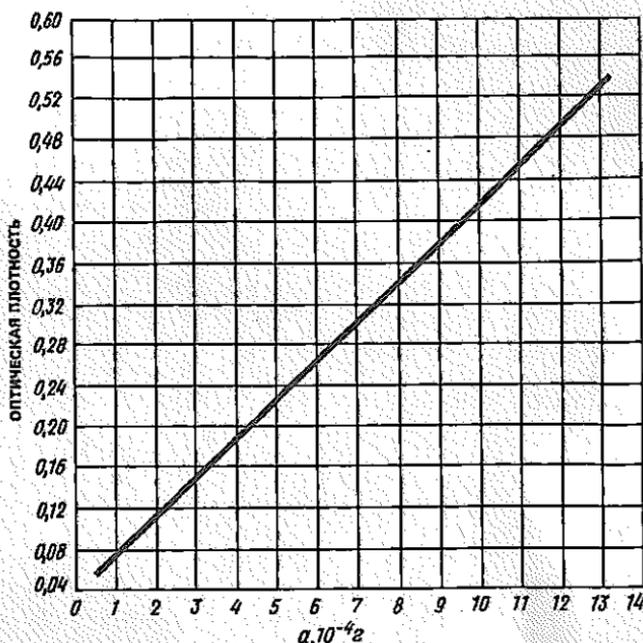
где  $X$  — содержание  $\text{SiO}_2$  в исследуемом силикате, %;  $V_k$  — общий объем исходного анализируемого раствора, мл (в данном случае 500 мл);  $V_n$  — объем алиquotной части анализируемого раствора, мл (в данном случае 10 и 15 мл);  $a$  — содержание  $\text{SiO}_2$  в алиquotной части, определенное по калибровочному графику, г;  $g$  — масса исходной сухой навески силиката, г.

Содержание  $\text{SiO}_2$  в исследуемом силикате определяется как среднее арифметическое по результатам двух параллельных проб раствора.

**1.1.3. Определение содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  комплексометрическим (трилонометрическим) методом.** *Сущность метода.* Трилонометрический анализ основан на образовании трилоном Б с катионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  прочных бесцветных хорошо растворимых в воде комплексов. Количество связываемого в комплексы трилона Б определяют титрованием в присутствии специальных индикаторов, образующих с определяемыми катионами менее прочные окрашенные комплексы. В конечной точке титрования при полном связывании катионов с трилоном Б в комплекс раствор окрашивается в цвет, присущий свободному индикатору. Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  определяют титрованием при  $\text{pH} = 2$  с сульфосалициловым индикатором (в этих условиях присутствие  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  не мешает определению), а содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  определяют обратным титрованием предварительно введенного избытка трилона Б раствором хлорного железа  $\text{FeCl}_3$  при  $\text{pH} = 4,8-5,0$  (при повышении  $\text{pH}$  до указанной величины образовавшийся при определении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  трилопат железа не разрушается и не мешает определению  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

*Необходимые реактивы:* азотная кислота плотностью 1,4 г/см<sup>3</sup>; водный 10%-ный раствор аммиака; 20%-ный раствор соляной кислоты; титрованный 0,1 н. раствор трилона Б (динатриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты); сульфосалициловый индикатор, получаемый растворением 10 г сульфосалициловой кислоты в 100 мл воды с последующей нейтрализацией 20%-ным

Рис. 1.2. Калибровочный график для определения содержания  $\text{SiO}_2$  фотокориметрическим методом  
 $a$  — содержание  $\text{SiO}_2$  в аликвотной части раствора



раствором  $\text{NaOH}$  до перехода синей окраски бумажки конго красный в сиреневую и разбавлением водой до 100 мл; ацетатный буферный раствор с  $\text{pH} \approx 5$ , получаемый растворением 165 г плавленого уксуснокислого натрия в 300 мл воды с последующим разбавлением до 500 мл и добавлением 500 мл 2 н. раствора уксусной кислоты; титрованный раствор хлорного железа, получаемый растворением 13,5 г  $\text{FeCl}_3$  в 300 мл воды с последующим добавлением 5 мл соляной кислоты и разбавлением до 1 л.

*Ход анализа.* Анализ производится из аликвотной части (50 мл) солянокислого фильтрата, оставшегося после отделения  $\text{SiO}_2$  (см. п. 1.1.2). (Определение можно производить и из отдельной навески силиката, предварительно сплавления ее с содой и перевода в раствор, как это делалось при определении  $\text{SiO}_2$ ).

К аликвотной части анализируемого раствора добавляют 6—7 капль азотной кислоты и раствор слабо кипятят в течение 1—2 мин для перевода  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ . Затем количество раствора доводят до 100—120 мл, нейтрализуют его раствором аммиака по индикаторной бумажке конго до ее красного окрашивания и добавляют раствор соляной кислоты до изменения цвета бумажки на сиреневый. После этого вводят еще 8—10 капль той же кислоты и горячий раствор с температурой  $\approx 50^\circ\text{C}$  титруют трилоном Б в присутствии 6—7 капль сульфосалицилового индикатора до исчезновения фиолетового

окрашивания. Раствор сохраняют для определения  $Al_2O_3$ .

Содержание  $Fe_2O_3$  вычисляют по формуле

$$X = VT_{Fe_2O_3} \cdot 100/g,$$

где  $X$  — содержание  $Fe_2O_3$  в исследуемом силикате, %;  $V$  — объем 0,1 н. раствора трилона Б, пошедший на титрование, мл;  $T_{Fe_2O_3}$  — титр 0,1 н. раствора трилона Б, г  $Fe_2O_3$ ;  $n$  — аликвотность раствора анализируемой пробы (отношение общего объема анализируемого раствора к объему отбираемой из него для анализа аликвотной части);  $g$  — масса исходной сухой навески силиката, г.

Для определения содержания  $Al_2O_3$  к оттитрованному раствору добавляют раствор трилона Б для полного связывания предполагаемого количества  $Al_2O_3$  в комплексе и дополнительно вводят избыток  $\approx 10$  мл. Количество ( $c$ ) добавляемого 0,1 н. раствора трилона Б можно определить по формуле

$$c = \frac{g \cdot Al_2O_3}{T_{Al_2O_3} \cdot n} + 10 \text{ мл.}$$

где  $g$  — масса исходной сухой навески силиката, г;  $Al_2O_3$  — предполагаемое содержание  $Al_2O_3$  в силикате, %;  $T_{Al_2O_3}$  — титр 0,1 н. раствора трилона Б, г  $Al_2O_3$ ;  $n$  — аликвотность раствора.

После добавки трилона Б раствор нагревают до кипения, вводят в него 10 мл ацетатного буферного раствора, охлаждают до комнатной температуры и титруют раствором хлорного железа до появления золотисто-оранжевого окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

Содержание  $Al_2O_3$  вычисляют по формуле

$$X = (c - Vk) T_{Al_2O_3} \cdot 100/g,$$

где  $X$  — содержание  $Al_2O_3$  в исследуемом силикате, %;  $c$  — объем добавленного 0,1 н. раствора трилона Б, мл;  $V$  — объем раствора хлорного железа, пошедший на обратное титрование, мл;  $k$  — коэффициент, выражающий соотношение между концентрациями растворов трилона Б и хлорного железа и равный  $10/v$  ( $v$  — объем раствора хлорного железа, необходимого для оттитровывания 10 мл 0,1 н. раствора трилона Б);  $T_{Al_2O_3}$  — титр 0,1 н. раствора трилона Б, г  $Al_2O_3$ ;  $n$  — аликвотность раствора;  $g$  — масса исходной сухой навески силиката, г.

**1.1.4. Определение содержания  $TiO_2$  фотоколориметрическим методом.** *Сущность метода.* Метод основан на способности титана в серноокислой среде присоединять перекись водорода с образованием комплексного катиона  $[TiO(H_2O_2)]^{2+}$ , окрашенного в желтый цвет. Содержание  $TiO_2$  определяют на фотоэлектроколориметре с использованием синего светофильтра (максимум поглощения анализируемого раствора приходится на длины волн 400—450 мкм). Калибровочную кривую строят по стандартному раствору серноокислого титана.

*Необходимые реактивы:* ортофосфорная кислота плотностью 1,7 г/см<sup>3</sup>; 3%-й раствор перекиси водорода; 5%-й раствор серной кислоты.

*Порядок анализа.* К аликвотной части (25 мл) фильтрата после удаления  $SiO_2$  (см. п. 1.1.2) добавляют 2—3 капли концентри-

рованной ортофосфорной кислоты (для перевода железа в бесцветное комплексное соединение состава  $H_3[Fe(PO_4)_2]$ ), приливают 3 мл раствора перекиси водорода и доводят объем раствора с помощью 5%-й серной кислоты до 100 мл. Фотоколориметрирование и расчет содержания  $TiO_2$  производится так же, как и при определении  $SiO_2$  фотоколориметрическим методом (см. п. 1.1.2).

**1.1.5. Определение содержания  $CaO$  и  $MgO$  трилометрическим методом.** *Необходимые реактивы:* титрованный 0,1 н. раствор трилона Б; 20%-й раствор едкого натра; соляная кислота плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>; аммиачный буферный раствор, получаемый растворением 70 г хлористого аммония в 200 мл воды с последующим фильтрованием, добавлением 570 мл 25%-го раствора аммиака и разбавлением раствора водой до 1 л; сухой порошок мурексидового индикатора, получаемый смешиванием 0,2% мурексида (пурпурата аммония —  $C_8H_4O_6N_5NH_4 \cdot H_2O$ ) с твердым  $KCl$ ; раствор индикатора кислотного хром-темно-синего, получаемый растворением 0,5 г индикатора в 10 мл аммиачного буферного раствора и последующего разбавления этиловым спиртом до 100 мл.

*Ход анализа.* Для определения  $CaO$  из анализируемого раствора предварительно необходимо удалить полуторные оксиды, например, осаждением их в виде гидроксидов 10%-м водным раствором уротропина. После отфильтровывания осадка гидроксидов алюминия и железа 50 мл фильтрата переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, приливают 15 мл трилона Б, добавляют 10—12 мл 20%-го раствора едкого натра и на кончике шпателя — порошок мурексидового индикатора. После этого раствор дотитровывают трилоном Б до перехода малинового окрашивания в устойчивое фиолетовое.

Содержание  $CaO$  вычисляют по формуле

$$X = T_{CaO} n \cdot 100/g,$$

где  $X$  — содержание  $CaO$  в исследуемом силикате, %;  $T_{CaO}$  — титр 0,1 н. раствора трилона Б, г  $CaO$ ;  $n$  — аликвотность раствора;  $g$  — масса исходной сухой навески силиката, г.

После определения кальция разрушают окраску мурексида в растворе добавлением соляной кислоты до посинения бумажки конго. Затем в раствор приливают 15 мл аммиачного буферного раствора, 7—8 капель раствора индикатора кислотного хром темно-синего и после охлаждения титруют 0,1 н. раствором трилона Б до перехода красного окрашивания в устойчивое синее.

Содержание  $MgO$  рассчитывают по формуле

$$X = VT_{MgO} n \cdot 100/g,$$

где  $X$  — содержание  $MgO$  в исследуемом силикате, %;  $T_{MgO}$  — титр 0,1 н. раствора трилона Б, г  $MgO$ ;  $n$  — аликвотность раствора;  $g$  — масса исходной сухой навески силиката, г.

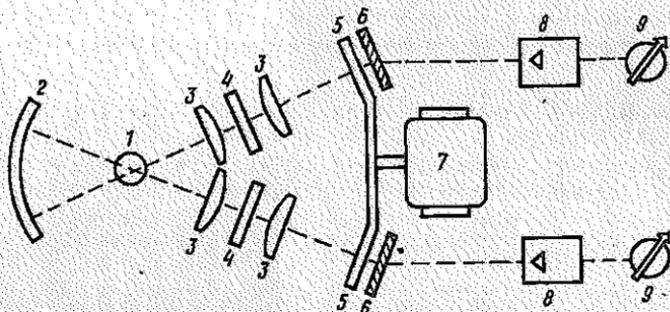
**1.1.6. Определение содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ .** Для определения содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  можно использовать метод классического весового анализа, заключающийся, например, в выделении щелочей в виде хлорплатинатов, или метод спектрального пламенно-фотометрического анализа.

Этот метод основан на способности атомов элементов возбуждаться в пламени и испускать характерное для каждого элемента излучение, которое затем выделяется при помощи светофильтров или монохроматоров и регистрируется фотоэлементами. При исключении побочных факторов интенсивность излучения можно рассматривать как функцию концентрации определяемого элемента в исследуемом веществе. Пламенно-фотометрический метод позволяет количественно определить любой из щелочных металлов в присутствии других. Точность метода составляет 1—2 относит. %. Большая точность достигается при анализе простых по составу препаратов с небольшой концентрацией определяемых веществ. Время определения из подготовленных препаратов в виде растворов составляет 5—10 мин, а общее время анализа, включая подготовку проб, 1—3 ч, что в 5—10 раз меньше по сравнению с весовым методом.

Пламенно-фотометрический анализ проводится на фотоэлектрических пламенных фотометрах различных конструкций. Фотометры включают в себя узел распыления и оптическую систему. В узле распыления исследуемый раствор распыляется в виде аэрозоля в ацетилено-воздушном (или пропано-воздушном) пламени горелки, испаряется и диссоциирует, испуская характерное для каждого элемента излучение. В оптической системе из этого излучения с помощью светофильтра выделяется аналитическая спектральная линия определяемого элемента, которая фокусируется на фотоэлемент, соединенный с микроамперметром, по показаниям которого оценивается интенсивность этой линии.

На рис. 1.3 приведена схема оптической системы двухканального фотометра Flarho 4 (ГДР) для определения Na, K и Ca, имеющего два независимых канала, позволяющих определять в одной пробе сразу два элемента. Излучение от головки горелки 1, отраженное для повышения интенсивности от выгнутого зеркала 2, проходит через две (в каждом канале) фокусирующие линзы 3 и интерференционный светофильтр 4, пропускающий лишь свет с длиной волны, соответствующей аналитической линии определяемого элемента (на каждом светофильтре, имеющемся в комплекте фотометра, указан символ соответствующего элемента), и попадает на приемник излучения — селеновый фотоэлемент 6, где преобразуется в фототок. Перед фотоэлементом находится приводимый во вращение двигателем 7 5, прерывающий и открывающий путь световому лучу. Такой образом ток частотой 50 Гц усили-

Рис. 1.3. Схема оптической системы двухканального фотометра



вается в усилителе 8, выпрямляется и регистрируется микроамперметром 9.

Определение содержания оксидов натрия и калия по показаниям микроамперметра производится с помощью калибровочного графика, который строится предварительно на основании результатов фотометрирования эталонных растворов с известным содержанием оксидов натрия и калия в координатах «показания микроамперметра — концентрация оксида в аликвотной части раствора». Для построения калибровочного графика рекомендуется использовать эталонные растворы, концентрация которых по определяемому веществу близка к концентрации анализируемых растворов.

При построении калибровочного графика сначала в пламени горелки распыляют дистиллированную воду и с помощью регулятора нулевой точки указатель микроамперметра уравнивают на нуль. Затем рекомендуется распылять эталонный раствор с максимальной концентрацией определяемого элемента, настраивая указатель микроамперметра на 100, после чего, не меняя настройки, фотометрируют остальные эталонные растворы и строят калибровочный график.

Для анализа пламенно-фотометрическим методом на содержание щелочных оксидов силикаты необходимо перевести в раствор, сплавляя их содой или разлагая кислотами. Например, при анализе стекол тонкоизмельченную навеску (0,3—0,5 г.) в платиновой чашке смачивают водой и разлагают смесью 1 мл крепкой  $H_2SO_4$  и 7—8 мл HF. Содержимое чашки выпаривают на водяной бане до полного удаления избытка HF, а затем досуха на воздушной бане до полного удаления паров  $H_2SO_4$ , после чего прокаливают в течение  $\approx 30$  мин при температуре  $\approx 300^\circ C$ . К полученной массе прибавляют 15 мл горячей воды, нагревают до кипения и фильтруют, многократно (8—10 раз) промывая горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 100—250 мл и объем раствора доводят водой до метки, получая исходный раствор для анализа, из которого для фотометрирования отбирают аликвотные пробы.

Фотометрирование исследуемой пробы рекомендуется проводить дважды с промежуточной установкой указателя микроамперметра на нуль по распыляемой порции свежей дистиллированной воды. Показания микроамперметра отсчитывают после 5—6 с распыления пробы. Затем по калибровочному графику и среднему из двух определений показанию микроамперметра находят содержание оксида в аликвотной части пробы. Содержание щелочного оксида в исследуемом силикате вычисляют по формуле

$$X = g_1 n \cdot 100/g,$$

где  $X$  — содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{O}$  в силикате, %;  $g$  — масса исходной сухой навески силиката, г;  $g_1$  — содержание оксида в аликвотной части фотометрированной пробы, определенное по калибровочному графику, г;  $n$  — аликвотность пробы.

## 1.2. Микроскопические методы анализа

Сущность микроскопических методов анализа заключается в изучении кристаллооптических и других свойств материалов на полученном с помощью электромагнитного излучения видимом увеличенном изображении исследуемого объекта.

Существуют различные виды микроскопических методов анализа в зависимости от длины волны используемого электромагнитного излучения и способа формирования увеличенного изображения. Наиболее распространенными в химии и технологии силикатных и других тугоплавких материалов являются световая микроскопия (микроскопический анализ), в которой используется электромагнитное излучение видимой области спектра (длина волны  $\lambda = 400\text{—}760$  нм), и электронная микроскопия (электронно-микроскопический анализ), в которой увеличенное изображение получается с помощью пучка ускоренных электронов с длиной волны, во много раз меньшей длин волн видимого света.

Микроскопический (петрографический) анализ, являющийся одним из наиболее распространенных и точных методов анализа природных и искусственных сырьевых материалов и технических продуктов, используется для самых разнообразных целей: изучения микроструктуры материалов и отдельных составляющих их фаз (размера, формы, характера распределения, особенностей строения, наличия примесей и т. д.), качественного и количественного фазового состава, определения оптических и кристаллографических параметров минералов, изучения происходящих в материалах фазовых превращений и других процессов и т. д.

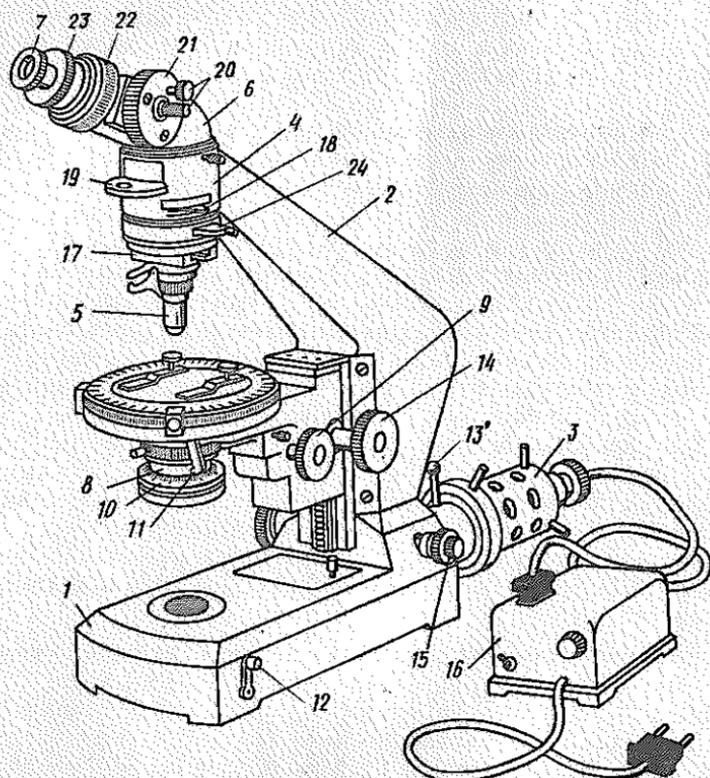
Исследования, проводимые с помощью микроскопического анализа, можно разделить на два типа: исследования в проходящем свете с использованием тонких ( $\approx 20\text{—}30$  мкм) прозрачных шлифов или иммерсионных препаратов; исследования в отраженном свете с использованием непрозрачных полиро-

ванных шлифов (аншлифов). Кроме того, различают исследования с анализатором и без анализатора, а также в параллельном (ортоскопическом) и сходящемся (коноскопическом) свете.

**1.2.1. Устройство микроскопов.** Для исследования препаратов в проходящем свете и иммерсионных препаратов используются поляризационные микроскопы. Существуют различные марки поляризационных микроскопов, однако принципиальные схемы их устройства и методика работы аналогичны. На рис. 1.4 изображен типичный поляризационный микроскоп. Оптическая схема микроскопа состоит из следующих основных элементов (по ходу светового луча): источника света (осветителя), поляризатора, линзы Лазо, объектива, анализатора, линзы Бертрана и окуляра. Кроме того, в оптическую систему микроскопа входят диафрагмы, изменяющие поле зрения микроскопа и яркость освещения; конденсоры — короткофокусные линзы, используемые для концентрации светового потока и равномерного освещения поля зрения; набор светофильтров, позволяющих вести наблюдения в монохроматическом свете с определенной длиной волны и вставляемые при необходимости в прорез тубуса под анализатором компенсационные пластинки (компенсаторы).

Главными частями оптической системы являются объектив и окуляр. Объектив дает увеличенное изображение объекта, лежащего на столике микроскопа. Микроскоп имеет набор сменных объективов, на корпусе которых указано их увеличение (от  $\times 3$  до  $\times 90$ ). Окуляр действует примерно так же, как обычная лупа, давая дополнительное увеличение изображения, получаемого объективом. Окуляры в зависимости от марки микроскопа обычно дают увеличение от  $\times 5$  до  $\times 17$ . Для обычных наблюдений используют чаще всего окуляры  $\times 5$  и  $\times 8$ . Первый, называемый окуляр-микрометром, снабжен измерительной шкалой (или сеткой), второй — перекрестием нитей. Общее увеличение микроскопа равно произведению увеличения объектива на увеличение окуляра. При использовании наиболее сильных объектива ( $\times 90$ ) и окуляра ( $\times 17$ ) увеличение оптических микроскопов составляет более 1500 раз.

Важной характеристикой микроскопа является его разрешающая способность, т. е. минимальное расстояние, при котором объектив дает возможность получать раздельное, не сливающееся изображение двух точек. Разрешающая способность приблизительно равна  $\lambda/A$ , где  $\lambda$  — длина волны света,  $A$  — апертура объектива ( $A = n \sin \phi$ , где  $n$  — показатель преломления среды между объективом и объектом, для воздуха  $n = 1$ ;  $\phi$  — половина угла при вершине конуса, образуемого лучами, выходящими из объекта в направлении к объективу). Таким образом, чем короче длина волны используемого света и больше апертура, тем выше разрешающая способность,



**Рис. 1.4. Поляризационный микроскоп МИН-8**

1 — основание; 2 — тубусодержатель; 3 — осветительный фонарь; 4 — тубус; 5 — объектив; 6 — наклонная насадка; 7 — окуляр; 8 — корпус конденсора и поляризатора; 9 — рукоятка для перемещения корпуса 8; 10 — оправа поляризатора; 11 — рукоятка для поворота линзы Лазо; 12 — рукоятка для включения в осветительную систему дополнительной линзы; 13 — рукоятка изменения отверстия диафрагмы; 14 — маховичок грубого перемещения столика микроскопа; 15 — маховичок микрометрического перемещения столика микроскопа; 16 — трансформатор; 17 — салазки со шпильковым устройством для закрепления объектива; 18 — салазки анализатора; 19 — диск со светофильтрами; 20 — рукоятка для центровки линзы Бертрана; 21 — кольцо для включения и выключения линзы Бертрана; 22 — кольцо для регулирования диафрагмы; 23 — кольцо для перемещения окуляра; 24 — компенсаторы

т. е. тем более мелкие детали объекта могут быть выявлены под микроскопом. Разрешающая способность современных поляризационных микроскопов лежит в пределах 0,3—0,6 мкм.

Поляризатор, расположенный под столиком микроскопа, и анализатор, находящийся в прорези тубуса микроскопа над объективом, служат для исследования объектов в поляризованном свете. Назначение поляризатора — получение поляризо-

ванного света, т. е. света, колебания которого совершаются в одной строго определенной плоскости; назначение анализатора — сведение световых колебаний, прошедших через исследуемый образец, в одну плоскость, что дает возможность изучать их интерференцию. Плоскости колебаний света в поляризаторе и анализаторе повернуты относительно друг друга на  $90^\circ$ , поэтому поляризованные световые колебания из поляризатора через анализатор не проходят, т. е. при включенном анализаторе поле зрения микроскопа должно оставаться темным. Такое положение поляризатора и анализатора обычно характеризуют словами «скрещенные николи» (исследования с анализатором), поскольку в качестве поляризатора и анализатора раньше использовали так называемые призмы Николя, изготавливаемые из кристаллов кальцита (в настоящее время для получения поляризованного света используют поляроиды — пленки с расположенными строго параллельно кристаллами минералов с интенсивным поглощением света в одном направлении). Положение, при котором анализатор выключен, условно называют «параллельные николи» (исследования без анализатора).

При работе в коноскопическом свете в ход световых лучей вводят линзы Лазо и Бертрана. Фокусировка на резкость коноскопической картины производится передвижением окуляра. При работе в параллельном свете указанные линзы должны быть выключены.

Для фотографирования препаратов при работе на поляризационном микроскопе используют съемные фотонасадки или фотоаппараты, укрепляемые на окулярной трубке тубуса микроскопа. Экспозиция при фотографировании подбирается опытным путем в зависимости от чувствительности фотопластины или фотопленки, освещенности объекта, вида светофильтра и т. д.

Для исследования непрозрачных полированных шлифов в отраженном свете используют вертикальные или горизонтальные металлографические и рудные микроскопы различных марок, в которых луч света от осветителя направляется на полированную поверхность шлифа, отражается от нее и поступает в оптическую систему микроскопа. Подобные микроскопы дают примерно такое же увеличение, что и описанные выше поляризационные микроскопы, и позволяют исследовать объекты в обычном и поляризованном свете, в светлом и темном поле, при прямом и косом освещении. Они оснащены фотокамерой, с помощью которой можно получать фотографические изображения исследуемого объекта. Для исследования непрозрачных шлифов можно использовать и обычные поляризационные микроскопы, в которых в месте для крепления объекта устанавливается специальный осветитель (опак-иллюминатор), к которому непосредственно крепится объектив. Световые лучи от осветителя попадают на установленную под нужным углом

стеклянную пластинку, которая направляет их на объект. Лучи, отраженные от объекта, идут далее по обычной оптической системе микроскопа.

**1.2.2. Подготовка микроскопа к работе.** Подготовка поляризационного микроскопа (см. рис. 1.4) к работе в общем случае включает в себя наладку освещения, центрировку объектива, проверку скрещенности (взаимной перпендикулярности) николей и определение плоскости колебаний света в поляризаторе.

Для наладки освещения необходимо при вставленных окуляре и объективе выключить анализатор, а также линзы Лазо и Бертрана, полностью открыть все диафрагмы и, манипулируя центрировочными винтами осветителя, добиться мягкого равномерного освещения поля зрения. При работе в параллельном свете для освещения используется плоское, а в сходящемся свете — вогнутое зеркала, направляющие свет от осветителя к объекту.

Объектив должен быть центрирован, т. е. его оптическая ось должна совпадать с оптической осью микроскопа. Это значит, что любая точка прозрачного шлифа, находящаяся в центре перекрестия нитей окуляра, при вращении столика микроскопа не будет смещаться, оставаясь в центре перекрестия, а все другие точки будут описывать вокруг этого центра концентрические окружности. Если объектив не центрирован, точка в центре перекрестия при вращении столика микроскопа будет описывать окружность, оставаясь в поле зрения или даже уходя из него. Центрировка осуществляется центрировочными винтами, расположенными на держателе объектива. Для центрировки точку шлифа, находящуюся в центре перекрестия, поворотом столика микроскопа смещают в максимально удаленное от центра положение, после чего центрировочными винтами перемещают ее к центру на половину этого расстояния. Затем, осторожно передвигая шлиф руками, помещают точку в центр перекрестия. Если при вращении столика она снова отклоняется от центра, описанную операцию центрирования повторяют. Центрировка производится при каждой смене объектива.

Для проверки скрещенности николей необходимо включить анализатор. Если при этом поле зрения микроскопа без шлифа остается темным, то поляризатор и анализатор скрещены. Светлое поле означает, что николи не скрещены, т. е. колебания света, пропускаемые поляризатором, не перпендикулярны колебаниям, которые пропускают анализатор. В этом случае следует, отпустив стопорный винт обоймы поляризатора, вращать его до получения максимально темного поля зрения.

Для определения плоскости колебания света в поляризаторе используют шлиф минерала биотита (слюды). Выключив анализатор и поставив окуляр с перекрестием, находят зерно биотита со спайностью, проявляющейся в виде тонких параллель-

ных черточек-трещин на поверхности зерна. Это зерно нужно вращением столика микроскопа поставить в положение максимально темной (темно-коричневой) окраски. В этом положении трещины спайности, показывающие направление световых колебаний в поляризаторе, должны быть параллельными горизонтальной или вертикальной нити окуляра, что и будет определять плоскость колебаний света в поляризаторе. Если трещины спайности окажутся в другом положении, их необходимо поставить параллельно горизонтальной или вертикальной нитям и, вращая поляризатор, добиться максимально темной окраски биотита, после чего закрепить поляризатор винтом в таком положении.

**1.2.3. Микроскопический анализ в проходящем свете.** Основной целью микроскопического (петрографического) анализа является изучение микроструктуры и определение качественного (реже количественного) минералогического состава природных и искусственных материалов.

Исследование микроструктуры включает в себя определения формы (габитуса), размера, взаимного расположения и преимущественной ориентировки (текстуры) кристаллических и других фаз в исследуемом материале, а также содержащихся в них пор, трещин и т. д. Сущность качественного минералогического анализа заключается в идентификации (отождествлении) отдельных фаз, слагающих исследуемый материал. Идентификация основана на определении под микроскопом специфического для каждого минерала набора кристаллооптических диагностических характеристик. В прозрачных шлифах можно определить следующие основные кристаллооптические характеристики минералов:

в параллельном свете без анализатора — форму и размер кристаллов, спайность, цвет и плеохроизм, показатель преломления света;

в параллельном свете с анализатором — изотропность или анизотропность кристалла, интерференционную окраску, угол погасания, величину двойного преломления (двулучепреломления), характер удлинения, двойникование;

в сходящемся свете — осьность, оптический знак кристалла, угол оптических осей.

Количественный анализ основан на подсчете в шлифе содержания отдельных минералов.

Ниже приводится описание методики определения основных диагностических характеристик минералов.

*Кристаллооптические характеристики, определяемые в параллельном проходящем свете без анализатора.* Форма кристаллов. Форма кристаллов зависит от их сингонии и условий роста. Следует отметить, что при изготовлении шлифов кристаллы срезаются по произвольным плоскостям, т. е. в шлифе могут встречаться разрезы зерен одного и того же минерала, отли-

чающиеся по форме, поэтому об истинном облике кристаллов следует судить по сопоставлению форм нескольких различных разрезов. По очертаниям выделяют такие формы, как изометрические (равномерно развитые во всех направлениях), призматические, таблитчатые, игольчатые, волокнистые, округлые, чешуйчатые, неправильной формы и т. д. Форма разрезов кристаллов кубической сингонии, например периклаза, шпинели, флюорита и т. д., во всех случаях изометричная (квадрат, ромб, шестиугольник). Кристаллы средней категории (гексагональная, тригональная и тетрагональная сингонии), например геленита, окерманита, кальцита и т. д. в поперечных разрезах дают изометрические (квадратные, гексагональные); а в продольном — призматические, часто удлинённые формы. Весьма разнообразными могут быть формы разрезов у кристаллов низшей категории (ромбическая, моноклиновая и триклиновая сингонии) — таблитчатые у волластонита, полевых шпатов, нефелина, волокнистые у хризотил-асбеста, чешуйчатые у талька и каолинита, округлые у ларнита и т. д. Следует также учитывать склонность кристаллов низшей категории кристаллизоваться в неравновесных псевдогексагональных и псевдокубических формах, давая в шлифах гексагональные и квадратные разрезы.

Форма кристаллов во многих случаях может являться весьма точным диагностическим признаком. Например, в прозрачном (и в полированном) шлифе портландцементного клинкера округлые кристаллы белита ( $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) четко отличаются от шестиугольных призматических кристаллов алита ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ). Кроме того, форма кристаллов может дать определенные сведения и об условиях их роста. Кристаллы с хорошо развитыми четкими гранями образуются при свободном росте из большого количества расплава на первых стадиях кристаллизации, а минералы, кристаллизующиеся последними из небольшого количества расплава, часто не имеют четких очертаний.

**Размер кристаллов.** Для определения размера кристаллов (а также зерен, пор, различных включений и других объектов в поле зрения микроскопа) пользуются окуляр-микрометром (окуляр со шкалой), предварительно определив цену деления его шкалы для данного объектива. Для определения цены деления применяют объект-микрометр, на котором нанесена разбитая на деления микрометрическая линейка длиной 1 мм. Объект-микрометр помещают на столик микроскопа под объектив и фокусируют на линейку шкалу окуляр-микрометра. Подсчитав число делений шкалы окуляр-микрометра, приходящихся на определенное число делений линейки объект-микрометра, вычисляют цену деления шкалы окуляр-микрометра при данном объективе (при смене объектива цену деления определяют вновь). Линейный размер кристалла в шлифе определяют, подсчитав число делений шкалы окуляр-

микрометра, занимаемых кристаллом в измеряемом направлении и умножая эту величину на цену деления шкалы окуляр-микрометра. При подобных измерениях для определения размера многих кристаллов пользуются закрепляемым на столике микроскопа препаратом, с помощью которого осуществляется передвижение шлифа.

Используя окуляр, на котором вместо шкалы нанесена сетка с известным размером квадратных клеток, можно производить количественные определения содержания в исследуемом веществе данного минерала, исходя из предположения, что общая площадь зерен минерала в шлифе пропорционально его объемной доле в этом веществе. Для этого подсчитывают число клеток сетки, занимаемых всеми зернами данного минерала, попадающими в сетку, и, отнеся их к числу клеток всей сетки, находят содержание минерала в объемных процентах, которые, зная плотность минерала, можно перевести в массовые проценты.

**Спайность.** Спайностью называется способность минералов раскалываться по определенным кристаллографическим плоскостям с образованием ровных и гладких поверхностей. Вследствие возникающих при изготовлении шлифа напряжений по плоскостям спайности образуются трещинки, которые проявляются под микроскопом в виде тонких параллельных черточек (линий). Различают спайность весьма совершенную (параллельные черточки-трещинки идут через все зерно, не прерываясь), совершенную (трещинки параллельны, но прерывисты и неравномерны по толщине), несовершенную (прерывистые трещинки без строгой параллельности) и отсутствие спайности (трещинки расположены беспорядочно). В кристаллах возможны две и более системы спайности, идущие по разным направлениям. Степень совершенства спайности, а при наличии нескольких систем углы между разными направлениями спайности являются важными диагностическими признаками многих минералов — пироксенов, амфиболов, слюд, флюорита и т. д. (рис. 1.5). Степень совершенства спайности определяется под микроскопом качественно. Измерение угла между направлениями спайности производится следующим образом. Пересечение двух систем спайности ставят в центр перекрестия нитей окуляра, поворотом столика микроскопа трещинку одной системы спайности совмещают с вертикальной нитью окуляра и делают отсчет угла по нониусу столика микроскопа. Затем, вращая столик, устанавливают параллельно вертикальной нити трещинку второй системы спайности и снова отсчитывают угол по нониусу. Определяемый угол равен разности отсчетов.

**Цвет и плеохроизм.** Минералы, наблюдаемые в шлифах, могут быть бесцветными (например, кварц, полевые шпаты, волластонит, кальцит и т. д.) или окрашенными (например, биотит, пироксены, алюмоферриты кальция, роговая обманка и т. д.). Некоторые окрашенные минералы при вра-

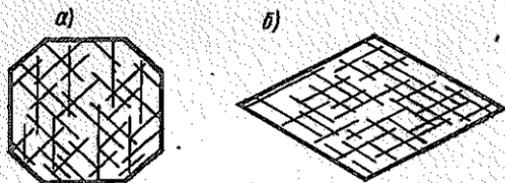


Рис. 1.5. Трещины спайности под микроскопом в сечении, перпендикулярном ребру призмы а — у пироксена; б — у амфибола

шении столика микроскопа могут изменять свой цвет и интенсивность окраски, причем это изменение периодически повторяется по мере вращения столика. Это явление, называемое плеохроизмом (многоцветностью), наблюдается только у анизотропных окрашенных минералов и связано с различным поглощением света по разным направлениям в кристалле. Цвет и плеохроизм являются одними из важных диагностических признаков для многих минералов.

**Показатель преломления.** В шлифе можно, правда очень грубо, оценить показатель преломления кристалла, наблюдая его рельеф и перемещение полоски Бекке. Более точно показатель преломления определяется описанным ниже иммерсионным методом, а самые точные измерения проводятся на специальных приборах — рефрактометрах и гониометрах.

Приблизительная оценка основана на сравнении показателей преломления минерала и бесцветного канадского бальзама, с помощью которого шлиф приклеивается к покровному и предметному стеклам. Канадский бальзам имеет постоянный показатель преломления, равный 1,537. Если минерал имеет показатель преломления больше, чем у канадского бальзама, то его кристаллы в шлифе кажутся выпуклыми, как бы приподнятыми над поверхностью шлифа (положительный рельеф), если меньше, то кристаллы кажутся вогнутыми, как бы расположенными в углублении (отрицательный рельеф). Минералы с близким к канадскому бальзаму показателем преломления не имеют видимого рельефа. Положительный рельеф характерен, например, для кварца, кордиерита, анортита, волластонита, периклаза, корунда, шпинели и т. д. Зерна некоторых минералов, например, рутила, бадделейта и других с показателем преломления намного большим, чем у канадского бальзама, и особенно резко выраженным положительным рельефом, бывают окаймлены темной, иногда даже черной полоской. Отрицательный рельеф имеют, например, флюорит, тридимит, кристобалит и т. д. и почти незаметный рельеф — альбит, ортоклаз, микроклин, нефелин и др.

Полоска Бекке представляет собой очень тонкую, светлую полоску, возникающую на границе двух сред с различными показателями преломления. При поднятии тубуса микроскопа полоска Бекке всегда перемещается в сторону вещества с большим, а при опускании тубуса — с меньшим показателем

преломления. Пользуясь этой полоской, можно сравнить показатель преломления кристалла с известным показателем преломления канадского бальзама, а также показатели преломления различных соприкасающихся друг с другом кристаллов, что дает ориентировочные представления о величине показателя преломления того или иного кристалла. Полоска Бекке видна уже при разности показателей преломления 0,001. При незначительной разнице в показателях преломления двух контактирующих веществ для получения отчетливо видимой полоски Бекке рекомендуется немного затемнить диафрагмой поле зрения микроскопа.

Сущность иммерсионного метода определения показателя преломления заключается в наблюдении полоски Бекке на границе между исследуемым кристаллом и эталонной иммерсионной жидкостью с известным показателем преломления. Для проведения иммерсионных исследований используются стандартные наборы жидкостей с разными показателями преломления — от 1,40 до 1,80 и более. Показатели преломления двух соседних жидкостей во флаконах набора отличаются между собой на 0,002—0,004.

Препараты для определения показателя преломления иммерсионным методом изготавливаются следующим образом. Небольшое количество (1—2 мг) порошка исследуемого материала с размером зерен  $\approx 0,05$ —0,10 мм помещают на предметное стекло и накрывают покровным стеклом. На край покровного стекла из флакона пробкой-капельницей наносят каплю иммерсионной жидкости, которая капиллярными силами втягивается под покровное стекло и смачивает порошок. При избытке жидкости ее оттягивают фильтровальной бумагой. Для равномерного распределения порошка в жидкости покровное стекло слегка передвигают в разных направлениях. Полученный препарат наблюдают под микроскопом, используя сильные объективы ( $\times 40$ ,  $\times 60$  или  $\times 90$ ).

Если при поднятии тубуса микроскопа микрометрическими винтами полоска Бекке передвигается с жидкости на кристалл, то последний имеет по сравнению с жидкостью больший, а если с кристалла на жидкость — меньший показатель преломления. В этом случае, используя другие иммерсионные жидкости, подбирают две из них с ближайшими друг к другу значениями показателя преломления, для одной из которых полоска Бекке при поднятии тубуса движется на кристалл, а для другой — на жидкость. Показатель преломления кристалла вычисляется как среднее арифметическое между показателями преломления этих жидкостей. Если показатели преломления иммерсионной жидкости и кристалла окажутся одинаковыми, полоска Бекке исчезнет, т. е. в этом случае показатель преломления кристалла будет равен показателю преломления жидкости.

В изотропных веществах (кристаллы кубической сингонии,

стеклофаза) скорость распространения света одинакова во всех направлениях, поэтому они имеют один постоянный показатель преломления  $N$ , который можно однозначно определить иммерсионным методом. У анизотропных кристаллов скорость распространения света различна по разным направлениям, поэтому кристаллы средней категории (гексагональная, тетрагональная и тригональная сингонии) имеют два ( $N_o$  и  $N_e$ ), а низшей категории (ромбическая, моноклинная и триклинная сингонии) — три ( $N_g$ ,  $N_m$  и  $N_p$ ) неравных показателя преломления. В связи с этим определяемые иммерсионным методом значения показателей преломления анизотропных кристаллов в общем случае будут различными в зависимости от направления разреза кристалла в шлифе. Главные (максимальный и минимальный) показатели преломления определяются на ориентированных разрезах с максимальной интерференционной окраской (см. ниже) при изучении нескольких кристаллов в шлифе.

*Кристаллооптические характеристики, определяемые в параллельном проходящем свете с анализатором.* Изотропность и анизотропность. Признак изотропности заключается в том, что при включенном анализаторе наблюдаемый объект всегда остается темным при вращении столика микроскопа на  $360^\circ$ . Изотропными являются кристаллы кубической сингонии, а также стеклофаза и другие аморфные фазы. Анизотропность проявляется в том, что при включенном анализаторе кристаллы приобретают интерференционную окраску, а при полном обороте столика микроскопа через каждые  $90^\circ$  становятся темными. Это четырехкратное исчезновение окраски при полном обороте столика называется погасанием.

*Интерференционная окраска.* При включенном анализаторе анизотропные кристаллы в шлифах имеют самую разнообразную окраску, обусловленную интерференцией (сложением) волн, проходящих через анализатор, в одной плоскости с образованием суммарной волны. Эта интерференционная окраска зависит от разности хода ( $\Delta R$ ) интерферирующих лучей, а последняя определяется величиной двойного преломления ( $N_g - N_p$ ) и толщиной кристалла ( $d$ ):  $\Delta R = d(N_g - N_p)$ . При малых разностях хода (50—150 нм) получается серая, затем синевато-серая окраска, которая по мере увеличения разности хода переходит в зеленовато-белую, белую, желтую, оранжевую, красную и фиолетовую. При дальнейшем увеличении разности хода несколько раз по существу повторяется та же гамма цветов (от синего до фиолетового), однако они становятся все более и более бледными (так называемыми перламутровыми) и наконец при разности хода около 5000 нм получается белый цвет. Совокупность цветов от одного фиолетового до другого фиолетового называется порядком. Повторение цветов с изменением разности хода не дает возможности отнести наблюдаемый цвет к какой-либо одной разности хода,

поэтому практически интерференционные цвета разделяют на низкие (серые и синевато-серые 1-го порядка), средние (белые, желтые 1-го порядка), высокие (яркие цвета, начиная с красного 1-го порядка) и очень высокие (бледные перламутровые цвета).

Кристалл в шлифе может иметь различную окраску — от темной (черной) до свойственной ему максимальной интерференционной окраски (в связи с этим о максимальной интерференционной окраске минерала нельзя судить по одному зерну, а надо просмотреть несколько зерен в разных направлениях). Как уже отмечалось, все анизотропные кристаллы при вращении столика микроскопа через каждые  $90^\circ$  погасают, т. е. становятся темными. Погасание наступает, когда свет проходит вдоль оптической оси кристалла, т. е. когда разрез кристалла в шлифе перпендикулярен оптической оси. В разрезах, параллельных оптической оси, кристалл имеет наибольшую величину двойного преломления —  $N_g - N_p$  и максимальную (высокую) интерференционную окраску. Все остальные разрезы, наклонные к оптической оси, имеют промежуточные величины  $N'_g - N'_p$  и окраску.

Интерференционная окраска может служить одним из диагностических признаков минералов. Например, некоторые минералы обладают аномальной интерференционной окраской — либо очень низкой синевато-фиолетового цвета (например, водные алюмосиликаты кальция и магния), либо, наоборот, очень высокой, яркой (например, железистый алюмосиликат — эпидот). Кроме того, по интерференционной окраске можно судить о силе двойного преломления, которая увеличивается с изменением окраски от серой до зеленой.

Угол погасания. Углом погасания называется угол между одной из осей оптической индикатрисы кристалла ( $N_g$ ,  $N_m$ ,  $N_p$ ) и какой-либо его кристаллографической осью. На практике для идентификации минералов часто пользуются углом погасания между осями индикатрисы и какими-либо характерными для этого минерала кристаллографическими элементами, связанными с кристаллографическими осями, например, трещинами спайности, направлением вытянутости разрезов, геометрически правильными ограничениями зерен. Различают три вида погасания: прямое — угол погасания равен нулю или  $90^\circ$  (оси индикатрисы совпадают с кристаллографическими элементами), косое — угол погасания не равен нулю или  $90^\circ$  (оси индикатрисы не совпадают с кристаллографическими элементами) и симметричное (оси индикатрисы делят угол между кристаллографическими элементами пополам).

Угол погасания определяется следующим образом. Включив анализатор, находят кристалл минерала с максимально высокой интерференционной окраской (малиновая, синяя, зеленая) и четкими кристаллографическими элементами. В этом разрезе

расположены оси индикатрисы  $N_g$  и  $N_p$ . Выключив анализатор, совмещают какой-либо кристаллографический элемент, например трещину спайности или вытянутую грань кристалла с вертикальной или горизонтальной нитью перекрестия окуляра, и производят отсчет угла по нониусу столика микроскопа. Затем, вновь включив анализатор, вращают столик влево или вправо до полного погасания кристалла и производят второй отсчет по нониусу. Разность отсчетов дает величину угла погасания.

Угол погасания, зависящий от сингонии минералов, служит их хорошим диагностическим признаком. Прямое погасание характерно для кристаллов гексагональной, тригональной, тетрагональной и ромбической сингоний. Если, кроме того, в шлифе есть изотропные разрезы, то по их форме можно более точно судить о сингонии (шестиугольный разрез для гексагональной, квадратный — для тетрагональной сингоний). Кристаллы моноклинной сингонии обычно имеют косое погасание, кроме разрезов, параллельных кристаллографической оси  $Y$ ; кристаллы триклинной сингонии во всех разрезах имеют косое погасание.

Величина двойного преломления. Величиной, или силой, двойного преломления ( $N_g - N_p$ ) называется разность между максимальным  $N_g$  и минимальным  $N_p$  для данного анизотропного минерала показателями преломления.

Наиболее точным микроскопическим методом определения величины двойного преломления является описанный выше иммерсионный метод, с помощью которого на ориентированных разрезах определяются максимальный и минимальный показатели преломления. При использовании прозрачных шлифов быструю приближенную оценку этой величины можно сделать по интерференционной окраске, пользуясь графиком Мишель — Леви. На этом графике, построенном в координатах «разность хода  $\Delta R$  интерферирующих лучей с соответствующей этой разности интерференционной окраской различных порядков, (ось абсцисс), — толщина  $d$  шлифа» (ось ординат), нанесены расходящиеся из начала координат прямые, соответствующие определенным значениям  $N_g - N_p$ .

Для определения показателя преломления используют разрезы зерен в шлифе с максимальной интерференционной окраской, отвечающей максимальному значению  $N_g - N_p$ . При этом изучают различные разрезы зерен при скрещенных николях и фиксируют цвет максимальной интерференционной окраски зерна. Для того чтобы определить порядок этой окраски, находят скошенный на клин край зерна исследуемого минерала, на котором видны цветные интерференционные полосы. Так как глаз человека особенно чувствителен к красному цвету, подсчитывают число красных полос от края зерна к центру, что и определит порядок окраски. По определенной максимальной интерференционной окраске в центре зерна и ее порядку находят

разность хода  $\Delta R$  и, зная толщину шлифа (стандартная толщина составляет 0,03 мм), по графику Мишеля — Леви, определяют величину двойного преломления  $N_g - N_p$ .

Например, исследуемое зерно окрашено в красно-фиолетовый (малиновый) цвет. На скошенной части зерна от края к центру наблюдаются две красные полосы, т. е. максимальная интерференционная окраска зерна соответствует красно-фиолетовому цвету 2-го порядка, а  $\Delta R = 980$  мкм. При толщине шлифа 0,03 мм это дает по графику Мишеля — Леви  $N_g - N_p = 0,033 - 0,034$ .

Чтобы убедиться, что найденная величина соответствует максимальному значению двойного преломления, необходимо просмотреть все разрезы исследуемого минерала. Если в центральной части разрезов не обнаружится интерференционная окраска, следующая по цвету за красно-фиолетовой 2-го порядка, а именно, синяя 3-го порядка, то найденное значение  $N_g - N_p$  является максимальным и служит оптической константой данного минерала. Если же на одном из разрезов обнаруживается фиолетово-синяя окраска, то найденное значение двойного преломления является заниженным по сравнению с максимальным и соответствует некоторому промежуточному значению  $N_g - N_p$ .

Величина двойного преломления является важным диагностическим признаком минералов. Например, по этому показателю легко отличить в цементном клинкере алит ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) с небольшой величиной двойного преломления — 0,006 — от другого минерала — белита ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), у которого этот показатель выше — 0,012. Так же легко различить две полиморфные модификации метасиликата кальция ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ): низкотемпературная  $\beta$ -модификация имеет меньшую величину двойного преломления — 0,014, а у высокотемпературной  $\alpha$ -формы она достигает 0,045.

Характер удлинения. Многие зерна минералов в шлифе имеют ясно выраженное преимущественное кристаллографическое направление, например удлиненную вытянутую форму или спайность. Под характером или знаком удлинения (знаком главной зоны) понимается пространственная ориентировка осей оптической индикатрисы по отношению к определенным кристаллографическим направлениям зерна минерала. Удлинение называется положительным, если с этим направлением (вытянутостью) совпадают колебания светового луча, имеющего большой показатель преломления  $N_g$  (т. е. по удлиненной стороне располагается ось  $N_p$  оптической индикатрисы), и отрицательным, если совпадают колебания светового луча, имеющего меньший показатель преломления  $N_p$  (т. е. по удлиненной стороне располагается ось  $N_g$  оптической индикатрисы).

Для определения характера удлинения используется прилагаемая к микроскопу специальная удлиненная пластинка —

кварцевый компенсатор с постоянной ориентировкой осей индикатрисы, а именно, вдоль длинной стороны пластинки располагается ось  $N_p$ , а вдоль короткой — ось  $N_g$ . Толщина этой пластинки подбирается с таким расчетом, чтобы ее интерференционная окраска соответствовала красно-фиолетовому цвету 1-го порядка. Такая окраска очень чувствительна к изменению разности хода лучей: при даже небольшом ее увеличении наблюдается повышение окраски до синей, а при уменьшении — понижение окраски до желтой.

Характер удлинения с использованием кварцевого компенсатора определяется следующим образом. В шлифе среди зерен с отчетливо удлиненной формой находят разрез с максимальной интерференционной окраской и ориентируют его длинную сторону под углом  $45^\circ$  относительно нитей перекрестия окуляра. Затем в диагональную прорезь тубуса микроскопа между объективом и анализатором вдвигают кварцевый компенсатор и наблюдают изменение интерференционной окраски. Если наблюдается ее повышение до синей, значит, одинаковые оптические оси в минерале и компенсаторе совпадают, т. е. вдоль длинной стороны разреза лежит ось  $N_p$  и удлинение будет отрицательным, если же, наоборот, наблюдается понижение окраски до желтой, значит оси не совпадают, т. е. вдоль длинной стороны разреза лежит ось  $N_g$  и удлинение будет положительным.

По характеру удлинения часто можно достаточно уверенно отличить одни минералы от других. Например, при гидратации портландцемента могут образовываться игольчатые удлиненные кристаллы гидросульфоалюмината кальция (этtringита) и двухводного гипса, первый из них имеет отрицательное, а второй — положительное удлинение.

**Двойникование.** Многие минералы образуют закономерные сростки двух или нескольких кристаллов в непараллельных между собой положениях. Это явление называется двойникованием. Двойники бывают простыми, состоящими из двух, и сложными или полисинтетическими, состоящими из многих сросшихся кристаллов. Без анализатора двойниковое зерно нельзя отличить от простого, однако при скрещенных николях двойники четко идентифицируются за счет их диаметрально противоположного поведения при вращении столика микроскопа: когда одна часть двойника погасает, другая достигает просветления, и наоборот. Таким образом, наличие двойникования устанавливается по попеременному погасанию и просветлению отдельных частей одного зерна. Это явление объясняется различной ориентировкой оптической индикатрисы в сросшихся непараллельно кристаллах.

Двойникование наблюдается у многих минералов. В частности, минералы из группы плагиоклазов идентифицируются в шлифах по характерным полисинтетическим двойникам, простое двойникование наблюдается у пироксенов и калиевого

полевого шпата, тридимиту присущи особого вида копьевидные двойники и т. д.

1.2.4. Микроскопический анализ в отраженном свете. В основе метода исследования материалов в отраженном свете лежит способность кристаллов и других фаз частично отражать свет, падающий на их полированную поверхность. На полированных непрозрачных аншлифах в отраженном свете изучают прежде всего микроструктуру твердых тел — форму и размер кристаллов отдельных минералов, их взаимное расположение и ориентировку, характер кристаллизации, пористость и т. д., а также отражательную способность, цвет минералов, спайность, двойникование, микротвердость и т. д. Полученные при этом данные позволяют идентифицировать отдельные фазы исследуемого материала, т. е. определить его минералогический состав. Следует отметить, что исследование микроструктуры в отраженном свете позволяет часто получать более четкую и объективную характеристику материала, чем исследование в проходящем свете на прозрачных шлифах. Это связано с тем, что в полированных шлифах просматриваются разрезы, лежащие в одной плоскости, и структура их выявляется весьма отчетливо даже при наличии зерен размером 0,03 мм и менее, в то время как в прозрачных шлифах толщиной до 0,03 мм кристаллы, часто имеющие меньшие размеры, могут накладываться друг на друга, что вызывает ошибки при их идентификации, определении границ, формы и т. д.

Эффективность исследований в отраженном свете зависит главным образом от качества изготовления аншлифа: хорошо отполированный шлиф должен иметь зеркальную или приближающуюся к ней по блеску поверхность. При длительном хранении шлифов часто наблюдается помутнение их поверхности. В этом случае для восстановления полировки аншлиф рекомендуется сначала потереть тонкозернистой микрошкуркой, а затем отполировать на сукне с оксидом хрома или другим абразивным порошком.

Отражательная способность, численное значение которой определяется отношением интенсивности падающего к интенсивности отраженного света, является оптической константой минералов и может использоваться в качестве их диагностического признака. Отражательная способность зависит от состава и строения кристаллов и других фаз и является функцией их показателя преломления. Чем выше показатель преломления, тем больше отражающая способность и тем светлее в отраженном свете выглядит минерал. Некоторые минералы технических силикатных продуктов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , некоторые сульфиды, ферриты и алюмоферриты и т. д.), имеющие высокий показатель преломления, могут быть хорошо выявлены по светлой окраске в отраженном свете. Непрозрачные минералы по сравнению с прозрачными обладают более сильной

отражающей способностью, поэтому выглядят в отраженном свете более яркими.

Поскольку полированные аншлифы не закрываются покровным стеклом, при их изучении в отличие от прозрачных шлифов можно использовать особый прием, позволяющий выявить более четко отдельные минералы. Этот прием заключается в химической обработке (травлении) поверхности аншлифа различными жидкими реактивами-травителями, избирательно действующими на отдельные минералы и фазы исследуемого материала. Травление заключается в нанесении на поверхность аншлифа капли соответствующего реактива или погружении полированной поверхности аншлифа в жидкий реактив с последующим удалением через некоторое время травителя с этой поверхности фильтровальной бумагой. Длительность травления устанавливается экспериментальным путем, обычно она составляет от нескольких секунд до десятков секунд. Травление можно производить одним (для выявления одной или двух фаз) или последовательно несколькими реактивами. При травлении происходит химическое взаимодействие реактива-травителя с тем или иным минералом, что приводит к изменению его яркости или окраски, а в некоторых случаях — к появлению на поверхности минерала шероховатостей, штриховки и т. д. Эти изменения облегчают идентификацию минералов в аншлифе, позволяя более четко выявить особенности микроструктуры исследуемого материала.

Методом травления полированных аншлифов широко пользуются, например, при изучении портландцементного клинкера. При обработке аншлифа клинкера дистиллированной водой в течение 2—3 с травятся (темнеют) зерна свободной извести ( $\text{CaO}$ ). Более длительное (20 с) травление водой приводит к сильному потемнению кристаллов алита ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) и  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , а белит ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) приобретает светло-серый цвет с характерной двойниковой штриховкой. Травление аншлифа клинкера 0,05 н. раствором  $\text{HCl}$  в течение 10—15 с позволяет выявить кристаллы алита и белита: первые окрашиваются в голубоватый, а вторые — в желто-бурый цвет. Универсальным травителем для клинкера является реактив М. И. Стрелкова, представляющий собой 0,25%-й спиртовый раствор уксусной кислоты. При действии этого реактива на аншлиф клинкера в течение 30—60 с кристаллы алита окрашиваются в серовато-голубоватый, кристаллы белита — в бурый, а промежуточное вещество — в светлые цвета.

### 1.3. Рентгенографический анализ

1.3.1. Общие сведения. Под рентгенографическим анализом понимается совокупность разнообразных методов исследования в которых используются рентгеновские лучи — поперечные электромагнитные колебания с длиной волны от  $\approx 10^{-3}$  до 10 нм

В источниках рентгеновских лучей — рентгеновских трубках — для их получения используют столкновение ускоренных под действием высокого напряжения электронов с металлическим антикатодом. Возникающее при этом рентгеновское излучение в зависимости от длины волны разделяют на жесткое (с длиной волны до 0,1 нм) и мягкое (с длиной волны  $>0,1-0,5$  нм), а в зависимости от спектрального состава — на непрерывное (сплошное) и характеристическое (линейчатое), определяемое только природой вещества антикатада, а также на полихроматическое, состоящее из волн различной длины, и монохроматическое — излучение с определенной длиной волны. В последнем случае в основном применяют линии  $K_{\alpha}$ -серии (возникающей при переходе электронов в атомах с L-слоя на K-слой) металлов от хрома (обозначается  $CrK_{\alpha}$ ) до молибдена ( $MoK_{\alpha}$ ), длины волн которых лежат в интервале от 0,23 до 0,07 нм. Для монохроматизации рентгеновского излучения используются селективно поглощающие фильтры и кристаллы — монохроматоры.

Возможность использования рентгеновских лучей для исследования кристаллических веществ основана на том, что их длина волны сопоставима с расстоянием между упорядоченно расположенными атомами (атомными плоскостями) в решетке кристаллов, которая является для рентгеновских лучей естественной дифракционной решеткой. Сущность рентгенографических методов анализа заключается в изучении дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями.

Основой рентгенографического анализа является уравнение Вульфа — Брэгга, связывающее угол  $\Theta$  падения (или отражения) на атомную плоскость рентгеновского луча с его длиной волны  $\lambda$  и межплоскостным расстоянием  $d$ :

$$n\lambda = 2d\sin\Theta,$$

где  $n$  — целое число (1, 2, 3 и т. д.), называемое порядком отражения.

Отраженный пучок рентгеновских лучей, который может быть зарегистрирован, возникает только в том случае, если соблюдается указанное равенство. Лучи, отраженные в других направлениях под углами, не удовлетворяющими уравнению Вульфа — Брэгга, взаимно погашаются. Межплоскостные расстояния  $d$ , т. е. расстояния между двумя соседними параллельными и кристаллографически идентичными атомными плоскостями в решетке кристалла являются важнейшими материальными константами, характеризующими структуру данного вещества.

Рентгенографические методы анализа используются в настоящее время для изучения структуры, состава и свойств различных, в том числе строительных, материалов. Широкому распространению рентгенографического анализа способствовали его объективность, универсальность, точность и возможность

решения разнообразных задач, часто недоступных для других методов исследования. С помощью рентгенографического анализа исследуют качественный и количественный минералогический состав материалов (рентгенофазовый анализ); тонкую структуру кристаллических веществ — форму, размер и тип элементарной ячейки, симметрию кристалла, координаты атомов в пространстве (рентгеноструктурный анализ); степень совершенства кристаллов и наличие в них дефектов и зональных напряжений; размеры мозаичных блоков в монокристаллах; тип твердых растворов, степень их упорядоченности и границы растворимости; размер и ориентировку частиц в дисперсных системах; текстуру веществ и состояние поверхностных слоев различных материалов; плотность и термическое расширение; внутренние микродефекты в изделиях (дефектоскопия) и т. д.

Все установки для рентгенографического анализа включают в себя устройство для генерации первичного рентгеновского излучения, устройство для регистрации рентгеновских лучей, отраженных от исследуемого образца, и различные вспомогательные приспособления — держатели образцов, устройства для точного измерения углов поворота образца и счетчика (гониометры) и т. д. Для получения первичного рентгеновского излучения используются рентгеновские трубки, входящие в состав рентгеновских аппаратов, представляющих собой устройства для питания рентгеновских трубок. Для регистрации рентгеновских лучей в рентгенографическом анализе применяются два метода: фотографический — с использованием рентгеновских камер, основанный на почернении фотоэмульсии под действием рентгеновского излучения, и дифрактометрический — с использованием счетчиков квантов рентгеновского излучения. Рентгеновские установки с использованием счетчиков квантов рентгеновского излучения называются дифрактометрами. К наиболее распространенным счетчикам квантов относятся ионизационные (типа Гейгера — Мюллера) и сцинтилляционные счетчики. Работа первых основана на способности рентгеновского излучения ионизировать газы, а вторых — на способности вызывать люминесцентное свечение некоторых веществ в виде вспышек — сцинтилляций — видимого света.

В зависимости от задачи рентгенографического анализа применяют различные методы и схемы съемки рентгенограмм. Для структурного анализа используются исследования отдельных монокристаллов в монохроматическом (метод вращения кристалла) или полихроматическом (метод неподвижного кристалла, или метод Лауэ) рентгеновском излучении. Для качественного и количественного анализа кристаллических веществ применяется метод порошка с использованием порошкообразного поликристаллического образца и монохроматического излучения. При этом методе на рентгенограмме фиксируются отражения (дифракционные максимумы) рентгеновских

лучей от тех в целом хаотически (т. е. под разными углами по отношению к рентгеновскому излучению) расположенных кристаллов, ориентировка которых будет удовлетворять уравнению Вульфа — Брэгга. Для увеличения числа кристаллов, участвующих в отражении, образец во время съемки рентгенограммы может подвергаться вращению.

В настоящее время для качественного и количественного анализа кристаллических веществ применяются в основном методы с дифрактометрической регистрацией отраженного рентгеновского излучения с использованием различных дифрактометров. Отечественной промышленностью выпускаются, например, рентгеновские установки марки ДРОН — дифрактометры рентгеновские общего назначения, используемые для проведения широкого круга структурных и фазовых исследований поликристаллических материалов и монокристаллов.

**1.3.2. Общие принципы дифрактометрической съемки рентгенограмм.** В дифрактометрах регистрация дифракционной картины осуществляется последовательно во времени счетчиком,двигающимся по окружности вдоль отраженного от образца пучка рентгеновских лучей, т. е. дифракционная картина получается постепенно по мере поворота счетчика. В связи с этим экспозиция отдельных дифракционных максимумов оказывается весьма малой, и для получения достаточной интенсивности отражения необходимо использовать фокусирующие методы съемки.

Фокусировка в дифрактометрах осуществляется по методу изогнутого образца (схема Зеемана — Болина) или по методу плоского образца (схема Брэгга — Brentana). В первом случае фокус рентгеновской трубки, изогнутый образец и щель счетчика располагаются на одной окружности, причем счетчик движется вокруг оси, проходящей через центр этой окружности. Во второй, более распространенной схеме фокусировки (рис. 1.6) щель счетчика и рентгеновская трубка располагаются на окружности определенного радиуса, по которой движется счетчик, а в центре этой окружности находится плоский образец, вращающийся вокруг нормали к его плоскости. Образцы обычно представляют собой плоские шлифы, получаемые набивкой исследуемого порошкообразного материала в круглые пластмассовые кюветы или наклеиванием порошка на подложку. Поверхность плоского образца во время съемки должна всегда оставаться касательной к окружности фокусировки, т. е. окружности, на которой в данный момент находятся фокус рентгеновской трубки, центр плоского образца и входная щель счетчика. Для этого необходимо, чтобы при повороте счетчика на угол  $2\theta$  образец повернулся на угол  $\theta$  (см. рис. 1.6), т. е. чтобы угловая скорость вращения счетчика была вдвое больше угловой скорости вращения образца.

При движении счетчика по окружности вдоль отраженного

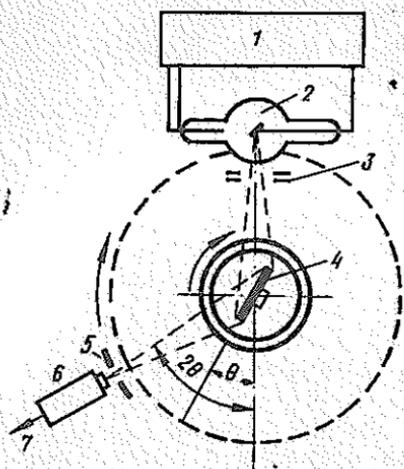


Рис. 1.6. Схема дифрактометрической съемки плоского образца  
 1 — генераторное устройство; 2 — рентгеновская трубка; 3 — диафрагма первичного пучка; 4 — образец; 5 — диафрагма счетчика; 6 — счетчик; 7 — регистрирующее устройство

от образца пучка рентгеновских лучей на диаграммной ленте самописца дифрактометра записывается рентгенограмма исследуемого вещества, типичный вид которой показан на рис. 1.7. Запись состоит из набора дифракционных максимумов (пиков) и проставляемых автоматически реперных отметок (вертикальных линий), характеризующих угол  $\Theta$  падения (отражения) рентгеновских лучей на образец.

**1.3.3. Расшифровка рентгенограмм.** Под расшифровкой рентгенограмм при качественном и количественном рентгенофазовом анализе понимается определение углов отражения  $\Theta$  и межплоскостных расстояний  $d$ , соответствующих дифракционным максимумам на рентгенограмме, а также определение относительной интенсивности  $I$  этих максимумов.

При дифрактометрической съемке углы  $\Theta$  определяют по реперным отметкам на рентгенограмме, наносимым через определенное число градусов (обычно 1 или  $0,5^\circ$ ). Для этого сначала у каждой реперной отметки проставляют соответствующее ей значение числа градусов, затем измеряют расстояние между любыми двумя соседними реперными отметками и определяют, скольким угловым минутам соответствует 1 мм диаграммной ленты (цена деления). После этого измеряют расстояние от вертикали, проведенной параллельно реперной линии через максимум каждого пика, до ближайшей реперной отметки, умножают эту величину на цену деления и, прибавляя (или отнимая, в зависимости от того, измеряется ли это расстояние до ближайшей предшествующей пику или следующей за пиком отметки) полученное значение к числу градусов данной реперной отметки, определяют угол  $\Theta$ , соответствующий данному пику (дифракционному максимуму).

По найденным для каждого пика значениям  $\Theta$  и известной длине волны  $\lambda$  применяемого рентгеновского излучения опре-

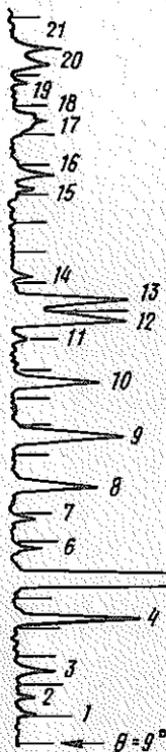


Рис. 1.7. Рентгенограмма цементной сырьевой смеси (цифры соответствуют номерам линий в табл. 1.2, вертикальные линии — реперные отметки).

деляют соответствующее данному пику межплоскостное расстояние  $d$ , используя уравнение Вульфа — Брэгга ( $n$  — порядок отражения — принимается в этом случае равным 1), или, чаще, соответствующие справочные таблицы, в которых для различных длин волн рентгеновского излучения приведены заранее рассчитанные значения  $d$  в зависимости от  $\theta$ .

Определение относительной интенсивности пиков производится по их высоте от точки максимума до линии фона (основания дифрактометрической кривой). Существуют различные шкалы относительной интенсивности. При использовании качественной шкалы самый сильный пик оценивается как о. с. (очень сильный), а остальные в зависимости от их интенсивности, как с. (сильный), ср. (средний), сл. (слабый), о. сл. (очень слабый). При использовании количественной шкалы наиболее интенсивному пику присваивается максимальный балл 10 (десятибалльная шкала) или 100 (стобалльная шкала), а интенсивности остальных пиков выражаются меньшими числами в зависимости от отношения их высоты к высоте максимального пика.

#### 1.3.4. Качественный рентгенофазовый анализ. Задачей ка-

качественного рентгенофазового анализа является определение (идентификация) природы кристаллических фаз, содержащихся в исследуемом материале. Анализ основан на том, что каждое индивидуальное кристаллическое соединение дает специфическую рентгенограмму с определенным набором дифракционных максимумов (или линий) и их интенсивностью. В настоящее время имеются достоверные рентгенографические данные о большом числе известных кристаллических соединений, эталонные рентгенограммы которых приводятся в различной справочной литературе или отдельных публикациях.

Сущность качественного рентгенофазового анализа сводится к сопоставлению экспериментально определенных значений межплоскостных расстояний  $d$  и относительных интенсивностей  $I$  линий с эталонными рентгенограммами. Если на полученной от исследуемого образца рентгенограмме присутствуют дифракционные максимумы со значениями  $d$  и  $I$ , характерные для данного соединения, то это значит, что оно присутствует в исследуемом материале.

Идентификация фаз после получения рентгенограммы начинается с определения углов  $\Theta$  и соответствующих им межплоскостных расстояний, а также относительных интенсивностей каждой линии. Обычно значения  $d$  определяются с точностью  $\pm 0,001$  нм для углов  $\Theta < 60^\circ$  и  $\pm 0,0001$  нм для  $\Theta > 60^\circ$ . Интенсивность оценивается качественно или количественно, например, по десятибалльной или стобалльной шкале. Полученные данные рекомендуется сводить в таблицу (табл. 1.2). Для анализа выбирают наиболее интенсивную линию на рентгенограмме исследуемого материала (при наличии нескольких таких линий с одинаковой интенсивностью берут линию с наименьшим значением  $d$ ). По справочным эталонным рентгенограммам отбирают соединения, имеющие интенсивную линию с аналогичным значением  $d$ . Затем на рентгенограмме выбирают еще 2—3 интенсивные линии и сравнивают значения их  $d$  и интенсивностей с линиями отобранных соединений. Если все линии эталонной рентгенограммы отвечают определенным линиям рентгенограммы исследуемого материала без существенных отличий их относительной интенсивности, первое соединение можно считать идентифицированным (найденным). Из оставшихся на рентгенограмме линий опять выбирают наиболее интенсивную, и всю операцию повторяют сначала. Анализ продолжается до тех пор, пока все линии рентгенограммы не будут отнесены к определенным соединениям.

При идентификации фаз в ходе качественного рентгенографического анализа следует учитывать ряд обстоятельств, влияющих на правильность и точность определения состава многофазных смесей.

1. При сравнении значений  $d$  на полученной и эталонной рентгенограммах следует иметь в виду, что в определенных

Таблица 1.2. Расшифровка рентгенограммы сырьевой смеси (см. рис. 1.7)

№ линии	Угол $\theta$	d, нм	l	Идентифицируемая фаза (в скобках — интенсивности на эталонных рентгенограммах)		
1	10°00'	0,444	1	—	—	Галлуазит (с.)
2	10°27'	0,425	3	—	Кварц (с.)	—
3	11°33'	0,385	10	Кальцит (ср. с.)	—	—
4	13°19'	0,335	20	—	Кварц (о. о. с.)	—
5	14°42'	0,304	100	Кальцит (о. о. с.)	—	—
6	15°45'	0,284	2	Кальцит (о. сл.)	—	—
7	16°42'	0,268	1	—	—	Галлуазит (сл.)
8	18°00'	0,249	12	Кальцит (ср.)	—	—
9	19°48'	0,228	18	Кальцит (с.)	Кварц (ср. с.)	—
10	21°39'	0,209	14	Кальцит (с.)	—	—
11	23°00'	0,197	1	—	Кварц (сл.)	—
12	23°51'	0,193	18	Кальцит (сл.)	—	Галлуазит (сл.)
13	24°18'	0,187	18	Кальцит (ср. с.)	—	—
14	25°09'	0,181	2	—	Кварц (ср. с.)	—
15	28°27'	0,162	3	Кальцит (о. сл.)	—	—
16	28°48'	0,160	5,5	Кальцит (сл.)	—	—
17	30°30'	0,152	5	Кальцит (о. сл.)	—	—
18	30°45'	0,151	4,5	8	8	Галлуазит (о. с.)
19	31°42'	0,147	1	—	Кварц (о. сл.)	Галлуазит (сл.)
20	32°25'	0,144	5	Кальцит (сл.)	—	—
21	32°54'	0,142	4	Кальцит (о. о. сл.)	—	— 41

пределах они могут отличаться друг от друга. Это связано не только с ошибками самого анализа, но и с тем, что в справочной литературе приводятся данные, как правило, для чистых веществ, а в многофазных смесях возможно образование твердых растворов, что связано с изменением межплоскостных расстояний. При отсутствии заметной растворимости с достаточной для практики точностью можно принять, что допустимые отклонения межплоскостных расстояний на рентгенограмме исследуемой смеси составляют  $\pm 1\%$  от значения  $d$  на эталонной рентгенограмме.

2. Идентификация фаз считается надежной, если на рентгенограмме исследуемого материала наблюдается по крайней мере 3—5 наиболее интенсивных линии определяемого соединения, хотя в ряде случаев и этого может оказаться недостаточно.

3. При сравнении интенсивностей дифракционных максимумов исследуемой и эталонной рентгенограмм следует учитывать, что абсолютные величины и соотношения интенсивностей могут существенно изменяться в зависимости от состава смеси, размера кристаллов, условий съемки и т. д. Например, при совпадении  $d$  линий двух фаз их интенсивности будут суммироваться, и полученное значение интенсивности при данном значении  $d$  фактически ничему не будет соответствовать; при небольшом содержании той или иной фазы ее слабые линии вообще могут отсутствовать на рентгенограмме. Однако, хотя совокупность ряда неблагоприятных факторов и может вызвать изменения в соотношении интенсивности линий, в общем случае, как правило, соотношения интенсивностей определяемой фазы на рентгенограмме исследуемого материала и на эталонной рентгенограмме должны соответствовать друг другу.

4. Для каждой кристаллической фазы существует определенное минимальное содержание в исследуемой смеси, при котором возможно ее определение данным методом рентгенографического анализа. Это минимальное количество называется чувствительностью метода, которая зависит как от природы определяемого вещества и состава смеси, так и от условий съемки. Дифрактометрическая съемка вращающегося образца при правильно выбранном режиме позволяет существенно повысить чувствительность и обеспечивает идентификацию многих минеральных фаз при их присутствии в исследуемом материале в количестве всего 2—3%.

В качестве примера рассмотрим качественный рентгенофазовый анализ цементной сырьевой смеси. Съемка проводилась на дифрактометре ДРОН-1,5. На рис. 1.7 показана полученная рентгенограмма с пронумерованными линиями, а в табл. 1.2 приведены результаты расшифровки рентгенограммы, т. е. значения углов  $\Theta$ , межплоскостных расстояний  $d$  и относительных интенсивностей  $I$ . Наиболее интенсивным на рентгено-

грамме является пик с  $d = 0,304$  нм. Поскольку известно, что исследуемый материал принадлежит к цементной сырьевой смеси, отбираем эталонные рентгенограммы минералов, обычно встречающихся в таких смесях, с максимально интенсивной линией с указанным значением  $d$  (с учетом возможного расхождения в значениях  $d$  в пределах  $\pm 1\%$ ). К таким минералам, в частности, относится кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ) с наиболее интенсивной линией  $d = 0,3035$  нм. Сопоставление всех остальных линий кальцита на полученной и эталонной рентгенограммах с учетом относительных интенсивностей показывает их полное совпадение. Отсюда можно сделать вывод, что одной из фаз смеси является кальцит. Исключаем его линии из общего набора линий на полученной рентгенограмме. Из оставшихся линий выбираем наиболее интенсивную с  $d = 0,335$  нм, проводим аналогичную операцию и находим, что она принадлежит кварцу, так как остальные линии этого соединения на полученной и эталонной рентгенограммах также хорошо совпадают. Оставшиеся линии с относительно небольшой интенсивностью можно отнести к глинистому минералу галлуазиту. Таким образом, анализируемая сырьевая смесь содержит  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и глину, причем сравнение интенсивностей этих фаз позволяет сделать вывод о преобладании в смеси  $\text{CaCO}_3$ , на основании чего можно предположить, что анализу подвергалась портландцементная сырьевая смесь.

#### 1.4. Термические методы анализа

**1.4.1. Общие сведения.** Термические (термографические) методы анализа основаны на изучении характера изменений физико-химических свойств веществ при изменении температуры. В зависимости от изучаемого в процессе нагревания или охлаждения свойства вещества различают несколько видов термического анализа: термический анализ (ТА) и дифференциальный термический анализ (ДТА), основанные на определении изменения энергии системы; термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термогравиметрический (ДТГ) методы анализа, основанные на определении изменения массы вещества; газовойолукометрический метод анализа, основанный на определении объема выделяющейся газовой фазы; дилатометрический метод анализа, основанный на определении изменения размеров образца, и т. д. Существуют также комбинированные методы термического анализа, в частности, дериватографический метод, который заключается в одновременном проведении ТА, ДТА, ТГ и ДТГ. К термическим относятся также и калориметрические методы анализа, используемые для определения теплоты различных процессов (образования и разложения химических соединений, плавления, растворения, гидратации и т. д.), теплоемкости веществ и т. д.

К числу наиболее широко применяемых в настоящее время

методов анализа силикатов и сырьевых материалов для их получения относятся методы дифференциального термического и дифференциального термогравиметрического анализов. Распространение этих методов анализа обусловлено возможностью получения с их помощью разносторонней информации о свойствах веществ в различных состояниях и процессах, протекающих с их участием, что широко используется в исследовательской практике и для контроля технологических процессов. Эти методы, в частности, позволяют проводить качественный и количественный фазовый анализ материалов, изучать происходящие в них при изменении температуры процессы и определять их количественные характеристики, получать термодинамические характеристики (значения энтальпии, энергии активации и т. д.) веществ, изучать кинетику различных процессов и т. д.

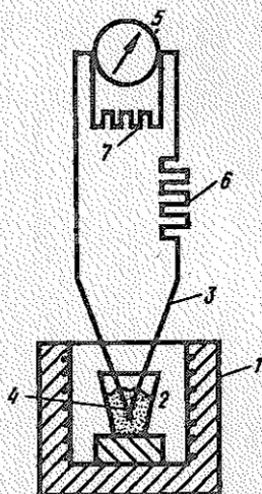
**1.4.2. Принцип дифференциальных термического и термогравиметрического анализов.** Подавляющее большинство физико-химических процессов сопровождается изменением энтальпии системы, т. е. тепловыми эффектами поглощения (эндотермические процессы) или выделения (экзотермические процессы) теплоты. К эндотермическим относятся, например, процессы плавления, дегидратации, декарбонизации, распада химических соединений на более простые твердые продукты, энантиотропные полиморфные превращения и т. д., к экзотермическим — процессы окисления, кристаллизации, перехода вещества из неустойчивого состояния в устойчивое, твердофазовые реакции, монокотропные полиморфные превращения и т. д.

Принцип термографии заключается в фиксации тем или иным способом тепловых эффектов, проявляющихся в увеличении или понижении температуры исследуемой системы. Простейшим способом термического анализа (ТА) является запись изменения температуры вещества в процессе его нагревания или охлаждения с помощью обычной термомпары в координатах «температура — время» (рис. 1.8). Выделение или поглощение тепла в исследуемом веществе проявляется на кривых такой простой записи (рис. 1.9) в зависимости от характера процесса в виде площадок (температурных остановок) или изгибов кривых. Недостаток простой температурной записи, используемой в ТА, — сравнительно малая чувствительность, не позволяющая получать достаточно точную качественную, а тем более количественную характеристику исследуемых процессов, особенно если они сопровождаются небольшими тепловыми эффектами.

Гораздо более точным и чувствительным является метод дифференциальной записи кривых нагревания или охлаждения, используемый в ДТА. При такой записи кривые строятся не в координатах «температура — время», как при простой записи, а в координатах «разность температур — время». В этом случае изменение температуры в исследуемом веществе при его нагревании или охлаждении сравнивается с изменением температуры

Рис. 1.8. Схема простейшей установки для термического анализа (ТА)

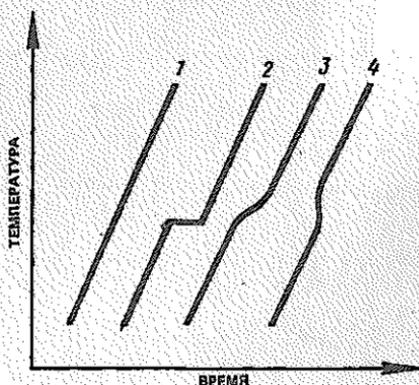
1 — электропечь; 2 — тигель с исследуемым веществом; 3 — термопары; 4 — горячий спай термопары; 5 — гальванометр; 6 — последовательное сопротивление; 7 — шунтовое сопротивление



в каком-либо инертном веществе (эталоне), в котором в данном температурном интервале не происходит никаких физико-химических превращений, связанных с тепловыми эффектами. Принципиальная схема соединения термопар для получения дифференциальной записи представлена на рис. 1.10. Схема состоит из двух одинаковых термопар, одноименные концы которых (в точке  $m$ ) соединены вместе. Спай одной термопары помещается в исследуемое вещество. В цепь этой термопары включен гальванометр простой записи (ТА), фиксирующий по величине электродвижущей силы (ЭДС), возникающей в цепи термопары, температуру исследуемого образца. Спай второй термопары помещается в эталонное вещество. Гальванометр дифференциальной записи (ДТА), включенный в цепь, образованную первой и второй термопарами, характеризует разность температур между образцом и эталоном. При равенстве температур образца и эталона возникающие в термопарах равные

Рис. 1.9. Кривые ТА (простая запись)

1 — без тепловых процессов; 2 — с тепловым процессом в инвариантной системе (например, с плавлением или кристаллизацией); 3 — с эндотермическим процессом в поливариантной системе; 4 — с экзотермическим процессом в поливариантной системе



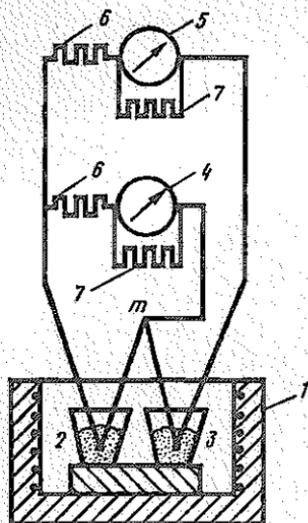


Рис. 1.10. Схема соединения термопар в установке для ДТА  
 1 — электропечь; 2 — тигель с исследуемым веществом; 3 — тигель с эталоном; 4 — гальванометр простой записи; 5 — гальванометр дифференциальной записи; 6 — последовательное сопротивление; 7 — шунтовое сопротивление

и направленные навстречу друг другу ЭДС будут взаимно компенсироваться, т. е. гальванометр дифференциальной записи не даст никаких показаний и эта запись будет иметь вид ровной линии (нулевой линии), параллельной оси абсцисс (времени). Если же в исследуемом образце происходят процессы, связанные с выделением или поглощением тепла, то возникающая разность температур между образцом и эталоном вызывает образование в термопарах разновеликой ЭДС, в результате чего на кривой дифференциальной записи в соответствии с показанием гальванометра появятся пики (эффекты), направленные вниз (эндотермические эффекты) или вверх (экзотермические эффекты). Общий вид получаемой при ДТА записи (термограммы) приведен на рис. 1.11.

Сущность термогравиметрического метода анализа (ТГ) заключается в определении с помощью взвешивания изменения

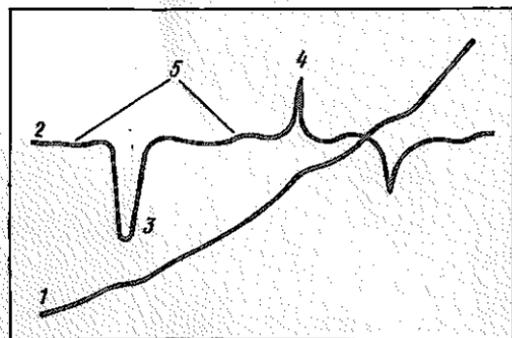
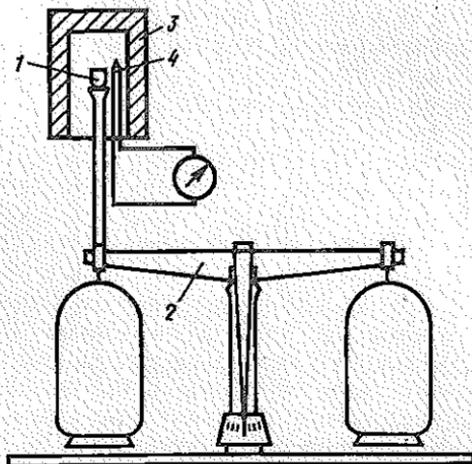


Рис. 1.11. Общий вид термограммы, получаемой при ДТА  
 1 — кривая простой записи; 2 — кривая дифференциальной записи; 3 — эндотермический эффект; 4 — экзотермический эффект; 5 — нулевая линия

Рис. 1.12. Схема простейшей установки для термогравиметрического анализа (ТГ)



массы исследуемого вещества в процессе его нагревания. Схема простейшей установки для проведения ТГ представлена на рис. 1.12. Исследуемое вещество помещается в тигель 1, опирающийся на коромысло весов 2. В ходе нагревания тигля в печи 3 в условиях, обеспечивающих равномерное повышение температуры, измеряемой с помощью термопары 4, автоматически определяется изменение массы тигля с образцом и производится запись кривой ТГ (рис. 1.13) в координатах, «масса — время» (при равномерном изменении температуры это равно-

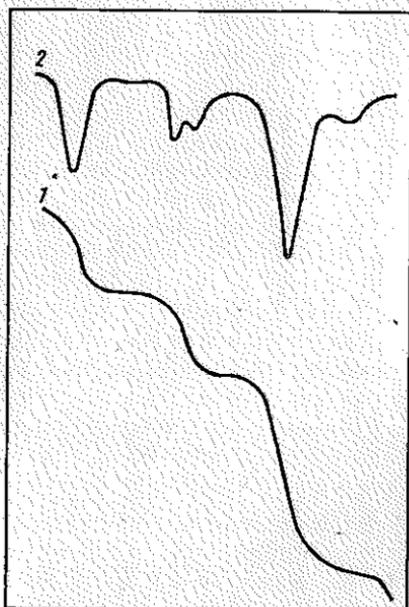


Рис. 1.13. Кривые термогравиметрического анализа  
1 — кривая ТГ; 2 — кривая ДТГ

сильно координатам «масса — температура»). Недостаток такой простой (интегральной) записи заключается в том, что, позволяя определять общую потерю массы в данном температурном интервале, она не дает возможности достаточно точно оценить скорость изменения массы на разных участках кривой ТГ. Поэтому по этой кривой, бывает затруднительно разграничить потери массы, если, например, два процесса, которыми эти потери вызываются, лежат в близких или перекрывающихся температурных интервалах, или если чередуются процессы с большим и небольшим изменением массы.

В этом случае более чувствительным является метод ДТГ, который дает дифференциальную кривую потери массы, т. е. графическую запись функции, которая по существу является производной от функции, выражаемой графиком простой записи ТГ. Схема установки для такой дифференциальной записи приведена на рис. 1.14. В отличие от схемы для простой записи (см. рис. 1.12) в этой схеме к одному плечу весов 1 подвешивается катушка 2 с большим числом витков проволоки, располагающаяся в поле постоянного магнита 3 и подключенная к гальванометру 4 высокой чувствительности. При нарушении равновесия весов вследствие изменения массы исследуемого образца катушка начинает двигаться. Витки катушки пересекают при этом силовые линии магнита, в результате чего в катушке индуцируется ток, напряжение которого пропорционально скорости движения катушки, т. е. скорости изменения массы. Вследствие этого на кривой ДТГ (см. рис. 1.13) появляются пики, позволяющие гораздо более точно по сравнению с простой кривой ТГ определять скорость изменения массы образца при различных температурах.

Одновременное определение изменений энтальпии и массы вещества в процессе изменения температуры в тождественных условиях позволяет получать более полную и точную характеристику процессов, протекающих в исследуемом материале, и в то же время сократить общее время анализа. Этот принцип реализуется в дериватографическом методе анализа, при котором на одной и той же пробе исследуемого материала измеряются и записываются в виде соответствующих кривых температура образца (ТА), изменения энтальпии (ДТА), изменения массы (ТГ) и скорости изменения массы (ДТГ). Преимущества дериватографического метода анализа обусловили в последнее время его широкое распространение для термического исследования различных, в том числе силикатных материалов.

Запись указанных кривых в приборах для термического анализа осуществляется с помощью самописца на диаграммной ленте или фотографическим способом на фотобумаге.

**1.4.3. Схема устройства дериватографа.** На рис. 1.15 приведена принципиальная схема устройства дериватографа Q-1500D (ВР). В электропечи 1 находятся платиновые тигли 2 и 3, содержа-

Рис. 1.14. Схема установки для дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ)

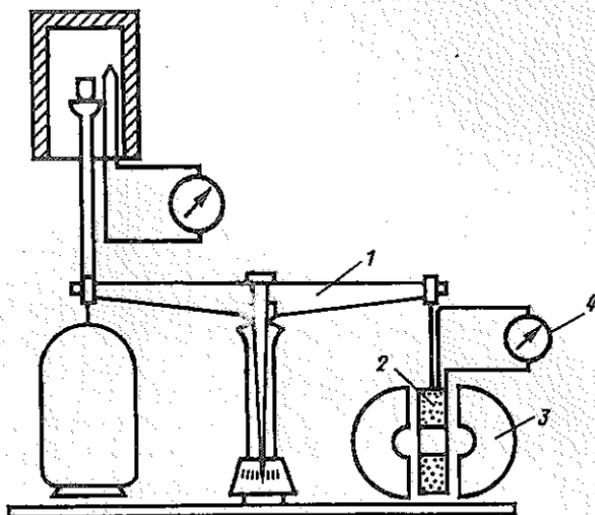
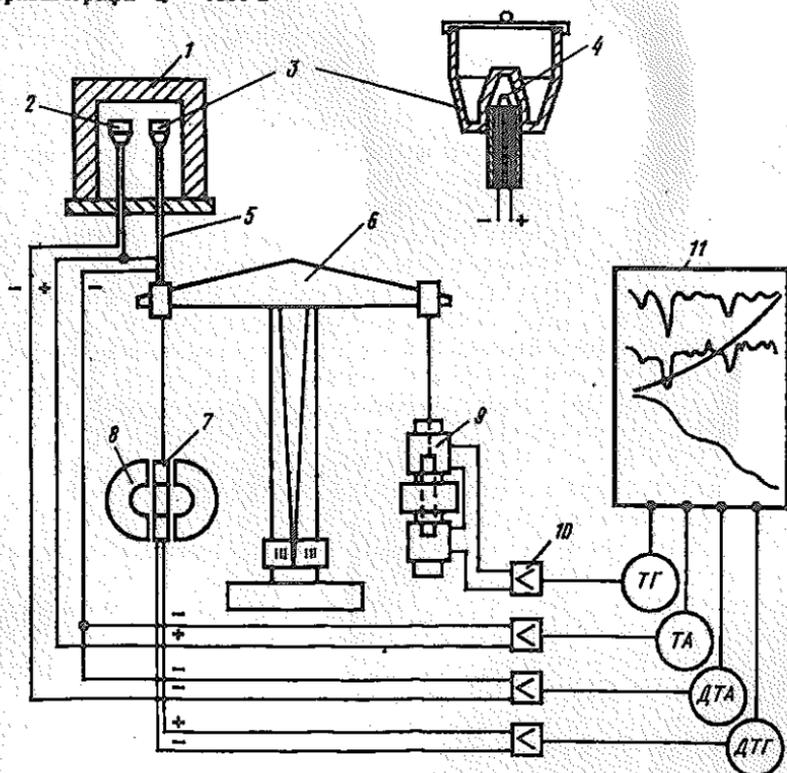


Рис. 1.15. Принципиальная схема устройства дериватографа Q = 1500 D



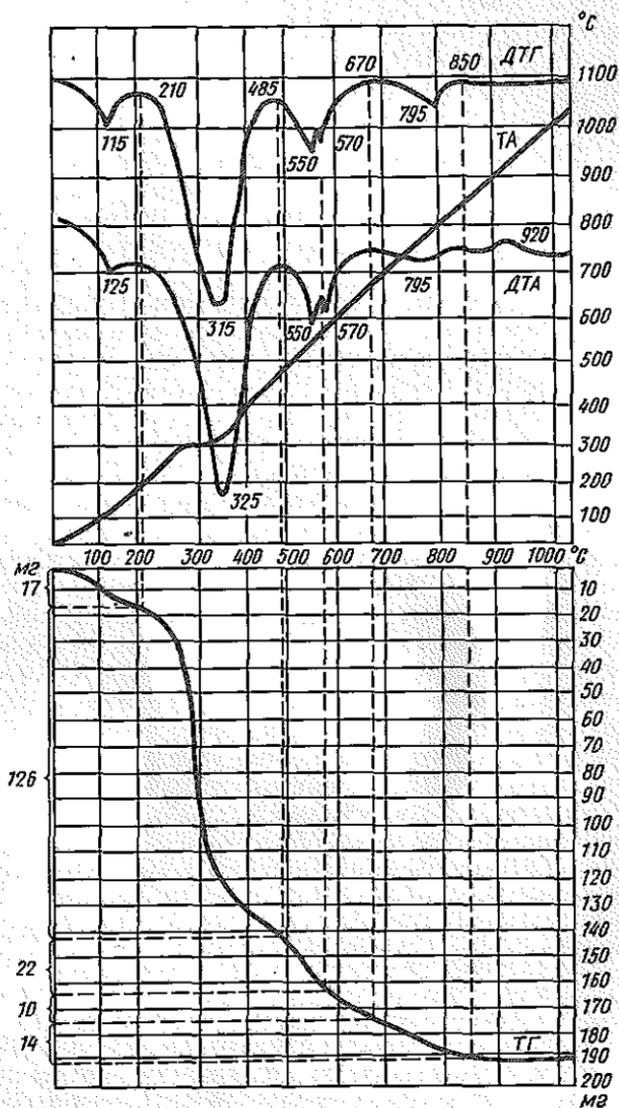
щие соответственно эталонное и исследуемое вещество. Снизу в выемке на дне тиглей помещаются горячие спаи 4 термопар. Тигель 3 с исследуемым веществом установлен на фарфоровой трубке-держателе 5, опирающейся на одно коромысло весов 6, к которому подвешена катушка 7 с витками проволоки, перемежающаяся между полюсами постоянного магнита 8. К другому коромыслу весов подвешен сердечник дифференциального трансформатора 9. Запись кривых ТА, ДТА, ТГ и ДТГ осуществляется через усилители 10 четырехканальным микровольтовым самописцем на диаграммной ленте 11 (запись в дериватографах может также осуществляться фотографическим способом с использованием включаемых в схему зеркальных гальванометров).

Кривые ТА и ДТА записываются с помощью термопар, находящихся в тиглях с исследуемым веществом и эталоном, по принципу, изложенному выше (см. рис. 1.10). Кривая ТГ записывается с помощью дифференциального трансформатора 9, который преобразует движение коромысла весов при изменении массы пробы в электрический сигнал. Запись кривой ДТГ производится по величине тока, индуцируемого в катушке 7, находящейся между полюсами магнита 8 (см. рис. 1.14). Этот ток одновременно может использоваться в дериватографе Q-1500D и для другой цели, а именно, для проведения ДТГ в квазиизотермическом режиме. Одним из источников ошибок при обычном термическом анализе является образование перепада температур внутри пробы при ее нагревании в динамическом режиме, т. е. при непрерывном и достаточно быстром повышении температуры в печи. Величина этих ошибок значительно уменьшается, если температура в печи непрерывно повышается до тех пор, пока в образце не начался процесс, приводящий к изменению массы, а во время этого процесса образец выдерживается в условиях, близких к изотермическим. Такая программа нагревания в квазиизотермическом режиме осуществляется в дериватографе автоматически за счет регулирования напряжения питания печи при изменении массы исследуемого образца в зависимости от сигналов, поступающих из катушки 7.

Навеска материала, исследуемого на дериватографе, колеблется от 0,2 до 3 г. Скорость нагрева печи регулируется программным устройством в пределах от 1 до 20 град/мин, максимальная температура нагрева составляет от 150 до 1500 °С. Максимальная чувствительность весов при записи кривой изменения массы составляет 0,2 мг на одно деление шкалы потери массы (при навеске 0,2 г). Дериватограф позволяет проводить исследования в атмосфере различных газов или, если требуется, при непрерывном удалении из печи выделяющихся газообразных продуктов с помощью потока воздуха.

Пример получаемой на дериватографе дериватограммы приведен на рис. 1.16.

Рис. 1.16. Дери-  
вограмма природ-  
ного боксита



1.4.4. Факторы, влияющие на результаты термического анализа. Выбор эталонного вещества. Основным требованием, предъявляемым к эталонным веществам, является их термостойкость, т. е. отсутствие в них в выбранном для анализа интервале температур каких-либо превращений, сопровождающихся выделением или поглощением тепла. Кроме того, эталонное и исследуемое вещества должны иметь как можно более близкие по величине тепловые свойства — теплопровод-

ность, температуропроводность и теплоемкость. Это обеспечивает идентичность условий их нагревания при термическом анализе и повышает его точность. Размер частиц порошка эталона и исследуемого вещества, а также степень их уплотнения в тиглях должны быть по возможности одинаковыми.

При правильном подборе эталонного вещества нулевая дифференциальная кривая (см. рис. 1.11), т. е. кривая на участках, не имеющих тепловых эффектов, должна быть приблизительно параллельна оси абсцисс (оси времени) термограммы. При неправильном подборе эталона нулевая кривая будет отклоняться вверх или вниз по отношению к оси абсцисс. Например, при большой по сравнению с эталоном теплопроводности исследуемого вещества нулевая кривая будет отклоняться вверх, а при большей теплоемкости — вниз. Это искажает вид термического эффекта, затрудняет точное определение температуры, т. е. вносит большие погрешности в результаты термического анализа.

На вид термограммы оказывает также влияние соотношение навесок исследуемого вещества и эталона. При близости их тепловых свойств массы этих навесок должны быть примерно одинаковыми, поскольку большая по сравнению с эталоном навеска исследуемого вещества вызывает отклонение нулевой дифференциальной кривой от оси абсцисс, а меньшая — отклонение в противоположном направлении. Поскольку практически невозможно подобрать эталон, абсолютно идентичный по своим тепловым свойствам исследуемому веществу, правильное положение нулевой линии можно отрегулировать, несколько увеличивая или уменьшая навеску эталона по сравнению с навеской исследуемого вещества или разбавляя эталон каким-либо другим термоинертным веществом, не реагирующим с эталоном.

В практике термического анализа силикатных и других тугоплавких материалов в качестве эталонного вещества чаще всего используют прокаленные при температуре 1300—1500 °С  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунд) и  $\text{MgO}$  (периклаз).

**Градуировка термопар.** Для измерения температуры при термическом анализе можно использовать различные типы термопар: в области температур до 1000 °С обычно используют хромель-алюмелевые, никель-константановые, железо-константановые (в восстановительной среде) термопары, в области температур до 1300—1500 °С чаще всего применяются платина-платинородиевые термопары.

Непременным условием получения точных данных при термическом анализе является правильная градуировка термопар, позволяющая точно определять температурные границы термических эффектов. Градуировка производится по эталонным веществам с известными температурами (реперными точками) фазовых превращений, чаще всего температурами плавления и полиморфных превращений. Для градуировки обычно бывает

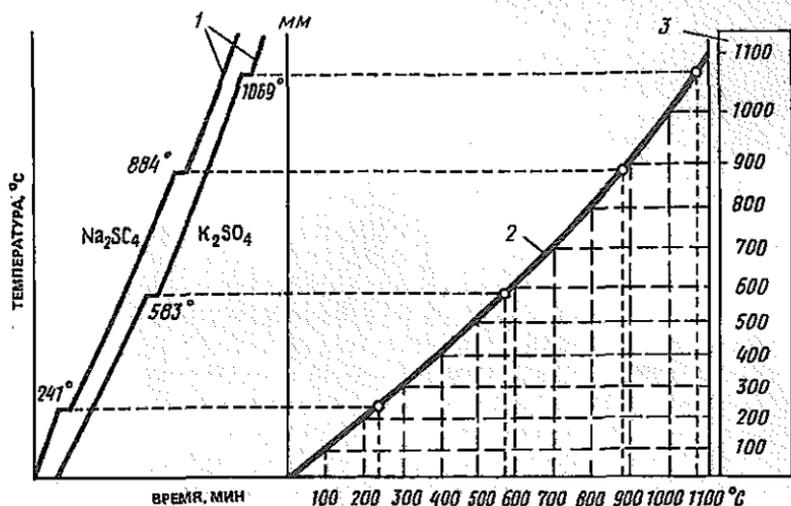


Рис. 1.17. Построение градуировочного графика  
 1 — кривые нагревания  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; 2 — градуировочный график;  
 3 — температурная линейка

достаточно четырех — пяти реперных точек в различных температурных областях.

Для градуировки до температуры  $\approx 1100^\circ\text{C}$  весьма распространенными эталонными веществами являются  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с реперными точками при  $241^\circ\text{C}$  (полиморфное превращение) и  $884^\circ\text{C}$  (плавление) и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  с реперными точками при  $583^\circ\text{C}$  (полиморфное превращение) и  $1069^\circ\text{C}$  (плавление). Построение градуировочного графика осуществляется следующим образом (рис. 1.17). Записываются простые кривые нагревания (ТА)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , на которых фиксируются площадки (остановки температуры), соответствующие температурам указанных фазовых превращений. На ординату градуировочного графика наносят расстояние (в мм) от оси абсцисс до горизонтальных площадок на кривых нагревания, а на абсциссу — значения соответствующих температур. По полученным точкам строят кривую. Затем на оси абсцисс методом интерполяции наносят все остальные температуры (обычно через  $100^\circ\text{C}$ ). Пользуясь градуировочным графиком, можно определить температуру любого эффекта на кривой ДТА. Для этого нужно измерить расстояние на анализируемой термограмме от оси абсцисс, проведенной через начальную температуру ( $20^\circ\text{C}$ ), до точки на кривой нагревания (ТА), соответствующей началу или максимуму данного эффекта на кривой ДТА, и по полученной величине ординаты с помощью градуировочного графика определить соответствующее значение температуры. Градуировку

термопар можно также проводить с помощью потенциометра по электродвижущей силе, которая соответствует различным температурам нагревания данной термопары. В процессе службы термопары нужно периодически повторно подвергать градуировке.

**1.4.5. Расшифровка термограмм.** При качественном термическом анализе расшифровка термограмм заключается в определении температурных границ термических эффектов и потери массы, а при количественном анализе — еще и в определении площади эффекта или потери массы.

Эндотермические эффекты характеризуются пиковыми значениями температуры, а экзотермические — температурой начала эффекта (начала процесса), однако обычно во всех случаях определяют температуры начала и максимального развития эффекта или пика потери массы. Точками на кривой ДТА и ДТГ, соответствующими этим температурам, являются точки перегиба нулевой кривой. Эти точки легко определить в случае резких изгибов нулевой кривой при образовании эффекта. Если же эффекты размыты, т. е. не имеют резких границ, то температуры начала или максимума эффекта будут соответствовать точкам пересечения продолжения прямолинейных участков нулевой линии и ветвей пика, как это показано на рис. 1.18. Определение температур начала и максимума эффектов усложняется в случае их взаимного перекрывания, при котором могут возникать двойные или даже тройные пики или изгибы на кривой ДТА или ДТГ (рис. 1.19). В этом случае температурные границы эффектов можно установить только приблизительно.

Для расшифровки обычной термограммы (см. рис. 1.18), содержащей только кривые ТА и ДТА, через точку *a* начала простой записи (кривой ТА) проводят ось абсцисс и перпендикулярно ей ось ординат. Из точек начала *1*, *3* и максимума *2*, *4* эффектов на кривой ДТА на ось абсцисс опускают перпендикуляры. Измеряя длины ординат *bc*, *de*, *fh* и *dk* от оси абсцисс до кривой ТА, по калибровочной кривой определяют соответствующие этим точкам температуры ( $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ ,  $t_4$ ).

Для определения указанных температур удобно пользоваться специальными температурными линейками, которые строят по градуировочному графику. Линейка может представлять собой прозрачную органическую пленку длиной до 25—30 см и шириной 2—3 см, на которую тушью наносят значения температур. Для этого пленку кладут на градуировочный график (см. рис. 1.17) параллельно оси ординат. Передвигаемая линейка вдоль оси абсцисс таким образом, чтобы ее край всегда оставался строго параллельным оси ординат, на нее наносят точки пересечения левого края линейки с градуировочной кривой. Этим точкам пересечения соответствуют определенные температуры на оси абсцисс градуировочного графика, которые и отмечают на

Рис. 1.18. Расшифровка термограммы  
 1 — точка, соответствующая температуре  $t_1$  начала эндотермического эффекта; 2 — точка, соответствующая температуре  $t_2$  максимума эндотермического эффекта; 3 — точка, соответствующая температуре  $t_3$  начала экзотермического эффекта; 4 — точка, соответствующая температуре  $t_4$  максимума экзотермического эффекта

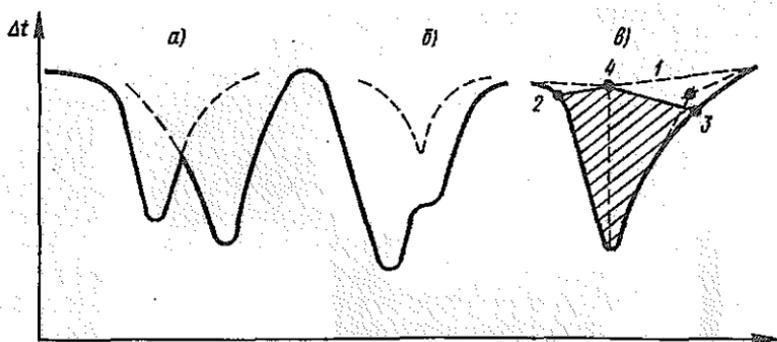
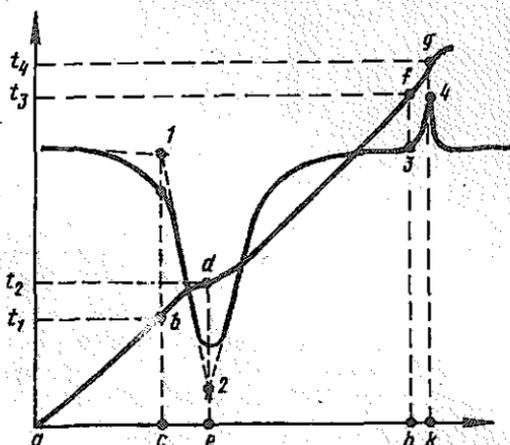


Рис. 1.19. Вид кривых ДТА при перекрытии эффектов (а, б) и определение площади эффекта (в)  
 1 — нулевая линия; 2 — начало эффекта; 3 — конец эффекта; 4 — точка пересечения нулевой линии с вертикалью, проходящей через максимум эффекта

линейке, например, через  $50^{\circ}\text{C}$ . Следует отметить, что образующаяся при этом на линейке шкала температур не является равномерной, что вызвано нелинейной зависимостью электродвижущей силы термопары от температуры. Для того чтобы с помощью температурной линейки определить температуру начала или максимума эффекта, ее накладывают параллельно оси ординат на расшифровываемую термограмму параллельно оси абсцисс, считывают с нее значения температур, соответствующие точкам пересечения края линейки с кривой ТА в местах, отвечающих точкам начала или максимума эффекта на кривой ДТА.

Расшифровка дериватограммы осуществляется в принципе аналогичным образом. При фотографической регистрации на

дериватограмму (см. рис. 1.16) автоматически наносятся горизонтальные калибровочные линии температуры и потери массы, значения которых откладываются на оси ординат дериватограммы. Для удобства определения температур эффектов можно построить и дополнительную температурную шкалу абсцисс, для чего через точки пересечения кривой ТА с горизонтальными калибровочными линиями проводят вертикали, параллельные оси ординат, и переносят соответствующие значения температур на ось абсцисс. При регистрации с помощью самописца на диаграммной ленте значения температур эффектов определяются с помощью температурной линейки, калиброванной по градуировочному графику, как это описано выше, а значения потери массы — по цене деления диаграммной ленты, определяемой в зависимости от максимальной предполагаемой потери массы. Цена деления в мг будет равняться частному от деления чувствительности весов (в дериватографе Q-1500D — от 20 до 2000 мг) на число делений диаграммной ленты по ординате потери массы дериватограммы.

Определение площади термического эффекта на кривой ДТА обычно производится планиметром. Иногда применяется и весовой метод, заключающийся в том, что из термограммы вырезают исследуемые пики и взвешивают вырезанную часть бумаги на весах. Зная массу единицы площади бумаги, на которой была снята термограмма, определяют площадь пика. Неточность замера площади чаще всего связана с неправильным проведением линий, ограничивающих термический эффект у его основания. Для правильного определения площади термического эффекта рекомендуется провести вертикальную линию, параллельную оси ординат и проходящую через максимум пика, после чего точку пересечения этой вертикали с нулевой дифференциальной кривой соединить соответственно с началом и концом эффекта (см. рис. 1.19).

**1.4.6. Использование термографии для исследования фазового состава и физико-химических превращений различных материалов.** Термограммы и дериватограммы используются в исследовательской практике для качественного и количественного фазового анализа различных материалов и изучения процессов, происходящих в них при нагревании или охлаждении.

Рассмотрим пример использования дериватограммы для качественного и количественного анализа боксита.

На рис. 1.16 приведена дериватограмма природного боксита. Исследуемая навеска составляла 1220 мг. Известно, что бокситы состоят в основном из минералов гидраргиллита  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ , бемита  $Al_2O_3 \cdot H_2O$  или диаспора  $Al_2O_3 \cdot H_2O$  и, кроме того, в виде примесей обычно содержат каолинит  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , гетит  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ , кальцит  $CaCO_3$ , кварц  $SiO_2$  и другие минералы. Для идентификации этих минералов в составе боксита необходимо иметь их термографические

характеристики, которые взяты из литературы (табл. 1.3).

Первый эндотермический эффект на кривой ДТА термogramмы в интервале температур от 20 до 125 °С соответствует пику потери массы на кривой ДТГ, которая судя по кривой ТГ начинается при 20, а заканчивается примерно при 210 °С и составляет 17 мг. В указанном температурном интервале из образца может удаляться только механически и адсорбционно связанная вода. Второй большой эндотермический эффект на кривой ДТА с началом при 210 и максимумом при 325 °С сопровождается в соответствии с кривой ТГ потерей массы 126 мг в интервале температур от 210 до 485 °С. Согласно данным, приведенными в табл. 1.3, этот эффект следует отнести к дегидратации гидраргиллита. Третий эндотермический эффект на кривой ДТА и соответствующий ему пик на кривой ДТГ является двойным с максимумами при 550 и 570 °С. При указанных температурах дегидратируются соответственно бемит и каолинит. Температуры разложения этих минералов близки друг другу, поэтому эффект получается двойным с точкой перегиба при 560 °С. Четвертый эндотермический эффект на кривой ДТА имеет максимум при 795 °С. Из всех возможных в боксите минералов этот эффект может отвечать только диссоциации кальцита —  $\text{CaCO}_3$ . На кривой ДТА при температуре 920 °С обнаруживается небольшой экзотермический эффект, который не сопровождается изменением массы (отсутствие пика на кривой ДТГ). Этот эффект, как следует из табл. 1.3, можно отнести к перекристаллизации образовавшегося при обезвоживании каолинита и бемита и переходу  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд). Таким образом, качественный анализ дериватограммы боксита позволяет идентифицировать наличие в нем минералов гидраргиллита, бемита, каолинита и кальцита.

Кроме того, кривая потери массы (ТГ) позволяет провести также количественную оценку содержания в боксите указанных минералов. Например, потеря массы в температурном интервале 670—850 °С, вызванная диссоциацией кальцита ( $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ ), содержащего 43,96%  $\text{CO}_2$ , составила 14 мг. Это соответствует содержанию кальцита в навеске  $14 \cdot 100 / 43,96 \cdot 31,8$  мг, т. е. при навеске 1220 мг содержанию кальцита в боксите  $\approx 2,6\%$ . Следует отметить, что при подобных расчетах необходимо правильно определять характер и стехиометрию процесса, вызвавшего потерю массы в данном температурном интервале. Например, гидраргиллит дегидратируется ступенчато с образованием при 250—300 °С (см. табл. 1.3) промежуточного («дефицитного») бемита, в котором содержание воды в отличие от обычного бемита ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) может быть менее одного моля (0,25—0,5  $\text{H}_2\text{O}$ ). Вода из бемита удаляется уже при более высокой температуре (460—580 °С). Следовательно, если в боксите содержится бемит, то перекрывание его эффекта с эффектом образовавшегося из гидраргиллита промежуточного бемита

Т а б л и ц а 1.3. Термографические характеристики некоторых минералов

Минерал	Температура эффекта, °С	Характер эффекта	Процесс, вызывающий термический эффект
Гидраргиллит	250—300	Эндотермический	Частичная дегидратация с образованием бемита
	500—550	Эндотермический	Дегидратация бемита
	800	Экзотермический	Переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Диаспор	540—585	Эндотермический	Дегидратация
	850—950	Экзотермический	Переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Бемит	460—580	Эндотермический	Дегидратация
	850—950	Экзотермический	Переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Гетит	300—420	Эндотермический	Дегидратация с переходом в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	680	Эндотермический	Полиморфное превращение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Каолинит	480—590	Эндотермический	Дегидратация
	950—1050	Экзотермический	Кристаллизация аморфного глинозема или образование муллита
Кальцит	800—950	Эндотермический	Диссоциация (декарбонизация)

может привести, если не учитывать этого обстоятельства, к искажению результатов количественных расчетов, т. е. к завышению содержания бемита и занижению гидраргиллита.

## Глава 2. КОНТРОЛЬ ЗЕРНОВОГО СОСТАВА И ДИСПЕРСНОСТИ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 2.1. Способы выражения зернового состава и дисперсности порошков

Приготовление сырьевых смесей (масс, шихт), а иногда и готовых продуктов (например, портландцемента) связано с получением и использованием порошкообразных материалов — продуктов измельчения исходного сырья или промежуточного полу-

фабриката (портландцементного клинкера, шамота, различных фритт и спеков и т. п.). Такие порошкообразные материалы, как правило, полидисперсны, т. е. состоят из отличающихся по размеру частиц. Зерновой (гранулометрический) состав полидисперсных порошков может быть выражен различными функциями, аргументом которых является размер частиц  $x$ , а зависимыми переменными могут быть:

выход по минусу  $Q$  — количество частиц размером, меньшим или равным данному, мас. %;

$$Q = f_1(x);$$

выход по плюсу  $q$  — количество частиц с размером, большим или равным данному, мас. %;

$$q = f_2(x);$$

$\Delta Q$  или  $\Delta q$  — содержание отдельных фракций с данным размером частиц, мас. %;

$$\Delta Q = f_3(x), \text{ или } \Delta q = f_3(x).$$

Функция распределения имеет вид

$$F = dQ/dx = f_4(x_{cp}).$$

Гранулометрический состав порошков представляют в виде таблиц или графически. В табл. 2.1 и на рис. 2.1 приведены примеры различных способов описания зернового (гранулометрического) состава конкретного порошкообразного материала. Очевидно, что сумма выходов по минусу (табл. 2.1, графа 2) и по плюсу (графа 3) для любого значения  $x$  равно 100% ( $Q + q = 100$ ). Средний размер частиц данной фракции  $x_{cp}$  (графа 5) находят как среднее арифметическое двух крайних значений  $x$  этой фракции. Значение функции распределения (графа 8) получают делением содержания частиц данной фракции  $\Delta Q$  (графа 6) на величину интервала  $\Delta x$  (графа 7).

Таблица 2.1. Гранулометрический состав полидисперсного материала

Размер частиц $x$ , мкм	Выход по минусу $Q$ , %	Выход по плюсу $q$ , %	Фракция, мкм	Средний размер частиц данной фракции $x_{cp}$ , мкм	Содержание частиц данной фракции $\Delta Q$ , %	Интервал между размерами частиц $\Delta x$ , мкм	Функция распределения $F = dQ/dx \approx \Delta Q/\Delta x$ , %/мкм
1	2	3	4	5	6	7	8
40	100	0	30—40	35	15	10	1,5
30	85	15	20—30	25	30	10	3
20	55	45	10—20	15	40	10	4
10	15	85	0—10	5	15	10	1,5

Графическое изображение распределения частиц по размерам включает построение интегральных кривых, гистограммы зернового состава и дифференциальной кривой распределения.

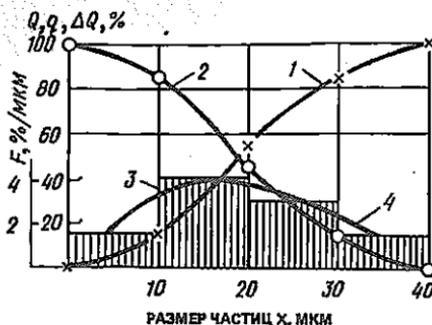


Рис. 2.1. Различные способы графического изображения гранулометрического состава полидисперсного материала  
 1 —  $Q = f_1(x)$ ; 2 —  $q = f_2(x)$ ;  
 3 —  $\Delta Q = f_3(x)$ ; 4 —  $dQ/dx = f_4(x_{cp})$

Интегральные кривые 1 и 2 (рис. 2.1) строят по результатам дисперсионного анализа (табл. 2.1, графы 1, 2, 3). При использовании гистограммного способа изображения зернового состава содержание частиц различных фракций показывают в виде прямоугольников (рис. 2.1, кривая 3), используя данные граф 4 и 6. Кривая 4, плавно огибающая середины верхних сторон прямоугольников, является дифференциальной кривой распределения. Дифференциальная кривая распределения может быть также построена на основании данных табл. 2.1 (графы 5 и 6).

В ряде случаев может возникнуть необходимость в оценке дисперсности порошкообразных материалов каким-либо одним усредненным показателем. В качестве такого показателя может быть использован средний размер частиц порошка (рассчитанный по данным гранулометрического состава) или же удельная поверхность порошка (определенная экспериментально или путем расчета).

При расчете среднего размера (диаметра) частиц порошка условно считают, что все частицы имеют форму сферы и одинаковый диаметр  $x_{i, cp}$  в каждой данной фракции. Может быть рассчитан средний диаметр частиц порошка  $x_{cp/об}$ , средневзвешенный по объему (или, что то же, по массе), или же средний диаметр  $x_{cp/п}$ , средневзвешенный по поверхности:

$$x_{cp/об} = \sum g_i x_{i, cp} ; \quad (2.1)$$

$$x_{cp/п} = \sum S_i x_{i, cp} . \quad (2.2)$$

где  $g_i$  — содержание данной фракции в порошке, мас. доли;  $S_i$  — доля общей поверхности частиц порошка, приходящаяся на данную фракцию, доли единицы.

Простые выкладки приводят к выражениям

$$S_i = \frac{g_i x_{i, cp}}{\sum g_i x_{i, cp}}$$

и соответственно

$$x_{cp/п} = \frac{100}{\sum \Delta Q_i x_{i, cp}} . \quad (2.2a)$$

При использовании так называемого характеристического параметра  $k$ , учитывающего характер проводимого усреднения (по объему или по поверхности), выражения (2.1) и (2.2а) могут быть сведены к единой формуле вида

$$x_{ср. j} = \frac{\sum \Delta Q_i x_{i, ср}^k}{\sum \Delta Q_i x_{i, ср}^{k-1}} \quad (2.3)$$

При  $k = 1$   $x_{ср. j} = x_{ср/об}$ , а при  $k = 0$   $x_{ср. j} = x_{ср/п}$ .

Расчет, проведенный по выражению (2.3) для конкретного порошка (данные табл. 2.1), дает следующие результаты:

$$x_{ср/об} = 19,5 \text{ мкм}, \quad x_{ср/п} = 13,7 \text{ мкм}.$$

Среднеповерхностный размер (диаметр) зависит главным образом от содержания наиболее мелких частиц; поскольку их поверхность [даже при одинаковом массовом (объемном) содержании] существенно превосходит поверхность крупных частиц. Поэтому при сопоставлении дисперсности различных порошков расчет значений  $x_{ср/п}$  следует проводить для одних и тех же фракций, особенно мелких.

*Удельная поверхность* — суммарная поверхность всех частиц порошкообразного материала в единице его массы. Удельная поверхность  $S$ , см<sup>2</sup>/г, может быть рассчитана по формуле

$$S = \frac{6}{\rho x_{ср/п}} \quad (2.4)$$

где  $\rho$  — плотность материала, г/см<sup>3</sup>;  $x_{ср/п}$  — среднеповерхностный диаметр частиц, см.

Если  $S$  измеряется в м<sup>2</sup>/г, а  $x_{ср/п}$  — в мкм, то расчетная формула остается той же. Так, для порошка, рассматриваемого здесь в качестве примера, при  $\rho = 2,5$  г/см<sup>3</sup>

$$S = \frac{6}{2,5 \cdot 13,7} = 0,1752 \text{ м}^2/\text{г}, \text{ или } 1752 \text{ см}^2/\text{г}.$$

Выражение (2.4) может быть получено исходя из известных соотношений, связывающих поверхность  $s$  и массу  $p$  сферической частицы, имеющей диаметр  $D$  и плотность  $\rho$ :

$$S = s/p = \pi D^2 \cdot 6/\pi D^3 \rho = 6/\rho D.$$

Экспериментальные методы определения гранулометрического (зернового) состава и удельной поверхности порошкообразных материалов рассмотрены в пп. 2.2—2.5.

## 2.2. Ситовой анализ

Ситовой анализ — наиболее простой и доступный метод определения гранулометрического состава порошкообразных материалов с размером зерен более 0,04 мм, широко используемый в заводской и лабораторной практике. При ситовом анализе проводят рассев порошкообразного материала на ситах с раз-

личной величиной отверстия и определяют количество материала, задерживаемого на сите с данным известным размером отверстия (*остаток на сите*).

На проволочные сетки, применяемые для изготовления сит, распространяются требования соответствующих ГОСТов (например, ГОСТ 3584—73 (с изм.) для сеток из бронзовой и ГОСТ 4601—73 (с изм.) для сеток из стальной проволоки). Этими же стандартами регламентированы размеры отверстий сеток (табл. 2.2). Номер сетки соответствует номинальному размеру (в мм) стороны ячейки в свету; в номерах сит с размером ячейки, меньшим 1 мм, запятую перед десятичными долями миллиметра опускают.

Т а б л и ц а 2.2. Характеристика сеток по ГОСТ 3584—73 (с изм.)

Номер сетки	Число ячеек на 1 см <sup>2</sup> сетки	Номер сетки	Число ячеек на 1 см <sup>2</sup> сетки	Номер сетки	Число ячеек на 1 см <sup>2</sup> сетки	Номер сетки	Число ячеек на 1 см <sup>2</sup> сетки
2,5	11,2	056	151	02	980	008	5914
2	16	05	177	018	1109	0071	6823
1,6	22,6	045	237	016	1482	0063	9428
1,25	37,2	04	320	014	1829	0056	10858
1	51	0355	376	0125	2381	005	13526
09	59,1	0315	445	0112	2714	0045	15252
08	83	028	566	01	3906	004	20420
07	100	025	729	009	4435		
063	116	0224	847				

В практике пока еще находят применение сетки, характеризующиеся числом отверстий, приходящихся на 1 см<sup>2</sup>. Номер такого сита соответствует числу отверстий на одном линейном сантиметре, т. е.  $n = N^2$  (где  $n$  — число отверстий на 1 см<sup>2</sup> сетки, а  $N$  — номер сита). Размер отверстия таких сит  $d$  (в мм) может быть определен по выражению  $d = 6/N = 6/\sqrt{n}$ .

Ситовой анализ проводят сухим или мокрым способом. Сухой способ применяют в первую очередь для материалов, реагирующих с водой (например, цемента), а также в тех случаях, когда материал содержит сравнительно небольшие количества мелкой фракции с размером, частиц менее 0,1 мм. Мокрый способ удобен для классификации материала по какому-либо одному размеру (например, при определении содержания тонкозернистой глинистой фракции в каолинах и глинах), тогда как сухим способом материал легко разделить на ряд фракций в определенном диапазоне размеров. Анализ по мокрому способу более точен при определении содержания наиболее тонких фракций, поэтому его целесообразно применять для контроля тонкодисперсных материалов, а также в сочетании с седиментационным анализом (см. п. 2.3).

При анализе сухим способом сита располагают одно над другим последовательно по мере уменьшения размеров отверстий в сетках, и набор сит устанавливают на сплошной поддон. Навеску материала, высушенную до постоянной массы, помещают в верхнее сито и рассеивают встряхиванием вручную или с помощью различных механических приспособлений. По окончании отсева определяют массу остатков на каждом сите  $\Delta g_i$ , г, включая массу самой мелкой фракции, собранной на поддоне. Содержание каждой фракции  $\Delta Q_i$ , %, рассчитывают по выражению

$$\Delta Q_i = (\Delta g_i / \sum \Delta g_i) 100.$$

При мокром способе ситового анализа навеску материала распускают в воде до отсутствия комков и полученную суспензию постепенно сливают на контрольное сито, помещенное над плоской чашкой, наполненной водой. Для облегчения прохода суспензии через сито его несколько раз опускают в чашку, осторожно смывая навеску. Допускается также промывание остатка на сите слабой струей воды из промывалки или из крана. После того как вода, прошедшая через сито, становится совершенно прозрачной, остаток смывают в фарфоровую чашку, дают ему отстояться, осторожно декантируют воду, высушивают, охлаждают и на технических весах определяют массу остатка  $g_{\text{ост}}$  с точностью до 0,01 г. Содержание частиц размером, большим, чем номинальный размер ячейки сита,  $q$ , %, определяют по выражению

$$q = (g_{\text{ост}} / g_{\text{нав}}) 100,$$

где  $g_{\text{нав}}$  — масса исходной навески материала, г.

При проведении ситового анализа всегда имеется возможность прохода через сито частиц большего размера, чем номинальный размер ячейки в свету. Это, например, относится к продолговатым частицам, у которых два размера меньше стороны ячейки, а третий превышает его. Эти особенности следует учитывать при сопоставлении результатов ситового анализа с данными, полученными другими методами.

### 2.3. Седиментационный анализ

Седиментационный анализ находит широкое применение для определения гранулометрического состава порошкообразных материалов с размером частиц менее 100 мкм. Он основан на законе Стокса, согласно которому частицы, оседающие в вязкой среде, приобретают постоянную скорость, зависящую от их размера. На осаждающуюся частицу одновременно действуют две противоположно направленные силы — сила тяжести (гравитационная сила)  $F_g$  и выталкивающая сила (сила Архимеда)  $F_A$ :

$$F_g = mg = V \rho_n g \quad \text{и} \quad F_A = V \rho_{ж} g.$$

где  $m$  и  $V$  — масса и объем частицы;  $\rho_n$  и  $\rho_{ж}$  — плотность соответственно материала частиц и жидкости;  $g$  — ускорение свободного падения.

Равнодействующая этих сил, вызывающая оседание (сидиментацию) сферической частицы радиусом  $r$ ,

$$F_{\text{сед}} = F_g - F_A = V(\rho_m - \rho_{ж})g = (4/3)\pi r^3(\rho_m - \rho_{ж})g. \quad (2.5)$$

Согласно закону Стокса сопротивление  $F_{\text{ст}}$ , оказываемое дисперсионной средой движению осаждающейся частицы, пропорционально скорости ее движения  $v$  и динамической вязкости среды  $\eta$ :

$$F_{\text{ст}} = 6\pi r\eta v. \quad (2.6)$$

При установившейся скорости седиментации (когда  $v = \text{const}$ ).  $F_{\text{сед}} = F_{\text{ст}}$ . Приравняв выражения (2.5) и (2.6), находим:

$$v = \frac{2(\rho_m - \rho_{ж})r^2g}{9\eta}. \quad (2.7)$$

Приняв  $v = H/\tau$  (здесь  $\tau$  — продолжительность оседания частицы, мин, с высоты  $H$ , см) и перейдя от радиуса частицы  $r$  к ее диаметру  $x = 2r$ , после преобразования выражения (2.7) с учетом соответствующих размерностей получим выражение

$$x = 10^2 \sqrt{\frac{30,6H\eta}{(\rho_m - \rho_{ж})\tau}}, \quad (2.8)$$

где  $x$  — диаметр частицы, мкм;  $\eta$  — вязкость жидкости, Па·с;  $\rho_m$  и  $\rho_{ж}$  — плотность соответственно материала частиц и жидкости, г/см<sup>3</sup>.

Приведенные соотношения справедливы для сферических частиц, осаждающихся независимо друг от друга, т. е. в достаточно разбавленных системах. Для характеристики частиц неправильной формы используют представление о так называемом эквивалентном гидравлическом радиусе (диаметре), соответствующем радиусу (диаметру) сферической частицы, осаждающейся со скоростью реальной частицы.

Точность и воспроизводимость результатов, получаемых при седиментационном анализе, зависит от соблюдения ряда условий, при которых отклонения от закона Стокса оказываются незначительными. Так, анализ проводят в относительно широких цилиндрах, что позволяет уменьшить тормозящее влияние стенок сосуда на центральные слои суспензии. Максимальный размер осаждающихся частиц ограничивают 100 мкм, так как крупные частицы (ввиду их высокой скорости осаждения) создают завихрения жидкости, что препятствует свободной седиментации мелких частиц. При этих условиях постоянная скорость осаждения обычно устанавливается в течение долей секунды. Агрегативную устойчивость суспензии повышают, вводя стабилизирующие добавки и регулируя pH среды. Для уменьшения вероятности коагуляции и столкновения частиц концентрацию твердой фазы в суспензии снижают до 0,5—1% по массе. Для предотвращения конвекционных потоков и обеспечения постоянства температуры суспензии при испытании создают условия, исключаяющие местный перегрев, например, солнечными лучами

или другими источниками тепла. Седиментационный анализ, как правило, проводят в водной среде. В тех случаях, когда испытываемый материал взаимодействует с водой, используют другие инертные дисперсионные среды.

Седиментационный анализ высокодисперсных материалов может быть осуществлен различными методами.

*Пипеточный метод.* Принцип метода заключается в отборе с заданной глубины  $H$  по истечении заданного времени осаждения  $\tau$  определенного объема испытываемой суспензии, после чего в отобранной пробе находят содержание твердой фазы. На глубину  $H$  за время  $\tau$  (т. е. с момента начала седиментации) будут погружаться частицы, размер которых  $x_\tau$  находят по выражению (2.8). Что касается частиц с размером  $x > x_\tau$ , то ввиду большей, чем  $H/\tau$ , скорости оседания они ко времени  $\tau$  будут находиться на большей глубине и в отбираемую пробу не попадут. Таким образом, в отобранной пробе будут находиться частицы с размером, меньшим или равным  $x_\tau$ , и их относительное содержание  $Q_i$ , %, в испытываемой суспензии может быть определено по выражению

$$Q_i = \frac{g_{i, \text{пр}} V_c}{g_c V_{i, \text{пр}}} 100, \quad (2.9)$$

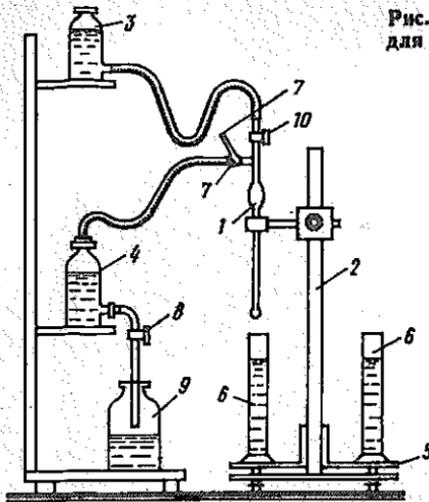
где  $g_c$  и  $g_{i, \text{пр}}$  — масса твердой фазы в первоначальном объеме всей суспензии и в отобранной пробе;  $V_c$  и  $V_{i, \text{пр}}$  — первоначальный объем суспензии и объем пробы, см<sup>3</sup>.

На основании данных, полученных в результате нескольких последовательных отборов проб, может быть построена интегральная кривая распределения частиц по размерам в исследуемом материале (см. рис. 2.1).

Прибор, используемый для проведения седиментационного анализа по пипеточному методу (рис. 2.2), состоит из специальной пипетки 1, закрепленной на штативе 2, сосуда 3 с дистиллированной водой для промывания пипетки и аспиратора 4. За счет разрежения, создаваемого аспиратором, суспензия засасывается в пипетку через отверстия (обычно их четыре), расположенные вблизи нижнего запаянного конца пипетки. Глубину погружения пипетки в суспензию контролируют по шкале, расположенной на штативе 2. В верхней части пипетка имеет контрольную риску, которой отмечен ее номинальный объем (обычно 25 см<sup>3</sup>). На вращающийся вокруг штатива столик 5 устанавливают цилиндры 6 с суспензией анализируемого материала. Обычно используют стандартные мерные цилиндры емкостью 1 л диаметром  $60 \pm 2$  мм.

Исходную пробу испытываемого материала, высушенную до постоянной массы при температуре 105—110 °С, разминают в фарфоровой ступке и просеивают через сито № 05. Затем пробу вновь высушивают до постоянной массы и берут навеску путем взвешивания на технических весах с точностью до 0,01 г. Величина навески должна обеспечивать примерно 1%-ю концен-

Рис. 2.2. Пипеточный прибор для седиментационного анализа



трацию твердой фазы в суспензии. Навеску переносят в колбу, заливают водой с добавкой стабилизатора и кипятят с обратным холодильником в течение 1 ч. После охлаждения полученную суспензию пропускают через сито № 025, остаток высушивают и взвешивают; последующие расчеты проводят с учетом массы этого остатка (см. ниже). Суспензию переносят в цилиндр и объем доводят до заданного. Определяют температуру и тщательно перемешивают суспензию. После прекращения перемешивания (оставив мешалку в цилиндре) включают секундомер и в нужный момент отбирают пробу суспензии. Время отбора проб обычно рассчитывают заранее исходя из данных о плотности исследуемого материала, температуры и вязкости воды, размера частиц. Рекомендуются отбирать пробы для частиц размером 50 мкм с глубины 25 см; размером 10 и 5 мкм — с глубины 10 см; размером 1 мкм — с глубины 5—7 см. Обычно отбирают две параллельных пробы из различных цилиндров.

Отбор пробы включает следующие операции. Пипетку погружают в находящуюся в цилиндре суспензию на заданную глубину и через трехходовой кран 7 соединяют ее с полостью аспиратора. Открывают зажим 8, в результате чего (при вытекании воды в сосуд 9) в аспираторе и пипетке создается разрежение и пипетка заполняется суспензией. Когда уровень суспензии достигнет контрольной риски на пипетке, кран 7 перекрывают, пипетку извлекают из цилиндра, подставляют под нее бюкс (или фарфоровую чашечку) и трехходовой кран ставят в положение, при котором полость пипетки сообщается с окружающей средой. При этом суспензия стекает из пипетки. Открыв кран 10, остатки суспензии смывают из пипетки в бюкс.

Отобранную пробу суспензии выпаривают на водяной бане или в сушильном шкафу при температуре  $80^{\circ}\text{C}$ , затем высушивают до постоянной массы при  $105\text{--}110^{\circ}\text{C}$  и взвешивают на аналитических весах с точностью до  $0,0001$  г. На основании полученных данных по выражению (2.9) рассчитывают относительное содержание  $Q_i$  частиц размером, меньшим и равным  $x_i$ . Следует учитывать, что масса остатка на сите № 025 также дает соответствующую точку на кривой зернового состава. Например, если остаток на сите № 025 равен  $1,5\%$ ,  $Q_{(250)} = 98,5\%$ .

*Весовой метод* (седиментация в гравитационном поле) основан на непрерывном (или периодическом) взвешивании осадка, образующегося на дне столба исследуемой суспензии. Гранулометрический состав материала устанавливают путем обработки кривой седиментации (кривой накопления осадка), отражающей зависимость массы осевшего осадка от времени седиментации. Для обработки седиментационных кривых обычно используют метод графического дифференцирования, сущность которого иллюстрируется следующими примерами.

В монодисперсной системе седиментация частиц происходит с равной и постоянной скоростью. Кривая седиментации такой системы представляет собой выходящую из начала координат прямую линию, тангенс угла наклона которой характеризует скорость накопления осадка (рис. 2.3, а). Скорость накопления осадка будет оставаться постоянной до момента времени  $\tau_{\text{макс}}$ , при котором масса осадка достигает максимального значения, соответствующего  $100\%$ -му содержанию материала в исследуемой суспензии. При дальнейшем увеличении  $\tau$  масса осадка соответственно остается постоянной. Используя значение  $\tau_{\text{макс}}$  можно рассчитать размер частиц в материале по выражению (2.8).

Частицы бидисперсной системы, состоящей из двух монодисперсных фракций («мелкой» и «крупной»), осаждаются одновременно с постоянными скоростями, характерными для каждой из фракций (рис. 2.3, б, линии  $OC$  и  $OD$ ). Участок  $OA$  суммарной седиментационной кривой  $OABK$  соответствует периоду совместного осаждения обеих фракций. Излом в точке  $A$  на суммарной седиментационной кривой, имеющий место при  $\tau_1$ , соответствует моменту полного выпадения крупной фракции, размер частиц которой  $x_1$  также может быть рассчитан по выражению (2.8). В интервал времени  $\tau_1\text{--}\tau_2$  (участок  $AB$ ) изменение массы осадка обусловлено осаждением частиц одной мелкой фракции. Излом в точке  $B$  (в момент времени  $\tau_2$ ) свидетельствует о завершении седиментации мелкой фракции с размером частиц  $x_2$ . При дальнейшем увеличении  $\tau$  масса осадка остается постоянной. Таким образом, ордината  $B\tau_2$  соответствует  $100\%$ -му содержанию материала в суспензии, отрезок  $F\tau_2 \rightarrow OE$  — содержанию частиц крупной фракции с размером  $x_1$ , а отрезок  $D\tau_2 \rightarrow EG$  —

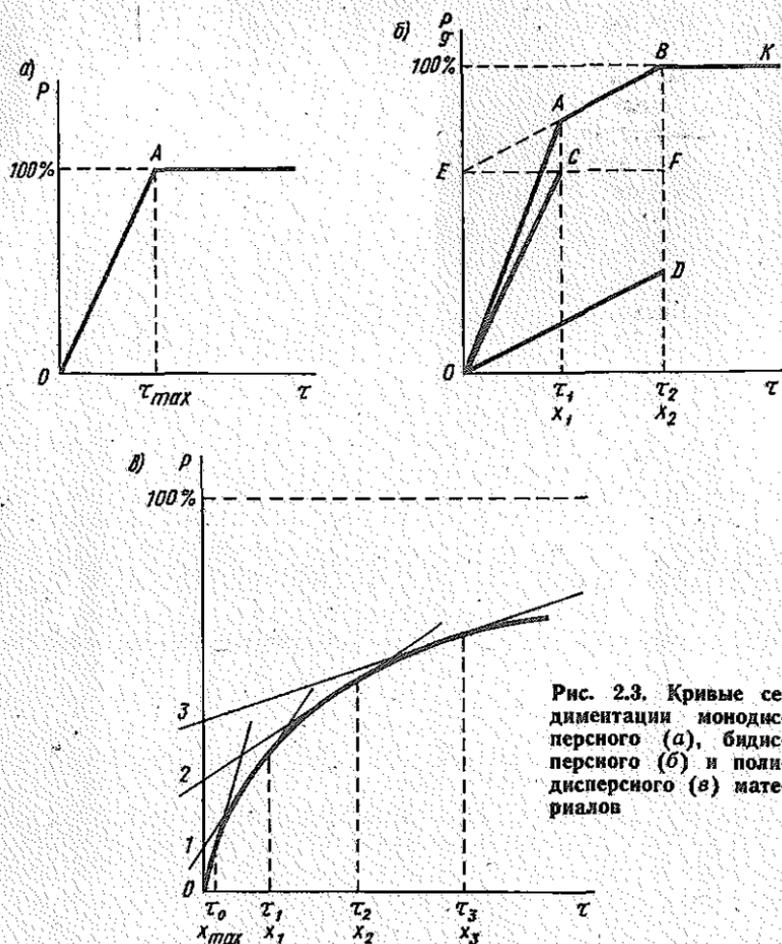


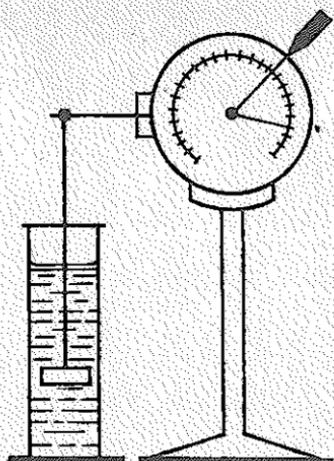
Рис. 2.3. Кривые седиментации монодисперсного (а), бидисперсного (б) и полидисперсного (в) материалов

содержанию частиц мелкой фракции с размером частиц  $x_2$ .

Кривые седиментации (кривые накопления осадка) полидисперсных материалов (рис. 2.3, в) обрабатывают тем же, что и в приведенном примере, методом: на кривой выбирают точки, отвечающие заданным значениям  $\tau_i$  (и соответственно  $x_i$ ), и проводят в этих точках касательные к кривой. Отрезки, отсекаемые касательными на оси ординат, отвечают содержанию частиц с размером, большим и равным  $x_i$ .

Принципиальная схема прибора, используемого для проведения седиментационного анализа по весовому методу, приведена на рис. 2.4. При испытании определяют массу осадка, накапливающегося на помещенной в цилиндр с исследуемой суспензией чашечке. Взвешивание осадка обычно осуществляют с помощью торсионных весов. Для этих же целей могут быть

Рис. 2.4. Седиментометр с торсионными весами



использованы так называемые кварцевые весы (весы Н. А. Фигуровского), основным элементом которых является спиральная пружина из кварцевой нити. Деформацию пружины, обусловленную увеличением массы осадка при седиментации, регистрируют с помощью отсчетного микроскопа.

Пробу исследуемого материала готовят по той же методике, что и в случае пипеточного анализа, но навеску берут с таким расчетом, чтобы концентрация твердой фазы в суспензии составляла около 0,2%. При наличии в материале крупных частиц их отделяют, пропуская полученную суспензию через сито № 006. Остаток на сите высушивают, взвешивают и его массу учитывают при обработке результатов анализа. Суспензию переносят в цилиндр, добавляя воду, доводят ее объем до заданного и тщательно (в течение 3—5 мин) перемешивают. После прекращения перемешивания в цилиндр вводят чашечку, подвешивают ее к весам и включают секундомер. Первое измерение (определение массы осадка) проводят через 30 с, а последующие — при возрастающем значении  $\tau$ , например, через 10, 20, 40, 80, 120 мин.

На основании полученных данных строят кривую седиментации и обрабатывают ее методом графического дифференцирования. Необходимое для обработки значение  $P_{\text{макс}}$ , соответствующее 100%-му содержанию материала в суспензии, рассчитывают по выражению

$$P_{\text{макс}} = (g_c - \Delta g) \frac{V_{\text{ст}} \cdot \frac{\rho_n - \rho_m}{\rho_m}}{V_{\text{сусп}}}; \quad V_{\text{ст}} = \frac{\pi d^2}{4} H,$$

где  $g_c$  — масса навески, использованной для приготовления суспензии, г;  $\Delta g$  — масса остатка, полученного при отделении от суспензии крупных включений, г;  $V_{\text{ст}}$  — объем столба суспензии над чашечкой, см<sup>3</sup>;  $V_{\text{сусп}}$  — общий объем суспензии в цилиндре, см<sup>3</sup>;  $\rho_n$  и  $\rho_m$  — плотности соответственно испы-

тываемого материала и жидкости, г/см<sup>3</sup>;  $d$  — диаметр чашечки, см;  $H$  — глубина погружения чашечки, см.

По сравнению с пипеточным весовой метод дает меньше погрешностей, связанных непосредственно с проведением измерений, и (при сопоставимых значениях размеров частиц) требует меньших затрат времени. Недостатки весового метода связаны с относительной сложностью расчетов и с погрешностью в определении значения  $R_{\text{макс}}$ . Последнее обусловлено, в частности, тем, что траектория оседания частиц вблизи чашечки может отличаться от прямолинейной. Поэтому результаты, полученные при использовании чашечек различного диаметра, будут несколько отличаться. В то же время при данных постоянных условиях опыта обычно удается получить хорошую воспроизводимость результатов.

## 2.4. Лазерный дисперсионный анализ

Лазерный дисперсионный анализ находит в последнее время все более широкое применение для исследования самых разнообразных систем. Отличительные особенности этого метода — широкий диапазон значений определяемых размеров частиц (от тысячных долей до сотен мкм) и быстрота проведения анализа (продолжительность анализа одной пробы составляет несколько минут, включая обработку результатов). Выполнение анализа не связано с проведением каких-либо калибровочных операций.

Рассматриваемый метод анализа основан на явлении *дифракционного рассеяния света*, которое имеет место в системах с размером частиц  $x$ , большим длины волны падающего света или сопоставимым с ней (при  $x \geq \lambda/3$ ). При достаточно низкой концентрации дисперсных частиц в таких системах (порядка 0,1 объемн. %), исключающей возможность взаимодействия рассеянных лучей, подавляющая часть падающего света рассеивается «вперед», т. е. в направлении распространения падающего света (*эффект Ми*). В результате на экране, расположенном перпендикулярно направлению распространения света, проецируется дифракционная картина в виде концентрических колец различной яркости. Диаметр колец дифрактограммы зависит от угла рассеяния (рис. 2.5) и, соответственно, характеризует размер рассеивающих частиц: с увеличением размера частиц угол рассеяния уменьшается. Яркость данного кольца дифрактограммы характеризует содержание частиц определенного размера в системе. Таким образом, дисперсионный анализ в рассматриваемом случае сводится к оценке интенсивности рассеянного излучения на данном участке дифрактограммы.

Принципиальная схема прибора, предназначенного для лазерного дисперсионного анализа систем с размером частиц от 0,5 до 560 мкм, представлена на рис. 2.6. Исследуемая суспен-

Рис. 2.5. Принципиальная схема дифракции света на «крупных» (1) и «мелких» (2) частицах, взвешенных в дисперсионной среде  
 3 — луч света от лазера; 4 — линза; 5 — экран (кольцевой сегментный фотодетектор)

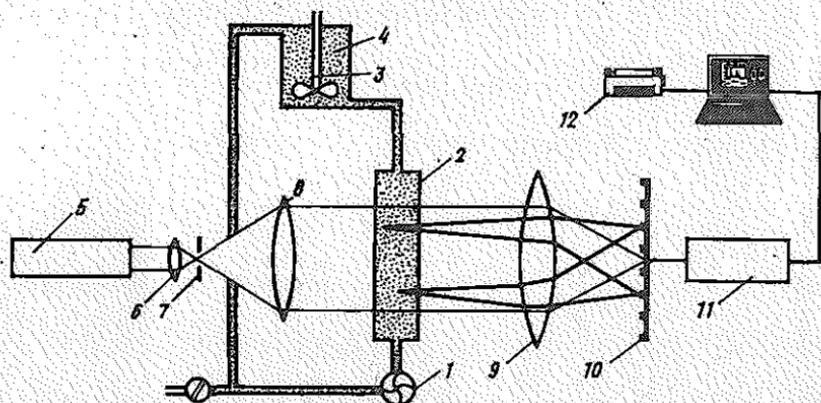
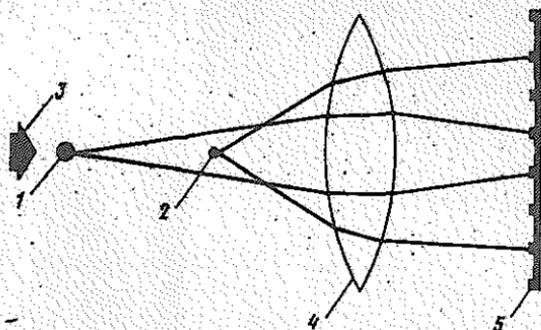


Рис. 2.6. Принципиальная схема прибора для лазерного дисперсионного анализа

зия непрерывно прокачивается насосом 1 через измерительную ячейку 2 и для предотвращения седиментации ее частиц перемешивается мешалкой 3, расположенной в емкости 4. Световой поток от лазера 5 проходит через фокусирующую линзу 6, диафрагму 7, конденсор 8 и измерительную ячейку. Поток рассеянного излучения, выходящего из измерительной ячейки, фокусируется линзой 9 на фотодетекторе 10, который преобразует энергию светового потока в электрические сигналы. Фотодетектор состоит из 32 концентрически расположенных кольцевых сегментов, каждый из которых регистрирует интенсивность света, рассеянного частицами определенных размеров. Электрические сигналы от фотодетектора после преобразования в усилителе-умножителе 11 в цифровую информацию поступают в ЭВМ, где они обрабатываются по специальной программе. Результаты дисперсионного анализа в виде интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам, а также соответствующих табличных данных выдаются печатающим устройством 12.

## 2.5. Определение удельной поверхности порошков

Наиболее широко используемые методы определения удельной поверхности порошкообразных материалов основаны на оценке их воздухопроницаемости или адсорбционной способности по отношению к различным газам.

*Метод воздухопроницаемости* основан на эффекте фильтрации воздуха через слой порошка определенной толщины при атмосферном давлении. Для определения удельной поверхности по этому методу используют приборы различной конструкции, например, поверхностемер В. В. Товарова (Гипроцемент) или прибор Д. С. Соминского и Г. С. Ходакова (ПСХ-2).

Принципиальная схема прибора ПСХ-2 приведена на рис. 2.7. Расположенную в кювете 1 перфорированную перегородку покрывают кружком фильтровальной бумаги и кювету заполняют навеской испытываемого порошка, отвешенной на технических весах с точностью до 0,01 г. Покрывают порошок вторым кружком фильтровальной бумаги и уплотняют его плунжером 2. Толщину уплотненного слоя порошка измеряют с помощью нониусной планки, укрепленной на выступающей цилиндрической части плунжера, и миллиметровой шкалы, нанесенной на внешнюю поверхность кюветы. Удаляют плунжер, открывают кран 4 и с помощью резиновой груши 5 под слоем испытываемого материала создают разрежение, достаточное для подъема окрашенной воды, заполняющей манометр 3, в верхнюю расширенную часть манометра. Затем закрывают кран 4 и по секундомеру определяют время прохождения мениска жидкости между контрольными рисками 1—2 или 3—4 на трубке манометра. Проводят не менее трех параллельных измерений и для последующих расчетов используют среднее значение времени прохождения мениска жидкости между соответствующей парой рисков: «верхней» (1—2) или «нижней» (3—4).

При испытании тонкозернистых материалов мениск жидкости опускается в трубке манометра очень медленно, и для сокращения продолжительности измерений используют верхнюю пару рисков. При испытании грубозернистых материалов жидкость в манометре вначале опускается настолько быстро, что бывает трудно точно измерить время прохождения ее мениска между верхними рисками; в этом случае используют нижнюю пару рисков.

Навеску испытываемого порошка  $g$ , г, определяют по формуле

$$g = 10\rho/3,$$

где  $\rho$  — плотность испытываемого материала, г/см<sup>3</sup>.

Значения плотности некоторых материалов и их навесок при определении удельной поверхности на приборе ПСХ-2 приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3. Плотность некоторых материалов и значения их навесок при определении удельной поверхности на приборе ПСХ-2

Материал	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Навеска, г	Материал	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Навеска, г
Пегматит	2,38	7,93	Известняк	2,80	9,32
Гиле	2,40	7,99	Портландцемент	3,00	10,00
Доломит	2,62	8,72	Карборунд	3,20	10,66
Песок кварцевый	2,65	8,82	Периклаз	3,65	12,15
Кирпичный бой	2,66	8,86	Корунд	3,99	13,29
Стекольная шихта	2,70	8,99	Диоксид титана	4,24	14,12

Удельную поверхность  $S$ , см<sup>2</sup>/г, рассчитывают по формуле

$$S = K(M\sqrt{\tau}/g),$$

где  $K$  — постоянная прибора (значения  $K$  для нижней и верхней пар рисок приводятся в паспорте прибора);  $M$  — коэффициент, зависящий от толщины слоя испытываемого материала  $L$  и температуры воздуха при измерении (значения  $M$  приведены в табл. 2.4);  $\tau$  — время, в течение которого мениск жидкости опускается между соответствующими рисками;  $g$  — навеска испытываемого порошка, г.

Таблица 2.4. Значения коэффициента  $M$ , используемого при расчете удельной поверхности

Толщина слоя порошка, см	$M$ при температуре воздуха $t$ , °C							
	13	15	17	19	21	23	25	30
0,80	65	65	65	64	64	63	63	63
0,85	104	104	104	104	103	103	102	101
0,90	143	143	143	143	142	142	141	140
0,95	184	184	184	183	183	183	182	181
1,00	227	226	226	225	224	224	223	221
1,05	268	267	266	265	265	264	263	261
1,10	307	306	305	304	303	303	302	300
1,20	391	390	389	388	387	386	385	382
1,30	469	468	467	465	464	463	462	459
1,40	546	544	542	540	538	537	536	532
1,50	618	616	614	613	611	609	607	603
1,60	690	688	686	684	682	680	678	672
1,70	757	755	753	751	749	747	745	740
1,80	823	821	819	817	815	813	810	805
1,90	883	881	879	876	873	871	869	863
2,00	947	944	942	939	936	934	932	925
2,10	1010	1005	1002	999	996	993	991	985
2,20	1067	1063	1059	1056	1053	1050	1048	1039
2,30	1121	1117	1114	1111	1108	1105	1102	1092
2,40	1176	1172	1168	1164	1160	1157	1154	1144
2,50	1228	1224	1221	1217	1213	1209	1206	1197
2,60	1280	1276	1272	1268	1264	1260	1257	1246
2,70	1330	1326	1322	1318	1314	1310	1306	1295
2,80	1382	1376	1370	1366	1362	1358	1354	1342
2,90	1426	1421	1417	1413	1409	1405	1401	1390
3,00	1471	1467	1463	1459	1455	1451	1447	1432

Достоинство метода воздухопроницаемости — простота используемых приборов и малая продолжительность испытания, что делает его особенно удобным, например, для оперативного контроля процесса тонкого измельчения. Однако значения удельной поверхности, измеренной этим методом, существенно зависят от степени уплотнения испытываемых порошков, что практически исключает возможность его использования для определения удельной поверхности высокодисперсных порошков, которые часто гигроскопичны и весьма склонны к агрегированию частиц. На практике метод воздухопроницаемости обычно используют для исследования порошкообразных материалов, удельная поверхность которых не превышает 5000—7000 см<sup>2</sup>/г (0,5—0,7 м<sup>2</sup>/г).

Адсорбционные методы используют для исследования высокодисперсных порошков с удельной поверхностью от 0,5 до 1000 м<sup>2</sup>/г. Они основаны на определении количества газа (или пара)  $A_*$ , необходимого для образования на поверхности частиц материала насыщенного адсорбционного мономолекулярного слоя. По величине  $A_*$  и по площади, занимаемой в таком слое одной молекулой адсорбционного газа, можно рассчитать удельную поверхность исследуемого материала.

Величину  $A_*$  в молях рассчитывают по уравнению изотермы адсорбции С. Брунауэра, П. Х. Эммета и Е. Теллера (уравнение БЭТ), имеющему в линейной форме вид

$$\frac{P}{A(P_s - P)} = \frac{1}{A_*C} + \frac{C - 1}{A_*C} \frac{P}{P_s}, \quad (2.10)$$

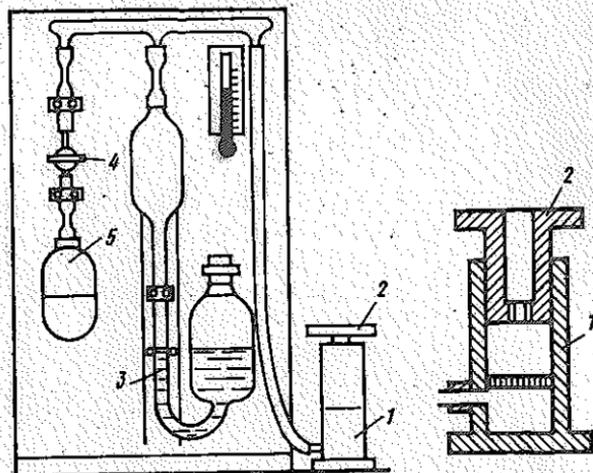
где  $A$  — количество газа, адсорбированного при равновесном давлении  $P$ , моли;  $P_s$  — давление насыщенных паров газа при температуре опыта;  $C$  — энергетическая константа.

Уравнение БЭТ справедливо в диапазоне значений  $P/P_s$  от 0,05 до 0,35.

В координатах « $P/A(P_s - P) - P/P_s$ » изотерма адсорбции согласно выражению (2.10) изображается прямой линией, тангенс угла наклона которой равен  $(C - 1)/A_*C$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат —  $1/A_*C$ . Определив значение  $A$  при различных значениях  $P$ , получают данные, необходимые для построения изотермы адсорбции и, соответственно, для определения величины  $A_*$ .

Измерения проводят с помощью приборов, в которых чаще всего используют адсорбцию азота при температуре его кипения (78 К). При указанных условиях адсорбции значение энергетической константы  $C$  практически не зависит от природы исследуемого материала (адсорбента) и принимается равным 240. Такой метод определения удельной поверхности получил название метода низкотемпературной адсорбции азота или, по названию уравнения адсорбции (2.10), метода БЭТ.

Рис. 2.7. Принципиальная схема прибора ПСХ-2.



Принципиальная схема упрощенного прибора для измерения удельной поверхности по методу БЭТ представлена на рис. 2.8. Последовательность операций, выполняемых при определении удельной поверхности, сводится к следующему.

Навеску исследуемого материала подбирают с таким расчетом, чтобы ее суммарная поверхность составляла 10—20 м<sup>2</sup>. Навеску отвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г и помещают в ампулу 5. Затем эту ампулу присоединяют к прибору через вакуумный шлиф. Баллон 2 заполняют азотом через трехходовой кран 3, после чего кран 3 перекрывают. В ампулу 6 загружают 10—15 г активированного угля, присоединяют ее к прибору через вакуумный шлиф, открывают кран 4 и помещают ампулу 6 в сосуд Дьюара, заполненный жидким азотом. Вследствие адсорбции воздуха на активированном угле в рабочем пространстве прибора создается разрежение, и уро-

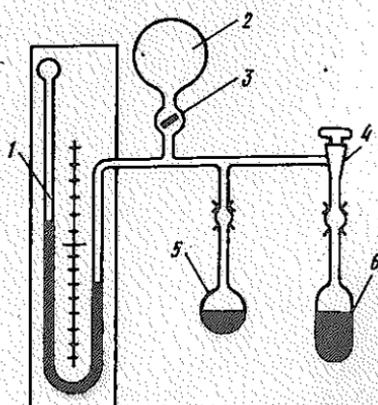


Рис. 2.8. Принципиальная схема упрощенного прибора для измерения удельной поверхности по методу БЭТ

вень ртути в правом колене манометра 1 устанавливается на нулевом делении шкалы. На этой стадии при необходимости можно также осуществить очистку исследуемого материала от следов адсорбированной влаги, для чего проводят подогрев (до 105—115 °С) ампулы 5, например, с помощью внешнего трубчатого электронагревателя. После завершения эвакуации рабочего пространства прибора (обычно через 20—30 мин после начала охлаждения ампулы 6 в жидком азоте) кран 4 перекрывают, и систему постепенно заполняют азотом через трехходовой кран 3. По достижении заданного значения давления (50—200 мм рт. ст., или 7—30 кПа) кран 3 перекрывают и измеряют давление газа в системе по манометру. Затем сферическую часть ампулы 5 погружают в сосуд Дьюара, заполненный жидким азотом, и через 15—20 мин по манометру измеряют новое установившееся давление газа в системе.

Величину адсорбции ( $A$ , моли) рассчитывают по выражению

$$A = \frac{P_0}{RT} (V_1 - V_n + V_2 + \pi r^2 h_0) - \frac{P_A}{RT} (V_2 + \pi r^2 h_A) - \frac{P_A}{RT_A} (V_1 - V_n), \quad (2.11)$$

где  $P_0$  и  $P_A$  — давление газа в системе соответственно до и после адсорбции газа на образце, кПа;  $R$  — универсальная газовая постоянная, равная  $8,31 \cdot 10^3$  кПа · см<sup>3</sup> / (моль · К);  $V_1$  — объем сферической части ампулы 5, см<sup>3</sup>;  $V_n$  — объем навески, см<sup>3</sup>;  $V_2$  — адсорбционный объем соединительных патрубков системы, см<sup>3</sup>;  $h_0$  и  $h_A$  — расстояние от нулевой отметки шкалы манометра до уровня ртути в его правом колене соответственно до и после адсорбции газа на образце, см;  $r$  — радиус трубки манометра, см;  $T$  — температура воздуха при испытании, К;  $T_A$  — температура кипения жидкого азота, К.

Значение  $V_n$  определяют из соотношения  $V_n = g/\rho$ ; здесь  $g$  — масса навески, г, а  $\rho$  — истинная плотность исследуемого материала, г/см<sup>3</sup>. Значения  $V_1$ ,  $V_2$  и  $r$ , постоянные для данного прибора, определяют при его предварительной калибровке. Для определения  $V_1$  ампулу 5 взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г (масса  $P_{ж}$ , г), затем сферическую часть ампулы заполняют жидкостью, например водой, и проводят повторное взвешивание (определяют массу  $P_{ж}$ , г). Значение  $V_1$  находят из соотношения  $V_1 = (P_{ж} - P_{жк})/\rho_{ж}$ ; здесь  $\rho_{ж}$  — плотность жидкости, г/см<sup>3</sup>. Для последующих расчетов используют усредненное значение  $V_1$ , полученное по результатам не менее трех параллельных определений. Для определения величины  $V_2$  и  $r$  проводят серию холостых опытов (без образца). Для холостого опыта выражение (2.11) принимает вид

$$\frac{R_0}{RT} (V_1 + V_2 + \pi r^2 h_0) - \frac{P_A}{RT} (V_2 + \pi r^2 h_A) - \frac{P_A}{RT_A} V_1 = 0. \quad (2.12)$$

Выражение (2.12) может быть преобразовано к виду

$$a_1 V_2 + b_1 r^2 = V_1,$$

где  $a_1$ ,  $b_1$  и  $V_1$  — величины, полученные в холостых опытах на основе измеренных значений  $P_0$ ,  $P_A$ ,  $h_0$ ,  $h_A$ ,  $T$ ,  $T_A$  и  $V_1$ .

Полученные данные обрабатывают по методу наименьших квадратов, для чего составляют систему нормальных уравнений:

$$V_2 \sum a_i^2 + r^2 \sum a_i b_i = \sum a_i \gamma_i$$

$$V_2 \sum a_i b_i + r^2 \sum b_i^2 = \sum b_i \gamma_i$$

Решив систему нормальных уравнений, находят значения  $V_2$  и  $r$ . Для составления системы нормальных уравнений используют данные, полученные в серии холостых опытов, включающей не менее десяти параллельных измерений.

Определение величины  $A$  по выражению (2.11) проводят при различных значениях  $P_0$ . Полученные данные используют для построения изотермы адсорбции [см. выражение (2.10)], принимая для рассматриваемого случая (адсорбция азота при температуре его кипения) величину  $P_s$  равной барометрическому давлению. Определив значение  $A_n$  по графику изотермы адсорбции, рассчитывают удельную поверхность исследуемого материала:

$$S = A_n \cdot \omega N / g_n$$

где  $A_n$  — емкость адсорбционного монослоя, моли;  $\omega$  — площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата в заполненном монослое,  $\text{м}^2$  ( $16,2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2$  для молекул  $N_2$ );  $N$  — число Авогадро, равное  $6,02 \cdot 10^{23} \text{ мол}^{-1}$ ;  $g_n$  — масса испытываемой навески, г.

Результаты, полученные адсорбционным методом, дают наиболее полное представление об истинном значении удельной поверхности исследуемых материалов, поскольку они (в отличие от результатов, полученных, например, методом воздухопроницаемости) фиксируют не только «внешнюю» поверхность частиц, но и поверхность, образуемую внутренней пористостью частиц. Поэтому сравнение значений удельной поверхности материалов можно проводить лишь тогда, когда они измерены одним и тем же методом.

## Глава 3. СИНТЕЗ ОСНОВНЫХ ВИДОВ ТЕХНИЧЕСКИХ СИЛИКАТОВ И КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ

### 3.1. Синтез стекол и ситаллов

**3.1.1. Стеклообразное состояние и основы технологии стекла.** Одно и то же вещество в зависимости от условий его получения может находиться в кристаллическом или стеклообразном состоянии. Примером могут служить, с одной стороны, кристаллические формы кремнезема  $\text{SiO}_2$ , такие, как  $\beta$ - и  $\alpha$ -кварц,  $\beta$ - и  $\alpha$ -кristобалит и другие, а с другой — стеклообразная форма кремнезема — кварцевое стекло. Отсюда можно видеть, что стеклообразное состояние представляет собой разновидность

твердого агрегатного состояния, а именно, аморфную разновидность твердого состояния.

Особенности строения стекол, такие, как отсутствие дальнего порядка в расположении элементов структуры при наличии ближнего порядка в расположении частиц, обуславливают специфические свойства стеклообразных твердых тел. К ним относятся рентгеноаморфность, изотропия свойств, отсутствие определенной температуры плавления или затвердевания, характер разрушения и др.

В обычных условиях стеклообразное состояние, в отличие от кристаллического, является метастабильным и при повышении температуры (по мере уменьшения вязкости) растет скорость процессов, направленных на достижение стабильного кристаллического состояния, т. е. растет вероятность кристаллизации стекла.

Стеклообразное состояние, кроме того, является неравновесным состоянием в том смысле, что в нем оказывается как бы «замороженной» структура высокотемпературного расплава. Выдержка стекла вблизи температуры начала размягчения  $T_g$  сопровождается структурными изменениями (без кристаллизации), направленными на достижение равновесного состояния при данной температуре. Скорость этих процессов исключительно мала, в связи с чем для их выявления необходимы длительные выдержки.

При температуре ниже  $T_g$  вещества находятся в твердом состоянии, а их вязкость настолько высока ( $10^{13}$ — $10^{18}$  Па·с), что процессы кристаллизации оказываются невозможными.

Наиболее распространенный способ получения стекла основан на расплавлении компонентов сырьевой смеси и последующем переохлаждении расплава до твердого состояния без кристаллизации. В процессе переохлаждения происходит монотонное нарастание вязкости стекломассы, препятствующее ее кристаллизации. Кинетический фактор — скорость нарастания вязкости при понижении температуры — противостоит термодинамической неспособности переохлажденного состояния и в результате способствует получению метастабильного неравновесного состояния вещества, отличающегося к тому же аморфным строением, наследованным от расплава. На рис. 3.1 приведены типичные кривые изменения вязкости расплава в случае его кристаллизации при температуре  $T_{кр}$  ( $T_{ин}$ ) и при застывании расплава в виде стекла.

Можно видеть, что до температуры  $T_{кр}$  вязкость расплава мало изменяется, но интенсивно растет по мере кристаллизации расплава. Для стеклообразного состояния, напротив, характерно интенсивное нарастание даже при малых переохлаждениях, вследствие чего расплав минует  $T_{кр}$ , как бы «не замечая» ее, причем ниже  $T_{кр}$  расплав хотя и находится в переохлажденном метастабильном состоянии, но не кристаллизуется из-за интенсивного нарастания вязкости.

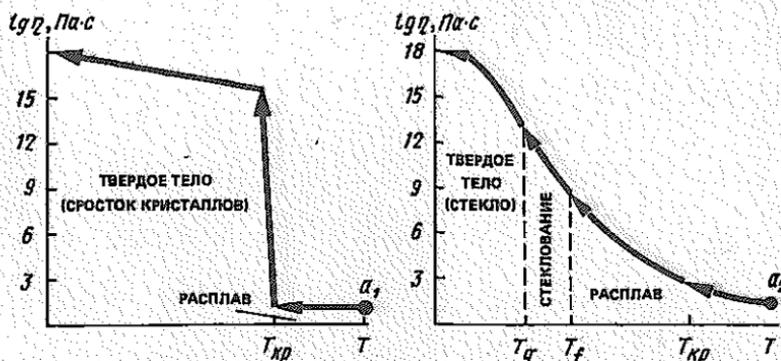


Рис. 3.1. Зависимость вязкости от температуры при охлаждении расплава  $a_1$ , кристаллизующегося при температуре  $T_{кр}$ , и расплава  $a_2$ , застывающего в виде стекла

Постепенное затвердевание расплавленной стекломассы происходит в интервале температур  $T_g - T_f$ , который получил название интервала стеклования. В пределах этого интервала стекломасса находится уже не в жидком, но еще и не в твердом состоянии и отличается высокой пластичностью.

Температуры  $T_g$  и  $T_f$  определяют как бы границы состояний. Стекломасса при температурах выше  $T_f$  находится в жидком состоянии, ниже  $T_f$  — в пластическом состоянии. При температурах ниже  $T_g$  стекломасса находится в твердом состоянии (стекло). Температура  $T_g$ , известная как температура стеклования (или температура начала размягчения в обратном процессе), отделяет пластическое состояние ( $T > T_g$ ) от твердого состояния ( $T < T_g$ ).

Граничные температуры  $T_g$  и  $T_f$  определяются значениями вязкости. Температуре  $T_f$  соответствует коэффициент вязкости  $\eta = 10^9$  Па·с, а температуре  $T_g$  — коэффициент вязкости  $\eta = 10^{12,3}$  Па·с. При  $T < T_g$  и  $\eta > 10^{12,3}$  Па·с стекломасса проявляет признаки твердого состояния и уже может называться стеклом.

Температурный ход вязкости расплавленных стекол может быть приближенно описан уравнением Френкеля — Андраде:

$$\eta = A \exp(E_n/RT),$$

где  $E_n$  — энергия активации;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура,  $A$  — константа.

Необходимо подчеркнуть, что несмотря на законченную и достаточно четкую теоретическую схему перечисленные понятия, такие, как  $T_g$  и  $T_f$ , интервал стеклования  $T_g - T_f$  (он же — интервал размягчения при нагревании стекла) носят достаточно условный характер. Они служат ориентирами, способными приближенно охарактеризовать состояние вещества в той или

иной области температур. Абсолютные значения  $T_g$  и  $T_f$  для одного и того же состава могут иметь значительный разброс, поскольку в большой степени зависят от скоростей нагревания стеклообразного вещества или охлаждения расплава, а также от методов измерения.

Температурный ход вязкости представляет собой важнейшую технологическую характеристику стекломассы, которая определяет температурные и временные условия проведения основных технологических процессов.

Зная температурный ход вязкости, можно разрабатывать температурные режимы варки, формования, отжига, дополнительной термообработки и др.

Рекомендуемые интервалы значений вязкости для различных технологических процессов приведены в табл. 3.1.

Задавшись значениями вязкости, по кривой « $\eta - T$ » можно найти соответствующие значения температур или температурных интервалов. На практике обычно не удается измерить вязкость во всем интервале значений от  $10^1$  (расплав) до  $10^{18}$  Па·с (твердое состояние) по мере изменения температуры. В целом это исключительно трудоемкий процесс. Поэтому используют отдельные ориентировочные точки, которые достаточно легко могут быть определены экспериментально. К ним относятся:

- а) температура начала размягчения  $T_g$ , которую можно определить по данным низкотемпературной вязкости ( $\eta \approx 10^{12.3}$  Па·с), по данным ДТА и по дилатометрической кривой;
- б) дилатометрическая температура начала деформации под нагрузкой  $T_{деф}$  ( $\eta \approx 10^{11}$  Па·с);

Таблица 3.1. Технологическая шкала вязкости

Технологическая стадия	Значения вязкости, Па·с	Обозначение температур
1. Варка стекла	$10^1 - 10^2$	Максимальная температура варки $T_{вар}$
2. Интервал формования и способы формования изделий: отливка прокат, выдувание вытягивание, прессование	$10^2 - 10^8$ $10^2 - 10^{5.5}$ $10^2 - 10^8$ $10^2 - 10^8$	Температурный интервал формования $\Delta T_{форм} = T_1 - T_2$
3. Стеклование	$10^9 - 10^{12.5}$	Интервал стеклования $T_g - T_l$
4. Отжиг стекла, температура: низшая высшая	$10^{13.5}$ $10^{12}$	$T_{н.о}$ $T_{в.о}$
5. Размягчение под действием собственного веса (моллирование)	$10^{6.6}$	$T_{лт}$
6. Температура спекания	$10^8$	$T_f$
7. Температура начала размягчения под нагрузкой	$10^{10}$	$T_{деф}$

в) температура Литтлтона  $T_{\text{л}}$  ( $\eta \approx 10^{6.6}$  Па · с), которую определяют по удлинению нити под действием собственной массы.

При выполнении лабораторного практикума значения температур варки и формования студенты, как правило, не определяют, их задает преподаватель на основании предварительных экспериментов, в то время как температуры  $T_g$  и  $T_{\text{деф}}$  могут быть определены одним из известных методов.

Способ получения стекол путем переохлаждения из расплава сохраняет свое промышленное значение и в наши дни. Но наряду с ним за последние годы появились и интенсивно развиваются нетрадиционные способы получения стекла: парообразование и конденсация паров в низкотемпературной плазме; пиролиз органических веществ; аморфизация кристаллических твердых тел при радиационном воздействии; термическое испарение и конденсация в вакууме; катодное напыление тонких пленок и др. В нетрадиционных способах температурный ход вязкости несомненно не играет той главенствующей роли, которая типична для традиционной технологии.

Образование стекла путем переохлаждения расплава имеет самостоятельное значение применительно к технологиям керамики и вяжущих материалов. Дело в том, что в высокотемпературных обжигах при производстве керамики или вяжущих происходит частичное расплавление сырьевых смесей и образование ограниченных количеств расплавов. При охлаждении продуктов синтеза расплавы могут кристаллизоваться или застывать в виде стекла. В последнем случае в фазовом составе конечного продукта наряду с кристаллическими фазами будет присутствовать стеклофаза. Чем выше скорость переохлаждения продуктов синтеза, тем выше вероятная доля стекла в конечном продукте. По оценкам исследователей, содержание стеклофазы в цементном клинкере в зависимости от условий синтеза и переохлаждения может составлять 3—5 об. %, а в отдельных случаях достигать даже 30%.

Присутствие стеклофазы в некоторых видах керамических материалов, наоборот, желательно, и ее содержание достигает 50—60%.

Отсюда следует, что для управления фазовым составом керамических изделий и цементного клинкера необходимо знать влияние вида и соотношения компонентов на склонность расплавов к стеклообразованию, уметь выбирать режимы синтеза и охлаждения с учетом возможного стеклообразования, оценивать свойства стекол расчетными и экспериментальными методами.

**3.1.2. Расчет состава стекольной шихты, основного и примесного составов стекла.** Стекольная шихта представляет собой однородную смесь сырьевых материалов, взятых в определенных количественных соотношениях, обеспечивающих заданный состав стекла.

Расчет состава стекольной шихты ведут по заданному

составу стекла, выраженному в массовых процентах. Состав стекла при этом условно представляют в виде совокупности оксидов. Например, состав стекла  $\text{Na}_2\text{CaSi}_4\text{O}_{10}$  может быть представлен в оксидном выражении в виде  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2$ . В этом случае в молекулярных долях содержание оксидов компонентов равно соответственно 1:1:4, в молекулярных процентах — 16,7:16,7:66,6, в массовых процентах — 17,3:15,6:67,1\*.

Расчет состава шихты ведут на 100 массовых частей стекла. В тех случаях, когда нужно получить большее или меньшее количество стекломассы, состав шихты пересчитывают путем пропорционального увеличения или уменьшения концентрации сырьевых материалов.

В технологии стекла в качестве сырьевых материалов применяют как природные сырьевые материалы, так и синтетические продукты в виде химических реактивов, а также отходы различных отраслей промышленности (металлургические отходы — шлаки, золы ТЭЦ, отходы химической промышленности, горнодобывающей отрасли).

Диоксид кремния вводят в состав стекла обычно в виде кварцевого песка, содержание основного вещества в котором должно превышать 90%. Остальное приходится на долю примесей, в состав которых могут входить оксиды щелочноземельных и щелочных металлов, а также тугоплавкие оксиды — алюминия, циркония и другие, красящие оксиды, среди которых преобладают оксиды железа.

Оксид натрия можно вводить через кальцинированную соду, нитрат натрия, полевोшпатовый концентрат и другие виды сырьевых материалов. Для введения оксида кальция применяют мел, известняк, доломит, доменный шлак.

Способы расчета шихты могут быть двух видов: ориентировочный способ расчета с использованием переводных коэффициентов  $K_i$  и более точный способ с помощью уравнений.

Первый способ применяют для расчета шихт простого состава, второй — для расчета шихт многокомпонентного состава с использованием сырьевых материалов сложного состава, с которыми в состав стекла вводится одновременно два, три и более оксидов. В обоих случаях необходимо учитывать наличие примесей, попадающих в состав стекла с сырьевыми материалами; оценивать близость расчетного состава стекла

\* Пересчет молекулярных процентов в массовые производят по формуле

$$p_i = \frac{m_i M_i}{\sum (m_i M_i)} \cdot 100$$

где  $p_i$  — концентрация  $i$ -го компонента в массовых процентах;  $\sum p_i = 100\%$ ;  $m_i$  — концентрация  $i$ -го компонента в молекулярных процентах;  $M_i$  — молекулярная масса  $i$ -го компонента.

к заданному; корректировать выбор исходных сырьевых материалов.

Вычисление концентраций компонентов проводят с точностью до второго знака после запятой. Составы сырьевых материалов приведены в табл. 3.2, значения переводных коэффициентов — в табл. 3.3.

Таблица 3.2. Химический состав некоторых сырьевых материалов

Сырьевые материалы	Содержание компонентов, мас. %								Потери при прокаливании, %
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Me <sub>n</sub> O <sub>n</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1. Кварцевый песок Егановского месторождения (Московская обл.)	99,5	—	—	—	—	—	—	0,15	0,35
2. Кварцевый песок Ташлинского месторождения (Ульяновская обл.)	99,53	0,1	0,05	0,05	0,1	0,04	—	0,03	0,1
3. Кварцевый песок Ново-Михайловского месторождения (Донецкая обл.)	98,99	0,23	0,36	0,03	0,14	—	—	0,13	0,12
4. Технический глинозем	0,4	97,91	0,35	—	—	—	—	0,05	1,29
5. Каолин просяновский	46,63	39,14	0,34	0,17	0,09	—	—	0,35	3,26
6. Полевошпатовый концентрат (Читинская обл.)	75,8	15,1	0,12	0,14	4,9	3,68	—	0,26	—
7. Нефелиновый концентрат (Мурманская обл.)	44,7	28,4	1,4	0,59	14,1	6,07	—	2,67	2,06
8. Кальцинированная сода	—	—	—	—	57,2	—	—	—	42,8
9. Доломит (Владимирская обл.)	3,18	2,55	26,86	19,47	—	—	—	0,53	47,41
10. Известняк Щуровского месторождения (Московская обл.)	1,21	0,31	54,19	0,6	—	—	—	0,09	43,6
11. Шлаки доменные	36	8,05	48	3	0,6	0,8	MnO 1,5 2,0	0,6	0,14
12. Сурик	—	—	—	—	—	—	PbO 97,7	—	2,3
13. Борная кислота	—	—	—	—	—	—	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 56,45	—	43,55
14. Буря	—	—	—	—	16,28	—	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20,63	—	63,09

Таблица 3.3. Переводные коэффициенты  $K_i$  для некоторых сырьевых материалов (с учетом потерь на улетучивание)

Оксид	Сырьевой материал	$K_i$
SiO <sub>2</sub>	Кварцевый песок Егановского месторождения	1
	Кварцевый песок Ташлинского месторождения	1
	Гель кремниевой кислоты	1,2
	Полевошпатовый концентрат	1,32
	Шлак доменный	2,88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Глинозем технический	1,04
	Полевошпатовый концентрат	6,62
	Шлак доменный	1,76
CaO	Мел Славянского месторождения	1,84
	Известняк Шуровского месторождения	1,8
	Доломит Боснийского месторождения	3,11
	Доменный шлак	2,08
BaO	Карбонат бария BaCO <sub>3</sub>	1,28
MgO	Карбонат магния (реактив), MgCO <sub>3</sub>	2,10
	Доломит Боснийского месторождения	4,88
Li <sub>2</sub> O	Карбонат лития Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,47
Na <sub>2</sub> O	Кальцинированная сода Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,78
	Селитра NaNO <sub>3</sub>	2,74
	Полевошпатовый концентрат	11,6
	Бура Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O	6,17
K <sub>2</sub> O	Поташ K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,5
	Селитра KNO <sub>3</sub>	2,14
ZnO	Цинковые белила ZnO	1,09
PbO	Сурик Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,04
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Борная кислота H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2,06
	Бура Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O	4,94

Переводной коэффициент является комплексной величиной, учитывающей содержание оксида в том или ином соединении или материале, процентное содержание основного вещества в реактиве (материале) и возможный процент потерь на улетучивание.

Так, в одном моле карбоната натрия (106 г) содержится 62 г Na<sub>2</sub>O. В таком случае  $K_1 = 106 : 62 = 1,71$ . Однако в реактиве карбоната натрия содержание основного вещества составляет около 99%, отсюда  $K_2 = 100 : 99 = 1,01$ . Кроме того,

известно, что в процессе синтеза может происходить частичное улетучивание оксида натрия или его легколетучих соединений. Потери на улетучивание оксида натрия принимают равными 3%, в таком случае  $K_3$  принимаем равным 1,03. Находим переводной коэффициент  $K_{Na_2O}$ , который оказывается равным произведению  $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$ , т. е.  $K_{Na_2O} = 1,71 \cdot 1,01 \cdot 1,03 = 1,78$ , что и отражено в табл. 3.3.

*Расчет состава шихты с использованием переводных коэффициентов.* Для расчета состава шихты задан состав стекла, содержащий (мас. %):  $SiO_2$  — 71; CaO — 12;  $Na_2O$  — 17. В качестве сырьевых материалов выбираем кварцевый песок Ташлинского месторождения, известняк Шуровского месторождения и кальцинированную соду.

С помощью переводных коэффициентов находим, что для получения 100 г стекла заданного состава в шихту необходимо ввести кварцевого песка в количестве  $71 \cdot 1 = 71$  г; известняка —  $12 \cdot 1,8 = 21$  г; соды —  $17 \cdot 1,78 = 30,26$  г.

Поскольку каждый из сырьевых материалов содержит примеси (см. табл. 3.2), необходимо вычислить их содержание так же, пользуясь данными таблицы. С кварцевым песком (71 г) в состав шихты, а затем и стекла попадут следующие компоненты, не предусмотренные основным составом: оксид алюминия — 0,07 г; оксид кальция — 0,04 г; оксид натрия 0,07 г; оксид калия 0,03 г; оксид железа 0,02 г.

Аналогично можно рассчитать содержание примесных компонентов, вводимых с известняком и содой. Результаты расчета следует свести в табл. 3.4.

Таблица 3.4. Состав шихты, расчетный и примесный составы стекла (в граммах на 100 г стекломассы)

№ п.п.	Состав шихты		Содержание оксидов, г						
	сырьевые материалы	содержание, г	$Na_2O$	CaO	$SiO_2$	$Al_2O_3$	MgO	$K_2O$	$Fe_2O_3$
1	Кварцевый песок	71,00	0,07	0,04	71,00	0,07	0,04	0,03	0,02
2	Известняк	21,60	—	12,00	0,97	0,03	0,02	—	—
3	Сода	30,26	17,00	0,03	—	—	—	—	—
Масса шихты: 122,86									
Расчетный состав стекла			17,07	12,07	71,97	0,10	0,06	0,08	0,02
Отклонения расчетного состава от заданного			+0,07	+0,07	+0,97	+0,10	+0,06	+0,06	+0,02
Примесный состав стекла			—	—	—	0,10	0,06	0,06	0,02

Можно видеть, что приближенный расчет состава шихты приводит к некоторому завышению содержания всех компонентов. Наиболее значительное отклонение наблюдается для кремнезема (0,97 г на 100 г стекломассы). Учитывая, что содержание кремнезема в составе стекла является наиболее

высоким, относительную погрешность, равную  $\approx 1,5\%$ , в ряде случаев можно принять допустимой.

Как можно видеть из табл. 3.4, масса шихты на 100 г стекломассы равна 122,86 г. Из этого количества шихты удается получить 100 г стекла заданного состава, в то время как потери на улетучивание составят 22,86 г. Относительный выход стекла из шихты вычисляют из соотношения  $(100 : 122,86) \cdot 100 = 81,4\%$ , а на долю потерь на улетучивание приходится 18,6%.

*Расчет состава шихты с использованием системы уравнений.* Расчет основан на составлении системы уравнений с использованием нескольких переменных, которыми являются искомые количества сырьевых материалов.

В качестве примера рассмотрим схему расчета состава шихты для стекла состава (мас. %):  $\text{SiO}_2 - 72$ ;  $\text{Na}_2\text{O} - 15$ ;  $\text{CaO} - 7$ ;  $\text{MgO} - 4$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2$ . Кремнезем вводим через кварцевый песок Ново-Михайловского месторождения (см. табл. 3.2), необходимое количество которого обозначаем  $x$ . Для введения других оксидов применяем технический глинозем ( $y$ ), известняк ( $z$ ), доломит ( $s$ ) и кальцинированную соду ( $t$ ).

Поскольку кремнезем входит в состав не только кварцевого песка, но и доломита, известняка и глинозема, то составляем уравнение, которое с одной стороны учитывает заданную концентрацию кремнезема в стекле, а с другой — количество кремнезема, которое будет введено с порцией  $x$  кварцевого песка,  $y$  — глинозема,  $z$  — известняка и  $s$  — доломита:

$$72 = 0,99x + 0,004y + 0,0121z + 0,0318s.$$

Аналогичные уравнения составляем для других компонентов и получаем систему уравнений с пятью неизвестными:

$$\text{для } \text{SiO}_2: 72 = 0,99x + 0,004y + 0,0121z + 0,0318s;$$

$$\text{для } \text{Al}_2\text{O}_3: 2 = 0,0023x + 0,9791y + 0,0031z + 0,02555s;$$

$$\text{для } \text{CaO}: 7 = 0,0036x + 0,035y + 0,5419z + 0,2686s;$$

$$\text{для } \text{MgO}: 4 = 0,0003x + 0,006z + 0,1947s;$$

$$\text{для } \text{Na}_2\text{O}: 15 = 0,0014x + 0,572t.$$

Решение системы уравнений можно осуществить на ЭВМ, используя программу расчета стекольной шихты, или с помощью микрокалькулятора, применяя метод последовательных приближений.

Решение можно начинать с нахождения количества соды  $t$  из уравнения для  $\text{Na}_2\text{O}$ , приняв, что колебание величины произведения  $0,0014x$  с ожидаемым значением  $x$  от 70 до 72 не будет выходить за рамки принятой точности вычислений, т. е. разность  $[(0,0014 \cdot 72) - (0,0014 \cdot 70)] < 0,01$ . Таким образом, количество оксида натрия, вводимого с песком в пределах принятой точности вычислений, окажется равным 0,1.

Затем, делая аналогичные упрощения в уравнениях для  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ , находим неизвестные  $z$  и  $s$  и завершаем вычисления системы из двух уравнений для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , откуда находим неизвестные  $y$  и  $x$ .

Возможны и другие варианты приближений при решении системы уравнений.

Результаты расчета состава шихты следует представить в виде табл. 3.5. В горизонтальных рядах правой части таблицы приведено содержание оксидов, которые вводятся в состав шихты с каждым сырьевым материалом. Для кварцевого песка, например, цифры 0,1; 0,26; 0,02; 0,16; 71,06 представляют собой вычисленные значения произведений, в которых участвует  $x$ : 0,0014 $x$ ; 0,0036 $x$ ; 0,0003 $x$ ; 0,0023 $x$ ; 0,99 $x$ .

Столбцы правой части таблицы показывают, какое количество того или иного оксида вводится разными сырьевыми материалами. Суммирование величин в этих столбцах позволяет получить расчетный состав стекла, который отличается от заданного тем, что учитывает совокупность конкретных сырьевых материалов и примесный состав стекла. Вычисляем отклонения

расчетного состава от заданного и оцениваем допустимость отклонений с учетом принятой точности вычислений. Если отклонения недопустимо велики, расчет состава шихты следует выполнить повторно, обратив внимание на принимаемые допущения и точность вычислений, или скорректировать выбор сырьевых материалов.

Таблица 3.5. Состав шихты, расчетный и примесный составы стекла (в граммах на 100 г стекломассы)

№ п. п.	Состав шихты			Содержание оксидов, г					
	сырьевые материалы	обозначение	содержание, г	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	Кварцевый песок	x	71,78	0,0	0,26	0,02	0,16	71,06	0,09
2	Глинозем	y	1,33	—	—	—	1,31	—	0,01
3	Известняк	z	2,32	—	1,26	0,01	—	0,03	0,01
4	Доломит	s	20,38	—	5,47	3,97	0,52	0,64	0,11
5	Сода	t	26,05	14,90	—	—	—	—	—
Масса шихты: 121,86									
Расчетный состав стекла				15,00	6,99	4,00	1,99	71,73	0,20
Отклонения расчетного состава от заданного				—	-0,01	-0,01	-0,01	-0,27	+0,20
Примесный состав стекла				—	—	—	—	—	0,20

Из таблицы видно, что расчетный состав незначительно отличается от заданного. Максимальное отклонение по компонентам основного состава наблюдается для кремнезема. Примесный состав представлен содержанием оксида железа в количестве 0,2—0,21%. Такое количество оксида железа приведет к окрашиванию синтезированного стекла в голубой или голубовато-зеленый цвет, что зависит от окислительно-восстановительных условий синтеза. Для получения бесцветного неокрашенного стекла необходимо произвести дополнительное обогащение кварцевого песка с целью удаления оксидов железа, а также применять химически чистые реактивы — карбонаты магния и кальция — вместо природного доломита.

Следующий пример связан с расчетом состава шихты, в число компонентов которой входят доменный шлак и полевошпатовый концентрат. Заданный состав стекла включает (мас. %): SiO<sub>2</sub>—57,8; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—7,2; CaO—24,45; MgO—5,8; Na<sub>2</sub>O—3,25; K<sub>2</sub>O—2,5. В качестве сырьевых материалов выбираем доменный шлак, кварцевый песок Егановского месторождения, доломит, полевошпатовый концентрат и кальцинированную соду (табл. 3.6).

Вводим обозначения переменных и составляем систему уравнений:

$$\text{для SiO}_2: 57,8 = 0,995x + 0,36y + 0,0318z + 0,758s;$$

$$\text{для Al}_2\text{O}_3: 7,2 = 0,085y + 0,0255z + 0,151s;$$

$$\text{для CaO: } 24,45 = 0,48y + 0,2686z + 0,0012s;$$

$$\text{для MgO: } 5,8 = 0,03y + 0,1947z + 0,0014s;$$

$$\text{для Na}_2\text{O: } 3,25 = 0,006y + 0,049s + 0,572t;$$

$$\text{для K}_2\text{O: } 2,5 = 0,0008y + 0,0368s.$$

Решение системы уравнений следует начинать с нахождения количества доменного шлака и доломита —  $y$  и  $z$ . Выписываем уравнения с двумя неизвестными, сделав допущение, что  $0,0012s$  и  $0,0014s$  будут иметь незначительную величину:

$$24,45 = 0,48y + 0,2686z;$$

$$5,80 = 0,03y + 0,1947z,$$

$$\text{откуда находим, что } y = 37,60; z = 23,82.$$

Определяем количество полевошпатового концентрата, которое необходимо ввести в состав шихты для обеспечения заданного содержания оксида алюминия в стекле:

Таблица 3.6. Составы шихты, расчетный и примесный составы стекла (в граммах на 100 г стекломассы)

№ п. п.	Состав шихты			Содержание компонентов, мас. %									
	сырьевые материалы	обозначение	содержание, г	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	S	
1	Кварцевый песок Егановского месторождения	x	26,45	26,32	—	—	—	—	—	0,03	—	—	
2	Доменный шлак	y	37,6	13,53	3,19	18	1,12	0,22	0,3	0,22	0,56	0,74	
3	Доломит	z	23,82	0,84	0,6	6,4	4,64	—	—	0,12	—	—	
4	Полевошпатовый концентрат	s	22,58	17,11	3,41	0,02	0,02	1,1	0,82	0,06	—	—	
6	Кальцинированная сода	t	5,83	—	—	—	—	3,28	—	—	—	—	
			Масса шихты: 116,28										
			Расчетный состав стекла:										
			Отклонение расчетного состава от заданного										
			Примесный состав стекла										
			58,8										
			7,2										
			24,46										
			5,78										
			4,6										
			1,12										
			0,43										
			+0,02										
			+0,43										
			+0,56										
			0,43										
			0,56										
			0,074										

$$7,2 = 0,085y + 0,0255z + 0,151s, \text{ откуда находим } s = 22,58.$$

Определяем количество кальцинированной соды, необходимой для введения оксида натрия:

$$3,25 \cdot 0,006y + 0,049s + 0,572t, \text{ откуда } t = 5,73.$$

С учетом потерь на улетучивание содержание соды равно 5,83 г. Рассчитываем количество кварцевого песка по уравнению

$$57,8 = 0,995x + 0,36y + 0,0318z + 0,758s.$$

Находим, что  $x = 26,45$ .

Составляем таблицу, в которой обобщаем сведения о составе шихты, расчетном и примесном составе стекла (см. табл. 3.6).

Рассчитываем выход стекла: из 116,28 г шихты получим 100 г стекла, а из 100 г шихты получим  $x$  г стекла, откуда  $x = 100 \cdot 100 : 116,28 = 86$  г. По отношению к 100 г шихты выход стекла составляет 86%.

Отклонения расчетных концентраций основных компонентов от заданного состава невелики, в то время как примесный состав содержит значительные количества серы, оксидов железа и марганца.

**3.1.3. Подготовка сырьевых материалов.** Подготовка сырьевых материалов включает их измельчение (дробление, помол), сушку, просеивание. Сырьевые материалы должны отвечать определенным требованиям, которые, как правило, изложены в ГОСТах на сырьевые материалы (табл. 3.7). Эти требования предусматривают постоянное содержание основных компонентов и примесей в данном сырьевом материале и определенную влажность; не менее важным является зерновой состав сырьевых материалов.

Таблица 3.7. Зерновой состав сырьевых материалов

Материал	Сито №	Число отверстий на 1 см <sup>2</sup>	Максимальный размер частиц, мм	Стандарт
Кварцевый песок	08	81	0,8	ГОСТ 3826—60
Полевошпатовый концентрат	07	100	0,7	
Доломит	09	64	0,9	ГОСТ 23672—79
Мел	11	49	—	ГОСТ 17498—72
Известняк	09	64	—	ГОСТ 23671—79
Сода	11	49	—	ГОСТ 5100—73
Борная кислота	14—13	16—25	—	
Шлак	09	64	0,9	
Цинковые белила	14—13	16—25	—	

Кусковые материалы, такие, как мел, доломит, полевой шпат и другие, подвергают вначале дроблению, затем сушке, помолу, просеиванию на вибрационных или обычных ситах. Именно просеивание обеспечивает заданный зерновой состав сырьевых материалов. В табл. 3.7 перечислены номера сит, которые обычно применяют для подготовки тех или иных сырьевых материалов. При выборе зернового состава материала учитывают не только его влияние на скорость плавления компонентов шихты, но и на последующее осветление стекломассы.

В качестве примера можно рассмотреть требования по дисперсности, предъявляемые к кварцевому песку. Размер зерен песка должен быть меньше 0,8 мм. Более крупные зерна будут плохо растворяться в расплаве. С другой стороны, тонкое измельчение песка, например на вибромельницах, будет, казалось бы, способствовать его более полному и быстрому растворению в стекломассе. Однако в действительности тонкоизмельченные порошки отличаются, с одной стороны, повышенной склонностью к комкованию и слеживанию, что отрицательно влияет на провар, а с другой, обладая развитой поверхностью, способной активно адсорбировать газы атмосферного воздуха, они вносят в шихту, а затем и в расплав большое число газовых включений, освободить расплав от которых представляет значительные трудности. Во втором случае необходимы дополнительные мероприятия для осветления стекломассы. Наиболее удобна для проваривания фракция песка с размером зерен от 0,2 до 0,4 мм.

Дисперсионный анализ сырьевых материалов может быть осуществлен различными способами, такими, как ситовой, седиментационный, микроскопический, сепарационный и др.

Приготовление шихты начинают с отвешивания подготовленных сырьевых материалов на аналитических или технических весах. Выбор вида весов определяется количеством приготавливаемой шихты. На аналитических весах отвешивание компонентов осуществляют с точностью до второго знака после запятой, на технических — с точностью до первого знака после запятой. При подготовке серии стекол из нескольких однотипных составов целесообразно поочередное взвешивание компонентов. В первую очередь следует отвесить для всех составов порции кварцевого песка. Отвешанные порции помещают в фарфоровые чаши. После песка отвешивают порции легкоплавкого компонента, например соды, а затем последовательно — порции остальных сырьевых материалов.

Отвешивание сырьевых материалов — компонентов шихты — требует концентрирования внимания. Любые отвлечения внимания при взвешивании компонентов шихты могут привести к неконтролируемым отклонениям состава, т. е. к случайным грубым промахам, ставящим под сомнение последующие экспериментальные результаты.

Не менее важной стадией является перемешивание сырьевых материалов. Оно осуществляется для достижения однородного распределения отдельных компонентов в смеси сырьевых материалов. Высокая однородность шихты положительно скажется на скорости провара стекломассы и осветления, а также на получении однородного стекла.

Неоднородность шихты приводит к появлению свилей, пузырей, непровару и другим порокам стекломассы. Варка стекол в лабораторных условиях, как правило, осуществляется

в сосудах (тиглях) небольшой емкости — на 50, 100, 150 мл, что в свою очередь затрудняет получение стекломассы с высокой степенью однородности.

Шихту можно перемешивать вручную в фарфоровых чашах, различных ступках с помощью фарфорового, корундового или агатового пестика или фарфоровой ложки. В этом случае длительность перемешивания каждой шихты должны быть не менее 15 мин.

Измельчение и смешивание сырьевых материалов в различных ступках приводит к «намолу» некоторой части материала ступки и его попаданию в состав шихты. «Намол» фарфоровой, алундовой или агатовой ступок незначителен по величине и не противоречит по химической природе составу стекла, в то время как применение стальных ступок или агрегатов может привести к значительному «намолу» железа, которое будет окисляться в процессе синтеза стекла при высоких температурах. Оксиды железа являются нежелательной примесью при получении прозрачных бесцветных или окрашенных стекол, поскольку они обладают сильным красящим действием и способны окрашивать стекло в различные оттенки от голубовато-зеленого или зеленовато-голубого до грязных коричнево-зеленых тонов. В связи с этим следует избегать применения стальных ступок или футеровок в ходе приготовления шихты. Железо, попавшее в состав шихты в результате «намола», может быть удалено путем магнитной сепарации или путем промывания сырьевого компонента в соляной кислоте с последующим его высушиванием.

Смешивание компонентов шихты можно осуществлять также в различных лабораторных смесителях тарельчатого или барабанного типа. Длительность смешивания в таком случае сокращается до 5—10 мин.

Для повышения эффективности перемешивания и предотвращения расслаивания шихты следует ее увлажнить до 3—7%. Увлажнение осуществляют путем добавления воды к отвешанной порции песка, который затем перемешивают с остальными компонентами шихты. Это способствует прилипанию частиц соды, мела, сульфата к зернам песка, что в конечном счете способствует силикато- и стеклообразованию в процессе варки. Добавление воды к частично смешанной шихте может привести к комкованию и неравномерному распределению компонентов. Если в состав шихты вводят добавки красящих компонентов в количествах от 0,1 до 2,0%, то предварительно навеску красящей добавки (соединения кобальта, хрома, никеля, меди и др.) следует отдельно растереть в ступке с небольшой порцией кварцевого песка, а потом уже смешивать с другими компонентами шихты.

В лабораторных условиях можно осуществить также грануляцию, таблетирование или вальцевание шихты, в результате чего получают спрессованные гранулы шихты. Гранулирование

шихты способствует ее расплавлению, осветлению стекломассы, интенсификации всех процессов стекловарения. При получении гранулированной шихты для ее увлажнения применяют не только воду, но также раствор NaOH.

**3.1.4. Исследование склонности расплавов к стеклообразованию.** Такое исследование имеет большое значение как для технологии стекла, так и для смежных технологий — керамики, огнеупоров, вяжущих материалов.

Стекло по традиционной технологии получают путем переохлаждения расплава без кристаллизации.

Поиску критериев, способных охарактеризовать склонность расплавов к стеклообразованию, посвящено большое число теоретических и экспериментальных исследований.

У истоков этих поисков находятся работы Гольдшмита, который в 1926 г. установил склонность расплавов простых оксидов застывать в виде стекла, если отношение радиуса катиона  $r_+$  к радиусу аниона  $r_-$  лежит в определенных пределах, а именно,  $0,2 < r_+/r_- < 0,4$ .

Развитие последующих представлений о критериях, характеризующих склонность оксидов и их смесей к стеклообразованию, происходило в направлении изучения особенностей координационного состояния катионов (гипотеза Захарясена) и химической связи (гипотеза Смекаля, Сана, Стенворта, Винтер-Клейн и др.).

В результате естественного отбора и суммирования фактов о склонности расплавов к стеклообразованию были выделены три группы оксидов, отличающихся своим функциональным поведением в структуре стекол. Первая группа — это группа оксидов — стеклообразователей, способных создавать пространственную структуру в виде непрерывной неправильной сетки путем сочленения координационных полиэдров (в большинстве случаев тетраэдрических группировок) вершинами. К группе стеклообразователей принадлежат оксиды кремния, бора, фосфора, германия и др.

Вторая группа — группа «промежуточная» оксидов, к которой принадлежат оксиды алюминия, цинка, свинца и другие; они могут выступать в роли как стеклообразователей, так и модификаторов. Их поведение в структуре определяется содержанием оксидов щелочных и щелочноземельных металлов.

В качестве критерия, определяющего функции промежуточных оксидов в структуре, принимают отношение  $Na_2O/Al_2O_3$ . Если это отношение равно или больше единицы, то ионы алюминия находятся в четырехкоординированном состоянии, и оксид алюминия будет выполнять роль стеклообразователя в структуре; если отношение меньше единицы, то часть ионов алюминия будет находиться в шестикоординированном состоянии и занимать позиции модификаторов.

К третьей группе — модификаторов — принадлежат оксиды

щелочных и щелочноземельных металлов. Катионы модификаторов располагаются в полостях структурной сетки, повышая компактность ее упаковки. Оксиды этой группы при умеренных скоростях охлаждения не способны самостоятельно образовывать стекло и участвовать в построении структурной сетки.

В работах Стевели (1955) и Тернбула и Коэна (1958—1960) был сформулирован кинетический подход к проблеме стеклообразования. В основе этого подхода лежат представления о кинетике кристаллизации стекол в процессе переохлаждения расплавов. Один из практических выводов кинетической концепции можно сформулировать следующим образом: скорость переохлаждения расплава  $\omega$  должна быть выше скорости кристаллизации расплава (обозначим ее в виде некоторой собирательной величины  $q$ ), т. е.  $\omega > q$ .

Скорость кристаллизации силикатных расплавов сравнительно невелика, поэтому для их переохлаждения в виде стекла требуются достаточно низкие скорости охлаждения, которые на практике составляют примерно  $2 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}$  град/с.

Повышение скорости охлаждения позволяет расширить область стеклообразования в любой системе, даже получать в стеклообразном состоянии вещества, не принадлежащие к классу традиционных стеклообразователей.

При скоростях охлаждения выше  $10^6$  град/с в стеклообразном состоянии были получены даже металлы и сплавы, оксиды  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $TeO_3$  и сложные соединения  $LiNbO_3$ ,  $Y_3Fe_5O_{12}$  и др.

Диаграммы состояния системы могут служить источником информации о склонности расплавов к стеклообразованию. Наиболее склонны к стеклообразованию при прочих равных условиях составы двойных и тройных эвтектик. В основе этого явления лежат относительно низкие скорости кристаллизации расплавов эвтектического состава. Наименее склонны к стеклообразованию расплавы соединений стехиометрического состава, поскольку для них характерна высокая скорость кристаллизации. В табл. 3.8 приведены составы и температуры эвтектик в некоторых бинарных и тройных системах.

Для оценки склонности расплава к стеклообразованию Тернбул и Коэн предложили учитывать соотношение  $T_{пл} \Delta H_{исп}$ , где  $T_{пл}$  — температура плавления вещества,  $\Delta H_{исп}$  — энтальпия испарения при температуре плавления. Чем выше  $\Delta H_{исп}$  и ниже  $T_{пл}$ , тем сильнее выражена тенденция расплава к стеклообразованию.

Стеклообразованию способствует также усложнение состава стекла путем увеличения числа компонентов. Чем больше число компонентов разного вида входит в состав расплава, тем больше его склонность к стеклообразованию. Это эмпирическое правило многокомпонентности состава несомненно связано с кинетическими параметрами кристаллизации расплава, а именно,

Таблица 3.8. Составы и температуры эвтектик в некоторых бинарных и тройных системах

Система	Содержание, мас. %				Температура, °C
	SiO <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub> O	MeO	Me <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Силикатные системы:</b>					
Li <sub>2</sub> O — SiO <sub>2</sub>	82,2	17,8	—	—	1028
Na <sub>2</sub> O — SiO <sub>2</sub>	73,9	26,1	—	—	793
K <sub>2</sub> O — SiO <sub>2</sub>	73,6	26,4	—	—	767
MgO — SiO <sub>2</sub>	65	—	35	—	1552
CaO — SiO <sub>2</sub>	63	—	37	—	1436
BaO — SiO <sub>2</sub>	65	—	35	—	1437
ZnO — SiO <sub>2</sub>	47	—	53	—	1421
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — SiO <sub>2</sub>	5	—	—	95	451
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — SiO <sub>2</sub>	94,5	—	—	5,5	1584
	21,0	—	—	79	1850
Na <sub>2</sub> O — CaO — SiO <sub>2</sub>	73,5	21,3	5,2	—	725
<b>Боратные системы:</b>					
Li <sub>2</sub> O — B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	27	—	73	832
Na <sub>2</sub> O — B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	26	—	74	722
K <sub>2</sub> O — B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	37,5	—	62,5	770
ZnO — B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	65,5	34,5	961
<b>Алюминатные системы:</b>					
CaO — Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	50	50	1395
	—	—	47	53	1400
	—	—	33,5	66,5	1590
BaO — Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	85	15	1660

увеличение числа компонентов, отличающихся зарядом ионов и их размерами, резко снижает склонность расплавов к кристаллизации.

Цель настоящей работы включает изучение склонности к стеклообразованию расплавов в простых системах, таких, как Na<sub>2</sub>O · 3SiO<sub>2</sub> — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O · 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или CaO — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

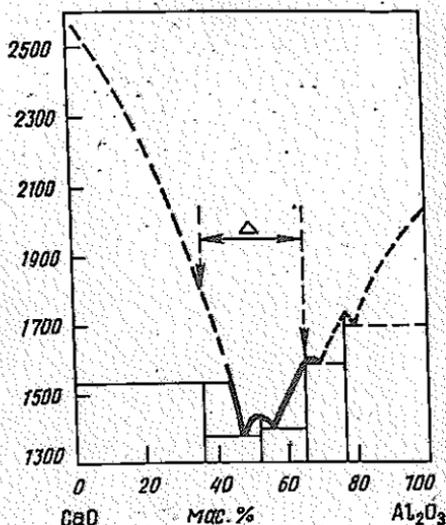
В первых двух системах содержание оксида алюминия или другого тугоплавкого оксида может изменяться постепенно в пределах от 0 до 4 мас. %. Третья система интересна в том отношении, что в бинарной системе CaO — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3.2) имеется эвтектика (температура эвтектики 1470 °C). Расплавы смесей, близкие к составу эвтектики, проявляют высокую склонность к стеклообразованию. Введение традиционного стеклообразователя оксида бора в количествах от 6 до 14 мас. % должно способствовать снижению температуры плавления и усилению склонности расплавов к стеклообразованию.

Порядок выполнения работы включает следующие этапы.

1. Выбрать составы стекол. Пересчитать их составы из молекулярных процентов в массовые.

2. Выбрать сырьевые материалы и рассчитать состав шихты на 100 г стекломассы. Пересчитать составы шихт на 5—10 г стекломассы.

Рис. 3.2. Диаграмма состояния системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  и область составов  $\Delta$ , склонных к стеклообразованию (по Роусону)



3. Отвесить компоненты шихты на аналитических весах.
4. Перемешивать компоненты шихты в фарфоровой чашке в течение 10—15 мин.
5. Поместить шихту в фарфоровые или корундовые тигли емкостью 10—20 см<sup>3</sup>.
6. Нанести маркировку на тигли с помощью пасты из оксида железа, указав номер системы и составов (например, 1—5, 2—4, 3—1 и т. д.).
7. Поместить тигли в силитовую печь и выдержать в течение 1—2 ч при температуре 1000—1500 °С, после чего щипцами извлечь тигли из печи и оставить остывать на воздухе.
8. После охлаждения тиглей на воздухе провести визуальную оценку стекол к стеклообразованию.
9. Сформулировать выводы о склонности исследованных составов к стеклообразованию в выбранных условиях эксперимента.

Результаты эксперимента нанести на треугольник составов конкретной системы, приняв следующие обозначения: \* — спек неоплавленный;  $\oplus$  — спек частично оплавленный;  $\bullet$  — полностью закристаллизовавшийся расплав;  $\odot$  — частично закристаллизовавшийся расплав;  $\circ$  — прозрачное стекло.

**3.1.5. Синтез стекол и исследование их свойств.** По химическому составу можно выделить следующие классы стекол: силикатные, боратные, фосфатные, германатные, в составах которых соответственно преобладают стеклообразующие оксиды кремния, бора, фосфора, германия. Одновременное присутствие двух стеклообразующих оксидов в составах стекол находит отра-

жение в названии, а именно, встречаются стекла боросиликатные, силикофосфатные и т. п. Большинство составов содержит оксид алюминия, который способствует повышению химической устойчивости стекол.

Введение щелочных оксидов — натрия, калия или лития — позволяет регулировать плавкость шихты и температуру варки стекла. Оксиды щелочноземельных металлов — кальция, магния, бария или стронция — позволяют регулировать кристаллизационные и физико-химические свойства стекол.

Стекло как материал имеет ряд привлекательных качеств, среди которых не последнее место занимает возможность плавного изменения свойств путем последовательного изменения состава. Применение методов планирования эксперимента и оптимизации к таким объектам оказывается наиболее эффективным, поскольку высокотемпературный синтез обеспечивает достижение высокой однородности изделий и высокую воспроизводимость результатов.

Наиболее широкое распространение в строительстве, технике, быту получили стекла, принадлежащие к системе  $\text{Na}_2\text{O} - (\text{Ca}, \text{Mg})\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . К этому классу относятся листовое, тарное и некоторые виды сортового стекла, а также стекла другого назначения.

Кроме них широкое распространение получили легкоплавкие стекла сложного химического состава, которые нашли применение в вакуумной технике и электронике в качестве припоев или защитных покрытий.

Для защиты поверхности металлических изделий — чугуна, стали, алюминия, меди, благородных металлов — широко применяют различные виды стекловидных покрытий — эмали, а для защиты и декорирования керамических изделий — стекловидные покрытия — глазури. Составы некоторых стекол приведены в табл. 3.9. Они отличаются по виду компонентов, их соотношению и практическому назначению. В табл. 3.9 приведены также ориентировочные значения температуры варки стекол, а на рис. 3.3 — типичный режим варки стекла в лабораторных условиях.

Кроме традиционных систем, указанных выше, для синтеза стекол могут быть применены нетрадиционные системы типа  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и другие, изучение которых интересно не только с точки зрения получения новых видов изделий из стекла, но также и для регулирования фазового состава промежуточных и конечных продуктов, синтезируемых по технологии керамики или вяжущих.

Традиционный способ синтеза стекол путем переохлаждения расплава включает подготовку сырьевых материалов, отвешивание и перемешивание сырьевых материалов с целью приготовления шихты, плавление шихты с целью получения однородного расплава, формование изделий из него и отжиг изделий.

Таблица 3.9. Химические составы стекол и ориентировочные температуры их варки

Стекло	Содержание оксидов, мас. %										Температура варки, °С
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ZnO	Прочие		
1. Листовое	71,8	—	1,6	4	7,2	16,1	—	—	—	—	1500
2. Легкоплавкое	10	17,5	1,2	—	CaF <sub>2</sub>	3,6	7,5	14,1	—	—	1200
3. Растворимое натриевое	73,1	—	—	—	—	26,9	—	—	—	—	1350
4. Эмаль Т-1	45	18	—	—	—	10,71	3,29	—	—	F — 5; TiO <sub>2</sub> — 18	1300
5. Эмаль для алюминия № 1	36,6	4	—	—	—	30,7	—	—	—	Li <sub>2</sub> O — 4; TiO <sub>2</sub> — 24,7	1250
6. Тугоплавкая глазурь для фарфора	46	—	10,5	0,2	6,8	0,55	3,1	8,2	—	TiO <sub>2</sub> — 19,65; SiO <sub>2</sub> — 5	1450
7. Кальцевоалюминатное	—	9,2	45,4	—	45,4	—	—	—	—	—	1400
8. Ситалловое (сплошная система)	69,5	—	17,5	—	—	—	—	—	—	Li <sub>2</sub> O — 7,5; TiO <sub>2</sub> — 5,5	1480
9. Ситалловое на основе шлака	56,1	—	6,4	4,1	23,3	3,5	—	—	—	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 2,8; F — 2; MnO — 1,3; S — 2	1450

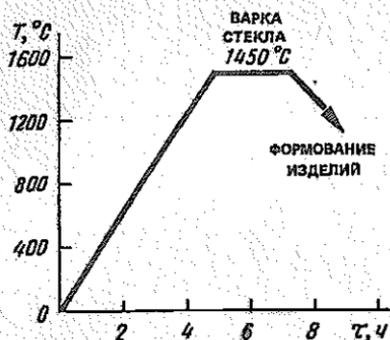


Рис. 3.3. Типовой режим варки стекла в лабораторной печи

Цель работы состоит в синтезе стекол заданного состава в лабораторных условиях, получении изделий из стекла и исследовании их свойств.

Схема выполнения работы включает следующие этапы.

1. Выбор состава стекла по данным табл. 3.9.
2. Выбор сырьевых материалов (по данным таблиц 3.2 и 3.3). Расчет состава шихты. Оформление результатов расчета в виде таблиц 3.4—3.6.
3. Подготовка сырьевых материалов, составление шихты.
4. Варка стекла.
5. Формование изделий.
6. Отжиг изделий. Контроль качества отжига.
7. Исследование склонности стекол к кристаллизации.
8. Определение плотности.
9. Определение микротвердости.
10. Определение ТКЛР.
11. Оформление результатов в виде таблицы, выводы или заключение по работе.

Выбор состава стекла и вида сырьевых материалов осуществляется в соответствии с индивидуальным заданием. Затем рассчитывается состав шихты на 100 г стекломассы и результаты расчета представляются в виде табл. 3.5.

Для выполнения задания необходимо получить 50—75 г стекла, в связи с чем производится пересчет состава шихты на требуемое количество стекломассы.

Подготовка сырьевых компонентов состоит в их измельчении (дробление, помол), сушке, просеивании. Сырьевые материалы должны соответствовать требованиям соответствующих ГОСТов на сырьевые материалы. ГОСТы регламентируют содержание основных компонентов и примесей в конкретном сырьевом материале, его влажность, зерновой состав. Крупные частицы песка, например, медленно растворяются в расплаве в процессе варки, в то время как тонкоизмельченные порошки обладают повышенной склонностью к комкованию и адсорбированию газов, что затрудняет соответственно провар и освет-

ление стекломассы. Наиболее тугоплавким компонентом в составах обычных шихт является кварцевый песок. Размер частиц кварцевого песка, обеспечивающий провар стекломассы, составляет 0,2—0,4 мм.

Подготовленные сырьевые материалы отвешивают в заданных количествах на аналитических или технических весах с точностью до второго знака. В первую очередь отвешивают порцию кварцевого песка, которую для повышения эффективности перемешивания и предотвращения расслаивания шихты после отвешивания увлажняют, добавляя 3—7% воды. Отвешивание остальных компонентов проводят на увлажненный кварцевый песок, затем перемешивают. Увлажнение шихты способствует также повышению контакта зерен кварца с другими компонентами шихты и ускорению химического взаимодействия.

Смешивание компонентов можно осуществлять в различных лабораторных смесителях тарельчатого или барабанного типа, а также вручную в фарфоровых ступках с помощью фарфоровых пестиков. Длительность перемешивания должна быть не меньше 15 мин.

На всех стадиях подготовки шихты — дозирование, взвешивание, перемешивание — необходимо сохранять исключительно внимательное отношение к выполнению той или иной процедуры, поскольку любая погрешность на данном этапе неизбежно отразится на конечном продукте, вплоть до непровара стекла.

После перемешивания шихту помещают в шамотные, корундовые или фарфоровые тигли, причем вся порция подготовленной шихты должна быть помещена в один тигель. Не допускается распределение одной порции между двумя или тремя тиглями, поскольку механическое перемешивание шихты не обеспечивает высокой однородности смеси, в результате чего составы стекол в двух тиглях могут отличаться содержанием тех или иных компонентов.

Режим и условия варки стекол выбирают исходя из состава стекла и данных табл. 3.9. Длительность выдержки при максимальных температурах варки может изменяться от 1 до 2,5 ч (см. рис. 3.3). Скорость нагрева печи задается исследователем и автоматически поддерживается приборами. Измерения температуры газового пространства печи осуществляют Pt — Pt/Pt-термопарой.

После завершения процессов стеклообразования тигель извлекают из печи и осуществляют формование изделий одним из следующих способов: а) путем отлива расплава в металлическую форму для получения балочек размером 5 × 5 × 40 и 5 × 5 × 60 мм; б) путем отлива на металлическую плиту для получения пластины диаметром 40 мм и толщиной 3—4 мм; в) выдуванием тонких пленок стекла толщиной менее 0,1 мм.

Образцы в виде пластин и балочек подвергают отжигу и затем используют для определения склонности стекол к кристал-

лизации, плотности, микротвердости, ТКЛР и других свойств стекол.

Выбор режима отжига зависит от состава стекла и определяется температурным ходом вязкости стекла. Основными температурами, определяющими режим отжига, являются высшая и низшая температуры отжига, которым соответствуют значения вязкости  $10^{12}$  и  $10^{13.5}$  Па·с. Для ориентировочного выбора этих температур можно воспользоваться эмпирическими рекомендациями, согласно которым верхняя температура отжига легкоплавких стекол (температура варки не превышает  $1300^\circ\text{C}$ ) не должна превышать  $450^\circ\text{C}$ . Нижняя температура отжига может отличаться от высшей на  $100\text{--}150^\circ\text{C}$ .

Подробное описание назначения отжига, его проведения и контроля степени отжига дано в п. 3.1.11.

На основе составов, приведенных в табл. 3.9, могут быть проведены исследования по влиянию вспомогательных компонентов на свойства стекла.

Кроме основных компонентов, таких, как стеклообразователи и модификаторы, в состав шихты могут быть введены добавки вспомогательных компонентов сверх 100% основного состава, которые могут улучшать провар стекломассы (ускорители), способствовать осветлению (осветлители), вызывать глушение (глушители) и окрашивать (красители) стекломассу, а также окислители и восстановители, позволяющие регулировать окислительно-восстановительные условия синтеза.

Наиболее распространенными ускорителями варки являются аммонийные соли, соединения бора, оксид бария, фтористые соединения (последние экологически опасны). Содержание ускорителей может изменяться в пределах от 0,25 до 3 мас. %.

В качестве красящих компонентов в состав стекла могут быть введены добавки соединений переходных металлов — кобальта, марганца, хлора, меди, железа, а также редкоземельных металлов — церия, празеодима и неодима.

Для окрашивания стекла в фиолетовый цвет в состав шихты вводят пиролюзит  $\text{MnO}_2$  или  $\text{KMnO}_4$  в количестве от 0,1 до 3%. Если вводить  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  от 12 до 20%, то стекло оказывается окрашенным в черный цвет (марблит).

Окрасить стекло в различные оттенки зеленого цвета можно путем введения бихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0,3—1%), оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (0,2—0,6%) или оксида празеодима  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (0,5—2%).

Голубая окраска возникает при введении в стекло соединений меди в виде оксида  $\text{CuO}$  или медного купороса (0,1—1%), оксида железа  $\text{FeO}$  (0,1—0,6%) или оксидов кобальта  $\text{CoO}$  и  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (0,002—1%). Ярко-синий цвет придают стеклу добавки оксидов кобальта до 0,5 мас. %. Более высокие концентрации оксида кобальта окрашивают в темно-синий цвет.

Комбинация добавок соединений кобальта, хрома и меди

позволяет получить гамму цветовых оттенков, в том числе синих, зеленовато-голубых, голубовато-зеленых и зеленых.

Введение диоксида церия  $\text{CeO}_2$  до 6 мас. % позволяет окрасить стекло в желтый цвет, а оксида неодима  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  — в красно-фиолетовый цвет (1—8%).

Навеску красящего компонента предварительно растирают в ступке с небольшим количеством кварцевого песка, после чего смешивают с другими компонентами.

Для улучшения осветления расплава в состав шихты добавляют азотнокислый аммоний  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (0,25—0,5%), сернокислый аммоний  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (0,5—3%), хлористый аммоний (0,25—0,5) или хлорид натрия (0,5—1%).

В качестве окислителей вводят добавки натриевой селитры  $\text{NaNO}_3$ , калиевой селитры  $\text{KNO}_3$  или диоксида церия  $\text{CeO}_2$ .

В качестве восстановителей применяют углеродсодержащие вещества, такие, как уголь, а также соединения олова, виннокаменную соль  $\text{KHC}_2\text{H}_3\text{O}_6$ .

Наиболее распространенными глушащими добавками являются соединения фтора (криолит  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ), фтористый кальцит  $\text{CaF}_2$ , кремнефтористый натрий  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ), а также фосфаты кальция  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Введение этих компонентов от 2 до 6% приводит к выделению в стекле частиц второй фазы (фторидов, фосфатов), вызывающих рассеяние света (глушение стекла).

Определение склонности стекол к кристаллизации осуществляют в соответствии с описанием в п. 3.1.10, а определение физико-химических свойств стекла, таких, как плотность, микротвердость, ТКЛР, химическая устойчивость, проводят по стандартным методикам.

Тонкие пленки стекла могут быть применены для изучения координационного состояния компонентов в стекле методом ИКС или для определения влагосодержания стекол (также методом ИКС).

В лабораторном журнале ведут подробные записи о каждой стадии синтеза и исследования стекла, дают визуальную оценку степени провара и осветления стекломассы, формуемости изделий, приводят сведения об отжиге изделий. Результаты исследования свойств заносят в таблицу по форме 3.1.

Ф о р м а 3.1. Результаты синтеза и исследования свойств стекол

Дата	Марка или тип стекла	Визуальная оценка провара, осветления	Склонность к кристаллизации	Плотность, $\text{г/м}^3$	Микротвердость, МПа	ТКЛР, $\times 10^7$ град $^{-1}$	Потери массы при кипячении в воде, мг
1	2	3	4	5	6	7	8

В заключении по работе формулируют основные результаты синтеза стекол и исследования их свойств. При наличии не-

скольких результатов строят графические зависимости, проводят математическую обработку.

**3.1.6. Синтез стекловидных покрытий и исследование их свойств.** Тонкие стекловидные покрытия по металлу, стеклу или керамике получили широкое распространение в технике, строительстве, пищевой, химической и многих других отраслях промышленности. Слой стекла толщиной 0,15—0,3 мм позволяют защищать поверхность изделий от действия влаги, кислот, щелочей, повышают водо- и газонепроницаемость, улучшают показатели термических, диэлектрических и механических свойств изделий. В то же время стекловидные покрытия придают изделиям красивый внешний вид и предохраняют от загрязнений. Стекловидные покрытия по металлу получили название эмалей, по керамике — глазури.

Эмалирование металлов предотвращает их коррозию, образование окалины при нагревании, что в конечном счете способствует долговечности изделий и экономии металла. Наиболее распространено эмалирование изделий из стали и чугуна. Наряду с этим все более широко практикуется эмалирование изделий из алюминия, цветных и драгоценных металлов. Эмалевые покрытия отличаются твердостью, износостойкостью, абразивостойкостью. Они гигиеничны, нетоксичны, их можно окрашивать в любой цвет с помощью оксидных красителей.

Для эмалирования стали и чугуна применяют многослойные покрытия, включающие грунтовую и покровную эмали. Грунтовая эмаль обладает способностью прочно сцепляться с металлом. Покровные эмали наносят в один или несколько слоев на грунтовую эмаль после ее обжига. Каждый слой покровной эмали обжигают отдельно. Значения ТКЛР грунтовой эмали и металла должны быть близки, расхождение между ними не должно превышать 10%.

Глазури по температуре спекания подразделяют на тугоплавкие (1250—1400 °С) и легкоплавкие (900—1250 °С). По способу приготовления глазури бывают «сырые» (или полевошпатовые) и «фриттованные». Тугоплавкие сырые глазури применяют для покрытия изделий из фарфора и полуфарфора. Легкоплавкие фриттованные глазури применяют для покрытия изделий из фаянса, майолики и др.

Глазури и эмали могут быть прозрачными, окрашенными и непрозрачными («глухими»). Наиболее распространены непрозрачные белые и окрашенные покрытия, поскольку они позволяют успешно маскировать недостатки поверхности изделия.

Основные требования к стекловидным покрытиям включают хорошую смачиваемость материала подложки и растекаемость по поверхности изделия и близость значений ТКЛР покрытия и материала изделия. Если ТКЛР покрытия выше ТКЛР материала изделия, то при охлаждении происходит образование

большого числа волосяных трещин в слое покрытия (цек). В противном случае, когда ТКЛР покрытия низок по сравнению с ТКЛР материала изделия, происходит скалывание (отслаивание) покрытия.

Цель работы заключается в синтезе эмали по стекольной технологии, нанесении эмали на поверхность металла и исследовании свойств эмалевого покрытия. Схема выполнения работы включает следующие этапы.

1. Выбор составов грунтовой и покровной эмалей (по данным табл. 3.10).

2. Выбор сырьевых материалов и расчет состава шихты грунтовой эмали; расчет состава шихты покровной эмали. Оформление результатов в виде табл. 3.5.

3. Подготовка сырьевых материалов. Составление шихты грунтовой эмали.

4. Варка грунтовой эмали, грануляция расплава.

5. Измельчение грунтовой эмали, приготовление шликера.

6. Подготовка поверхности образцов металла для эмалирования.

7. Нанесение и обжиг грунтовой эмали.

8. Варка покровной эмали, грануляция расплава.

9. Измельчение покровной эмали, приготовление шликера.

10. Нанесение на изделие и обжиг покровной эмали.

11. Исследование свойств эмалированных изделий.

12. Оформление результатов работы, выводы или заключение по работе.

Составы грунтовых и покровных эмалей приведены в табл. 3.10. Составы грунтовых эмалей отличаются высоким содержанием соединений бора для обеспечения хорошей смачиваемости поверхности изделия, а также оксидов кобальта и никеля, которые усиливают сцепление эмали с металлом.

Покровные эмали отличаются содержанием глушащих компонентов, а именно, оксидов олова, цинка или циркония, а также наличием тех или иных красящих компонентов, таких, как оксиды хрома, марганца, меди, железа и др.

Расчет шихты, подготовку сырьевых материалов, варку стекла осуществляют по традиционной стекольной технологии (см. пп. 3.1.2 и 3.1.5). Расчет состава шихты ведут на 100 г стекломассы, а затем пересчитывают на заданное количество стекломассы. Компоненты шихты отвешивают на технических весах, затем сыпают в фарфоровую чашку и тщательно перемешивают.

Составы грунтовых и покровных эмалей выбирают из табл. 3.10, сырьевые материалы — по таблицам 3.2 и 3.3. Для синтеза эмалей могут быть применены как природные материалы (кварцевые пески, полевые шпаты, плавленый шпат, нефелин и др.), так и синтетические материалы, в том числе химические реактивы.

Таблица 3.10. Химические составы грунтовых и покровных эмалей

Марка и название эмалей	Содержание оксидов, мас. %										Другие компоненты, мас. %
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	NiO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Грунтовые эмали, №:	18	6	20,2	7,5	17,3	—	0,5	0,8	1,1	—	—
	41	7,8	13,9	7,5	12,1	4,7	0,5	0,6	2,6	—	—
	55	47,6	9,3	—	17,5	—	0,44	0,62	1,24	—	CaO — 10; Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> — 10,6
Покровные эмали: белая титановая	41,5	4,1	16,2	2	16	—	—	—	—	—	MgO — 1,7; TiO <sub>2</sub> — 16,4; SnO <sub>2</sub> — 2,1
	45	—	18	—	10,71	3,29	—	—	—	—	TiO <sub>2</sub> — 18; Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> — 8,59
	57,2	3,8	1,9	8,1	18,1	2,4	0,9	—	—	—	TiO <sub>2</sub> — 7,6
	54	2,3	3,1	—	20,8	—	—	—	—	—	CaO — 6,3; SnO <sub>2</sub> — 13,5
	36,6	—	4	—	30,7	—	—	—	—	—	Li <sub>2</sub> O — 4; TiO <sub>2</sub> — 24,7
Эмаль для алюми- ния № 1	28,4	—	—	—	10	6,3	—	—	—	—	Li <sub>2</sub> O — 2,5; TiO <sub>2</sub> — 9,9; PbO — 42,9
Эмаль для алюми- ния № 2											

Примечание. Для окрашивания эмалей в их состав следует ввести добавку одного из красящих оксидов: мнги (по ОК мод. 92), кадмия (по ОК мод. 92), урана (по ОК мод. 92), кобальта (по ОК мод. 92).

От точности дозировки сырьевых материалов и тщательности перемешивания зависят качество, однородность и свойства стекломассы.

После перемешивания шихту помещают в шамотные, корундовые или фарфоровые тигли.

Режим и условия варки эмалей выбирают исходя из их состава. Грунтовые эмали варят при температурах 1250—1300 °С, покровные — 1200—1250 °С, титановые и кислотоупорные — 1300—1450 °С. Длительность выдержки при максимальной температуре плавления составляет 2—2,5 ч. Измерение температуры газового пространства печи осуществляют с помощью Pt—Pt/Rh-термопары.

После окончания варки тигли извлекают из печи и отливают расплав стекломассы в воду с целью его грануляции. Воду сливают, гранулированное стекло измельчают в металлической ступке Абиха, а затем в фарфоровой ступке, после чего просеивают через сито 1600 отв/см<sup>2</sup>.

На основе измельченного гранулированного стекла (фритты эмали) готовят эмалевый шликер.

Для приготовления шликера грунтовой эмали к навеске фритты 25 г добавляют 1,5—2 г часовъярской глины, 2—3 г кварцевого песка, 0,1—0,15 г буры, 10—12 г воды и для регулирования консистенции шликера добавляют один из электролитов типа  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_3$  в количестве до 0,1 г. Совместный помол смеси осуществляют в шаровой мельнице в течение 12—16 ч. За 30 мин до окончания помола в смесь добавляют раствор поташа в количестве 0,15 г. Готовый шликер пропускают через сито № 1. Перед нанесением шликера на поверхность изделия его рекомендуется перемешать в течение 10—15 мин.

Для приготовления шликера покровной эмали готовят смесь 100 г фритты, 1,7—1,9 г глины и 0,1 г электролита (поташ, мочевины или  $\text{NaNO}_2$ ), которую загружают в шаровую мельницу для совместного помола в течение 12—16 ч. За 30 мин до окончания помола в мельницу добавляют поташ в количестве 0,05 г.

Для нанесения покрытия в качестве подложек применяют пластины из мягкой малоуглеродистой (марки 08КП, 10КП) или титанистой стали размером 20 × 40 мм. Перед эмалированием пластины подвергают специальной обработке, которая включает следующие операции.

1. Прокаливание при температуре 200—300 °С в течение 0,5—1 ч для выжигания органических веществ, находящихся на поверхности.

2. Обезжиривание поверхности путем погружения в щелочные растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (36—40 г/л) и  $\text{NaOH}$  (50—60 г/л), нагретые до 98 °С, с последующей выдержкой при этой температуре в течение 6—10 мин. После завершения обезжиривания пластину промывают в проточной воде.

3. Травление поверхности в растворах  $\text{NaCl}$  (80—120 г/л) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (80—120 г/л), нагретых до  $65^\circ\text{C}$  в течение 6 мин. После окончания процедуры образец промывают в проточной воде.

4. Нейтрализация поверхности в растворах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (5—6 г/л) и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (2—3 г/л), нагретых до  $80\text{--}90^\circ\text{C}$ , в течение 6 мин. После завершения нейтрализации образец промывают в проточной воде. Сушат поверхность пластин горячим воздухом или под струей вентилятора.

Подготовленные пластины покрывают тонким слоем шликера грунтовой эмали одним из известных способов: нанесение кистью, окунание, распыление с помощью пульверизатора. Высушивают в сушильном шкафу при температуре до  $60^\circ\text{C}$ , а затем обжигают при температуре  $850\text{--}950^\circ\text{C}$ .

После охлаждения покрытия производят оценку его качества. Покрытие должно хорошо растекаться по поверхности пластины и равномерно покрывать ее. Покрытие не должно иметь вмятин, вздутий, разрывов сплошности и других дефектов.

На слой обожженной грунтовой эмали наносят тонкий слой покровной эмали одним из известных способов, после чего слой эмали сушат и обжигают при температуре  $820\text{--}850^\circ\text{C}$  в течение 5—6 мин.

Нанесение и обжиг покровной эмали можно проводить два, три и более раз для получения многослойного покрытия.

Эмалирование алюминия и алюминированной стали осуществляется в две стадии: на первой стадии наносят тонкий слой покровной эмали (вместо грунтовой) и обжигают при температуре  $530\text{--}580^\circ\text{C}$ , а на второй наносят более толстый слой покровной эмали с последующей сушкой и обжигом.

При недостаточном обжиге эмали отсутствует характерный для стекла блеск или недостаточна растекаемость. Если допущен пережог покровной эмали, то она приобретает серый фон или покрывается темными точками.

В процессе эксплуатации слой эмали должен обладать высокой химической устойчивостью, прочностью, высокими показателями сцепления с материалом изделия, высокой термостойкостью. В связи с этим необходимо исследовать свойства эмалированных пластин.

*Определение водонепроницаемости эмали* выполняют путем смачивания поверхности покрытия смесью 1%-го раствора железисто-синеродистого калия и 3%-го раствора поваренной соли. При наличии пор и трещин раствор скапливается в них и окрашивает в синий цвет. Результаты оценки (визуальной) качества покрытия заносят в журнал.

*Определение белизны и блеска эмалей* осуществляют с помощью универсального фотометра.

*Определение сопротивления эмалей к истиранию* проводят с помощью машин на истирание, снабженных вращающимися

абразивными дисками. Задаются нагрузкой на образец и длительностью воздействия абразива. О степени истирания судят по потере массы образца до и после истирания, отнесенной к площади поверхности испытуемого образца,  $\Delta m/S$ , мг/см<sup>2</sup>.

*Определение химической устойчивости* к воздействию влаги осуществляют путем кипячения эмалированных металлических пластин в воде (150 мл) в течение 2 ч в стакане из химически стойкого стекла. Выкипающий раствор дополняют дистиллированной водой до метки. Пластины взвешивают до и после кипячения на аналитических весах и по потере массы судят о химической устойчивости покрытия.

*Определение микротвердости* проводят по стандартной методике.

*Определение термостойкости изделий* выполняют путем резкого охлаждения эмалированных пластин. Для этого пластину помещают в стакан с водой, доводят до кипения, выдерживают 15 мин, а затем переносят пластину в стакан с холодной водой (0—25 °С). Цикл «нагревание — охлаждение» повторяют 3—5 раз. По наличию трещин судят о термостойкости покрытия до 100 °С. Испытание покрытия на термостойкость при более высоких температурах проводят следующим образом. На эмалированную пластину кладут кусочек оловянной фольги. При достижении температуры плавления олова, равной 232 °С, пластину быстро охлаждают водой. По количеству трещин судят о термостойкости эмали.

*Определение прочности сцепления эмали с металлом* осуществляют методом удара. Эмалированную пластину устанавливают на деревянную подставку и сбрасывают на нее с высоты 100 мм стальной шарик массой 60—100 г. Осматривают место удара. Если эмаль не откололась, то высоту падения шарика увеличивают. Когда работа удара достигнет 0,01 кг·м и при этом эмаль окажется неразрушенной, испытание прекращают. Нижний предел прочности при ударе составляет 0,2 Н·м. Сопротивление удару рассчитывают как среднее из пяти параллельных испытаний. Сцепление считается хорошим, если при ударе грунтовая эмаль отслаивается в виде небольших иголок, а на поверхности остается темный «сцепляющий» слой. В случае плохого сцепления эмаль скалывается и обнажает поверхность чистого металла.

В лабораторном журнале ведут подробные записи о результатах синтеза эмалей, режимах синтеза, их варочной способности, приготовлении шликеров, нанесении и обжиге покрытий, о качестве и свойствах полученных покрытий. Результаты исследования свойств заносят в таблицу по форме 3.2.

В заключении по работе формулируют основные результаты по синтезу стекол, нанесению покрытий и исследованию их свойств.

**Форма 3.2. Результаты синтеза эмалевых покрытий и исследования их свойств**

Дата	Марка эмалей	Оценка качества покрытия	Свойства				
			Водопроницаемость	Растекание, мм	Блеск, %	Химическая устойчивость к воде (потери массы), мг	Другие свойства
1	2	3	4	5	6	7	8

**3.1.7. Синтез растворимого и жидкого стекла.** Растворимым стеклом называют двухкомпонентные щелочесодержащие силикатные стекла состава  $Me_2O \cdot nSiO_2$ , где  $n$  — силикатный модуль, равный 1,5—4,2;  $Me_2O$  — оксиды щелочных металлов, как правило,  $Na_2O$ ,  $K_2O$  или смесь  $Na_2O$  и  $K_2O$ . Щелочные силикаты сравнительно легко растворяются в воде, образуя коллоидные растворы, обладающие высокой клеящей способностью, — так называемое жидкое стекло.

Для строительных и технических целей применяют силикат натрия с модулем, близким к 3. Стекла с более высоким содержанием кремнезема ( $n > 3$ ) называют «нейтральными», с более низким ( $n < 3$ ) — «щелочными».

Жидкое стекло находит широкое применение во многих отраслях техники и строительства. Его применяют для склеивания картона, бумаги, деревянных и силикатных изделий, стекла с металлом, для изготовления литейных форм, силикатных красок, в качестве покрытий на электроды, для обработки древесины, для настенной живописи. При проходке шахты туннелей для укрепления грунта под фундаментами и для защиты от грунтовых вод проводят силикатирование грунтов, т. е. закачивают жидкое стекло в грунт под давлением. Жидкое стекло применяют также для изготовления быстротвердеющих кислотостойких цементов, огнеупорных замазок, бетонов, при обогащении руд и минералов, при электроэрозионной обработке металлов и сплавов, при приготовлении мыла и стиральных порошков, для получения силикагелей, синтетических цеолитов, катализаторов и минеральных сорбентов в металлургии, в качестве электролита в технологии керамики, и этим перечень областей применения жидкого стекла далеко не исчерпывается.

При длительном хранении жидкое стекло стареет и разлагается с выделением аморфного кремнезема. Старению жидкого стекла способствует наличие в воздухе углекислого газа, взаимодействие которого с оксидом натрия приводит к карбонизации стекла. Добавление растворов минеральных кислот (соляной или серной) приводит к разложению коллоидного раствора и выделению коллоидного гидрата оксида кремния (силикагеля) в виде студнеобразной массы или аморфного осадка.

· Действие растворов солей на жидкое стекло неоднозначно:

могут образовываться нерастворимые силикаты или выделяться кремнегели.

Цель работы — синтез растворимого и жидкого стекла, исследование их свойств.

*Синтез растворимого стекла* осуществляют по традиционному способу стекольной технологии.

В качестве сырьевых материалов можно применять соду, поташ, сульфат натрия в смеси с добавкой угля, молотый кварцевый песок.

Высушенные и просеянные компоненты шихты отвешивают на аналитических весах из расчета на заданное количество стекломассы, затем смешивают в фарфоровой ступке, переносят в фарфоровый тигель или чашу. Варку стекла производят в силитовой печи при температуре  $1350^{\circ}\text{C}$  (для  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ ) или  $1150^{\circ}\text{C}$  (для  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ ). Для предотвращения улетучивания щелочных компонентов расплав выдерживают при высоких температурах не более 0,5 ч, после чего расплав стекломассы тонкой струйкой выливают в проточную воду и получают силикат-гранулят в виде небольших стекловидных гранул. Частичная гидратация силиката повышает его растворимость в воде.

Для получения пластин стекла расплав отливают в металлическую форму или на металлическую плиту.

*Исследование свойств растворимого стекла.* Для синтезированного растворимого стекла могут быть определены такие свойства, как плотность, ТКЛР, микротвердость, химическая устойчивость к воде, а также сопоставлены свойства частично гидратированного и негидратированного стекла. Для определения склонности к кристаллизации и температуры начала размягчения применяют ДТА, а для изучения особенностей строения растворимого стекла снимают спектры поглощения в ИК-области. Содержание кремнезема в стекле определяют фотоколориметрическим способом (отдельная методика).

*Синтез жидкого стекла* может быть осуществлен по «сухому» или «мокрому» способам.

Сухой способ состоит в растворении силикат-гранулята в воде.

В промышленных условиях растворение осуществляют в автоклавах или разварочных котлах.

В лабораторных условиях навеску силикат-гранулята тщательно растирают в ступке, а затем заливают горячей водой и нагревают, непрерывно перемешивая, в течение 2—4 ч. Скорость растворения в воде зависит от тонкости помола, интенсивности размешивания, соотношения воды и силиката. Чем тоньше помол и интенсивнее перемешивание, тем выше скорость растворения. Количество воды не должно быть большим, поскольку в числе продуктов гидролиза щелочных силикатов образуются щелочи типа  $\text{NaOH}$ , присутствие которых оказы-

вает исключительно благоприятное влияние на процесс растворения силиката натрия в воде.

Для очистки от нерастворившихся примесей раствору жидкого стекла дают отстояться, а затем его сливают с осадка. Для удаления избытка воды раствор упаривают на водяной бане до плотности 1400...1500 кг/м<sup>3</sup>.

Мокрый способ заключается в растворении кремнеземсодержащего сырья (трепела, кварцевого песка и др.) в растворе едкой щелочи в автоклаве при давлении до 2,0 МПа и температуре 100—200 °С в течение 2—4 ч.

*Исследование свойств жидкого стекла* может включать определение плотности, щелочности среды (с помощью рН-метра) и вязкости, изучение воздействия на раствор жидкого стекла минеральных кислот, растворов солей и щелочей, а также определение содержания кремнезема фотоколориметрическим методом и расчет силикатного модуля.

Результаты работы могут быть представлены по формам 3.1 и 3.2.

Следует сформулировать выводы по влиянию варьировавшегося по условиям задания переменного фактора на свойства и строение растворимого стекла.

Необходимо представить в общем виде уравнения следующих химических реакций:

- 1) последовательность реакций;
- 2) образование щелочных силикатов при синтезе растворимого стекла;
- 3) частичная гидратация силиката натрия при образовании силикат-гранулята;
- 4) получение жидкого стекла по «сухому» способу: процессы гидролиза гидратации и др.;
- 5) получение жидкого стекла по «мокрому» способу;
- 6) взаимодействие жидкого стекла с минеральными кислотами, растворами солей и щелочей.

**3.1.8. Синтез пеностекла и исследование его свойств.** Пеностеклом называют материал, получаемый путем вспенивания стекломассы и обладающий ячеистым (пористым) строением. На долю газовой фазы в пеностекле приходится 80—95% объема, на долю стекла — примерно 5—20%. Поры распределены в пеностекле равномерно, их диаметр может изменяться от 0,1 до 5 мм. Пеностекло с замкнутыми порами применяют для теплоизоляции, с сообщающимися — для звукоизоляции, с частично замкнутыми — для строительной изоляционных целей, с микропористым строением — для химической промышленности и др.

Блоки пеностекла применяют для изоляции междуэтажных перекрытий, кровли зданий, холодильных камер, в судостроении, на железнодорожном транспорте, в химической и деревообрабатывающей отраслях промышленности.

Цель работы состоит в синтезе пеностекла в лабораторных условиях и исследовании его свойств.

Основные стадии работы:

- 1) подготовка боя стекла. Промывка, отбор и дробление боя;
- 2) дозирование компонентов;
- 3) совместный помол компонентов шихты;
- 4) заполнение формы шихтой;
- 5) вспенивание стекла по заданному режиму;
- 6) отжиг изделий;
- 7) выпиливание образцов заданной формы и размеров;
- 8) определение плотности пеностекла;
- 9) определение ТКЛР;
- 10) определение размера пор и характера поровой структуры;
- 11) определение коэффициента теплопроводности;
- 12) определение прочности на сжатие;
- 13) оформление результатов, занесение их в таблицу по форме 3.1 или 3.2;
- 14) формулирование выводов или заключения по работе.

Исходными сырьевыми материалами является бой листового или тарного мало- или бесщелочного стекла. В отдельных случаях специально наваривают низкосортное стекло.

Бой стекла подвергают дроблению и тонкому помолу в лабораторных дробилках и мельницах.

Размер частиц порошка должен быть меньше 0,1 мм. Величина удельной поверхности порошков оказывает значительное влияние на плотность пеностекла (рис. 3.4). Чем тоньше помол исходных материалов, тем меньше плотность получаемых изделий. Можно рекомендовать измельчить компоненты шихты до значения удельной поверхности 2000—7000 см<sup>2</sup>/г. Удельную поверхность можно определять по известной методике на приборе ПСХ-2.

В качестве газообразователей применяют различные вещества и соединения, природные сырьевые материалы, способные выделять при температурах 700—900 °С большое количество газообразных продуктов. К ним относятся карбонатные породы (известняк, мрамор), углеродсодержащие вещества (кокс, антрацит, карбид кальция, карбид кремния), оксиды металлов переменной валентности (пиролюзит) и др. Рекомендуемые концентрации даны в табл. 3.11.

Таблица 3.11. Концентрации газообразователей для синтеза пеностекла

Газообразователь	Предел концентраций, % массы шихты	Поровая структура пеностекла
Известняк или мрамор	0,5—1	Сообщающиеся поры
Кокс или антрацит	1—2,5	Замкнутые поры
Карбид кремния	1—3	Частично сообщающиеся поры
Пиролюзит	2—4	То же

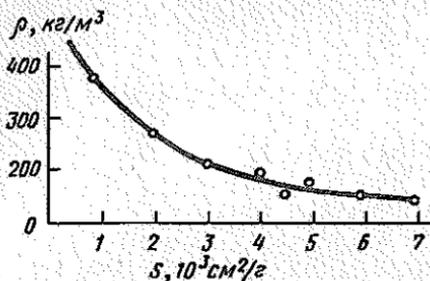


Рис. 3.4. Зависимость плотности пеностекла от степени дисперсности шихты ( $S$  — удельная поверхность)

Для получения пеностекла с замкнутыми порами применяют углесодержащие газообразователи, а именно, кокс, сажу и др. Если же нужно получить пеностекло с сообщающимися порами, то применяют мрамор или доломит.

Исходную смесь тонких порошков стекла и газообразователя в соотношении 100 : 1 готовят путем их совместного помола в шаровой мельнице, который позволяет получить тонкое измельчение компонентов и их тщательное перемешивание.

Если в шихту добавить небольшие количества красящих компонентов — оксидов железа, хрома, кобальта, то можно получить окрашенное пеностекло.

Подготовленную шихту помещают в изготовленные из жароупорной стали формы, стенки которых предварительно покрывают защитной оболочкой из меловой пасты (тонкий порошок мела с водой) для предотвращения прилипания стекла к металлу.

Формы с шихтой помещают в печь, нагревают до 700—900 °С и выдерживают в течение 1,5—2 ч. Режим вспенивания представлен на рис. 3.5.

При термической обработке происходят физико-химические процессы, включающие плавление зерен стекольного порошка, спекание порошка, образование тонких пленок стекломассы между зернами, газообразование в результате разложения или окисления газообразователя, раздувание сплошных пленок стекломассы выделяющимися газами и формирование ячеистой поровой структуры пеностекла.

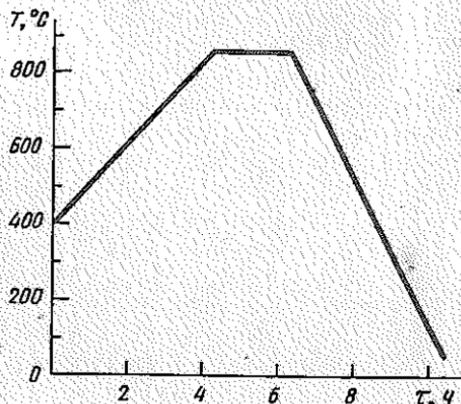
После вспенивания изделие извлекают из формы и подвергают отжигу. Максимальная температура отжига равна 550—600 °С, длительность выдержки при ней составляет 0,5—1 ч.

Изделия из пеностекла поддаются механической обработке, их можно пилить, обрабатывать, сверлить. Из полученной вспененной массы выпиливают образцы заданных размеров и формы.

Затем по стандартным методикам определяют плотность, прочность на сжатие, коэффициент теплопроводности, ТКЛР и другие свойства. Размер пор определяют с помощью отсчетного микроскопа типа МИР-1.

Варианты заданий по синтезу пеностекла могут включать как разные составы стекол, так и разные виды газообразователей, варьирование их концентраций, введение красителей, поверх-

Рис. 3.5. Температурно-временной режим вспенивания стекла



ностно-активных компонентов и др., а также варьирование режимов вспенивания.

Результаты исследований записывают в лабораторный журнал, где приводят сведения о составах шихт, температурно-временных условиях синтеза пеностекла, контроле синтезированных образцов, их свойствах. Результаты исследования заносят в таблицу по форме 3.3.

Ф о р м а 3.3. Поровая структура и свойства пеностекла

Дата	№ состава	Режимы вспенивания и отжига	Характер поровой структуры	Размер пор	Свойства пеностекла			
					Плотность, кг/м <sup>3</sup>	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$ , град <sup>-1</sup>	$\lambda$ , Вт/(м · град)	$\sigma_{сж}$ , МПа
1	2	3	4	5	6	7	8	9

В заключении по работе нужно сформулировать основные выводы по результатам синтеза пеностекла и исследованию его свойств и провести сопоставление свойств пеностекла со свойствами соответствующего монолитного стекла.

**3.1.9. Синтез ситаллов и шлакоситаллов.** Ситаллами называют синтетические материалы, получаемые путем направленной кристаллизации стекла. Ситаллы обладают более высокими физико-химическими свойствами по сравнению с исходным стеклом. Термин «направленная кристаллизация» противостоит понятию «самопроизвольная кристаллизация» и означает, что кристаллизация стекла происходит в процессе термической обработки по выбранному режиму, причем конечный продукт — ситалл — будет обладать определенным фазовым составом, т. е. определенным соотношением кристаллических и стекловидной фаз. Микрокристаллы при этом равномерно распределяются по объему.

Ситаллы имеют тонкозернистое строение. Размеры микрокристаллов в ситаллах обычно меньше 1 мкм, в то время как

объемная доля кристаллических фаз (относительно стекловидной) может изменяться от 20 до 90%.

По химическому составу ситаллы подразделяют на сподуменные на основе системы  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , кордиеритовые — на основе системы  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , борнобариевые, борносвинцовые, высококремнеземистые и др. Составы некоторых видов ситаллов приведены в табл. 3.12.

Сподуменные и кордиеритовые ситаллы характеризуются низкими значениями ТКЛР и, как следствие, высокой термостойкостью. Кроме того, кордиеритовые ситаллы являются радиопрозрачными.

Изменяя химический состав исходных стекол и фазовый состав ситаллов, удается изменять показатели физико-химических свойств — прочности, истираемости, кислотостойкости, щелочестойкости, огнеупорности, электрической прочности и др. — в широких пределах.

Термостойкие ситаллы применяют для изготовления деталей теплообменников, оболочек высокотемпературных ламп и т. п., химически- и износостойкие ситаллы — для изготовления трубопроводов, деталей химических насосов, мешалок, футеровки электролизных ванн, футеровки мельниц, мелющих тел, фильера для вытягивания синтетического волокна.

Сподуменные ситаллы используют также для изготовления астрозеркал, поскольку на их основе удается получать изделия с ТКЛР, близким нулю в диапазоне температур от  $-70$  до  $+60$  °С. Это свойство ситаллов позволяет сохранять неизменной кривизну астрозеркал независимо от колебаний температуры окружающей среды.

Из ситаллов изготавливают высоковольтные изоляторы, ситаллоэмали, а также ситаллоцементы для соединения пайкой деталей из тугоплавких металлов, стекла и керамики.

Цель работы состоит в получении ситаллов и шлакоситаллов и исследовании их свойств. Выполнение работы включает следующие стадии:

- 1) выбор состава стекла (см. табл. 3.12);
  - 2) выбор сырьевых материалов (см. табл. 3.2);
  - 3) расчет состава шихты по выбранному составу стекла (см. п. 3.1.2);
  - 4) подготовка сырьевых материалов;
  - 5) приготовление шихты;
  - 6) синтез стекла (см. п. 3.1.5);
  - 7) формование и отжиг изделий из стекла;
  - 8) термическая обработка изделий с целью ситаллизации;
  - 9) исследование плотности ситаллов;
  - 10) исследование ТКЛР;
  - 11) исследование микротвердости;
  - 12) исследование фазового состава ситаллов методом РФА.
- Можно видеть, что стадии 1—7 по существу не отличаются

Таблица 3.12. Составы стекол для получения ситаллов

Ситалл	Содержание, мас. %							Температура второй стадии термической обработки, °C
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MeO	Me <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1. Сподуменовый	53,0	26,0	—	Li <sub>2</sub> O 14,0	7,0	—	—	700—1000
2. Кордиеритовый	61,3	26,0	—	Li <sub>2</sub> O 7,7	5,0	—	—	700—1000
3. Ситаллоцемент № 1	46,7	28,9	MgO 13,30	Li <sub>2</sub> O 0,9	10,2	—	—	800—1200
4. Ситаллоцемент № 2	2,5	1,0	ZnO 10,00	—	—	75,00	9,0	350—450
5. Кальциево-алюминатный	20,0	—	ZnO 50,00	Na <sub>2</sub> O 5,00	—	16,00	14,0	675—700
6. Кальциево-алюминатный	5,0	34,0	CaO 40,60	K <sub>2</sub> O 1,7	—	—	5,0	—
7. Бариево-титанатный	10,1	9	MgO 2,70	—	—	—	—	—
8. Ситаллоэмаль	73,7	10	BaO 3,5	—	23,1	—	—	700—1000
9. Шлакситалл белый Б-12	57,5	6,2	BaO 55,9	Li <sub>2</sub> O 12,5	F 0,5	—	—	—
10. Шлакситалл черный № 2	57,5	6,2	CaO 23,5	K <sub>2</sub> O 4	5	—	—	—
			Mg 1,15	Cu <sub>2</sub> O 0,01	—	F 1,5	—	900—1200
			FeO 1	Na <sub>2</sub> O 4,4	—	S 0,25	—	—
			ZnO 1,15	K <sub>2</sub> O 5	—	—	—	—
			CaO 25,5	Na <sub>2</sub> O 4,4	—	—	—	—
			MgO 1,15	—	—	—	—	—
			FeO 1	—	—	—	—	—
			MnO 1	—	—	—	—	—

от аналогичных стадий технологии стекла, хотя, конечно, составы ситалловых стекол и соответствующих шихт специфичны по виду и соотношению основных компонентов.

Для обеспечения направленной объемной кристаллизации ситалловых стекол в их состав вводят специальные добавки, так называемые катализаторы кристаллизации, которые, обладая ограниченной растворимостью в силикатном расплаве, способны самопроизвольно выделяться в объеме стекла в виде тонкодисперсной (кристаллической или стеклообразной) фазы и стимулировать процесс кристаллизации стеклообразной матрицы.

Выбор вида и концентрации каталитических добавок зависит от состава ситаллового стекла.

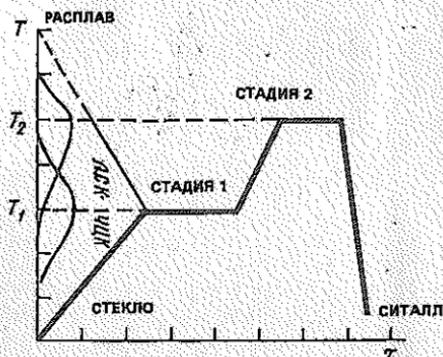
Известны четыре группы каталитических добавок: 1) металлы — медь, серебро, золото, платина, кремний и другие, присутствие которых в стекломассе в виде коллоидных частиц снижает энергию активации при выделении кристаллов силикатов или оксидов; 2) оксиды с ограниченной растворимостью в силикатных расплавах —  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $CeO_2$ ; 3) фториды щелочных и щелочноземельных металлов —  $NaF$ ,  $CaF$  и др.; 4) сульфиды и селениды тяжелых металлов —  $FeS$ ,  $MnS$ ,  $ZnS$ ,  $CuS$ ,  $PbS$ ,  $CdS$ ,  $CdSe$  и др.

Катализаторы первой, второй и третьей групп применяют для синтеза технических ситаллов, катализаторы четвертой группы — для синтеза ситаллов строительного назначения, включая шлакоситаллы. Каталитические компоненты, принадлежащие к первой группе, вводят в составы шихт в виде солей или растворов солей соответствующих металлов. Как правило, нитраты серебра, золота, меди применяют для синтеза фотоситаллов. При высоких температурах происходит разложение солей в расплаве стекломассы и восстановление ионов металлов до атомарного состояния с последующим образованием в стекломассе самостоятельной тонкодисперсной фазы в виде коллоидных частиц металла. Воздействие ультрафиолетового излучения на стекло, содержащие добавки светочувствительных соединений, и последующая термообработка приводят к формированию коллоидных частиц металлов, диспергированных в объеме стекломассы, которые выполняют роль центров кристаллизации оксидов и силикатов.

Катализаторы второй группы сравнительно легко формируют самостоятельную дисперсную фазу в объеме стеклофазы при обычных режимах синтеза силикатных стекол. Катализаторы третьей и особенно четвертой групп требуют соблюдения определенных режимов синтеза, которые препятствовали бы значительным потерям этих компонентов при улетучивании, а также способствовали бы восстановлению серы до двухзарядного состояния и образованию сульфидов тяжелых металлов.

Варку ситалловых стекол осуществляют в обычных лабора-

Рис. 3.6. Двухстадийный режим термической обработки при получении ситаллов



торных печах. Температура варки зависит от состава ситаллового стекла и может изменяться от 1300 до 1500 °С. Синтез стекол с летучими катализаторами ведут при умеренно высоких температурах, обеспечивающих провар стекломассы.

Поскольку ситалловые стекла, как правило, являются короткими, наиболее целесообразно вырабатывать их путем литья из тигля, прессования или проката.

Термическую обработку ситаллов осуществляют по одно-, двух- или многостадийному режимам (рис. 3.6). В ходе термической обработки ситаллов стекло кристаллизуется. Процесс кристаллизации стекол, как и других изотропных однородных сред типа растворов, расплавов и т. п., протекает в две стадии. Вначале происходит выделение центров кристаллизации, а затем на образовавшихся центрах вырастают кристаллы той или иной фазы. Скорость нагрева, температура термической обработки, длительность выдержки при ней являются регулируемыми параметрами, которые позволяют управлять процессом формирования фазового состава ситалла и контролировать число и размер микрокристаллов той или иной фазы.

Длительная выдержка при сравнительно низкой температуре, соответствующей температуре максимального образования центров кристаллизации по схеме Таммана (температура  $T_1$ , рис. 3.6), способствует образованию большого числа центров кристаллизации, что в сочетании с кратковременной выдержкой при температуре, соответствующей максимальной скорости роста кристаллов, позволяет получить ситаллы тонкозернистого строения.

Температура первой стадии термической обработки лежит в интервале 700—900 °С. Число образующихся центров и скорость роста кристаллов зависят от температуры. Температура  $T_1$  соответствует образованию максимального числа центров кристаллизации, а  $T_2$  — максимальной скорости роста кристаллов.

Таким образом, для проектирования режимов термической обработки ситалловых стекол необходимо знать температуры  $T_1$  и  $T_2$  или ориентировочные температурные области ( $T_1 \pm \Delta T$ ) и ( $T_2 \pm \Delta T$ ), в которых наиболее интенсивно протекают про-

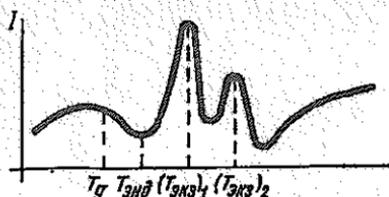


Рис. 3.7. Кривая ДТА кристаллизующегося стекла

цессы зародышеобразования и роста кристаллов.

Следует отметить, что в качестве надежного ориентира для выбора температуры первой стадии может служить температура начала размягчения стекла  $T_g$ , которую можно экспериментально определить различными способами, в том числе по политерме вязкости  $\eta \approx 10^{12.3}$  Па · с, по дилатометрической кривой, по кривой ДТА (рис. 3.7) и др. Температуры второй, третьей и других стадий обычно выбирают по кривой ДТА в области экзоэффектов.

На рис. 3.7 приведена дифференциальная кривая, характеризующая изменение энтальпии исследуемого образца в результате процессов плавления и кристаллизации при нагревании.

Ход кривой ДТА позволяет достаточно надежно выбрать температурные режимы термической обработки ситалловых стекол. Температуру первой стадии термической обработки  $T_1$  выбирают, ориентируясь на величину  $T_g$ , т. е.  $T_1 = T_g + \Delta T$ . Во избежание деформации образцов на первой стадии обработки целесообразно выбирать  $T_1 = T_g + (10-15)^\circ\text{C}$ .

Температура второй стадии термической обработки  $T_2$  может соответствовать  $T_2 = (T_{экс})_1 + \Delta T$  или  $T_2 = (T_{экс})_2 + \Delta T$ , что обеспечит рост кристаллов фазы 1 или 2 на центрах кристаллизации, выделившихся при температуре обработки  $T_1$ .

Выбрав температуры по кривой ДТА и задавшись длительностью термической обработки на каждой стадии, осуществляют термическую обработку стекла по выбранному режиму. Ориентировочные интервалы температур на стадии 2 приведены в табл. 3.12.

Для получения материалов могут быть проведены исследования свойств и фазового состава, а затем сопоставление свойств полученного ситалла со свойствами исходного стекла.

Результаты исследования свойств нужно представить в виде таблицы по форме 3.4.

Форма 3.4. Результаты исследования свойств и фазового состава ситалла

Наименование ситалла	Режим варки стекла	Режим термообработки	Фазовый состав	Размер кристаллов	Свойства		
					Плотность, кг/м <sup>3</sup>	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^4$ , град <sup>-1</sup>	Микротвердость, МПа
1	2	3	4	5	6	7	8

На основании полученных данных следует сформулировать выводы о результатах работы по синтезу ситаллов и исследованию их свойств, провести сопоставление свойств полученного ситалла со свойствами исходного стекла и с табличными данными для ситаллов и объяснить причины расхождения свойств.

**3.1.10. Определение склонности стекол к кристаллизации.** Кристаллизация является одним из процессов фазового разделения стекол. Процесс сопровождается образованием в исходной гомогенной стекловидной среде кристаллических частиц, ограниченных поверхностями раздела фаз. В результате кристаллизации исходная гомогенная среда превращается в гетерогенную среду, в которой сосуществуют частицы одной или нескольких кристаллических фаз наряду с остаточной стекломассой.

Образующиеся в стекле кристаллические включения нарушают его однородность, снижают прозрачность, приводят к возникновению вокруг частиц неравномерно распределенных напряжений, способных значительно снизить прочность изделий. Самопроизвольная кристаллизация стекломассы способна нарушить технологический режим работы стеклоформирующих машин, тепловых агрегатов, обрабатываемых устройств.

Кристаллизационная способность стекол наряду с вязкостью принадлежит к числу важнейших технологических свойств, определяющих режимы всего технологического процесса производства стекла.

Кристаллизация стекол подчиняется основным физико-химическим законам фазовых превращений. Механизм гомогенной кристаллизации стекол включает две стадии: образование центров кристаллизации и последующий рост кристаллов на образовавшихся центрах.

Центрами кристаллизации называют небольшие участки объема исходной гомогенной среды, в которых достигнуто химическое и структурное упорядочение, характерное для кристаллов, и которые отделены от матричной среды поверхностями раздела фаз. Иными словами, центры кристаллизации — это микрокристаллические образования новой фазы в исходной гомогенной среде.

Центры кристаллизации могут возникать самопроизвольно как результат локальных флуктуаций состава и структуры — гомогенная кристаллизация, а также на поверхности раздела исходной среды со стенками огнеупорных сосудов, с воздухом, с инородными включениями (непровар, газовые пузыри, продукты разрушения огнеупоров, добавки малорастворимых соединений) — гетерогенная кристаллизация.

Согласно Тамману скорость образования центров кристаллизации  $I_1$  и скорость роста кристаллов  $I_2$  зависят от температуры и скорости переохлаждения. Обе зависимости имеют вид параболических кривых (рис. 3.8). Спадание кривых в сторону

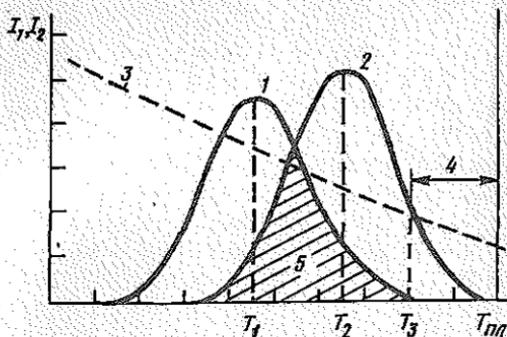


Рис. 3.8. Зависимость скорости образования центров кристаллизации  $I_1$  (1) и скорости роста кристаллов  $I_2$  (2) от степени переохлаждения расплава (кривые Таммана)  
 3 — изменение вязкости расплава; 4 — область метастабильного состояния переохлажденного расплава; 5 — область интенсивной самопроизвольной кристаллизации

более высоких температур обусловлено снижением устойчивости центров кристаллизации или кристаллов по мере приближения к температуре плавления кристаллов. Спадание кривых в сторону низких температур обусловлено интенсивным нарастанием вязкости, препятствующей кристаллизации. Наиболее высокую склонность к кристаллизации стекла проявляют в интервале температур  $T_1 - T_2$  (область 5), где кривые  $I_1$  и  $I_2$  перекрываются. И наоборот, малые участки перекрывания кривых  $I_1$  и  $I_2$  и низкие значения их интенсивностей способствуют переохлаждению расплава в виде стекла.

В многокомпонентных системах наиболее высокую склонность к стеклообразованию проявляют составы, расположенные вблизи бинарных, тройных или многокомпонентных эвтектик, а наибольшей склонностью к кристаллизации обладают расплавы, составы которых отвечают стехиометрическим составам соединений.

Параметрами, характеризующими кристаллизационную способность стекол, являются температурный интервал кристаллизации, верхняя температура кристаллизации (принимают равной температуре ликвидуса) и скорость роста кристаллов.

При получении стекол стремятся к тому, чтобы температурный интервал кристаллизации был достаточно узким, скорость кристаллизации была мала, а верхняя температура кристаллизации была ниже температуры выработки стекла. Наиболее опасными с точки зрения возможной кристаллизации стекломассы являются температурные интервалы студки и выработки.

В зависимости от различных технологических параметров, а именно, от их соотношения, процесс кристаллизации может осуществляться по-разному. Например, при высокой скорости роста кристаллов и низкой скорости зародышеобразования появляются крупные кристаллы. В случае низкой скорости роста кристаллов, но высокой скорости образования центров кристаллизации в стекломассе образуется большое число мелких кристалликов.

Скорость роста отдельных граней кристалла определяется

как процессом массопереноса, так и скоростью отвода теплоты в том или ином направлении. При высоких скоростях отвода теплоты кристаллы растут в форме плоских скелетных образований — дендритов и сферолитов. Рост кристаллов происходит в направлении плоскостей с максимальной плотностью упаковок. Направленный отвод теплоты способствует росту игольчатых, вытянутых или волокнистых кристаллов.

При равномерном охлаждении стекломассы грани растут примерно с одинаковой скоростью, образуя различные полиэдрические объемные формы.

Температурный интервал кристаллизации кварцевого стекла лежит в области 1000—1650 °С, листового — в области 850—1200 °С.

Идентификацию кристаллов, выделившихся из стекла, осуществляют с помощью рентгенофазового или петрографического методов анализа.

Кристаллизационная способность стекол может быть определена различными методами: закалкой, массовой кристаллизацией, политермическим методом и ДТА.

Цель работы состоит в изучении склонности стекол к кристаллизации при повышенных температурах.

Основные этапы работы включают:

- 1) выбор интервала температур, который представляет интерес для изучения склонности к кристаллизации;
- 2) подготовку образцов в виде небольших, не содержащих посторонних включений кусочков (метод массовой кристаллизации), в виде палочки длиной 10—15 см (политермический метод) или в виде порошка в количестве 1—2 г (метод ДТА);
- 3) проведение термической обработки стекол в заданном интервале температур в течение 2—24 ч одним из способов (массовая кристаллизация, политермический метод) или проведение ДТА;
- 4) оценку поверхностной и объемной кристаллизации стекол;
- 5) оформление результатов в виде таблицы (форма 3.5 или 3.6);
- 6) формулирование выводов или заключение по работе.

*Метод массовой кристаллизации* предусматривает ступенчатую термическую обработку в печи любого числа образцов. Температура обработки повышается в заданном интервале температур с тем или иным шагом. Длительность термической обработки остается постоянной для каждой температуры.

Результаты термической обработки оценивают визуально с помощью оптического или металлографического микроскопов. Полученные результаты по степени закристаллизованности стекла представляют в виде диаграмм, задаваясь системой условных обозначений для характеристики степени закристаллизованности стекла (табл. 3.13).

Т а б л и ц а 3.13. Характеристика кристаллизационной способности оптических стекол (по данным Гуткиной и Мухина)

Группа	Степень кристаллизации	Длительность термической обработки	Характер кристаллизации	Толщина закристаллизованного слоя, мм
1. Устойчивые	0	24	Кристаллические образования отсутствуют	0
2. Среднеустойчивые	I	24	Мелкие кристаллики	0—0,1
3. Малоустойчивые	II	24	Тонкий кристаллический слой	0,1—1
4. »	III	24	Кристаллический слой	1
5. Неустойчивые	—	6	То же	1

*Политермический метод.* Сущность метода состоит в том, что образец стекла в виде штабика, стержня или полосы определенной длины (до 200 мм) помещают в лодочку, которую устанавливают в горизонтальную электрическую печь с постоянным градиентом температуры и выдерживают в печи в течение заданного срока. Вместо целого стержня по длине лодочки могут быть уложены отдельные кусочки стекла примерно одинаковых размеров и качества. Контроль температуры по длине печи осуществляют с помощью термопар, стационарно установленных по ее длине. После выдержки лодочку извлекают из печи, образцы охлаждают и дают качественную оценку степени закристаллизованности по шестибальной шкале (табл. 3.14).

Результаты представляют в виде диаграммы, характеризующей температурные границы и степень кристаллизации стекол (рис. 3.9). Для идентификации кристаллов, определения их размеров и морфологии могут быть привлечены оптический и металлографический микроскопы.

Для получения количественных данных о размерах и числе кристаллов могут быть изготовлены шлифы на основе поперечных срезов образцов. Кроме того, может быть изготовлен продольный срез по всей длине стержня в виде плоскопараллельной пластины толщиной от 1 до 6 мм.

Порядок выполнения работы:

1) проверяют распределение температуры в градиентной печи при некоторой постоянной максимальной температуре (в конце высокотемпературной зоны);

2) подготавливают образцы для исследования. Диаметр штабиков может изменяться от 8 до 12 мм. Помещают образец в шамотную лодочку;

3) устанавливают лодочку в нагретую печь таким образом, чтобы образец находился в заданной области температур;

Рис. 3.9. Диаграмма кристаллизационной способности стекла в интервале температур 400—1200 °С при дополнительной выдержке 2, 4 и 6 ч

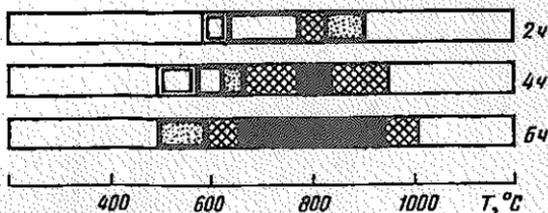


Таблица 3.14. Качественная оценка степени закристаллизованности стекла

Степень кристаллизации	Характер кристаллизации	Условное обозначение
I	Отсутствие признаков кристаллизации	
II	Поверхностная кристаллизация на отдельных участках	
III	Поверхностная кристаллизация в виде сплошной тонкой пленки	
IV	Поверхностная кристаллизация в виде сплошной толстой корки с отдельными закристаллизованными участками в объеме	
V	Поверхностная кристаллизация в виде сплошной толстой корки, распределение кристаллов по всему объему. Содержание кристаллической фазы составляет 50—60 об. %	
VI	Полная кристаллизация стекла. Объемное содержание кристаллической фазы выше 60 об. %	

4) выдерживают образец в печи от 1 до 2 ч. Каждые 10—15 мин контролируют показания термометра;

5) после окончания срока термической обработки лодочку извлекают из печи и быстро охлаждают;

6) проводят оценку кристаллизационной способности стекол визуально или под микроскопом на поперечных или продольных срезах;

7) фазовый состав закристаллизованных стекол определяют с помощью рентгенофазового анализа;

8) результаты эксперимента заносят в таблицу по форме 3.5.

Форма 3.5. Определение кристаллизационной способности стекол политермическим методом

Образец №, характеристика	Температура (по длине печи), °С	Длительность выдержки $\tau$ , ч	Характеристика кристаллизационной способности стекла
1	2	3	4

**Метод ДТА.** Метод основан на получении и расшифровке дифференциальной кривой, на которой выявлены тепловые эффекты, сопровождающие фазовые превращения в стеклах и других средах. Метод принадлежит к числу высокочувствительных и точных, позволяет надежно определить температурный интервал кристаллизации и температуру наиболее интенсивной кристаллизации. Значение температуры кристаллизации определяют путем продолжения прямолинейных участков экзотермического пика до пересечения. Угол наклона ветвей кривой характеризует скорость кристаллизации. Большой угол подъема свидетельствует о высокой скорости кристаллизации, низкие значения угла — о малой скорости процесса.

Результаты определения заносят в таблицу по форме 3.6.

**Ф о р м а 3.6.** Определение кристаллизационной способности стекол методом ДТА

Образец №, характеристика образца	Условия съемки термограммы	Температуры кристаллизации, °С			Температурные интервалы кристаллизации			Интенсивность экзoeffектов, условные единицы		
		$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$I_1$	$I_2$	$I_3$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

**3.1.11. Отжиг стекла. Контроль качества отжига.** Отжигом стекла называют процесс термической обработки, осуществляемый с целью снижения внутренних напряжений до допустимых значений, определяемых назначением и условиями эксплуатации изделий.

Отжиг является обязательной стадией технологии стекла как в промышленных, так и в лабораторных условиях.

В процессе охлаждения отформованных изделий вследствие низкой теплопроводности стекла устанавливается градиент температур между наружными (охлаждаемыми) и внутренними слоями. Градиент температур приводит к неравномерному изменению таких свойств, как расширение или сжатие изделия по толщине, что приводит в условиях резко нарастающей вязкости к возникновению и фиксации внутренних напряжений.

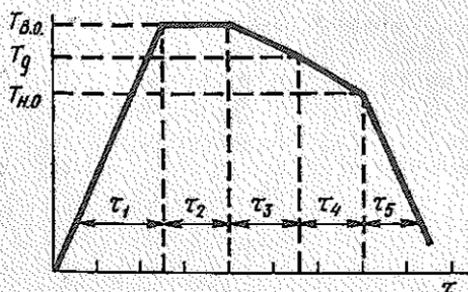
Неравномерно распределенные по объему стеклоизделия и значительные остаточные напряжения могут приводить к резкому снижению прочности вплоть до самопроизвольного разрушения изделий.

Возникновению внутренних напряжений способствуют высокие значения термического коэффициента линейного расширения стекла, увеличение скорости охлаждения от температуры формования, сложная конфигурация, большая толщина стенок изделия и другие факторы.

Отжиг стеклоизделий, осуществляемый по специальному режиму, позволяет снизить до минимума остаточные напряжения.

Допускаемые ГОСТами значения остаточных напряжений

Рис. 3.10. Температурно-временной режим отжига стекла



составляют для листового стекла (по разности хода лучей) 20—95 нм/см (напряжения 0,5—2,5 МПа); для оптического стекла — 2—50 нм/см ( $\approx 0,05$ —1,2 МПа), для тарного стекла — 50—400 нм/см ( $\approx 1,2$ —10 МПа), для закаленного стекла — 1300—2400 нм/см ( $\approx 32$ —60 МПа).

Температурно-временной режим отжига включает несколько стадий. Выбор режима отжига определяется свойствами стекла, формами и размерами изделий, способом изготовления и другими условиями. Технологические параметры отдельных этапов отжига (температуру, длительность выдержки, скорость нагрева, скорость охлаждения) выбирают с учетом законов возникновения, распределения и релаксации напряжений.

Основные технологические параметры — высшая и низшая температуры отжига  $T_{до}$  и  $T_{но}$ . Высшую температуру отжига характеризуют значением вязкости порядка  $10^{12}$  Па·с, при котором в течение 3 мин релаксирует 95% остаточных внутренних напряжений. При низшей температуре отжига вязкость составляет  $10^{13.5}$  Па·с, в результате чего трехминутная выдержка приводит к релаксации всего 5% внутренних напряжений, однако вероятность образования остаточных напряжений при этой температуре крайне низка. Дальнейшее понижение температуры и рост вязкости делают невозможным возникновение остаточных внутренних напряжений.

В связи с изложенным процедура отжига предусматривает (рис. 3.10) нагрев изделия до высшей температуры отжига (стадия 1), кратковременную выдержку при ней для полной релаксации напряжений (стадия 2), а затем постепенное управляемое охлаждение до низшей температуры отжига (стадии 3 и 4) для обеспечения равномерного охлаждения изделий по толщине и объему, когда вероятность образования внутренних напряжений сведена до минимума, и последующее охлаждение с более высокой скоростью (стадия 5).

Нагрев изделия на стадии 1 может быть осуществлен с высокой скоростью, определяемой из уравнения

$$v_1 = (20/a^2) \dots (30/a^2) \text{ } ^\circ\text{C/мин},$$

где  $a$  — полутолщина пластины, см.

Значения коэффициентов уравнения выбраны с учетом пятикратного запаса прочности стекла, поскольку возникающие при быстром нагреве временные термоупругие напряжения могут накладываться на остаточные напряжения, образовавшиеся в ходе процесса формования изделий. Находим длительность выдержки  $\tau_1$ :

$$\tau_1 = (T_{в.о} - T_{исх}) : \tau_1.$$

Выбор температур  $T_{в.о}$  и  $T_{н.о}$  может быть осуществлен по политерме вязкости стекла, ориентировочно — по кривой ДТА, дилатометрической кривой или на основании других данных. Следует помнить, что  $T_{в.о} \approx T_g + (20-50)^\circ\text{C}$ ;  $T_{н.о} \approx T_{в.о} - (50-150)^\circ\text{C}$ .

Ориентировочные данные могут быть получены расчетным путем по методу Гельгофа и Томаса. В табл. 3.15 приведены удельные коэффициенты, характеризующие повышение (знак «+») или понижение (знак «-») температуры при замене 1 мас. %  $\text{SiO}_2$  на 1 мас. % одного из оксидов. Для выполнения несложных расчетов вначале следует в справочной литературе подобрать некоторое стекло, близкое к исследуемому стеклу по химическому составу, для которого должна быть известна высшая температура отжига.

Длительность выдержки, мин, при высшей температуре отжига, можно найти из уравнения  $\tau_2 = (70-120) a^2$ .

Стадии 3 и 4 являются важнейшими в процессе термообработки, поскольку они должны обеспечить медленное охлаждение изделия без образования внутренних напряжений. Скорости охлаждения на этих стадиях рассчитывают по уравнениям

$$v_3 \approx 10/a^2; v_4 \approx (10-15)/a^2.$$

Соответственно

$$\tau_3 = (T_{в.о} - T_g) : v_3; \tau_4 = (T_g - T_{н.о}) : v_4,$$

где  $T_g$  — промежуточная температура отжига.

Таблица 3.15. Удельные коэффициенты оксидов,  $^\circ\text{C}/\text{мас. \%}$ , для расчета высшей температуры отжига по Гельгофу и Томасу

Оксид	При интервалах отклонения в содержании оксидов, мас. %						
	0-5	5-10	10-15	15-20	20-25	25-30	30-35
$\text{Al}_2\text{O}_3$	+3	+3	+3	+3	—	—	—
$\text{B}_2\text{O}_3$	+8,2	+4,8	+2,6	+0,4	-1,5	-1,5	-2,6
$\text{CaO}$	+7,8	+5,6	+4,2	+1,8	+0,4	—	—
$\text{MgO}$	+3,5	+3,5	+3,5	+3,5	+3,5	—	—
$\text{BaO}$	+1,4	0	-0,2	-0,9	-1,1	-1,6	-2
$\text{Na}_2\text{O}$	—	—	-4	-4	-4	-4	-4
$\text{K}_2\text{O}$	—	—	—	-3	-3	-3	—
$\text{PbO}$	-0,8	-1,4	-1,8	-2,4	-2,6	-2,8	3

Скорость охлаждения ниже  $T_{н.о}$  (стадия 5) лимитируется только возникновением временных термоупругих напряжений.

На 5-й стадии вероятность релаксации имеющихся остаточных внутренних напряжений и появления новых остаточных напряжений пренебрежимо мала.

Скорость охлаждения на 5-й стадии может быть рассчитана по уравнению

$$v_5 = 6\lambda_c (1-\mu) \sigma_0 / \alpha E a^2,$$

где  $\lambda_c$  — теплопроводность;  $\mu$  — коэффициент Пуассона;  $E$  — модуль упругости;  $\alpha$  — коэффициент термического линейного расширения;  $\sigma_0$  — напряжения в средней плоскости пластины.

Находим

$$\tau_5 = (T_{н.о} - T_{н.к}) : v_5.$$

В лабораторных условиях отжиг изделий из стекла производят в муфельных печах с автоматическим регулированием температуры с привлечением микропроцессорной техники.

Цель работы по отжигу стекла включает осуществление термической обработки стекол по заданному режиму и контроль качества отжига.

Этапы выполнения работы:

1) выбор или расчет высшей или низшей температур отжига с учетом состава стекла;

2) расчет длительности выдержки, а также скоростей нагрева и охлаждения изделий на разных стадиях процесса с учетом толщины изделия и свойств материала;

3) графическое построение температурно-временного режима термической обработки;

4) подготовка образцов для исследования; термическая обработка образцов по выбранному режиму;

5) контроль качества отжига образцов;

6) оформление результатов эксперимента, анализ полученных закономерностей.

Контроль качества отжига изделий осуществляют с помощью полярископов-поляриметров типа ПКС-56, ПКС-500, ПКС-250М.

Сущность метода состоит в том, что наличие в стекле остаточных внутренних напряжений приводит к возникновению оптической анизотропии. Поляризованный свет, попадая в напряженный образец стекла, разлагается на два луча, плоскости колебаний которых совпадают со взаимно перпендикулярными плоскостями  $X$  и  $Y$ , в которых действуют остаточные внутренние напряжения  $\sigma_x$  и  $\sigma_y$ . Скорости распространения лучей  $C_x$  и  $C_y$  пропорциональны напряжениям, а разность хода лучей (двойное лучепреломление)  $\Delta = C_x - C_y$  согласно основному закону фотоупругости пропорциональна разности действующих напряжений  $\sigma_{xy} = \sigma_y - \sigma_x$  и длине хода лучей  $l$ . Перечисленные параметры соотносятся между собой по уравнению  $\delta = B l \sigma_{xy}$ , где  $B$  — оптический коэффициент напряжений — является константой вещества (материала). Количественно коэффициент  $B$  характеризует двойное лучепреломление стекла, возникающее

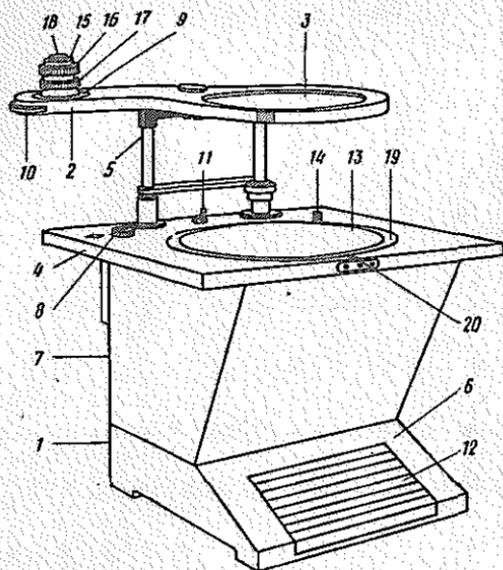


Рис. 3.11. Общий вид полярископа-поляриметра ПКС-250М

1 — осветитель; 2 — измерительное устройство; 3 — анализатор; 4 — столик; 5 — подъемный механизм; 6 — основание; 7 — теплофильтр; 8 — ручка переключения пластин; 9 — шкала лимба измерительной головки; 10 — диск переключения четвертьволновых фазовых пластин; 11 — тумблер для включения лампы; 12 — педаль для периодического включения лампы; 13 — матовое стекло; 14 — ручка вращения матового стекла; 15 — измерительная головка; 16 — диск для ввода зеленого светофильтра; 17 — диск анализатора; 18 — окуляр; 19 — шкала лимба матового стекла; 20 — индекс лимба

при действии напряжений порядка 0,1 МПа. В зависимости от состава стекла коэффициент  $B$  изменяется в пределах от 2,3 до 3 единиц брюстера (1 брюстер =  $1 \cdot 10^{-12}$  1/Па). Для листового стекла  $B = 2,5$  брюстера.

С помощью полярископов-поляриметров находят разность хода лучей напряженного образца и вычисляют внутренние напряжения по уравнению  $\sigma = \Delta/B'$  или  $\sigma = \Delta/B$ , где  $\Delta' = \Delta/l$ .

Полярископ-поляриметр типа ПКС-250М (рис. 3.11) представляет собой оптический прибор, предназначенный для определения двойного лучепреломления в плоских изделиях из прозрачных и слабоокрашенных материалов. Прибор состоит из осветителя 1, измерительного устройства 2 с анализатором 3, столика 4, подъемного механизма 5, основания 6 и стенки с теплофильтром 7.

Принцип действия прибора основан на явлении двойного лучепреломления в анизотропных средах при прохождении через них линейно поляризованного света.

Носитель измерительных приборов 2 может занимать одно из двух возможных рабочих положений. Положение А — в рабочем состоянии над матовым стеклом находится анализатор 3; положение В — над матовым стеклом находится измерительная головка 15.

**Порядок проведения измерений.** Полярископ-поляриметр нуждается в бережном обращении и систематической проверке, требует аккуратного обращения с матовым стеклом 13, ручкой

переключателя 8, измерительной головкой 15, диском переключения 10 и др.

В нерабочем состоянии прибор должен быть отключен от сети и закрыт чехлом. При вращении и перемещении подвижных частей прибора нельзя прилагать большие усилия. Перед проведением измерений необходимо проверить прибор следующим образом.

1. Включить тумблер 11.

2. После включения лампы матовое стекло должно равномерно освещаться.

3. При введенной одноволновой функции (ручка 8 находится в положении  $\lambda$ ), цвет поля должен быть пурпурно-фиолетовым или сине-красноватым.

4. Ввести в рабочее положение анализатор 3. Ноль шкалы лимба измерительной головки 9 установить на «0» шкалы отсчетного устройства.

5. Ручку 8 установить в положение «0».

6. Диск переключения четвертьволновых фазовых пластинок 10 установить в положение «С». В результате середина поля становится темной.

7. Ручку 8 установить в положение « $\lambda/4$ », диск 10 — в положение «К». При включенном приборе середина поля остается темной. Работа с прибором осуществляется в полутемном помещении.

*Последовательность операций для качественной оценки степени отжига.*

1. Подготовить однородный образец в виде пластины или бруска в форме параллелепипеда.

2. Установить анализатор 3 в рабочее положение А. Установить шкалу поляризатора 19 в нулевое положение ручкой 14.

3. Установить ручку 8 в положение « $\lambda$ ».

4. Осторожно положить исследуемый образец в центр матового стекла 13.

5. Вращать матовое стекло вместе с исследуемым образцом с помощью ручки 14 до положения, соответствующего максимальной разности хода лучей. Зарисовать в тетрадь наблюдаемую интерференционную картину.

Необходимые пояснения: если исследуемый образец хорошо отожжен, то его цвет не будет отличаться от красно-фиолетового фона при скрещенных поляризаторе и анализаторе 3. Пурпурно-фиолетовый цвет образца свидетельствует об отсутствии напряжений в нем и о том, что разность хода лучей равна 0 (см. табл. 3.16). Если образец отожжен плохо, то в его объеме может возникать интерференционная окраска. Переход окраски от голубой к желтой свидетельствует об увеличении разности хода лучей от 115 до 325 нм. Таким образом, в зависимости от степени отжига «максимальной» разности может соответствовать один из цветов или сочетание цветов, причем в рядах «голубой < голубовато-зеленый < зеленый <

желто-зеленый < желтый или красный < оранжевый < светло-желтый < желтый < белый» разность хода лучей возрастает. Ориентировочные значения разности хода приведены в табл. 3.16.

В случае неотожженного образца преобладает желтая интерференционная окраска. По площади образца интерференционная окраска может изменяться, что свидетельствует о неравномерности распределения напряжений. Поэтому необходимо выбрать на образце участки, на которых нужно провести измерения разности хода лучей, например, в центре или на краях пластины.

6. По наблюдаемому цвету найти ориентировочные значения разности хода лучей  $\Delta$ , нм, пользуясь табл. 3.16. Зарисовать наблюдавшиеся интерференционные картины.

Отношение  $\Delta/l$  ( $l$  — толщина пластины) равно разности хода необыкновенного  $n_1$  и обыкновенного  $n_2$  лучей, т. е.  $n_1 - n_2 = \Delta/l$ . По разности хода лучей ориентировочно рассчитать напряжения  $\sigma = (\Delta/l)(1/B)$ , принимая  $B \approx 2,5 \cdot 10^{-12}$  1/Па. Результаты измерений занести в лабораторный журнал по форме 3.7. Сформулировать выводы или заключение о степени отжига образца. Нанести ориентировочные численные значения напряжений на интерференционную картину образца.

Таблица 3.16. Интерференционные цвета в зависимости от разности хода лучей

Интерференционный цвет	Разность хода лучей $\Delta$ , нм
Желтый	325
Желто-зеленый	275
Зеленый	200
Голубовато-зеленый	145
Голубой	115
Пурпурно-фиолетовый	0
Красный	25
Оранжевый	130
Светло-желтый	200
Желтый	230
Белый	310

Операции для количественной оценки степени отжига производят в следующем порядке.

1. Подготовить однородный образец в виде пластины или бруска в форме параллелепипеда.

2. Установить шкалу поляризатора 19 в нулевое положение ручкой 14.

3. Установить ручку 8 в положение «0».

4. Установить диск 10 в положение «С».

5. Установить измерительную головку в рабочее положение над матовым стеклом (положение Б).

6. Ввести в поле зрения зеленый светофильтр, вращая диск 16 на измерительной головке 15.

7. Поворотом диска анализатора 17 на измерительной головке 15 установить поле зрения на максимальную темноту и произвести отсчет угла поворота  $\Theta_1$  по шкале лимба 9 измерительной головки 15 с точностью до первого знака после запятой. Записать значения  $\Theta_1$  в табл. по форме 3.7.

8. Поместить образец на матовое стекло. Зарисовать в журнал интерференционную картину. Выбрать участок образца, на котором будут измерены напряжения. Поместить этот участок в центр матового стекла 13. Должно наблюдаться ослабление темноты.

9. Поворачивать матовое стекло 13 с исследуемым образцом ручкой 14, добиваясь максимального потемнения.

10. Отвести матовое стекло на  $45^\circ$  вращением ручки 14.

11. Поворотом диска анализатора 17 скомпенсировать разность хода лучей, добиваясь максимального потемнения выбранного участка, который частично просветлился после операции 10. Провести отсчет угла поворота  $\Theta_2$  по шкале лимба 9 измерительной головки 15. Записать значения  $\Theta_2$  в табл. по форме 3.7.

12. Снять образец с матового стекла, установить шкалы лимбов в нулевое положение.

13. Вычислить разность хода лучей из соотношения

$$\Delta = 3|\Theta_2 - \Theta_1|.$$

14. Вычислить напряжения  $\sigma = (\Delta/l)(1/B)$ , где  $l$  — толщина пластины или бруска;  $B \approx 2,5 \cdot 10^{-12}$  1/Па.

Результаты измерений занести в таблицу по форме 3.7. Нанести численные значения напряжений на интерференционную картину образца. Сформулировать выводы или заключение о степени отжига исследуемого образца и неравномерности распределения напряжений, подтверждая их количественными показателями.

Ф о р м а 3.7. Оценка степени отжига стекла

Дата	Характеристика образца стекла	Толщина образца	Угол поворота анализатора		Разность хода лучей $\Delta = 3(\Theta_2 - \Theta_1)$ , мм	Напряжения в стекле, МПа
			$\Theta_1$ , град	$\Theta_2$ , град		
1	2	3	4	5	6	7

3.1.12. Расчет свойств стекол по методу Аппена. Стекла представляют собой гомогенные, изотропные, сплошные среды с упорядоченным расположением частиц в пространстве. Однородность и сплошность среды позволяют провести расчет их физико-химических свойств, который имеет большое значение для предварительной оценки пригодности использования стекол для тех или иных практических целей. Кроме того, расчет свойств

позволяет сократить число экспериментов при поиске стекол с заданными свойствами. Расчет свойств позволяет также судить о достоверности полученных экспериментальных результатов.

Наибольшее практическое применение получили расчеты таких свойств, как плотность, модуль упругости, тепловой коэффициент линейного расширения, диэлектрическая проницаемость, показатель преломления.

В настоящее время известно большое число методов, позволяющих ориентировочно оценить свойства стекол. Они различаются как способом выражения состава (в мольных, массовых, атомных, катионных долях), так и системой подхода к формированию банка расчетных величин (расчетных констант), а также точностью получаемых результатов и шириной охвата компонентов стекла.

Системный подход к формированию банка расчетных данных, принятый А. А. Аппеном, позволил учесть не только влияние состава, но и структуры стекол и разработать метод расчета нескольких важнейших физико-химических свойств как простых, так и многокомпонентных стекол в широком интервале изменения концентраций оксидов [1].

Расчет свойств основан на применении среднестатистических парциальных чисел  $\bar{g}_i$  (табл. 3.17), характеризующих парциальные свойства оксидов в силикатных стеклах. Этот расчет (за исключением плотности) проводят по формулам

$$g = \frac{\sum (\bar{g}_i a_i)}{\sum a_i} \text{ или } g = \sum (\bar{g}_i \gamma_i).$$

где  $g$  — свойство стекла;  $\bar{g}_i$  — парциальные молярные свойства компонентов;  $a_i$  — число молей компонента в составе стекла;  $\gamma_i$  — молярная доля компонента в составе стекла.

Плотность может быть рассчитана по формуле

$$\rho = \frac{\sum M_i \gamma_i}{\sum v_i \gamma_i}.$$

Для расчета плотности используется парциальное значение мольного объема оксида  $\bar{v}_i$ . Последовательность расчета свойств стекла по методу А. А. Аппена включает следующие стадии.

1. Состав стекла, выраженного в массовых процентах  $b_i$  (причем  $\sum b_i = 100$ ) переводят в число молей  $a_i$ , мольные доли  $\gamma_i$  или молекулярные проценты  $c_i$  по формулам:

$$a_i = b_i / M_i; \quad \gamma_i = a_i / \sum a_i; \quad c_i = 100 \gamma_i.$$

Рассчитывают значения парциальных свойств кремнезема с учетом его содержания в составе по формулам:

$$\begin{aligned} \bar{v}_{\text{SiO}_2} &= 26,1 + 0,035 (c_{\text{SiO}_2} - 67); \\ \bar{a}_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 &= 38 - 1,0 (c_{\text{SiO}_2} - 67); \\ \frac{\bar{E}_{\text{SiO}_2}}{G_{\text{SiO}_2}} \cdot 10^{-4} &= 6,5 + 0,02 (c_{\text{SiO}_2} - 67); \\ \frac{\bar{G}_{\text{SiO}_2}}{G_{\text{SiO}_2}} \cdot 10^{-4} &= 2,7 + 0,01 (c_{\text{SiO}_2} - 67). \end{aligned}$$

Таблица 3.17. Парциальные свойства оксидов  $M_mO_n$  в щелочосодержащих силикатных стеклах (метод А. А. Аппена)

Оксид	Молекулярная масса $M_r$	Молекулярный объем $v$ , см <sup>3</sup> /моль (20 °С)	Тепловой коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^6$ , град <sup>-1</sup> (20—400 °С)	Модуль упругости $E$ , $10^{-4}$ МПа (20 °С)	Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$ (20 °С; $4,5 \cdot 10^4$ Гц)	Модуль сдвига $G$ , $10^{-4}$ МПа (20 °С)	Предел прочности (по содержанию оксида), мол. %
SiO <sub>2</sub>	60,06	27,25—26,1	5—38	7,15—6,5	3,8	3,0—2,7	100—45
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69,6	18,5—38	—50—0	1—18	3,8	0—7,5	0—30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,9	40,4	—35	11,4	9,2	4,95	0—20
MgO	40,3	12,5	60	9,2	15,4	3,8	0—25
CaO	56,1	14,4	130	11,5	17,4	4,95	0—25
BaO	153,4	22	200	6,25	20,5	1,75	0—40
Li <sub>2</sub> O	29,9	11	270	8	14	3	0—30
Na <sub>2</sub> O	62	20,2	395	5,95	17,6	1,75	0—25
K <sub>2</sub> O	94,2	34,1	465	4,1	16	1,1	0—20
TiO <sub>2</sub>	79,9	19—22,5	—20—+30	17,1	25,5	6,95	0—25
ZnO	81,4	14,5	50	6	14,4	2,9	0—20
PbO	223,2	21—23,5	130—190	4,3	22	1,45	0—50

Примечание. Полная таблица парциальных свойств оксидов, некоторых фторсодержащих соединений ( $Na_2SiF_6$ ,  $Na_3AlF_6$ ,  $CaF_2$ ), включая их оптические свойства, а также подробное описание способов расчета, иллюстрированное примерами, даны в работе [1].

При содержании  $\text{SiO}_2$  менее 67 мол. % значения перечисленных свойств равны первому постоянному члену каждого уравнения, т. е.  $\bar{v}_{\text{SiO}_2} = 26,1$ ;  $\alpha_{\text{SiO}_2} = 38 \cdot 10^{-7}$  и т. д.

3. Рассчитывают значения парциальных свойств  $\bar{g}_{\text{B}_2\text{O}_3}$ ;  $\bar{g}_{\text{PbO}}$ ;  $\bar{g}_{\text{TiO}_2}$  по специальным формулам, если, конечно, указанные компоненты входят в состав стекла. Учитывая сложную зависимость свойств перечисленных компонентов от состава и строения стекла, необходимо отметить приближенный характер проводимых расчетов. В первом приближении можно пользоваться некоторыми усредненными значениями, выбранными по табл. 3.17.

Приведем эмпирические формулы для расчета приближенных парциальных величин, например, оксида бора (табл. 3.18). В расчетных формулах фигурирует параметр  $\psi_b$ , который вычисляют по формуле

$$\psi_b = \frac{(\gamma_{\text{Na}_2\text{O}} + \gamma_{\text{K}_2\text{O}} + \gamma_{\text{BaO}}) + 0,7(\gamma_{\text{CaO}} + \gamma_{\text{SrO}} + \gamma_{\text{CaO}} + \gamma_{\text{PbO}}) + \gamma_{\text{B}_2\text{O}_3}}{+ 0,3(\gamma_{\text{Li}_2\text{O}} + \gamma_{\text{MgO}} + \gamma_{\text{ZnO}}) - \gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$$

Таблица 3.18. Эмпирические формулы для расчета приближенных значений  $\bar{g}_{\text{B}_2\text{O}_3}$  в силикатных стеклах

Содержание, мол. %	Параметр $\psi_b$	Формулы для вычисления свойств
44—64	$4 > \psi_b > 1$ $1 > \psi_b > 1/3$	$\bar{v}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 18,5 + 3,1(4 - \psi_b)$ ; при $\psi_b > 4$ $\bar{v}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 18,5$ ; $\bar{v}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 34 - 3,1(3 - 1/\psi_b)$ ; при $\psi_b < 1/3$ $\bar{v}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 36$ ;
71—80	$1,6 > \psi_b > 1$ $1 > \psi_b > 1/2$ $1/2 > \psi_b > 1/3$	$\bar{v}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 18,5 + 7,8(1,6 - \psi_b)$ ; при $\psi_b > 1,6$ $\bar{v}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 18,5$ ; $\bar{v}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 31 - 7,8(2 - 1/\psi_b)$ ; $\bar{v}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 34 - 3,1(3 - 1/\psi_b)$ ; при $\psi_b < 1/3$ $\bar{v}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 36$ ;
44—80	$\psi_b > 4$ $\psi_b < 4$	$\bar{\alpha}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^7 = -50$ ; $\bar{\alpha}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^7 = 12,5(4 - \psi_b) - 50$ ;
44—80	$\psi_b < 2$ $2 > \psi_b > 1$ $1 > \psi_b > 0$	$\bar{E}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^{-4} = 18$ $\bar{G}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^{-4} = 7,5$ ; $\bar{E}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^{-4} = 18 - 3,2(2 - \psi_b)$ ; $\bar{G}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^{-4} = 7,5 - 1,5(2 - \psi_b)$ ; $\bar{E}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^{-4} = 1 - 14\psi_b$ ; $\bar{G}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^{-4} = 6\psi_b$

Вычисляют величину свойства по одной из формул:

$$g = \sum (g_i a_i) / \sum a_i \text{ или } g = \sum g_i \gamma_i$$

Пример расчета. Дано стекло состава, мас. %:  $\text{SiO}_2$  69,06;  $\text{B}_2\text{O}_3$  9,74;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2,03;  $\text{Na}_2\text{O}$  14,26;  $\text{K}_2\text{O}$  4,91. Необходимо рассчитать плотность, тепловой коэффициент линейного термического расширения, значения модулей сдвига и упругости, а также диэлектрическую проницаемость стекла заданного состава.

1. Выражаем состав стекла в мольных долях, для чего вначале находим число молей каждого оксида, а затем мольные доли.

$$a_{\text{SiO}_2} = \frac{69,06}{60,06} = 1,15; \quad \gamma_{\text{SiO}_2} = \frac{1,15}{1,59} = 0,7234;$$

$$a_{\text{B}_2\text{O}_3} = \frac{9,74}{69,6} = 0,14; \quad \gamma_{\text{B}_2\text{O}_3} = \frac{0,14}{1,59} = 0,0881;$$

$$a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{2,030}{101,9} = 0,02; \quad \gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{0,02}{1,59} = 0,0125;$$

$$a_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{14,26}{62} = 0,23; \quad \gamma_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{0,23}{1,59} = 0,1446;$$

$$a_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{4,91}{94,2} = 0,05; \quad \gamma_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{1,05}{1,59} = 0,0314;$$

$$\sum a_i = 1,59$$

$$\sum \gamma_i = 1.$$

2. Находим значения парциальных свойств кремнезема:

$$\bar{v}_{\text{SiO}_2} = 26,1 + 0,035(72,34 - 67) = 26,28;$$

$$\bar{a}_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 = 38 - 1,0(72,34 - 67) = 32,66;$$

$$E_{\text{SiO}_2} \cdot 10^{-4} = 6,5 + 0,02(72,34 - 67) = 6,6;$$

$$\bar{G}_{\text{SiO}_2} \cdot 10^{-4} = 2,7 + 0,01(72,34 - 67) = 2,75.$$

3. Находим значения парциальных свойств борного ангидрида: вычислим

$$\psi_b = \frac{\gamma_{\text{Na}_2\text{O}} + \gamma_{\text{K}_2\text{O}} - \gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\gamma_{\text{B}_2\text{O}_3}} = 1,85$$

и проводим расчет парциальных свойств борного ангидрида по формулам:

$$\bar{v}_{\text{B}_2\text{O}_3} = 18,5;$$

$$\bar{a}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^7 = 12,5(4 - 1,85) - 50 = -23,12;$$

$$E_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^{-4} = 18 - 3,2(2 - 1,85) = 17,52;$$

$$\bar{G}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^{-4} = 7,5 - 1,5(2 - 1,85) = 7,27.$$

4. Вычисляем плотность стекла. Для этого находим молекулярный объем при температуре 20 °С:

$$v = 26,28 \cdot 0,7234 + 18,5 \cdot 0,0881 + 40,4 \cdot 0,0125 + 20,2 \cdot 0,1446 + 34,1 \cdot 0,0314 = 19 + 1,63 + 0,5 + 2,92 + 1,07 = 25,12.$$

Затем вычисляем массу одного моля стекла:

$$M = 60,06 \cdot 0,7234 + 69,6 \cdot 0,0881 + 101,9 \cdot 0,0125 + 62 \cdot 0,1446 + 94,2 \cdot 0,0314 = 43,44 + 6,13 + 1,27 + 8,96 + 2,95 = 62,75.$$

Плотность стекла

$$\rho = M/v = 62,75/25,12 = 2,498 \text{ г/см}^3, \text{ т. е. } 2498 \text{ кг/м}^3.$$

5. Вычисляем температурный коэффициент линейного расширения в интервале температур 20—400 °С:

$$\alpha \cdot 10^7 = 32,66 \cdot 0,7234 - 23,12 \cdot 0,0881 - 35 \cdot 0,0125 + 395 \cdot 0,1446 + 465 \cdot 0,0314 = 23,62 - 2,04 - 0,43 + 57,11 + 14,6 = 92,86, \\ \text{т. е. } \alpha \approx 92 \cdot 10^{-7} \text{ 1/град.}$$

6. Вычисляем модуль упругости стекла при температуре 20 °С:

$$E \cdot 10^{-4} = 6,6 \cdot 0,7234 + 17,52 \cdot 0,0881 + 11,4 \cdot 0,0125 + 5,95 \cdot 0,1446 + 4,1 \cdot 0,0314 = 4,77 + 1,54 + 0,14 + 0,86 + 0,12 = 7,43, \text{ т. е. } E = 74300 \text{ МН/м}^2.$$

7. Вычисляем модуль сдвига стекла при температуре 20 °С:

$$G \cdot 10^{-4} = 2,75 \cdot 0,7234 + 7,27 \cdot 0,0881 + 4,95 \cdot 0,0125 + 1,75 \cdot 0,1446 + 1,1 \cdot 0,0314 = 1,99 + 0,64 + 0,06 + 0,25 + 0,03 = 2,97, \text{ т. е. } G = 29700 \text{ МН/м}^2.$$

8. Вычисляем диэлектрическую проницаемость стекла при температуре 20 °С и частоте  $4,5 \cdot 10^9$  Гц:

$$\varepsilon = 3,8 \cdot 0,7234 + 3,8 \cdot 0,0881 + 9,2 \cdot 0,0125 + 17,6 \cdot 0,1446 + 16 \cdot 0,0314 = 2,75 + 0,33 + 0,11 + 2,5 + 0,5 = 6,19.$$

9. Составляем сводную таблицу рассчитанных свойств стекла:

плотность $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> . . . . .	2498
тепловой коэффициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^7$ (20—400 °С), град <sup>-1</sup> . . . . .	92,8
модуль упругости $E$ (20 °С) МН/м <sup>2</sup> . . . . .	74300
модуль сдвига $G$ (20 °С), МН/м <sup>2</sup> . . . . .	29700
Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon$ (20 °С, $4,5 \cdot 10^9$ Гц) . . . . .	6,9

## 3.2. Синтез керамики

**3.2.1. Расчет составов масс.** Возможность получения керамических материалов с заданными стабильными свойствами в значительной степени определяется правильно проведенными расчетами состава используемых масс. Применение новых видов сырья или замена одних сырьевых компонентов масс на другие также связаны с соответствующими расчетами, позволяющими должным образом скорректировать состав масс. Приведенные далее примеры иллюстрируют наиболее типичные расчеты, используемые в случае традиционных трехкомпонентных, например, фарфоровых масс, содержащих пластичный компонент (каолин и глину), отощитель (кварц, кварцевый песок) и плавень (полевошпат или пегматит). В рассматриваемых примерах расчетов использованы литературные данные о химическом составе некоторых видов традиционного керамического сырья (табл. 3.19).

*Пересчет химического состава сырьевых материалов на 100%.* Химический состав сырьевых материалов, установленный путем химического анализа, обычно не соответствует точно 100%, в связи с чем для упрощения проводимых расчетов его пересчитывают на 100% по формуле

$$x_i = a_i \cdot 100 / \sum a_i, \quad (3.1)$$

где  $a_i$  — содержание данного компонента по результатам химического анализа сырья, %<sup>1</sup>;  $x_i$  — содержание данного компонента в составе, пересчитанном на 100%, %.

Результаты пересчета состава сырьевых материалов по анализу (см. табл. 3.19), проведенного по формуле (3.1), приведены в табл. 3.20.

*Расчет рационального (минералогического) состава сырьевых материалов.* Сырье, используемое в керамической промышленности, как правило, является полиминеральным. Так, даже лучшие разновидности каолинов и огнеупорных глин наряду с глинистыми минералами (например, каолинитом

<sup>1</sup>Здесь и далее — мас. %.

Таблица 3.19. Химический состав некоторых сырьевых материалов, используемых в керамической промышленности

Сырьевой материал	Состав, %										п. п. л.	Сумма
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	п. п. л.		
Каолин глуховецкий	47,30	37,15	0,53	0,43	0,36	0,16	0,17	0,04	0,28	13,78	100,20	
Каолин просяновский	46,02	38,63	0,35	0,42	0,34	0,17	0,06	0,03	0,31	13,09	99,42	
Глина часовъярская	51,86	32,92	0,73	0,55	0,58	0,35	2,28	0,36	0,12	9,85	99,58	
Глина латненская	53,34	31,05	0,81	1,41	0,49	0,24	0,32	0,17	0,42	12,36	100,61	
Полевой шпат канский	64,98	19,27	0,08	—	0,52	0,13	13,86	1,50	—	0,42	100,76	
Пегматит карельский	71,33	17,68	0,12	—	0,53	0,04	7,16	3,21	—	0,57	100,64	
Кварц мурманский	99,32	0,84	0,16	—	—	0,09	—	—	—	0,19	100,60	
Кварцевые отходы новского завода	94,53	3,12	0,09	—	0,35	0,02	—	—	0,05	1,21	99,37	

п. п. л. — потери при прокаливании.

Таблица 3.20. Химический состав некоторых сырьевых материалов, используемых в керамической промышленности (в расчете на 100%)

Сырьевые материалы	Состав, %										п. п. л.	Сумма
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	п. п. л.		
Каолин глуховецкий	47,21	37,08	0,53	0,43	0,36	0,16	0,17	0,04	0,28	13,75	100	
Каолин просяновский	57,02	30,86	0,35	0,42	0,34	0,17	0,06	0,03	0,31	13,17	100	
Глина часовъярская	52,08	33,06	0,73	0,55	0,58	0,35	2,27	0,36	0,12	9,89	100	
Глина латненская	53,02	30,86	0,81	1,40	0,49	0,24	0,32	0,17	0,42	12,29	100	
Полевой шпат канский	64,49	19,12	0,08	—	0,52	0,13	13,76	1,49	—	0,42	100	
Пегматит карельский	70,88	17,57	0,12	—	0,53	0,04	7,11	3,19	—	0,57	100	
Кварц мурманский	98,73	0,83	0,16	—	—	0,09	—	—	—	0,19	100	
Кварцевые отходы новского завода	95,13	3,14	0,09	—	0,35	0,02	—	—	0,05	1,22	100	

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O и др.) содержат примеси полевого шпата, кварца и ряда оксидов. Пегматиты наряду с полевошпатовой составляющей включают кварц и примеси слюды. Полевые шпаты также полиминеральны и состоят из калиевого полевого шпата — ортоклаза (микроклина) K<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 6SiO<sub>2</sub>, натриевого полевого шпата — альбита Na<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 6SiO<sub>2</sub> и примеси кальциевого полевого шпата — анортита CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>. Примеси SO<sub>3</sub>, присутствующие во многих видах керамического сырья, вводятся в него преимущественно с ангидритом CaSO<sub>4</sub>. В связи с этим при расчете состава масс приходится учитывать минералогический состав используемых сырьевых материалов, чтобы обеспечить не только заданный химический состав массы, но и ее приемлемые технологические характеристики, например пластичность.

Данные о теоретическом химическом составе отдельных минералов, необходимые для определения рационального (минералогического) состава сырья, могут быть получены по формуле

$$g_i = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i} 100, \quad (3.2)$$

где  $g_i$  — содержание данного оксида в сырьевом материале, %;  $n_i$  — число молей данного оксида в формуле минерала;  $M_i$  — молекулярная масса данного оксида.

Рассчитанный по формуле (3.2) теоретический химический состав минералов, входящих в состав рассматриваемых видов керамического сырья, приведен в табл. 3.21.

Таблица 3.21. Теоретический состав некоторых минералов

Минерал	Состав, %							Сумма
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	
Каолинит	46,54	39,51	—	—	—	—	13,95	100
Ортоклаз	64,75	18,32	16,93	—	—	—	—	100
Альбит	68,73	19,45	—	11,82	—	—	—	100
Анортит	43,18	36,66	—	—	20,16	—	—	100
Ангидрит	—	—	—	—	41,21	58,79	—	100

При проведении расчета рационального (минералогического) состава сырьевых материалов обычно принимают следующие допущения: глинистая составляющая сырьевых материалов представлена только одним из глинистых минералов — каолинитом; примесь SiO<sub>3</sub> вводится в сырьевые материалы с ангидритом; щелочные оксиды (K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O) вводятся соответственно с калиевым или натриевым полевым шпатом, а избыток CaO, не связанного в ангидрит, — с кальциевым полевым шпатом. Все остальные оксиды при расчете рационального состава сырья не учитываются и рассматриваются как примеси. В исполь-

зующих при расчете выражениях (3.3) — (3.14) приняты следующие обозначения:

а) для состава сырьевых материалов по анализу (в расчете на 100%) — данные табл. 3.20:  $Si^a$ ,  $Al^a$ ,  $K^a$ ,  $Na^a$ ,  $Ca^a$ ,  $S^a$  — содержание соответственно  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$  или  $SO_3$  в данном сырьевом материале, %;

б) для теоретического состава сырьевых минералов — данные табл. 3.21;  $Si_{гг}^r$ ,  $Al_{гг}^r$  — содержание  $SiO_2$  или  $Al_2O_3$  в каолините, %;

$Si_{шк}^r$ ,  $Si_{шн}^r$ ,  $Si_{шс}^r$ ,  $Al_{шк}^r$ ,  $Al_{шн}^r$ ,  $Al_{шс}^r$ ,  $K_{шк}^r$ ,  $Na_{шк}^r$ ,  $Ca_{шс}^r$  — содержание  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$  соответственно в калиевом, натриевом или кальциевом полевошпате, %;

$S_{ан}^r$ ,  $Ca_{ан}^r$  — содержание  $SO_3$  или  $CaO$  в ангидрите, %.

По выражениям (3.3) — (3.11) рассчитывают содержание (мас. ч.) следующих составляющих, входящих в состав данного сырьевого материала:

а) калиевого (ШК<sub>i</sub>) и натриевого (ШН<sub>i</sub>) полевых шпатов:

$$ШК_i = \frac{K_i^a \cdot 100}{K_{шк}^r} \quad (3.3); \quad ШН_i = \frac{Na_i^a \cdot 100}{Na_{шн}^r}; \quad (3.4)$$

б) CaO, вводимого с ангидритом ( $Ca_{ан}^{ан}$ ):

$$Ca_{ан}^{ан} = \frac{Ca_{ан}^r \cdot S_i^a}{S_{ан}^r}; \quad (3.5)$$

в) кальциевого полевого шпата (ШС<sub>i</sub>):

$$ШС_i = \frac{(Ca_i^a - Ca_{ан}^{ан}) \cdot 100}{Ca_{шс}^r}; \quad (3.6)$$

г)  $Al_2O_3$ , вводимого с полевошпатовыми составляющими  $Al_i^{шп}$ :

$$Al_i^{шп} = \frac{ШК_i \cdot Al_{шк}^r + ШН_i \cdot Al_{шн}^r + ШС_i \cdot Al_{шс}^r}{100}; \quad (3.7)$$

д) всей полевошпатовой составляющей (ШП<sub>i</sub>):

$$ШП_i = ШК_i + ШС_i + ШН_i; \quad (3.8)$$

е) глинистого вещества (ГЛ<sub>i</sub>):

$$ГЛ_i = \frac{(Al_i^a - Al_i^{шп}) \cdot 100}{Al_{гг}^r}; \quad (3.9)$$

ж)  $SiO_2$ , связанного в полевошпатовой и глинистой составляющих ( $Si_i^{св}$ ):

$$Si_i^{св} = \frac{ШК_i \cdot Si_{шк}^r + ШН_i \cdot Si_{шн}^r + ШС_i \cdot Si_{шс}^r + ГЛ_i \cdot Si_{гг}^r}{100}; \quad (3.10)$$

з) кварца (КВ<sub>i</sub>):

$$КВ_i = Si_i^a - Si_i^{св}. \quad (3.11)$$

Приведя к 100% результаты промежуточных расчетов [соотношения (3.8), (3.9), (3.11)], получают данные о рациональном (минералогическом) составе сырья данного вида:

$$M_i^{гл} = \frac{ГЛ_i \cdot 100}{ГЛ_i + ШП_i + КВ_i} \% ; \quad (3.12) \quad M_i^{шп} = \frac{ГЛ_i \cdot 100}{ГЛ_i + ШП_i + КВ_i} \quad (3.13)$$

$$M_i^{кв} = \frac{КВ_i \cdot 100}{ГЛ_i + ШП_i + КВ_i} \quad (3.14)$$

где  $M_i^{гл}$ ,  $M_i^{шп}$ ,  $M_i^{кв}$  — содержание соответственно глинистой, полевошпатовой и кварцевой составляющих в сырье данного вида, %.

**Пример 1.** Рассчитать рациональный (минералогический) состав часовьярской глины. При расчете использованы данные таблиц 3.9 и 3.10.

$$ШК = \frac{2,27 \cdot 100}{16,93} = 13,41 \text{ мас. ч. ;} \quad (3.3a)$$

$$ШН = \frac{0,36 \cdot 100}{11,82} = 3,05 \text{ мас. ч. ;} \quad (3.4a)$$

$$Ca^{ан} = \frac{41,21 \cdot 0,12}{58,79} = 0,08 \text{ мас. ч. ;} \quad (3.5a)$$

$$ШС = \frac{(0,58 - 0,08) \cdot 100}{20,16} = 2,48 \text{ мас. ч. ;} \quad (3.6a)$$

$$Al^{шп} = \frac{13,41 \cdot 18,32 + 3,05 \cdot 19,45 + 2,48 \cdot 36,66}{100} = 3,96 \text{ мас. ч. ;} \quad (3.7a)$$

$$ШП = 13,41 + 3,05 + 2,48 = 18,94 \text{ мас. ч. ;} \quad (3.8a)$$

$$ГЛ = \frac{(33,06 - 3,96) \cdot 100}{39,51} = 73,65 \text{ мас. ч. ;} \quad (3.9a)$$

$$Si^{св} = \frac{13,41 \cdot 64,75 + 3,05 \cdot 68,73 + 2,48 \cdot 43,18 + 73,65 \cdot 46,54}{100} = 46,13 \text{ мас. ч. ;} \quad (3.10a)$$

$$КВ = 52,08 - 46,13 = 5,95 \text{ мас. ч. ;} \quad (3.11a)$$

$$M^{гл} = \frac{73,65 \cdot 100}{73,65 + 18,94 + 5,95} = 74,74 \text{ мас. \% ;} \quad (3.12a)$$

$$M^{шп} = \frac{18,94 \cdot 100}{73,65 + 18,94 + 5,95} = 19,22 \text{ мас. \% ;} \quad (3.13a)$$

$$M^{кв} = \frac{5,95 \cdot 100}{73,65 + 18,94 + 5,95} = 6,04 \text{ мас. \% .} \quad (3.14a)$$

Результаты расчета остальных рассматриваемых сырьевых материалов, проведенного по формулам (3.3) — 3.14), представлены в табл. 3.22.

*Расчет шихтового состава массы по ее заданному рациональному составу.* Задан рациональный состав фарфоровой массы, %, включающей  $P_{кв}$  каолина,  $P_{гн}$  глины,  $P_{шп}$  полевого шпата и  $P_{кв}$  кварца. Расчет проводят, используя данные о минералогическом составе сырьевых материалов (см. табл. 3.22), для чего составляют систему уравнений:

$$P_{кв} = \frac{Ш_{кв} \cdot M_{кв}^{гн}}{100} ; \quad (3.15)$$

Т а б л и ц а 3.22. Рациональный состав некоторых видов керамического сырья, %

Сырьевой материал	Глинястое вещество	Полевой шпат	Кварц	Сумма
Каолин глуховецкий	94,78	2,20	3,02	100
Каолин просняновский	98,51	1,24	0,25	100
Глина часовьярская	74,74	19,22	6,04	100
Глина латненская	79,53	4,49	15,98	100
Полевой шпат канский	2,16	96,72	1,12	100
Пегматит карельский	9,22	71,21	19,57	100
Кварц мурманский	2,12	—	97,88	100
Кварцевые отходы просняновского завода	6,52	1,58	91,90	100

$$P_{гг} = \frac{\text{Ш}_{гг} \cdot M_{гг}^{гг} + \text{Ш}_{пш} \cdot M_{пш}^{гг} + \text{Ш}_{кв} \cdot M_{кв}^{гг}}{100}; \quad (3.16)$$

$$P_{пш} = \frac{\text{Ш}_{кл} \cdot M_{кл}^{пш} + \text{Ш}_{гг} \cdot M_{гг}^{пш} + \text{Ш}_{пш} \cdot M_{пш}^{пш} + \text{Ш}_{кв} \cdot M_{кв}^{пш}}{100}; \quad (3.17)$$

$$P_{кв} = \frac{\text{Ш}_{кл} \cdot M_{кл}^{кв} + \text{Ш}_{гг} \cdot M_{гг}^{кв} + \text{Ш}_{пш} \cdot M_{пш}^{кв} + \text{Ш}_{кв} \cdot M_{кв}^{кв}}{100}; \quad (3.18)$$

где  $\text{Ш}_{кл}$ ,  $\text{Ш}_{гг}$ ,  $\text{Ш}_{пш}$ ,  $\text{Ш}_{кв}$  — содержание, мас. ч, соответственно каолина, глины, полевого шпата (или пегматита) и кварца в шихтовом составе массы.

Решив систему уравнений, находят значения  $\text{Ш}_i$ .

Приведя к 100% результаты промежуточных расчетов [уравнения (3.15) — (3.18)], получают шихтовой состав массы, %:

$$C\text{Ш}_{кл} = \frac{\text{Ш}_{кл} \cdot 100}{\text{Ш}_{кл} + \text{Ш}_{гг} + \text{Ш}_{пш} + \text{Ш}_{кв}}; \quad (3.19)$$

$$C\text{Ш}_{гг} = \frac{\text{Ш}_{гг} \cdot 100}{\text{Ш}_{кл} + \text{Ш}_{гг} + \text{Ш}_{пш} + \text{Ш}_{кв}}; \quad (3.20)$$

$$C\text{Ш}_{пш} = \frac{\text{Ш}_{пш} \cdot 100}{\text{Ш}_{кл} + \text{Ш}_{гг} + \text{Ш}_{пш} + \text{Ш}_{кв}}; \quad (3.21)$$

$$C\text{Ш}_{кв} = \frac{\text{Ш}_{кв} \cdot 100}{\text{Ш}_{кл} + \text{Ш}_{гг} + \text{Ш}_{пш} + \text{Ш}_{кв}}; \quad (3.22)$$

где  $C\text{Ш}_i$  — содержание соответствующих компонентов массы, %.

Пример 2. Задан рациональный состав массы, %: каолин 15, глина 35, полевой шпат 25, кварц 25. Рассчитать шихтовой состав массы, включающей глуховецкий каолин, часовьярскую глину, канский полевой шпат и мурманский кварц. Используя данные табл. 3.22, составляют систему уравнений:

$$15 = \frac{\text{Ш}_{кл} \cdot 94,78}{100}; \quad (3.15a)$$

$$35 = \frac{\text{Ш}_{гг} \cdot 74,74 + \text{Ш}_{пш} \cdot 2,16 + \text{Ш}_{кв} \cdot 2,12}{100}; \quad (3.16a)$$

$$25 = \frac{\text{Ш}_{кл} \cdot 2,20 + \text{Ш}_{гг} \cdot 19,22 + \text{Ш}_{пш} \cdot 96,72 + \text{Ш}_{кв} \cdot 0}{100}; \quad (3.17a)$$

$$25 = \frac{\text{Ш}_{\text{кл}} \cdot 3,02 + \text{Ш}_{\text{гл}} \cdot 6,04 + \text{Ш}_{\text{пш}} \cdot 1,12 + \text{Ш}_{\text{кв}} \cdot 97,88}{100} \quad (3.18a)$$

Решив систему уравнений (3.15a) — (3.18a), находят, мас. ч:

$$\text{Ш}_{\text{кл}} = 15,83; \text{Ш}_{\text{гл}} = 45,73; \text{Ш}_{\text{пш}} = 16,40; \text{Ш}_{\text{кв}} = 22,04.$$

Поскольку сумма значений Ш<sub>i</sub> дает 100%, отпадает необходимость пересчета полученных результатов по формулам (3.19) — (3.22). Таким образом, шихтовой состав массы включает, %:

каолин глуховецкий	15,83
глина часовьярская	45,73
полевой шпат канский	16,40
кварц мурманский	22,04
Всего	100

*Расчет шихтового состава массы по ее заданному химическому составу.* Соотношение между SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в составе глин и каолинов, а также между SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O в составе полевых шпатов и пегматитов, используемых для приготовления традиционных трехкомпонентных, например, фарфоровых масс, может изменяться в достаточно широких пределах. Кроме того, содержание других оксидов (примесей) в указанных природных сырьевых материалах также, как правило, весьма непостоянно. В связи с этим химический состав массы, обусловленный ее расчетным шихтовым составом, может несколько отличаться от заданного химического состава массы по концентрациям контролируемых компонентов, например SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O.

Допустим, задан химический состав фарфоровой массы (%): X<sub>Сi</sub> SiO<sub>2</sub>, X<sub>Al</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и X<sub>KN</sub> K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O (сумма значений X<sub>Сi</sub> не дает 100%, поскольку заданный химический состав не включает содержание оксидов-примесей и значение потерь при прокаливании). Расчет шихтового состава массы проводят, используя данные о химическом составе сырьевых материалов (см. табл. 3.9) и задав содержание в массе, %, например каолина (Ш<sub>кл</sub>). Составляют систему уравнений:

$$X_{\text{Сi}} \frac{\text{Ш}_{\text{кл}} \cdot \text{Si}_{\text{кл}}^a}{100} = \frac{\text{Ш}_{\text{гл}} \cdot \text{Si}_{\text{гл}}^a + \text{Ш}_{\text{пш}} \cdot \text{Si}_{\text{пш}}^a + \text{Ш}_{\text{кв}} \cdot \text{Si}_{\text{кв}}^a}{100}; \quad (3.23)$$

$$X_{\text{Al}} \frac{\text{Ш}_{\text{кл}} \cdot \text{Al}_{\text{кл}}^a}{100} = \frac{\text{Ш}_{\text{гл}} \cdot \text{Al}_{\text{гл}}^a + \text{Ш}_{\text{пш}} \cdot \text{Al}_{\text{пш}}^a + \text{Ш}_{\text{кв}} \cdot \text{Al}_{\text{кв}}^a}{100}; \quad (3.24)$$

$$X_{\text{KN}} \frac{\text{Ш}_{\text{кл}} \cdot \text{KN}_{\text{кл}}^a}{100} = \frac{\text{Ш}_{\text{гл}} \cdot \text{KN}_{\text{гл}}^a + \text{Ш}_{\text{пш}} \cdot \text{KN}_{\text{пш}}^a + \text{Ш}_{\text{кв}} \cdot \text{KN}_{\text{кв}}^a}{100} \quad (3.25)$$

где KN — суммарное содержание K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O в данном сырьевом материале, %.

Решив систему уравнений (3.23) — (3.25), находят значения Ш<sub>i</sub>. Приведя к 100% полученные результаты, получают шихтовой состав массы [см. выражения (3.19) — (3.22)].

*Пример 3.* Задан химический состав массы, %: SiO<sub>2</sub> 63,5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 24,2, K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O 3,5. Рассчитать шихтовой состав массы, включающей глуховецкий каолин, часовьярскую глину, канский полевой шпат и мурманский кварц. Используя данные табл. 3.20 и задав содержание каолина в массе (Ш<sub>кл</sub> = 15%), составляют систему уравнений:

$$63,5 - \frac{15 \cdot 47,21}{100} = \frac{\text{Ш}_{\text{гл}} \cdot 52,08 + \text{Ш}_{\text{пш}} \cdot 64,49 + \text{Ш}_{\text{кв}} \cdot 98,73}{100} ; (3.23a)$$

$$24,2 - \frac{15 \cdot 37,08}{100} = \frac{\text{Ш}_{\text{гл}} \cdot 33,06 + \text{Ш}_{\text{пш}} \cdot 19,12 + \text{Ш}_{\text{кв}} \cdot 0,83}{100} ; (3.24a)$$

$$3,5 - \frac{15 \cdot 0,21}{100} = \frac{\text{Ш}_{\text{гл}} \cdot 2,63 + \text{Ш}_{\text{пш}} \cdot 15,25 + \text{Ш}_{\text{кв}} \cdot 0}{100} . (3.25a)$$

Решив систему уравнений (3.23a) — (3.25a), находят, мас. ч.:

$$\text{Ш}_{\text{гл}} = 47,38; \text{Ш}_{\text{пш}} = 14,57; \text{Ш}_{\text{кв}} = 22,64 .$$

Приведа к 100% полученные результаты (с учетом значения  $\text{Ш}_{\text{кл}} = 15\%$ ), получают шихтовой состав массы, % [выражения (3.19) — (3.22)]:

каолин глуховецкий (СШ <sub>кл</sub> )	15,06
глина часовъярская (СШ <sub>гл</sub> )	47,58
полевоы шпат канский (СШ <sub>шп</sub> )	14,63
кварц мурманский (СШ <sub>кв</sub> )	22,73
Всего	100

Рассчитывают химический состав массы, обусловленный ее расчетным шихтовым составом ( $\text{XC}_i^P$ ), %, и определяют отклонения значений  $\text{XC}_i^P$  от заданных значений  $\text{XC}_i$ :

$$\text{XC}_{\text{Si}}^P = \frac{15,06 \cdot 47,21 + 47,58 \cdot 52,08 + 14,63 \cdot 64,49 + 22,73 \cdot 98,73}{100} ;$$

$$\text{XC}_{\text{Al}}^P = \frac{15,06 \cdot 37,08 + 47,58 \cdot 33,06 + 14,63 \cdot 19,12 + 22,73 \cdot 0,83}{100} ;$$

$$\text{XC}_{\text{KN}}^P = \frac{15,06 \cdot 0,21 + 47,58 \cdot 2,63 + 14,63 \cdot 15,25 + 22,73 \cdot 0}{100} ;$$

$$\text{XC}_{\text{Si}}^P - \text{XC}_{\text{Si}} = 63,77 - 63,5 = +0,27;$$

$$\text{XC}_{\text{Al}}^P - \text{XC}_{\text{Al}} = 24,30 - 24,2 = +0,10;$$

$$\text{XC}_{\text{KN}}^P - \text{XC}_{\text{KN}} = 3,51 - 3,5 = +0,01.$$

**Пример 4.** Сохранив химический состав массы, %, заданный в примере 3 ( $\text{SiO}_2$  63,5,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  24,2,  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  3,5), рассчитать шихтовой состав массы, заменив используемые сырьевые материалы на каолин просяновский, глину латненскую, пегматит карельский и кварцевые отходы просяновского завода. Используя данные табл. 3.20 и задав содержание каолина в массе ( $\text{Ш}_{\text{кл}} = 15\%$ ), составляют систему уравнений:

$$63,5 - \frac{15 \cdot 46,29}{100} = \frac{\text{Ш}_{\text{гл}} \cdot 53,02 + \text{Ш}_{\text{пш}} \cdot 70,88 + \text{Ш}_{\text{кв}} \cdot 95,13}{100} ; (3.23b)$$

$$24,2 - \frac{15 \cdot 38,86}{100} = \frac{\text{Ш}_{\text{гл}} \cdot 31,46 + \text{Ш}_{\text{пш}} \cdot 17,57 + \text{Ш}_{\text{кв}} \cdot 3,14}{100} ; (3.24b)$$

$$3,5 - \frac{15 \cdot 0,09}{100} = \frac{\text{Ш}_{\text{гл}} \cdot 0,49 + \text{Ш}_{\text{пш}} \cdot 10,30 + \text{Ш}_{\text{кв}} \cdot 0}{100} . (3.25b)$$

Решив систему уравнений (3.23b) — (3.25b), находят, мас. ч.:

$$\text{Ш}_{\text{гл}} = 39,15; \text{Ш}_{\text{пш}} = 31,99; \text{Ш}_{\text{кв}} = 13,80 .$$

Приведа к 100% полученные результаты (с учетом значения  $\text{Ш}_{\text{кл}} = 15\%$ ), получают шихтовой состав, %, массы [выражения (3.19) — (3.22)]:

каолин просяновский (СШ <sub>кл</sub> )	15,01
глина латненская (СШ <sub>гл</sub> )	39,17
пегматит карельский (СШ <sub>пш</sub> )	32,01
кварцевые отходы просяновского завода (СШ <sub>кв</sub> )	13,81
Всего	100

Рассчитывают химический состав массы, обусловленный ее расчетным шихтовым составом ( $XC_P$ ), %, и определяют отклонения значений  $XC_P$  от заданных значений  $XC_i$ :

$$XC_{Si}^P = \frac{15,01 \cdot 46,29 + 39,17 \cdot 53,02 + 32,01 \cdot 70,88 + 13,81 \cdot 95,13}{100};$$

$$XC_{Al}^P = \frac{15,01 \cdot 38,86 + 39,17 \cdot 31,46 + 32,01 \cdot 17,57 + 13,81 \cdot 3,14}{100};$$

$$XC_{K_N}^P = \frac{15,01 \cdot 0,09 + 39,17 \cdot 0,49 + 32,01 \cdot 10,30 + 13,81 \cdot 0}{100};$$

$$XC_{Si}^P - XC_{Si} = 63,54 - 63,5 = +0,04;$$

$$XC_{Al}^P - XC_{Al} = 24,21 - 24,2 = +0,01;$$

$$XC_{K_N}^P - XC_{K_N} = 3,50 - 3,5 = 0,00.$$

Время, затрачиваемое на выполнение расчетов составов масс, рассмотренных в данном разделе, может быть существенно сокращено при проведении расчетов на ЭВМ с использованием специально разработанных для этой цели программ (см. п. 5.1).

**3.2.2. Приготовление масс и формование образцов.** Керамическая масса, представляющая собой достаточно однородную смесь исходных сырьевых материалов, должна обладать определенными физическими свойствами — пластичностью, вязкостью, плотностью, необходимыми для последующих процессов формования полуфабриката. Эти свойства массы (при данном виде сырьевых материалов и их дисперсности) обуславливаются равномерным распределением и оптимальной концентрацией временной технологической связки, роль которой, как правило, выполняет жидкость, хорошо смачивающая минеральные частицы исходных компонентов. В случае традиционных, например, глиносодержащих масс, такой жидкостью чаще всего является вода.

Формовочная влажность глиносодержащих масс зависит от выбора последующего метода формования и составляет, например, 18—24% для пластического метода формования или 8—10% для порошкообразной массы, предназначенной для полусухого прессования. (Формование керамических изделий методом шликерного литья в данном практикуме не рассматривается).

Предварительно высушенные измельченные компоненты массы, просеянные через сито № 1 (размер отверстий 1 мм), отвешивают на технических весах в нужном соотношении, необходимым для получения 200 г сухой смеси, и тщательно ее перемешивают в фарфоровой чашке с помощью шпателя. Последующую обработку массы проводят с учетом выбранного метода формования образцов.

*Приготовление пластичной массы.* Временную технологическую связку (воду) в количестве, необходимом для получения пластичной массы влажностью 18—24%, добавляют при непре-

рывном перемешивании к сухой смеси компонентов небольшими порциями — вначале по 4—5 мл, а затем по 1—2 мл. После этого увлажненную массу необходимо тщательно промять и «перебить» для удаления воздушных включений и усреднения влажности. Эти операции осуществляют вручную, часто с использованием деревянного молотка, путем последовательного деформирования массы, помещенной на мраморную плиту, в различных взаимно перпендикулярных направлениях. Лучшего качества массы можно достигнуть при использовании лабораторной вакуум-мялки, обеспечивающей разрежение порядка  $10^5$  Па (700—740 мм рт. ст.).

Качество обработки массы можно оценить следующим простым способом. От кома массы тонкой проволокой отрезают ленту толщиной около 1 см и длиной 10—15 см, растягивают ее и одновременно легко встряхивают. При этом наличие воздуха в массе обнаруживают по вскрытию воздушных пузырьков в испытываемом образце. Вскрытые воздушные пузырьки обычно также отчетливо видны на срезанном слое основной порции массы. Другие дефекты обработки массы, обусловленные неравномерным промином, могут быть обнаружены по наличию на срезе основной порции массы видимых трещин, нарушающих ее сплошность. При неудовлетворительном качестве массы ее обработку повторяют вновь.

Приготовленную массу накрывают влажной тканью для предотвращения высыхания и по мере необходимости используют для формования образцов.

*Приготовление пресс-порошка.* Временную технологическую связку (воду) в количестве, необходимом для получения пресс-порошка влажностью 8—10%, добавляют небольшими порциями к сухой смеси компонентов при непрерывном перемешивании. Увлажнение смеси лучше осуществлять пульверизацией во избежание переувлажнения отдельных комочков массы. Увлажненную тщательно перемешанную массу подвергают грануляции, протирая ее через сито № 1 с помощью деревянного шпателя или куска толстой резины.

Важной технологической характеристикой пресс-порошков является их сыпучесть, которая определяет скорость заполнения пресс-форм, а также полноту и равномерность заполнения пресс-форм сложной конфигурации. Эти свойства, зависящие от зернового состава, формы зерен (гранул) пресс-порошка, а также содержания временной технологической связки, имеют существенное значение в технологии прессования, особенно при использовании полностью автоматизированных прессов с механическими засыпными устройствами (питателями).

Оценку сыпучести можно произвести по массе пресс-порошка, просыпающегося в единицу времени под действием собственного веса через отверстие определенных размеров. Для этого обычно используют специальную воронку (рис. 3.12), с цилинд-

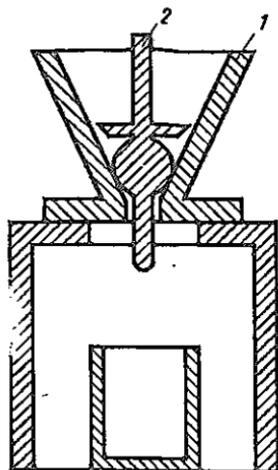


Рис. 3.12. Схема устройства для определения сыпучести пресс-порошков  
 1 — воронка с цилиндрическим отверстием-соплом;  
 2 — шаровой затвор с крестообразным разрыхлителем

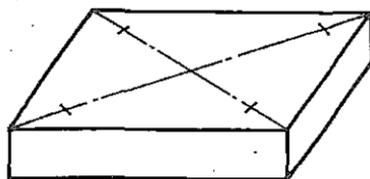
рическим отверстием-соплом диаметром 15 мм и шаровым затвором с крестообразным разрыхлителем. За меру сыпучести условно принимают время высыпания (с момента поднятия шарового затвора) порции пресс-порошка массой 100 г.

Для пресс-порошков с удовлетворительной сыпучестью время высыпания составляет примерно 3—6 с, что соответствует сыпучести 35—15 г/с. У пресс-порошков с худшей сыпучестью последняя может снижаться до 8—12 г/с либо возможно зависание порошка в воронке, что условно принимают за «отсутствие сыпучести». При недостаточной сыпучести пресс-порошка его грануляцию повторяют вновь. Поскольку форма воронки, размеры ее отверстия и масса порции испытуемого порошка не стандартизованы, следует иметь в виду, что приведенные количественные характеристики «сыпучих» и «малосыпучих» пресс-порошков не являются универсальными и могут изменяться в зависимости от используемой методики испытания. При любых вариантах используемой методики порошок необходимо засыпать в воронку осторожно, без какого-либо уплотнения.

Полученный пресс-порошок помещают в эксикатор и по мере необходимости используют для формования образцов.

*Пластическое формование образцов.* Для формования используют металлическую форму размером 135 × 25 × 10 мм. Перед заполнением формы массой ее каждый раз слегка смазывают машинным маслом для предотвращения прилипания массы к стенкам формы. От бруса массы тонкой проволокой отрезают заготовку с поперечными размерами, несколько меньшими, чем поперечные размеры формы, и толщиной, в 1,5—2 раза превышающей высоту формы (10 мм). Заготовку помещают в форму, установленную на мраморную плиту, накрывают влажной тканью и уплотняют массу ударами деревянного

Рис. 3.13. Расположение меток на образце для определения усадки



молотка. Затем излишек массы срезают, выравнивают поверхность образца ножом, смоченным водой, и выталкивают сформованный брусок из формы металлическим пуансоном. Полученный брусок разрезают проволокой по длине на три равные части, каждая из которых представляет собой образец размером  $45 \times 25 \times 10$  мм. Таким образом формуют 9 образцов. Свежеотформованные образцы помещают на стекло и острым предметом наносят на них маркировку (порядковые номера образцов), а с помощью штангенциркуля — метки для определения воздушной и огневой усадки. Для этого штангенциркуль с нониусом раздвигают на расстояние 40 мм (с точностью до 0,01 мм) и наносят две пары меток по диагоналям образца (рис. 3.13). При нанесении меток не следует перемещать образцы руками во избежание их деформации.

*Полусухое прессование образцов.* Для формирования используют металлическую, например, цилиндрическую пресс-форму, снабженную двумя (нижним и верхним) пуансонами. Детали пресс-формы слегка смазывают машинным маслом, устанавливают в матрице пресс-формы нижний пуансон и заполняют полость пресс-формы порцией предварительно отвешенного пресс-порошка. Легким постукиванием по внешней поверхности матрицы добиваются равномерного распределения пресс-порошка в полости пресс-формы, устанавливают в матрице верхний пуансон, помещают пресс-форму на плиту лабораторного пресса и осуществляют прессование образца при удельном давлении 30—70 МПа. После завершения прессования сбрасывают давление на прессе, извлекают из него пресс-форму, разворачивают ее на  $180^\circ$ , устанавливают на верхний торец пресс-формы выпрессовочное кольцо и с помощью пресса производят выталкивание отпрессованного образца. Убеждаются в том, что выбранные значения навески пресс-порошка и удельного давления прессования обеспечивают получение образцов без перепрессовочных трещин (последние обычно располагаются параллельно торцам цилиндрического образца и выходят на его образующую поверхность). При наличии перепрессовочных трещин подбирают оптимальные условия прессования, изменяя (обычно несколько уменьшая) значение навески пресс-порошка или удельного давления прессования. При оптимальных условиях прессуют 9 образцов. Отпрессованные образцы устанавливают на стекло и маркируют их (наносят порядковые номера), для чего используют водную суспензию оксида кобальта.

**3.2.3. Сушка и обжиг образцов. Контроль полноты спекания керамики.** Свежеотформованные образцы (полуфабрикат), содержащие влагу или другую временную технологическую связку, перед окончательным обжигом обычно подвергают сушке, в процессе которой завершаются объемные изменения, обусловленные удалением временной связки.

*Объемная воздушная усадка*  $U_v^a$ , %, характеризует относительное изменение объема образца после его сушки:

$$U_v^a = \frac{V_1 - V_0}{V_0} 100,$$

*а линейная воздушная усадка*  $U_l^a$ , %, — относительное изменение линейных размеров:

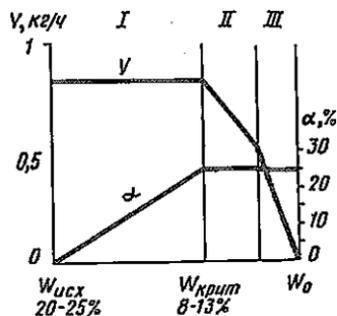
$$U_l^a = \frac{l_1 - l_0}{l_0} 100, \quad (3.26)$$

где  $V_0$ ,  $l_0$  и  $V_1$ ,  $l_1$  — объем и линейный размер образца, соответственно до и после сушки. (Отрицательное значение  $U_l^a$  указывает на то, что усадка действительно имеет место; положительное значение  $U_l^a$  свидетельствует о вспучивании образцов). На практике принято считать, что  $U_l^a = U_v^a/3$ .

Различают три периода сушки. В свежеотформованном полуфабрикате временная технологическая связка (вода) образует непрерывную пленку, разделяющую минеральные частицы. В первом периоде скорость сушки (т. е. количество воды, удаляемой в единицу времени с единицы поверхности изделия) не зависит от влажности полуфабриката и при данных условиях сушки (температуре, влажности и скорости движения теплоносителя) остается постоянной (рис. 3.14), поскольку испарение влаги происходит со свободной поверхности жидкой фазы. Усадка полуфабриката в первом периоде непрерывно увеличивается и достигает некоторого максимального значения. Первый период сушки заканчивается при том критическом значении влажности, когда минеральные частицы в образце приходят в контакт друг с другом, в результате чего исчезает разделяющая их непрерывная пленка воды. Таким образом, в первом периоде сушки по существу завершается усадка полуфабриката. Во втором периоде наблюдается резкое уменьшение скорости сушки, поскольку удаление воды происходит не со свободной поверхности жидкой фазы, а из разветвленных каналов между минеральными частицами. Наконец, в третьем периоде скорость сушки вновь заметно уменьшается, что связано с удалением остатков влаги из отдельных пор. Как во втором, так и в третьем периодах усадка по существу не происходит.

Дефекты сушки обычно возникают в первом периоде, когда в части изделия образуется «твердая» структура без непрерывных пленок воды, а в остальных его частях усадка все еще продолжается. В результате этого могут возникнуть напряжения, приводящие к короблению и растрескиванию изделий. Поэтому

Рис. 3.14. Зависимость скорости сушки  $V$  и объемной усадки  $\alpha$  от влажности полуфабриката  $W$  (три периода сушки)



в первом периоде сушки необходим строгий контроль режима сушки, особенно в случае толстостенных крупногабаритных изделий. Аналитический расчет режима сушки может быть проведен, исходя из данных о коэффициентах влагопроводности, термовлагопроводности и температуропроводности полуфабриката, а также о других характеристиках системы, обуславливающих протекание в ней процессов массо- и теплообмена. В данном практикуме эти вопросы не рассматриваются.

В лабораторных условиях сушку свежесформованных образцов (изготовленных, например, в соответствии с п. 3.2.2) проводят при постоянной заданной температуре (обычно 100—110 °С) в течение 2—3 ч. После охлаждения высушенных образцов до комнатной температуры (15—20 °С) определяют их воздушную усадку [выражение (3.26)], находят среднее значение  $U_r^*$  и подвергают образцы обжигу.

Обжиг керамических материалов является важнейшей заключительной технологической операцией, которая предопределяет весь комплекс физико-химических свойств керамики, а также возможность получения изделий заданных формы и размеров. Совокупность разнообразных физико-химических процессов, протекающих при обжиге и приводящих к уплотнению и упрочнению обжигаемого материала, объединяют под термином *спекание*. В результате спекания полуфабрикат, состоящий из слабосвязанных частиц, объединяющихся между собой преимущественно силами трения и адгезии, превращается в единое твердое тело, прочность которого определяется межатомными силами, действующими в кристаллических и стекловидной фазах.

Изменения, происходящие в керамическом изделии при обжиге, наглядно иллюстрируются зависимостями кажущейся плотности, линейной огневой усадки и пористости от температуры обжига (рис. 3.15). Под *кажущейся плотностью*  $R$  понимают отношение массы образца к его объему (включая поры). *Линейная огневая усадка*  $U_r^*$ , %, характеризует относительное изменение размеров высушенного образца после его обжига:

$$U_r^* = \frac{l_1 - l_2}{l_1} 100, \quad (3.27)$$

где  $l_1, l_2$  — линейные размеры соответственно высушенного и обожженного образцов.

Различают открытую (кажущуюся), закрытую и общую (истинную) пористость. Открытая  $P_0$  и закрытая  $P_3$  пористость, %, определяются отношением объема открытых (сообщающихся с атмосферой) или закрытых (замкнутых) пор к общему объему образца. Общая пористость  $P$ , %, представляет собой сумму  $P_0 + P_3$ . Иногда на практике открытую пористость косвенно оценивают по значению водопоглощения  $W$ , %, т. е. по отношению массы воды, поглощенной образцом, например, при кипячении в воде, к массе сухого образца.

Первый период обжига (см. рис. 3.15) характеризует процесс до начала собственно спекания. В этом периоде плотность и пористость практически не изменяются, а линейные размеры несколько увеличиваются за счет термического расширения.

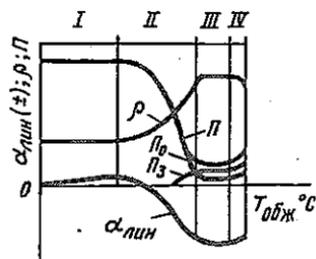
Второй период обжига — период спекания. В этом периоде наблюдается усадка материала и, соответственно, увеличение его плотности и снижение общей пористости. На определенном этапе спекания в обжигаемом материале происходит изоляция отдельных пор, т. е. появляется закрытая пористость. В результате этого открытая пористость становится меньше, чем общая.

Третий период обжига соответствует интервалу спекшегося состояния, который определяют по разнице температур начала деформации образца и его полного спекания (за температуру полного спекания условно берут ту, при которой водопоглощение образца не превышает 1—2%). В третьем периоде достигаются максимальные значения плотности и усадки. При этом открытая пористость стремится к нулю, а общая пористость — к значению закрытой пористости, которая мало изменяется с температурой.

Наконец, в четвертом периоде может наблюдаться вспучивание материала, т. е. уменьшение его плотности, главным образом за счет увеличения объема закрытых пор. При этом может также происходить деформация изделий за счет их размягчения. Такого рода изменения свойств обжигаемого материала, вообще говоря, не характерны для правильно выбранного режима обжига и свидетельствуют о «пережоге» изделий.

Высушенные образцы обжигают в лабораторных электрических печах. Для этой цели используют печи с нагревателями из жаропрочных сплавов (при обжиге до температуры 1000—1100 °С) или из карбида кремния (при обжиге до 1400 °С). Обжиг проводят при различных конечных температурах, отличающихся на 50—100 °С. Так, обжиг образцов, изготовленных, например, из традиционных глиносодержащих масс (см. п. 3.2.1), обычно проводят при конечных температурах в интервале 900—1400 °С. Скорость нагревания образцов до конечной температуры обжига составляет около 3 град/мин, а выдержка при конечной температуре — 30—60 мин. Контроль температуры осуществляют с помощью термопары, установленной непосред-

Рис. 3.15. Изменение кажущейся плотности  $\rho$ , линейной огневой усадки  $\alpha$  и пористости (общей  $P$ , открытой  $P_o$ , закрытой  $P_z$ ) керамики в процессе обжига



ственно вблизи образцов. После завершения выдержки печь выключают; охлаждение образцов до комнатной температуры (15—20 °С) проводят с печью.

Контроль полноты спекания обожженных образцов включает определение значений огневой усадки, водопоглощения, кажущейся плотности и открытой (кажущейся) пористости. Все определения проводят не менее, чем на трех параллельных образцах для каждой из заданных конечных температур обжига. Дальнейшим испытаниям подвергают обожженные образцы, очищенные с помощью жесткой щетки от пыли и следов огнеупорной подсыпки, использовавшейся при обжиге. Если после обжига образцы длительное время находились на воздухе, их (до проведения испытания) высушивают до постоянной массы при температуре 105—115 °С.

После определения огневой усадки [выражение (3.27)] определяют массу образцов  $P_0$  путем их взвешивания на технических весах с точностью до 0,1 г. Затем образцы, не взаимодействующие с водой, насыщают водой при кипячении или путем вакуумирования. Образцы, взаимодействующие с водой, насыщают при вакуумировании керосином.

При насыщении способом кипячения сухие взвешенные образцы помещают в сосуд на решетчатую или дырчатую подставку, установленную на расстоянии не менее 10 мм от дна сосуда, и заливают водой так, чтобы уровень воды был на 20 мм выше верхней поверхности образцов. Сосуд с образцами и водой нагревают до кипения и кипятят в течение 2 ч. При этом необходимо следить, чтобы слой воды над образцами не понижался, что достигается периодическим доливанием воды. После окончания кипячения образцы охлаждают под водой в течение 1,5—2 ч; остывание сосуда от температуры 50—60 °С может быть ускорено путем добавления холодной воды.

Насыщение образцов под вакуумом проводят на специальной установке (рис. 3.16). Образцы устанавливают в вакуум-сосуде 1 на решетчатой подставке, закрывают сосуд крышкой и поворотом кранов 2 и 3 изолируют его от атмосферы. Краном 4 соединяют вакуум-сосуд с вакуумным насосом 5 и включают электродвигатель насоса. Разрежение в системе контролируют ртутным вакуумметром 6. При остаточном давлении около

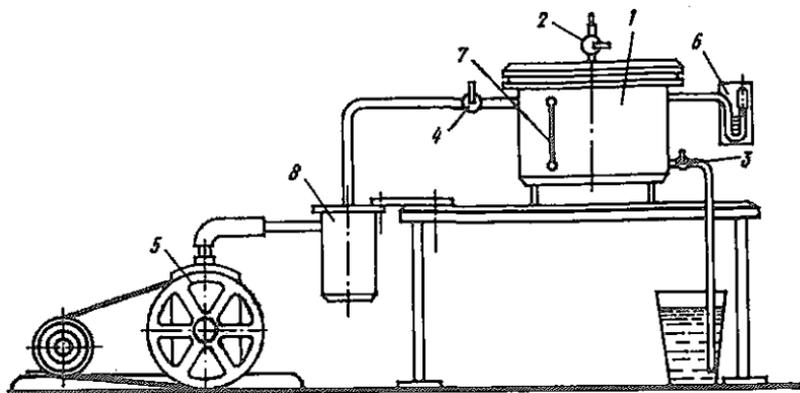


Рис. 3.16. Схема установки для насыщения образцов жидкостью в вакууме

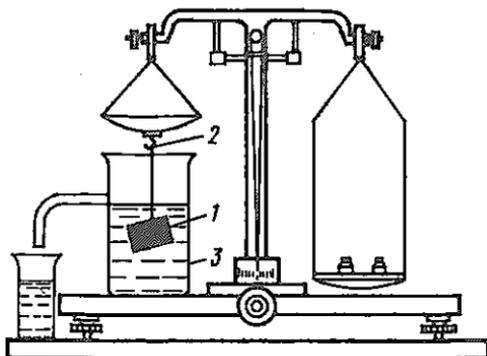
2,5 КПа постепенно открывают кран 3 и заполняют вакуум-сосуд насыщающей жидкостью, контролируя ее уровень по указателю уровня 7. Сосуд-ловушка 8 предотвращает возможное попадание насыщающей жидкости в вакуумный насос. Образцы выдерживают в насыщающей жидкости под вакуумом в течение 15—20 мин, после чего перекрывают кран 4, отключают вакуумный насос и, постепенно открывая кран 2, заполняют вакуум-сосуд воздухом. Затем образцы переносят в сосуд с насыщающей жидкостью.

После насыщения последовательно каждый из образцов извлекают из жидкости, влажной хлопчатобумажной тканью удаляют избыток жидкости с их поверхности и путем взвешивания на технических весах определяют массу насыщенного жидкостью образца  $P_w$  с точностью до 0,01 г. Во избежание отбора жидкости из глубины образцов не следует удалять ее избыток фильтровальной бумагой или сухой тканью. Затем с той же точностью проводят гидростатическое взвешивание образцов в насыщающей жидкости (определение массы образцов  $P_v$ ), для чего используют технические гидростатические весы (рис. 3.17). После проведения каждого из указанных взвешиваний образцы рекомендуется хранить под слоем насыщающей жидкости, пока не будет проведена обработка результатов и не подтверждено отсутствие грубых ошибок в определении значений  $P_w$  и  $P_v$ .

Исходя из полученных значений  $P_w$ ,  $P_v$  и  $P_0$  образцов, г, по выражениям (3.28) — (3.30) рассчитывают их водопоглощение  $W$ , %, открытую пористость  $\Pi_0$ , %, и кажущуюся плотность  $R$ , г/см<sup>3</sup>:

$$W = \frac{P_w - P_0}{P_0} 100; \quad (3.28)$$

Рис. 3.17. Технические гидростатические весы  
 1 — образец; 2 — подвеска;  
 3 — сосуд с водой



$$P_0 = \frac{P_w - P_0}{P_w - P_0 + P_{\text{под}}} 100; \quad (3.29)$$

$$R = \frac{P_0 \rho}{P_w - P_0 + P_{\text{под}}} 100, \quad (3.30)$$

где  $\rho$  — плотность насыщающей жидкости,  $\text{г/см}^3$ ;  $P_{\text{под}}$  — масса подвески, использованной для крепления образцов при определении значений  $P_0$ , найденная путем гидростатического взвешивания подвески в насыщающей жидкости.

Общая (истинная) пористость образцов  $\Pi$ , %, может быть определена по выражению

$$\Pi = \frac{d - R}{d} 100,$$

где  $d$  — истинная плотность исследуемого материала,  $\text{г/см}^3$ , определенная, например, пикнометрическим методом.

Соответственно

$$\Pi_s = \Pi - P_0 \%$$

Результаты, полученные для параллельных образцов, обожженных при данной конечной температуре обжига, усредняют и строят графики зависимости огневой усадки, кажущейся плотности и пористости (открытой, закрытой и общей) от температуры обжига. Анализ полученных зависимостей проводят с учетом соображений, приведенных при рассмотрении рис. 3.15, и устанавливают оптимальную температуру обжига синтезируемой керамики.

### 3.3. Синтез портландцементного клинкера и определение степени связывания извести при его обжиге.

Синтез портландцементного клинкера в лабораторных условиях с последующей оценкой его качества включает в себя следующие операции: расчет состава портландцементной сырьевой смеси; изготовление сырьевой смеси и формование из нее образцов; обжиг образцов с получением клинкера; определение

содержания в клинкере свободной извести ( $\text{CaO}$ ), позволяющее оценить степень ее связывания в процессе обжига.

**3.3.1. Общие сведения о портландцементном клинкере.** Портландцементным клинкером называется кусковой продукт, образующийся в результате обжига до спекания (при максимальной температуре  $\approx 1450^\circ\text{C}$ ) тонкоизмельченной и тщательно гомогенизированной сырьевой смеси, состоящей из известняка (или мела) и глины, взятых в соотношении, которое обеспечивает в клинкере преобладание высокоосновных силикатов кальция. Обычно соотношение известняка (мела) и глины в сырьевой смеси составляет по массе примерно от 75:25 до 80:20. Известняк или мел являются для клинкера источником  $\text{CaO}$ , а глина — источником  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Клинкер является полупродуктом. Для получения из него портландцемента клинкер размалывается в тонкий порошок совместно с добавкой гипса.

Портландцементный клинкер содержит четыре основных оксида:  $\text{CaO}$  (63—67%),  $\text{SiO}_2$  (20—25%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4—8%) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2—6%). Эти оксиды образуют четыре главных минерала клинкера:  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{C}_3\text{S}$ )<sup>1</sup> — трехкальциевый силикат (алит),  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) — двухкальциевый силикат (белит),  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ) — трехкальциевый алюминат и  $4\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) — четырехкальциевый алюмоферрит. Их содержание в клинкере обычного портландцемента находится в следующих пределах:  $\text{C}_3\text{S}$  40—65%,  $\text{C}_2\text{S}$  15—40%,  $\text{C}_3\text{A}$  3—15% и  $\text{C}_4\text{AF}$  10—20%.

Состав портландцементного клинкера и сырьевой смеси для его изготовления характеризуется модулями, к которым относятся: коэффициент насыщения ( $KH$ ), силикатный ( $n$ ), глиноземистый ( $p$ ) и гидравлический ( $m$ ) модули. Их значения характеризуют соотношение в клинкере главных оксидов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и, кроме того, дают определенную характеристику его минералогического состава. Значения модулей определяются следующими выражениями (для  $KH$  приводится принятая для расчета сырьевой смеси упрощенная формула):

$$KH = \frac{\text{CaO} - (1,65 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35 \text{Fe}_2\text{O}_3)}{2,8 \text{SiO}_2} ; \quad (3.31)$$

$$n = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} ; \quad (3.32)$$

$$p = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} ; \quad (3.33)$$

$$m = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} ; \quad (3.34)$$

где  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — содержание соответствующих оксидов, %.

<sup>1</sup> В скобках приведены общепринятые в химии и технологии цемента краткие обозначения клинкерных минералов.

Для обычного портландцемента значения указанных модульных характеристик находятся в следующих пределах:  $KH = 0,80-0,95$ ,  $n = 1,7-3,5$ ,  $p = 1-3$  и  $m = 1,9-2,4$ . Следует отметить, что при использовании  $KH$  для характеристики состава клинкера отпадает необходимость применения гидравлического модуля, поэтому в настоящее время расчет состава сырьевой смеси обычно ведется по значениям  $KH$ ,  $n$  и  $p$ .

Если состав основных сырьевых материалов (известняка, глины) не обеспечивает нужного соотношения в клинкере оксидов, то в сырьевую смесь вводятся корректирующие добавки, повышающие или понижающие значение того или иного модуля. В качестве кремнеземистых корректирующих добавок используются богатые  $\text{SiO}_2$  материалы — трепел, глина с высоким содержанием  $\text{SiO}_2$ , песок и т. д., в качестве железистых добавок — колчеданные огарки, колошниковая пыль, железная руда и т. д., в качестве глиноземистых добавок — глины с высоким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , бокситы и т. д.

Клинкерные минералы не равноценны по своим свойствам. Наиболее важным и ценным минералом является трехкальциевый силикат  $\text{C}_3\text{S}$ , который быстро твердеет и уже в ранние сроки твердения образует цементный камень высокой прочности. Поскольку современные промышленные методы строительства требуют применения цементов с высокой прочностью и ее быстрым нарастанием во времени, в обычных портландцементных смесях стремятся, как правило, повысить содержание  $\text{C}_3\text{S}$ , что связано с необходимостью повышения в них содержания извести —  $\text{CaO}$ .

Однако стремление повысить в клинкере содержание  $\text{CaO}$ , а следовательно, и  $\text{C}_3\text{S}$ , должно сопровождаться одним непременным условием. Известь должна быть связана с другими оксидами в клинкерные минералы и не должна присутствовать в клинкере в значительных ( $> 1-2\%$ ) количествах в свободном состоянии. Отклонения от технологического режима (недостаточная температура обжига, неравномерность состава сырьевой смеси или недостаточная тонкость ее помола и т. д.) ухудшает условия связывания (усвоения) извести, особенно в высоконасыщенных известью клинкерах, что может привести к появлению в клинкере значительного количества свободной извести. В портландцементных смесях из таких клинкеров с содержанием более  $1-2\%$  свободного  $\text{CaO}$  может обнаружиться нежелательное явление, которое называется неравномерностью изменения объема.

Сущность этого явления заключается в следующем. Гашение (взаимодействие с водой)  $\text{CaO}$  с образованием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  сопровождается значительным (в  $2-3,5$  раза) увеличением объема твердой фазы. В печах для обжига клинкера свободная известь подвергается действию очень высоких температур ( $\approx 1450^\circ\text{C}$ ). Такая пережженная известь гасится очень медленно, и ее гашение может происходить после того, как порт-

ландцемент уже затвердел. Увеличение объема в этих условиях вызывает появление в цементном камне вредных внутренних напряжений, что может привести к образованию трещин, снижению прочности и даже полному разрушению цементного камня.

В связи с этим портландцементы, обладающие неравномерностью изменения объема, представляют собой производственный брак и не допускаются к применению, а испытание на равномерность изменения объема является обязательным стандартным испытанием (ГОСТ 310.3—76), которому в заводских лабораториях подвергаются все портландцементы. Это испытание заключается в кипячении в воде в течение 4 ч образцов в виде лепешек, приготовленных из цементного теста. Цемент признается доброкачественным, т. е. выдержавшим испытание на равномерность изменения объема, если после кипячения образцов на их лицевой стороне не обнаруживаются радиальные доходящие до краев трещины или сетки мелких трещин, видимых невооруженным глазом, а также какие-либо искривления образцов. Портландцементы, содержащие более 1—2% свободной извести, обычно не выдерживают испытания на равномерность изменения объема.

В связи с этим становится ясным большое значение, которое имеет контроль за содержанием свободного СаО в портландцементных клинкерах. Однако это значение определяется не только отрицательным влиянием свободной извести на свойства портландцемента. Определение содержания свободного СаО позволяет как в заводских условиях, так и в научных лабораториях исследовать процессы, происходящие при обжиге клинкера, а также влияние на степень связывания извести различных технологических факторов и, следовательно, разрабатывать оптимальные составы клинкеров и параметры их обжига. Кроме того, определение содержания свободного СаО позволяет изучать процессы, происходящие при гидратации и твердении портландцемента, поскольку они сопровождаются выделением свободной извести в гидратированном состоянии.

**3.3.2. Расчет состава портландцементной сырьевой смеси.**  
*Общие принципы расчета.* Расчет состава портландцементной сырьевой смеси производится с целью определения количественного соотношения в смеси сырьевых компонентов (известняка, глины, корректирующих добавок), обеспечивающего заданный химико-минералогический состав клинкера и, следовательно, свойства портландцемента. Исходными данными для расчета являются задаваемые модульные характеристики клинкера (или его потенциальный минералогический состав) и определяемый химическим анализом оксидный состав используемых сырьевых материалов.

Наиболее распространенным способом расчета сырьевой смеси является расчет по задаваемым модульным характери-

стикам — коэффициенту насыщения ( $KH$ ), силикатному ( $n$ ) и глиноземистому ( $p$ ) модулям. При этом может использоваться различное число задаваемых модульных характеристик исходя из того, что число сырьевых компонентов, из которых составляется сырьевая смесь, должно быть на единицу больше числа задаваемых характеристик. Поэтому, если задается только величина  $KH$ , то сырьевая смесь должна состоять из двух компонентов (известняка и глины), если задаются величины  $KH$  и одного из модулей ( $n$  или  $p$ ), то сырьевая смесь составляется из трех компонентов (известняка, глины и одного корректирующего компонента), и если задаются значения  $KH$  и двух модулей ( $n$  и  $p$ ), то сырьевая смесь изготавливается из четырех компонентов (известняка, глины и двух корректирующих добавок).

Постоянство клинкера по составу обеспечивается наиболее точно, если расчет сырьевой смеси ведется по  $KH$  и двум модулям —  $n$  и  $p$ . В этом случае необходимо использовать четыре сырьевых компонента, включая две корректирующие добавки, т. е. работать с четырехкомпонентной сырьевой смесью, что сильно усложняет технологическую схему и процесс производства, а также удорожает строительство цементного завода. С другой стороны, сырьевая смесь из двух компонентов (при ее расчете только по величине  $KH$ ) не всегда позволяет получать необходимые значения силикатного и глиноземистого модулей, поскольку влиять на изменение одного из модулей одновременно с коэффициентом насыщения нельзя без введения в сырьевую смесь третьего (корректирующего) компонента. Работать с двухкомпонентной сырьевой смесью можно только в том случае, если значения силикатного и глиноземистого модулей глинистого компонента (а именно состав глины определяет в основном значение указанных модулей) находятся в пределах, допустимых для портландцемента. Это условие не всегда выполняется, и в таком случае приходится использовать трехкомпонентные сырьевые смеси, которые по сравнению с двухкомпонентными позволяют лучше оптимизировать состав клинкера и больше приблизиться с учетом сырьевых возможностей к его заданным характеристикам.

Выбор корректирующей добавки при расчете сырьевой смеси зависит от того, нужно ли понизить или повысить значения модулей  $n$  и  $p$ . При расчете сырьевой смеси по  $KH$  и силикатному модулю возможен ряд случаев. Например, если значения  $n$  и  $p$  больше заданных, то в качестве корректирующей следует использовать железистую добавку, так как введение  $Fe_2O_3$  снижает как  $n$ , так и  $p$ , если же величина  $n$  больше, а величина  $p$  меньше заданной, то используют глиноземистую добавку. Оценить, в каком направлении нужно изменять величины  $n$  и  $p$ , можно по значениям этих модулей для глинистого компонента. Если же используемый известняковый компонент содержит значительное количество кислотных оксидов —  $SiO_2$ ,

$Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ , а также если необходимо учитывать присадку к клинкеру золы твердого топлива (угля), содержащей эти оксиды, то сначала лучше рассчитать по  $KH$  двухкомпонентную сырьевую смесь, по этому расчету определить получаемые значения  $n$  и  $p$  и затем выбрать корректирующий компонент для расчета трехкомпонентной сырьевой смеси с учетом необходимого изменения модулей.

Если исходной характеристикой для расчета портландцементной сырьевой смеси является задаваемый минералогический состав клинкера, то его сначала пересчитывают на химический состав, используя следующие формулы:

$$CaO = 0,74 C_3S + 0,65 C_2S + 0,62 C_3A + 0,46 C_4AF;$$

$$SiO_2 = 0,26 C_3S + 0,35 C_2S;$$

$$Al_2O_3 = 0,38 C_3A + 0,21 C_4AF;$$

$$Fe_2O_3 = 0,33 C_4AF,$$

где формулы химических соединений обозначают их содержание в клинкере, %.

Затем по химическому составу определяют требуемое значение коэффициента насыщения и модулей и ведут расчет аналогично обычному расчету сырьевой смеси по этим характеристикам.

*Формулы для расчета трехкомпонентной сырьевой смеси и порядок расчета.* Предположим, что расчет трехкомпонентной сырьевой смеси ведется по заданным значениям  $KH$  и силикатного модуля  $n$ . Для упрощения расчета принимаем содержание одного из компонентов (обычно находящегося в меньшем количестве) за 1, тогда соотношение по массе первого, второго и третьего компонентов в сырьевой смеси будет равным  $x : y : 1$ , а содержание в ней оксидов  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  выразится следующими уравнениями:

$$C = \frac{x C_1 + y C_2 + C_3}{x + y + 1}; \quad (3.35) \quad S = \frac{x S_1 + y S_2 + S_3}{x + y + 1}; \quad (3.36)$$

$$A = \frac{x A_1 + y A_2 + A_3}{x + y + 1}; \quad (3.37) \quad F = \frac{x F_1 + y F_2 + F_3}{x + y + 1}; \quad (3.38)$$

где  $C$ ,  $S$ ,  $A$  и  $F$  — сокращенные обозначения соответственно оксидов  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ , причем обозначения без индекса выражают общее содержание оксидов в сырьевой смеси, а с индексами 1, 2 и 3 — соответственно в первом, втором и третьем ее компонентах.

Подставляя значения  $C$ ,  $S$ ,  $A$  и  $F$  из уравнений (3.35), (3.36), (3.37) и (3.38) в формулы (3.31) и (3.32) для коэффициента насыщения и силикатного модуля, получаем систему двух линейных уравнений с двумя неизвестными:

$$x(C_1 - 2,8 S_1 \cdot KH - 1,65 A_1 - 0,35 F_1) + (C_2 + 2,8 S_2 \cdot KH - 1,65 A_2 - 0,35 F_2) = 2,8 S_3 \cdot KH + 1,65 A_3 + 0,35 F_3 - C_3; \quad (3.39)$$

$$x(S_1 - n A_1 - n F_1) + y(S_2 - n A_2 - n F_2) = n A_3 + n F_3 - S_3. \quad (3.40)$$

Принимаем для удобства расчетов следующие сокращенные обозначения:

$$a_1 = C_1 - 2,8 S_1 \cdot KH - 1,65 A_1 - 0,35 F_1; \quad (3.41)$$

$$b_1 = C_2 - 2,8 S_2 \cdot KH - 1,65 A_2 - 0,35 F_2; \quad (3.42)$$

$$c_1 = 2,8 S_3 \cdot KH + 1,65 A_3 + 0,35 F_3 - C_3; \quad (3.43)$$

$$a_2 = S_1 - nA_1 - nF_1; \quad (3.44)$$

$$b_2 = S_2 - nA_2 - nF_2; \quad (3.45)$$

$$c_2 = nA_3 + nF_3 - S_3. \quad (3.46)$$

Подставляя эти сокращенные обозначения в линейные уравнения (3.39) и (3.40), получаем систему уравнений:

$$a_1x + b_1y = c_1;$$

$$a_2x + b_2y = c_2.$$

Решая систему этих уравнений, получим следующие значения  $x$  и  $y$ :

$$x = \frac{c_1 b_2 - c_2 b_1}{a_1 b_2 - a_2 b_1}; \quad (3.47)$$

$$y = \frac{a_1 c_2 - a_2 c_1}{a_1 b_2 - a_2 b_1}, \quad (3.48)$$

т. е. определяем количества в сырьевой смеси первого компонента  $x$  и второго компонента  $y$  в мас. ч., приходящиеся на 1 мас. ч. третьего компонента. При расчете трехкомпонентной портландцементной сырьевой смеси необходимо придерживаться следующего порядка.

1. Составляют таблицу химического состава сырьевых компонентов (см. табл. 3.23). Химический состав каждого компонента приводят к 100%, для чего содержание каждого оксида умножается на коэффициент  $K = 100/\sum n$ , где  $\sum n$  — суммарное содержание всех оксидов данного компонента, %, по результатам химического анализа (если суммарное содержание оксидов по данным химического анализа отличается от 100% более чем на 1%, необходимо провести дополнительный химический анализ сырьевых материалов с целью уточнения их состава). Приведенный к 100% состав сырьевых компонентов также выражается в виде таблицы (см. табл. 3.24).

2. Используя формулы (3.47) и (3.48) по заданным значениям  $KH$  и  $n$  (или  $p$ ) и химическому составу сырьевых компонентов (приведенному к 100%), вычисляют их соотношение ( $x:y:1$ ) в сырьевой смеси в мас. ч, а затем в %.

3. Определяют химический состав сырьевой смеси, для чего сначала рассчитывают количество каждого оксида, переходящего в сырьевую смесь, из рассчитанного количества всех ее компонентов. Расчет производится по формуле

$$a = bc/100, \quad (3.49)$$

где  $a$  — количество оксида, переходящего из данного компонента в сырьевую смесь, мас. ч.;  $b$  — содержание данного компонента в сырьевой смеси, %;  $c$  — содержание оксида в данном компоненте, %.

Результаты расчета сводят в таблицу (см. табл. 3.25). Суммируя содержание каждого оксида во всех компонентах сырьевой смеси, определяют ее химический состав.

4. Определяют химический состав портландцементного клинкера. Содержание оксидов в клинкере,  $m$ , %, с учетом потерь

при прокаливании (п. п. п.) каждого компонента, %, вычисляют по формуле

$$m = \frac{n \cdot 100}{100 - \text{п. п. п.}}, \quad (3.50)$$

где  $n$  — содержание данного оксида в сырьевой смеси, %.

5. По рассчитанному химическому составу клинкера по формулам (3.31) и (3.32) вычисляют значения коэффициента насыщения и силикатного (или глиноземистого) модуля. Если полученные значения совпадают с заданными, расчет произведен правильно.

6. По химическому составу клинкера можно рассчитать его потенциальный минералогический состав с учетом содержания  $MgO$  (предполагая, что этот оксид остается в свободном состоянии) и  $SO_3$ , пользуясь следующими формулами:

$$C_3S = 4,07 CaO - 7,63 SiO_2 - 6,72 Al_2O_3 - 1,42 Fe_2O_3; \quad (3.51)$$

$$C_2S = 8,60 SiO_2 + 5,07 Al_2O_3 + 1,07 Fe_2O_3 - 3,07 CaO; \quad (3.52)$$

$$C_3A = 2,65 Al_2O_3 - 1,70 Fe_2O_3 \quad (\text{при } p > 0,64); \quad (3.53)$$

$$C_4AF = 3,04 Fe_2O_3 \quad (\text{при } p > 0,64); \quad (3.54)$$

$$CaSO_4 = 1,7 SO_3. \quad (3.55)$$

где  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  и  $SO_3$  — содержание соответствующих оксидов в клинкере, %.

Все вышеприведенные расчеты велись на сухие сырьевые материалы. На практике приходится иметь дело с влажными материалами, поэтому необходимо учитывать влажность сырьевых компонентов, изменяя при составлении сырьевой смеси соответствующим образом их дозировку. Содержание влажных сырьевых компонентов для получения заданного количества сырьевой смеси вычисляется по формуле

$$x = \frac{AB}{100 - C},$$

где  $x$  — дозировка влажного сырьевого компонента, %;  $A$  — заданное количество сырьевой смеси, кг;  $B$  — дозировка сухого сырьевого компонента, %;  $C$  — влажность данного сырьевого компонента, %.

Все вычисления при расчете сырьевой смеси ведутся с точностью до 0,01%.

Для ускорения расчета составов портландцементных сырьевых смесей разработаны графические методы, методы с использованием номограмм и программы для расчета на ЭВМ.

3.3.3. Пример расчета трехкомпонентной сырьевой смеси. В табл. 3.23 приведен химический состав используемых для изготовления сырьевой смеси исходных сырьевых материалов, а в табл. 3.24 этот же состав, приведенный к 100%.

Таблица 3.23. Химический состав исходных сырьевых материалов, %

Сырьевой материал	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	п. п. п.	Сумма	n	p
Известняк	52,7	1,37	1,54	0,35	0,46	0,19	43,02	99,63	0,73	4,4
Глина	2,69	73,65	15,01	3,69	1,80	0,31	2,81	99,96	3,94	4,07
Колчеданные огарки	2,90	13,80	1,54	77,30	0,32	3,8	0,80	100,46	0,18	0,02

Т а б л и ц а 3.24. Химический состав сырьевых материалов, приведенный к 100%

Сырьевой материал	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	п. п. п.	Сумма
Известняк (1-й компонент)	52,89	1,38	1,55	0,35	0,46	0,19	43,18	100
Глина (2-й компонент)	2,69	73,68	15,02	3,69	1,80	0,31	2,81	100
Колчеданные огарки (3-й компонент)	2,88	13,74	1,53	76,95	0,32	3,78	0,80	100

Задаемся для клинкера значениями  $KH = 0,9$  и силикатного модуля  $n = 2,3$ .

Если рассмотреть химический состав основных сырьевых компонентов (известняка и глины), то окажется, что силикатный модуль глины значительно превосходит заданную величину, да и глиноземистый модуль превосходит значения, допустимые для порتلандцемента. Низкий силикатный модуль известняка лишь незначительно снизит величину  $n$  сырьевой смеси, так как содержание в известняке кислотных оксидов весьма мало. Так как наряду с понижением величины  $n$  нужно повзгитть и величину  $p$ , в качестве третьего (корректирующего) компонента выбираем железистый, богатый Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> материал — колчеданные огарки (их состав приведен также в таблицах 3.23 и 3.24).

По формулам (3.41) — (3.46) вычисляем значения величин  $a_1, b_1, c_1, a_2, b_2$  и  $c_2$ :

$$\begin{aligned} a_1 &= 52,89 - 2,8 \cdot 1,38 \cdot 0,9 - 1,65 \cdot 1,55 - 0,35 \cdot 0,35 = 46,73; \\ b_1 &= 2,69 - 2,8 \cdot 73,68 \cdot 0,9 - 1,65 \cdot 15,02 - 0,35 \cdot 3,69 = -209,06; \\ c_1 &= 2,8 \cdot 13,74 \cdot 0,9 + 1,65 \cdot 1,53 + 0,35 \cdot 76,95 - 2,88 = 61,20; \\ a_2 &= 1,38 - 2,3 \cdot 1,55 - 2,3 \cdot 0,35 = -2,99; \\ b_2 &= 73,68 - 2,3 \cdot 15,02 - 2,3 \cdot 3,69 = 30,65; \\ c_2 &= 2,3 \cdot 1,53 + 2,3 \cdot 76,95 - 13,74 = 166,76. \end{aligned}$$

Подставляя полученные значения в формулы (3.47) и (3.48), определяем значения  $x$  и  $y$ :

$$\begin{aligned} x &= \frac{61,20 \cdot 30,65 - 166,76 (-209,06)}{46,73 \cdot 30,65 - (-2,99) (-209,06)} = 45,51; \\ y &= \frac{46,73 \cdot 166,76 - (-2,99) 61,20}{46,73 \cdot 30,65 - (-2,99) (-209,06)} = 9,88. \end{aligned}$$

Таким образом, сырьевая смесь должна содержать 1-й (известняк), 2-й (глина) и 3-й (колчеданные огарки) компоненты в массовом отношении 45,51 : 9,88 : 1, т. е. иметь следующий состав: 80,71% известняка, 17,52% глины и 1,77% колчеданных огарков.

Используя формулы (3.49) и (3.50), на основании полученных данных и химического состава сырьевых материалов (см. табл. 3.23), рассчитываем химический состав сырьевой смеси и клинкера (табл. 3.25).

По рассчитанному химическому составу клинкера по формулам (3.31) и (3.32) вычисляем значения  $KH$  и  $n$ :

$$\begin{aligned} KH &= \frac{66,84 - (1,65 \cdot 6,05 + 0,35 \cdot 3,54)}{2,8 \cdot 22,06} = 0,9; \\ n &= \frac{22,06}{6,05 + 3,54} = 2,3. \end{aligned}$$

Т а б л и ц а 3.25. Химический состав сырьевой смеси и клинкера

Материалы	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	п. п. п.	Сумма
Известняк (80,71%), мас. ч.	42,69	1,11	1,25	0,28	0,37	0,16	34,85	80,71
Глина (17,52%), мас. ч.	0,47	12,91	2,63	0,65	0,32	0,05	0,49	17,52
Колчеданные огарки (1,77%), мас. ч.	0,05	0,24	0,03	1,36	0,01	0,07	0,01	1,77
Сырьевая смесь, %	43,21	14,26	3,91	2,29	0,70	0,28	35,35	100
Клинкер, %	66,84	22,06	6,05	3,54	1,08	0,43	—	100

Полученные значения коэффициента насыщения и силикатного модуля совпадают с заданными, значит, расчет произведен правильно.

Используя формулы (3.51) — (3.55) рассчитываем минералогический состав клинкера:

$$C_3S = 4,07 \cdot 66,84 - 7,63 \cdot 22,06 - 6,72 \cdot 6,05 - 1,42 \cdot 3,54 = 58,03\%;$$

$$C_2S = 8,60 \cdot 22,06 + 5,07 \cdot 6,05 + 1,07 \cdot 3,54 - 3,07 \cdot 66,84 = 18,98\%;$$

$$C_3A = 2,65 \cdot 6,05 - 1,70 \cdot 3,54 = 10,01\%;$$

$$C_4AF = 3,04 \cdot 3,54 = 10,76\%;$$

$$CaSO_4 = 1,7 \cdot 0,43 = 0,73\%;$$

$$MgO = 1,08\%.$$

### 3.3.4. Приготовление портландцементной сырьевой смеси.

В промышленных условиях портландцементная сырьевая смесь поступает в печь при мокром способе производства в виде текучего жидкого шлама с содержанием 35—45% воды, а при сухом способе — в виде порошка или изготовленного из него гранул. И в том и в другом случаях сырьевая смесь изготавливается путем совместного тонкого измельчения сырьевых компонентов, взятых в рассчитанных отношениях, до получения однородной смеси с высокой степенью гомогенности. Высокие тонкость помола и однородность сырьевой смеси являются непременным условием получения высококачественного клинкера и цемента на его основе.

При изготовлении портландцементной сырьевой смеси в лабораторных условиях исходные сырьевые материалы сначала подвергают дроблению и измельчению до полного прохождения порошка через сито № 008 (размер отверстия в свету 0,08 мм). Дробление кускового материала производят в щековых и валковых дробилках, измельчение — в лабораторных шаровых фарфоровых или металлических мельницах.

Измельченные сырьевые материалы подвергают химическому анализу на содержание основных оксидов (CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ) и потерь при прокаливании, а также определяют их влажность. На основании данных анализа производят расчет сырьевой смеси (см. п. 3.3.2), определяя количественное соотношение ее компонентов в соответствии с заданными значениями  $KH$  и модулей.

Исходные сырьевые материалы отвешивают с учетом их влажности на технических весах в установленных пропорциях с точностью  $\pm 0,01$  г и тщательно перемешивают в течение 20—30 мин. Перемешивание можно производить вручную, но лучше в лабораторных шаровых фарфоровых или металлических мельницах. Смешивать компоненты сырьевой смеси можно всухую или в водной среде с добавкой примерно 50% воды. В последнем случае полученную массу после перемешивания высушивают.

Из полученной сырьевой смеси формируют образцы-брикеты для обжига. Форма образцов может быть различной — плитки, цилиндры, кубы, призмы. Рекомендуется, чтобы их максимальная толщина при обжиге в лабораторных печах не превышала 2—3 см. Брикетирование осуществляют трамбованием на копрах или прессованием на гидравлических прессах под давлением 20—30 МПа, причем перед формированием сухой материал увлажняют, добавляя в него 5—10% воды.

**3.3.5. Обжиг портландцементной сырьевой смеси.** Обжигу подвергают образцы, предварительно высушенные сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при температуре 100—120 °С в течение 2—3 ч.

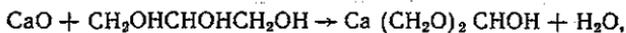
Для обжига можно использовать различные лабораторные печи с рабочей температурой до 1500 °С (печи с силитовыми, дисилицидмолибденовыми, платиновыми и другими нагревателями), а также лабораторные горны. Наилучшей подкладкой для образцов в печи является платина, однако вследствие ее дефицитности в основном используются подкладки из магнезитовых или хромомagneзитовых огнеупорных материалов. Следует иметь в виду, что при использовании хромомagneзитовых подкладок обжигаемый материал может окрашиваться в зеленоватый цвет вследствие диффузии в него небольших количеств хрома. Это не влияет существенно на свойства получаемого клинкера, однако можно рекомендовать устанавливать образцы в печи друг на друга в несколько слоев и после обжига нижний наиболее окрашенный слой, непосредственно соприкасающийся с подкладкой, выбрасывать.

Образцы портландцементной сырьевой смеси обжигают по следующему режиму: скорость подъема температуры 200—250 град/ч, максимальная температура обжига 1450 °С, выдержка при максимальной температуре 1—3 ч, охлаждение после обжига — резкое, на воздухе. Для резкого охлаждения раскаленные образцы после выдержки при максимальной температуре быстро вынимают из печи, помещают на металлическую

подставку и сразу же разбивают на мелкие куски.

После охлаждения образцов в полученном клинкере определяют содержание свободной (несвязанной) извести, количество которой в качественном клинкере не должно превышать 1—2%. Если содержание извести превышает указанный предел, необходимо провести повторный обжиг с предварительным измельчением и повторным брикетированием продукта первого обжига.

**3.3.6. Определение свободной извести в портландцементном клинкере.** Этилово-глицератный метод определения свободной извести. Этот метод основан на обработке порошка клинкера горячей спирто-глицериновой смесью, т. е. смесью абсолютного этилового спирта  $C_2H_5OH$  и безводного глицерина  $CH_2OHCH_2OH$  с последующим оттитровыванием глицерата кальция, образовавшегося по реакции



спиртовым раствором уксуснокислого аммония  $CH_3COONa$  или бензойной кислоты  $C_6H_5COOH$ .

**I. Реактивы,** используемые для анализа. Для проведения анализа необходимы следующие реактивы: абсолютный этиловый спирт; безводный глицерин; 0,1 н. титрованный спиртовый раствор уксуснокислого аммония или бензойной кислоты; хлорид бария; 1%-й спиртовый раствор фенолфталеина.

Для приготовления спирто-глицериновой смеси 200 мл глицерина нагревают в колбе до 100—125 °С, вводят в него 15 г высушенного при 130 °С хлорида бария, после его растворения охлаждают раствор и добавляют в него 1 л абсолютного спирта и 3 мл 1%-го спиртового раствора фенолфталеина. Полученный раствор должен иметь слабощелочную реакцию (слабое бледно-розовое окрашивание). Если после приготовления раствор окажется кислым, его нейтрализуют 0,1 н. спиртовым раствором  $NaOH$ , если щелочным (ярко-розовое окрашивание) — нейтрализуют 0,1 н. спиртовым раствором уксуснокислого аммония или бензойной кислоты до слабощелочной реакции.

Для приготовления титрованного 0,1 н. раствора уксуснокислого аммония 50 г этой соли растворяют при нагревании на водяной бане в 25 мл спирта, затем быстро охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и высушивают в течение 3—4 ч в эксикаторе над фосфорным ангидридом или хлоридом кальция, создавая в эксикаторе небольшой вакуум, например, с помощью водоструйного насоса. Высушенный уксуснокислый аммоний растворяют в абсолютном спирте в количестве 8 г/л. Титр полученного раствора устанавливают по свежепрокаленному  $CaO$ , полученному обжигом чистого  $CaCO_3$  в течение 2—3 ч при температуре 950—1000 °С в платиновом тигле (методика определения титра аналогична методике определения содержания свободной извести в клинкере, см. ниже).

Титр рассчитывается по формуле  $T_{CaO} = G/V$ , где  $T_{CaO}$  — титр раствора, т. е. количество  $CaO$ , соответствующее 1 мл 0,1 н спиртового раствора уксуснокислого аммония, г/мл;  $G$  — навеска оксида кальция, г;  $V$  — объем раствора уксуснокислого аммония, пошедшего на титрование, мл.

Следует подчеркнуть, что на всех стадиях приготовления реактивов и при их хранении необходимо принимать меры против попадания в них влаги. Вода вызывает гидратацию портландцемента, в результате которой выделяется гидратная известь  $Ca(OH)_2$ , которая так же, как и безводный  $CaO$ , определяется этилово-глицератным методом, что искажает результаты определения свободной извести в клинкере.

2. Приготовление образцов для анализа. Свежеобожженный клинкер дробят, растирают в ступке до полного прохождения через сито № 006 (размер отверстия в свету 0,06 мм) и высушивают. Для анализа на аналитических весах отвешивают точную навеску порошка клинкера около 1 г.

3. Методика определения содержания свободной извести этилово-глицератным методом. Определение свободной извести производится на приборе (рис. 3.18), состоящем из электроплитки 1 и находящейся на ней конической колбы 2 емкостью около 150 мл с присоединенным к ней пришлифованным обратным холодильником 3.

Точно отвешенную навеску порошка свежеобожженного клинкера вносят в сухую коническую колбу и наливают в нее около 30 мл спирто-глицериновой смеси. К колбе присоединяют обратный холодильник, содержимое колбы встряхивают и кипятят на электроплитке. Скорость появления розовой окраски раствора зависит от количества содержащейся в клинкере свободной извести. Если после непрерывного кипячения в течение 30 мин окраска не появилась, можно считать, что свободный  $CaO$  в клинкере отсутствует. При появлении розового окрашивания колбу отсоединяют от обратного холодильника, снимают с электроплитки и титруют, встряхивая колбу, из бюретки раствором уксуснокислого аммония, добавляя его в раствор по каплям до исчезновения розового окрашивания. Затем колбу снова ставят на электроплитку и кипятят. Нагревание и титрование повторяют через каждые 10 мин до тех пор, пока не прекратится появление розового окрашивания после 15—20 мин кипячения, после чего титрование считают законченным.

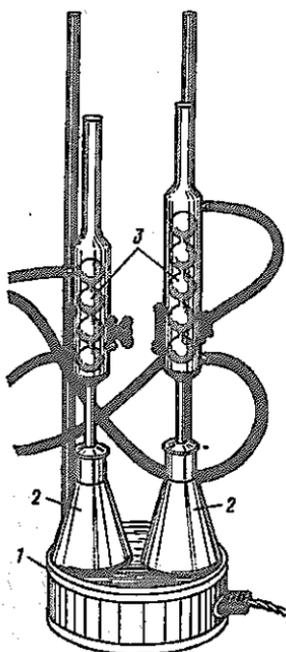
Содержание свободного  $CaO$  рассчитывают по формуле

$$CaO_{своб} = VT_{CaO} \cdot 100/G \%$$

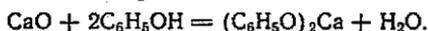
где  $V$  — объем раствора уксуснокислого аммония, пошедшего на титрование, мл;  $T_{CaO}$  — титр раствора уксуснокислого аммония, г/мл;  $G$  — сухая навеска порошка клинкера, г.

*Определение свободной извести иммерсионным методом с помощью микрохимической реакции Уайта.* Если небольшое

Рис. 3.18. Прибор для определения свободной извести



количество тонкоизмельченного портландцементного клинкера поместить на предметное стекло, смешать с каплей иммерсионной жидкости — раствором фенола  $C_6H_5OH$  в нитробензоле  $C_6H_5NO_2$ , накрыть смесь сверху покровным стеклом и полученный препарат просматривать в проходящем свете под микроскопом, то при наличии в клинкере свободной извести уже через несколько минут можно наблюдать образование кристаллов фенолята кальция по реакции



Реакция протекает очень быстро, и только при наличии очень небольших количеств свободной извести образование фенолята кальция может наступить через сравнительно длительное время.

Кристаллы фенолята кальция наблюдают в проходящем свете с включенным анализатором, т. е. при скрещенных николях. В этом случае кристаллы, имеющие высокое двупреломление, очень хорошо различимы по их ярко-белой или желтоватой окраске. Характер кристаллов фенолята кальция может меняться в зависимости от того, в каком виде свободная известь присутствует в клинкере: в виде оксида кальция  $CaO$  или гидроксида кальция  $Ca(OH)_2$ .

В первом случае кристаллы фенолята кальция образуются в виде игольчатых, тонковолокнистых или тончешуйчатых отдельных кристаллов, часто в виде сферолитов. Во втором

случае чаще всего образуются отдельные иглообразные, иногда весьма крупные, кристаллы. По некоторым данным, вид образующих кристаллов фенолята кальция зависит также и от количества присутствующего в клинкере свободного СаО: при значительном количестве СаО имеется тенденция к образованию фенолята кальция в виде тонких палочек, которые вырастают сначала на мелких частицах из центров скопления извести, а затем распространяются по всему препарату. Если в препарате присутствует мало свободного СаО или содержатся его крупные зерна, фенолят кальция выпадает преимущественно в виде гнезд тонковолокнистых кристаллов.

Микрохимическая реакция Уайта позволяет проводить не только качественное, но и количественное определение содержания в портландцементном клинкере свободной извести. Количественное определение основывается на подсчете числа центров или гнезд образовавшегося фенолята кальция или числа отдельных кристаллов, образующихся на определенной площади препарата. В образцах с содержанием извести менее 1% такой подсчет вполне возможен, однако при большем содержании свободной извести образуется настолько много фенолята кальция, что он закрывает все поле зрения, и дифференцировать, т. е. подсчитать отдельные гнезда фенолята кальция, не представляется возможным. В этом случае применяют метод разбавления порошка клинкера инертным веществом, например молотым чистым кварцевым песком, в результате чего появляется возможность подсчета числа гнезд фенолята кальция. Для количественного определения свободной извести предварительно производят контрольные химические анализы, устанавливающие зависимость между количеством свободной извести и числом образующихся гнезд фенолята кальция. По этой зависимости в дальнейшем находится количество свободной извести по числу подсчитанных гнезд фенолята кальция.

Микрохимическая реакция Уайта является очень чувствительным методом определения свободной извести в портландцементном клинкере. Она позволяет обнаружить свободную известь даже в том случае, если последняя содержится в количестве менее 0,1%. Сопоставление результатов количественного определения свободной извести микро-аналитическим методом и по микрохимической реакции Уайта показало, что расхождение не превышает 1—2%, поэтому с ее помощью при известном навыке можно с достаточной точностью производить количественное определение свободной извести в портландцементном клинкере.

Методика определения свободной извести с помощью микрохимической реакции Уайта включает в себя следующие операции: приготовление раствора фенола в нитробензоле; подготовка пробы; подготовка микроскопа; приготовление иммерсионного

препарата; проведение анализа; оценка результатов анализа.

1. Приготовление иммерсионной жидкости — раствора фенола в нитробензоле. Для определения свободной извести по методу Уайта предварительно готовят раствор фенола в нитробензоле. Для этого фенол растворяют в нитробензоле из расчета 1 г кристаллического фенола на 3 мл нитробензола с добавлением 1—2 капель дистиллированной воды. Нитробензол в реакции не участвует, а является только растворителем фенола. Несколько капель воды ускоряют реакцию образования фенолята кальция. Сразу готовить большие количества раствора не рекомендуется. Приготовленный раствор (3—6 мл) помещают во флакончики с притертой пробкой, которыми непосредственно пользуются при работе. Перед работой проверяют пригодность раствора. Для этого обычно употребляют порошок обожженного при температуре 1000 °С известняка или мела. Если при действии этого порошка (т. е. извести) кристаллы фенолята кальция при наблюдении под микроскопом появляются мгновенно, раствор пригоден для работы. Если реакция протекает медленно, необходимо приготовить новый раствор.

2. Подготовка пробы. Свежеобожженный клинкер дробят до получения крупки с размером зерен 2—3 мм. Из дробленой пробы квартованием отбирают небольшую (около 0,5 г) часть, которую тонко измельчают в ступке до полного прохождения через сито № 006 (размер отверстия в свету 0,06 мм) и высушивают. Пробу следует готовить непосредственно перед анализом и хранить в закрытом бюксе.

3. Подготовка микроскопа. Для определения свободной извести по методу Уайта пригодны любые поляризационные микроскопы, обычно применяемые в исследовательских лабораториях. Определение свободной извести производится при большом увеличении и скрещенных николях. При подготовке микроскопа к работе необходимо прежде всего поставить нужные объектив ( $\times 40$  или  $\times 60$ ) и окуляр ( $\times 10$  или  $\times 8$ ), после чего при выключенном анализаторе добиться хорошего и равномерного освещения поля зрения и отцентрировать столик микроскопа. После центрировки микроскопа включают анализатор и проверяют, чтобы поле зрения было максимально затемненным, в противном случае вращением оправы поляризатора, находящегося под столиком микроскопа, добиваются достаточного затемнения.

4. Приготовление иммерсионного препарата. Кончиком шпателя незначительное количество тонко-растертой пробы портландцементного клинкера (10—20 мг) помещают в центр чистого и сухого предметного стекла. Затем на пробу накладывают покровное стекло размером около 1 см<sup>2</sup>. Чтобы на покровном стекле не оставались отпечатки пальцев, его следует держать при приготовлении препарата

за уголки. Иммерсионные жидкости хранят во флаконах, пробки которых заканчиваются вытянутым книзу отростком. Слегка взбалтывая находящийся в флаконе раствор фенола в нитробензоле, смачивают им отросток и быстро вынимают пробку, стараясь не касаться стенок флакона. Каплю жидкости, находящуюся на отростке, наносят на предметное стекло возле края покровного стекла. При правильном нанесении капли она втягивается под покровное стекло, быстро растекается и смачивает исследуемый порошок клинкера. Чтобы порошок равномерно распределился в иммерсионной жидкости, следует осторожно несколько раз подвигать его в нескольких направлениях. Если наблюдается некоторый избыток жидкости вокруг покровного стекла, рекомендуется слегка оттянуть ее кусочком фильтровальной бумаги.

Применяют и другой способ приготовления иммерсионных препаратов: вначале на предметное стекло наносят каплю жидкости, затем в эту жидкость вводят порошок клинкера и каплю накрывают предметным стеклом.

5. Проведение анализа. Иммерсионный препарат следует рассматривать под микроскопом сразу же после его приготовления, поскольку с течением времени кристаллы фенолята кальция сильно увеличиваются в размерах, а их гнезда распадаются, что может затруднить определение. Кроме того, при длительном воздействии раствора фенола в нитробензоле на порошок клинкера могут быть затронуты, кроме свободной извести, и другие компоненты клинкера. Следует, однако, отметить, что в пределах того времени, в течение которого обычно производится определение свободного  $\text{CaO}$  данным методом, это влияние незначительно и не мешает определению свободного  $\text{CaO}$ . Чтобы судить о количестве образовавшегося фенолята кальция, нужно рассматривать не одно какое-либо место в препарате, а весь препарат, передвигая его по столику микроскопа в разных направлениях.

Если в клинкере есть свободная известь, то она вступает в реакцию с фенолом, образуя фенолят кальция, кристаллы которого при скрещенных николях (включенный анализатор) легко различимы по ярко-белой или желтоватой окраске. Как уже отмечалось выше, фенолят кальция может образовываться в различных формах: в виде отдельных индивидуальных кристаллов (большой частью иголок, палочек, чешуек) или их скоплений (гнезд). Чтобы проверить, являются ли данные кристаллы или их скопления фенолятом кальция, нужно выключить анализатор. При этом кристаллы фенолята кальция как бы пропадают, они почти неотличимы от жидкости, а клинкерные минералы имеют вид рельефных обломков. Хотя при наличии в клинкере большого количества свободной извести кристаллы фенолята кальция возникают и растут очень быстро, препарат надо исследовать в течение не менее получаса, чтобы

можно было обнаружить даже следы свободной извести.

6. Оценка результатов анализа. Цель настоящей работы заключается в качественном определении содержания свободной извести в портландцементном клинкере. При этом возможны следующие случаи.

А. Если кристаллы фенолята кальция возникают сразу же после изготовления препарата, растут очень быстро и вскоре все поле препарата оказывается затянутым тонкими игольчатыми или чешуйчатыми кристаллами, то это указывает на наличие очень большого количества свободной извести. При большом содержании в клинкере свободной извести фенолят кальция имеет тенденцию образовываться чаще всего в виде тонких палочек или иголок, которые вырастают сначала в центрах скопления извести, а затем быстро распространяются по всему препарату.

Б. Если кристаллы фенолята кальция после получаса с момента изготовления препарата встречаются в небольшом количестве в виде отдельных единичных кристаллов или скоплений, значит, свободной извести в клинкере мало.

В. Если в течение 30 мин с момента изготовления иммерсионного препарата кристаллы фенолята кальция не появляются, можно считать, что свободная известь в клинкере отсутствует.

## Глава 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

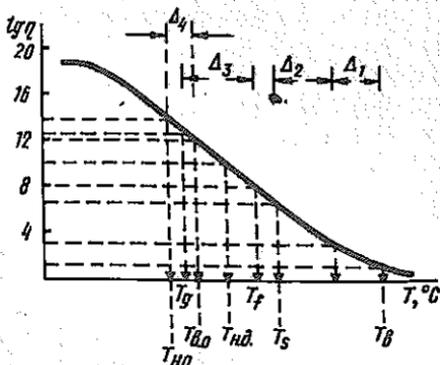
### 4.1. Технологические свойства стекла

Технологические свойства стекол определяют выбор температурно-временных режимов основных стадий производства стекла и стеклоизделий, начиная с варки стекла (стеклообразование, гомогенизация, осветление стекломассы) и включая формование изделий, их отжиг, закалку и другие виды дополнительной термической обработки.

Важнейшей технологической характеристикой стекла является кривая температурной зависимости вязкости (политерма вязкости) (рис. 4.1). Зная характер изменения вязкости в том или ином температурном интервале, можно прогнозировать режимы технологических процессов, устанавливать скорости охлаждения, формования, нагрева и т. д.

Кроме температурного хода вязкости при производстве стекла большое значение имеет склонность расплава или стекломассы к кристаллизации. Высокая склонность к кристаллизации, проявляющаяся в высокой скорости роста кристаллов или образования центров кристаллизации приводит к неуправляе-

Рис. 4.1. Политерма вязкости  $\Delta_1$  — температурный интервал варки;  $\Delta_2$  — температурный интервал формования;  $\Delta_3$  — температурный интервал стеклования;  $\Delta_4$  — температурный интервал отжига



мой самопроизвольной спонтанной кристаллизации стекломассы, что крайне нежелательно при производстве стеклоизделий.

Поверхностное натяжение стекломассы существенно влияет на качество стеклоизделий. Растворение шлиров и свилей в расплаве, оплавление режущих кромок изделий, стягивание ленты стекла в процессе формования листового стекла, скорость осветления стекломассы и другие процессы зависят от поверхностного натяжения стекла.

В табл. 4.1 приведены технологические свойства некоторых промышленных стекол.

Таблица 4.1. Технологические свойства некоторых промышленных стекол

Тип стекла	$T_{в}, ^\circ\text{C}$ ( $\eta = 10^{12}$ Па · с)	$T_f, ^\circ\text{C}$ ( $\eta = 10^8$ Па · с)	$T_{в}, ^\circ\text{C}$ ( $\eta = 10^1$ Па · с)	$\Delta T =$ $T_1 - T_2$	$a_n,$ Н/м	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$ (при $v_{макс}$ )	$v_{макс}$ мкм/мин
1. Кварцевое	1250	1500	—	—	0,29	1550	10
2. Листовое	550	700	1472	454	0,310	950	8
3. Тарное	530	670	1491	437	0,300	1050	21
4. Оптическое (крон К-8)	500	620	1321	359	0,310	—	—
5. Оптическое (флинт Ф-2)	430	570	1340	446	0,200	—	—
6. Растворимое ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ )	350	450	1260	395	0,295	—	—

Примечание.  $T_g$  — нижняя температура интервала стеклования;  $T_f$  — верхняя температура интервала стеклования;  $T_{в}$  — температура варки при коэффициенте вязкости  $\eta = 10^{12}$  Па · с;  $T_1$  — верхняя температура формования при  $\eta = 10^8$ ;  $T_2$  — нижняя температура формования при  $\eta = 10^1$ ;  $a_n$  — поверхностное натяжение;  $T_{кр}$  — температура, соответствующая максимальной скорости роста кристаллов  $v_{макс}$ .

4.1.1. **Определение вязкости.** Вязкость характеризует сопротивление среды (жидкой, твердой или газообразной) действию внешних сил сдвига, вызывающих смещение соседних слоев среды друг относительно друга.

В соответствии с уравнением Ньютона  $\eta = F/S (dv/dx)$ , где  $F$  — действующая сила;  $S$  — площадь поперечного сечения сдвигаемого слоя;  $dv/dx$  — скорость относительного сдвига слоев.

Физический смысл уравнения состоит в том, что коэффициент вязкости равен силе, прилагаемой к слою с площадью сечения  $S$  и вызывающей его перемещение относительно прилегающих слоев со скоростью относительного сдвига  $dv/dx$ . Движущийся слой увлекает за собой прилегающие слои; сопротивление последних смещению обуславливает уменьшение скорости с расстоянием. Силы сцепления между частицами соседних слоев препятствуют перемещению их друг относительно друга.

Очевидно, что одним из параметров, определяющих вязкость, является прочность химической связи. Чем выше прочность химической связи частиц в веществе, тем больше вероятность того, что вязкость стекла будет высокой. Действительно, вязкость стекол растет при увеличении содержания в их составе тугоплавких оксидов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и др.) и уменьшается при введении легкоплавких компонентов типа  $\text{B}_2\text{O}_3$ , а также модификаторов типа  $\text{Me}_2\text{O}$  ( $\text{Me} — \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$  и др.).

Температурный ход вязкости позволяет определить температурные режимы основных технологических стадий производства стекла.

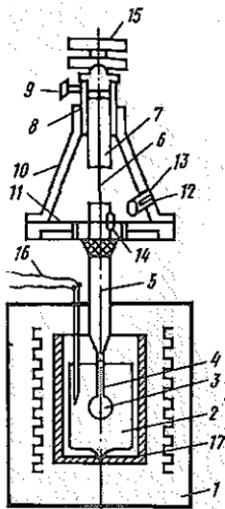
В табл. 3.1 приведены значения вязкости, которые служат ориентиром для осуществления технологических операций.

Существует несколько способов определения вязкости стекол. Если учесть, что вязкость стекол в ходе затвердевания (стеклования) расплавов или, наоборот, в ходе постепенного размягчения стекла соответственно с понижением или повышением температуры изменяется в широком интервале значений, а именно, на 12—17 порядков, то станет понятно, почему не существует единого способа измерения вязкости во всем интервале значений.

Известны способы измерения вязкости при значениях ниже  $10^6$  или выше  $10^8$  Па · с. Для измерения высокотемпературной вязкости применяют метод вращающегося цилиндра (вискозиметр Маргулиса — Воларовича), метод вращающегося шарика (вискозиметр ГОИ), метод вращающейся цилиндрической насадки (вискозиметр (ЭВИ), метод вращения шарика (вискозиметр «Саратов-2М»). Таким образом, все способы определения высокотемпературной вязкости основаны на вращении цилиндрических или шаровидных тел, обычно выполненных из платины.

Рис. 4.2. Принципиальная схема ротационного вискозиметра ГОИ

1 — вертикальная тигельная печь; 2 — платиновый тигель; 3 — платиновый шарик; 4 — платиновый стержень; 5 — фарфоровая трубка; 6 — стальная проволока; 7 — латунная трубка; 8 — втулка; 9 — стопорный винт; 10 — боковые держатели; 11 — круглая шкала и лимб измерителя; 12 — осветитель; 13 — собирательная линза; 14 — зеркальце; 15 — привод к электродвигателю; 16 — термопара; 17 — шамотный тигель



Методы определения низкотемпературной вязкости основаны на растяжении стеклянной нити или стержня (метод Инглиша) или на вдавливании цилиндра в образец стекла (метод Славянского). Отдельные значения вязкости при температуре  $T_g$  и  $T_{н.д.}$  могут быть получены косвенным путем по dilatометрической кривой.

Расчет вязкости связан с некоторыми трудностями. Известны теоретические способы расчета вязкости для ограниченного числа систем и составов, а именно, способ Гельгофа и Томаса для стекол составов (мас. %)  $80\text{SiO}_2 + 20\text{BaO}$  и  $80\text{SiO}_2 + 18\text{Na}_2\text{O}$  при замене  $\text{SiO}_2$  различными оксидами, а также способ Охотина для оценки вязкости в интервале  $10^2 - 10^4 \text{ Па} \cdot \text{с}$  для ограниченной области промышленных составов стекол в системе  $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - (\text{Ca}, \text{Mg})\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

При определении высокотемпературной вязкости расплава стекла методом ГОИ используют ротационный вискозиметр, разработанный в Государственном оптическом институте (рис. 4.2).

Основными элементами вискозиметра являются вертикальная тигельная печь 1 с внутренней платиновой обмоткой, платиновый тигель 2, наполненный стекломассой, платиновый шарик 3 диаметром около 1,5 см. Шарик прикреплен к платиновому стержню 4 диаметром 3—4 мм, который неподвижно соединен с фарфоровой трубкой 5, подвешенной на стальной проволоке 6, пропущенной через латунную трубку 7, во втулке 8. Верхний конец стальной проволоки закреплен во втулке стопорным винтом 9. Втулка жестко связана боковым держателем 10 с круглой шкалой и лимбом измерительного прибора 11. На правом боковом держателе неподвижно закреплен осветитель 12. Луч света через собирательную линзу 13 попадает на зеркальце 14, прикрепленное к стальному стержню. Отражаясь от зер-

кала, луч света дает на шкале вискозиметра четкое изображение нити лампы в виде узкой полосы. По смещению светового луча относительно лимба определяют угол поворота стальной проволоки.

Вращение системы «стальная проволока — фарфоровый стержень — платиновый стержень — платиновый шар» задают синхронным электродвигателем с приводом 15. Температуру измеряют с помощью платина-платинородиевой термопары 16, подключенной к потенциометру. Холодные концы термопары термостатируют в сосуде Дьюара.

Платиновый тигель со стекломассой устанавливают в шамотный тигель 17. Для предупреждения проворота платинового тигля, увлекаемого вязкой стекломассой, предусмотрено замковое соединение тиглей. На внутренней поверхности дна шамотного тигля делают крестообразный паз, на внешней поверхности дна платинового тигля — крестообразный выступ. Точность определения вязкости по методу ГОИ составляет 5—10% в интервале значений вязкости  $10^7$ — $10^1$  Па · с.

Измерения проводят в следующем порядке.

1. Подготавливают прибор к работе, предварительно градуировав его с использованием модельных жидкостей.

2. Подготавливают стекло для проведения измерений; стекло должно быть однородным и не должно содержать посторонних включений.

3. Заполняют платиновый тигель кусочками стекла на  $\frac{2}{3}$  его высоты, включают печь и расплавляют стекло.

4. В расплав стекломассы погружают платиновый шар.

5. Отмечают исходное положение светового луча на лимбе прибора, включают приводной механизм.

Частота вращения шара в пустом тигле совпадает с частотой вращения лимба, связанного со стальной проволокой. Частота вращения шара, погруженного в расплав, меньше частоты вращения лимба из-за действия сил торможения, создаваемых расплавом.

Разность положений светового луча на лимбе в начальный и контрольный моменты времени характеризуют угол закручивания стальной проволоки. Упругое сопротивление закрученной проволоки уравнивается усилием торможения со стороны расплава (т. е. значением его вязкости).

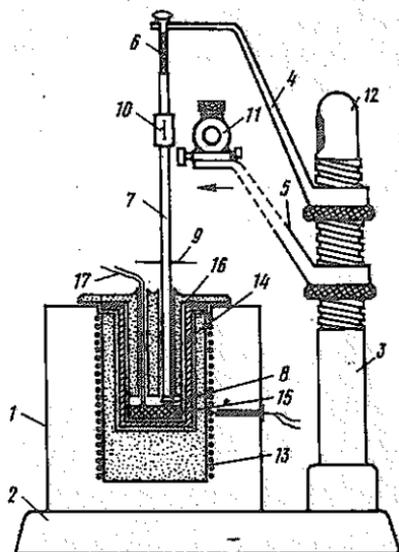
Результаты измерений записывают в таблицу по форме 4.1.

Ф о р м а 4.1. Определение высокотемпературной вязкости стекломассы

Марка стекла	Температура, °С	Диаметр стальной проволоки, мм	Угол закручивания проволоки, град.	Вязкость $\eta$ , Па · с

Рис. 4.3. Вискозиметр Славянского для определения низкотемпературной вязкости

1 — вертикальная электрическая печь; 2 — основание прибора; 3 — вертикальная стойка; 4, 5 — несущие кронштейны; 6 — пружина; 7 — стержень; 8 — сменная насадка; 9 — груз; 10 — шкала; 11 — тубус микроскопа с окуляр-микрометром; 12 — осветитель; 13 — керамический стакан; 14 — стальной стакан; 15 — образец; 16 — крышка; 17 — термопара



6. Значения вязкости находят по градуировочной кривой, построенной для модельных жидкостей.

Определение вязкости начинают с наиболее высокой температуры, при которой расплав должен быть выдержан не менее 20 мин.

В комплекте прибора имеется набор из шести стальных проволок длиной 20 см каждая и с переменным диаметром 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,25 и 1,45 мм. Более тонкую проволоку применяют при низких значениях вязкости, более толстую — при высоких.

Градуировку измерительного узла вискозиметра осуществляют в два этапа. На первом этапе определяют угол закручивания стальной проволоки в модельной жидкости, варьируя ее вязкость. Обычно применяют модельные жидкости, различающиеся по своей вязкости, или, наоборот, один вид модельной жидкости, но с переменной концентрацией растворенного в ней вещества. В качестве вязких модельных жидкостей применяют раствор сахара в глицерине, раствор канифоли в трансформаторном масле, расплав борного ангидрида. В ходе измерения температуру в приборе поддерживают постоянной.

На втором этапе определяют абсолютное значение вязкости модельной жидкости по методу падающего шарика.

Определение низкотемпературной вязкости на приборе Славянского основано на измерении скорости вдавливания цилиндрического стержня в образец стекла (рис. 4.3). Образец изготавливают в форме диска диаметром 30 и толщиной 10 мм. Верхнюю поверхность диска полируют.

Погрешность измерения вязкости по методу вдавливания мала и при прочих равных условиях значительно ниже, чем при

использовании метода растяжения стержня.

Основными элементами вискозиметра являются электрическая печь 1, в которой находится керамический стакан 13, в него помещен стальной стакан 14. В стакан 14 опускают образец 15 и с помощью нагрузки 9 создают напряжение сжатия между стержнем 7 и образцом 15. Стакан закрыт крышкой 16, в которой предусмотрены отверстия для стержня 7 и термопары 17. Спай термопары прилегает к образцу. Регулирование температуры в печи осуществляется автоматически.

Глубину погружения стержня в образец определяют с помощью окуляр-микрометра 11, время измеряют секундомером.

Измерения проводят до тех пор, пока не будет достигнута постоянная скорость погружения стержня. Для образцов, имеющих высокую вязкость, постоянная скорость погружения устанавливается при вдавливании стержня на глубину до 800 мкм, в то время как при низких значениях вязкости постоянная скорость вдавливания достигается уже на глубине 200—300 мкм.

Градуировку вискозиметра осуществляют по жидким средам с известной температурной зависимостью вязкости. Довольно часто для этих целей применяют расплав борного ангидрида.

Измерение вязкости начинают с более низких температур, затем постепенно повышают температуру, снижая при этом нагрузку на вдавливаемый стержень от 3,2 до 0,001 кг. При высоких температурах, когда вязкость оказывается низкой, применяют вдавливаемую сменную насадку 8 большего диаметра. Диаметр насадки может быть равен 1, 2 или 4 мм. При низких температурах применяют насадки диаметром 1 или 2 мм, при высоких — насадку диаметром 4 мм.

Определение вязкости проводят в следующем порядке.

1. Подготавливают прибор для проведения измерений.
2. Подготавливают образцы стекла.
3. Помещают образец в стакан 14, закрывают крышкой 16 и вводят в него стержень и термопару 17. Достигают контакта спая термопары и конца насадки с образцом.
4. Включают печь, повышают температуру до заданного уровня и термостатируют образец в течение 15—20 мин.
5. Устанавливают груз 9 и создают напряжение в системе «стержень — образец стекла». Масса груза может составлять 3,2—0,1 кг для значений вязкости  $10^{12}$ — $10^6$  Па·с или 0,1—0,001 кг для значений вязкости  $10^6$ — $10^3$  Па·с.
6. Производят отсчет перемещения стержня по шкале 10 за время  $\tau$ .

Результаты измерений записывают в таблицу.

Расчет вязкости осуществляют по формуле  $\lg \eta = A + B/\tau$ , где  $A$  и  $B$  — константы, зависящие от диаметра насадки и внешней нагрузки;  $\tau$  — время. Значения коэффициента  $A$  изменяются от 4,5 до 8,8 при изменении нагрузки от 0,001 до 3,2 кг.

Коэффициент  $B$  в широком интервале значений нагрузки и диаметра насадки может быть принят равным единице.

**4.1.2. Определение температуры начала размягчения стекла.** Стекло не имеет определенной температуры плавления (см. рис. 4.1), и в этом принципиальном отличии от кристаллов проявляется аморфное неупорядоченное строение стекла. Постепенный разрыв неравнозначных по своей прочности химических связей, произвольно чередующихся в структуре, обуславливает плавный ход кривых вязкости при нагревании. Размягчение стекол, т. е. переход от твердого к расплавленному состоянию, происходит в некотором температурном интервале  $T_g - T_f$ , в котором вязкость постепенно уменьшается от  $10^{12,3}$  до  $10^8$  Па · с. При охлаждении расплава в этом температурном интервале происходит постепенное нарастание вязкости от  $10^8$  до  $10^{12,3}$  Па · с, т. е. стекломасса из вязкотекучего переходит в твердое состояние.

В отличие от плавления кристаллов в процессе размягчения стекол не бывает такого состояния, когда в равновесии находятся жидкая и твердая фаза. Размягчение стекла происходит постепенно, поскольку по мере повышения температуры разрушаются более прочные химические связи, что находит свое отражение в непрерывном понижении вязкости вещества.

В кристаллических веществах, отличающихся упорядоченным строением и равнозначными химическими связями между элементами структуры вещества, разрыв этих связей происходит при одной температуре (температура плавления) и, как следствие, в равновесии одновременно находятся жидкая и твердая фазы.

Температуры  $T_g$  и  $T_f$ , ограничивающие интервал размягчения (или «интервал стеклования» при охлаждении расплава), не являются константами вещества. Их значения зависят от выбранного способа определения, скорости нагревания (охлаждения) и других условий. Они представляют собой некоторые средние значения температуры, соответствующие определенным коэффициентам вязкости. Температура  $T_g$  соответствует вязкости  $10^{12,3}$  Па · с, а температура  $T_f$  — вязкости  $10^8$  Па · с. Ниже температуры  $T_g$  стекломасса находится в твердом состоянии, а выше температуры  $T_f$  — в расплавленном (жидком) состоянии. В интервале  $T_g - T_f$  стекломасса находится в вязкотекучем пластическом состоянии.

Способы определения температуры начала размягчения стекла могут быть различными, но все они связаны с температурной зависимостью вязкости.

Если известна политерма вязкости (см. рис. 4.1), то нахождение температур  $T_g$  и  $T_f$  не представляет труда. Однако для практических целей бывает достаточно знать не весь температурный интервал размягчения, а лишь отдельные температуры, принадлежащие интервалу  $T_g - T_f$ .

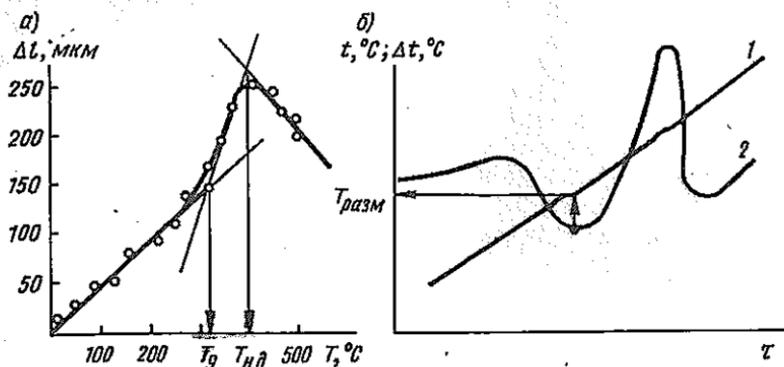


Рис. 4.4. Определение температуры размягчения по dilatометрической кривой (а) и кривой ДТА (б). 1 — изменение температуры со временем; 2 — дифференциальная кривая;  $T_{разм}$  — dilatометрическая температура размягчения

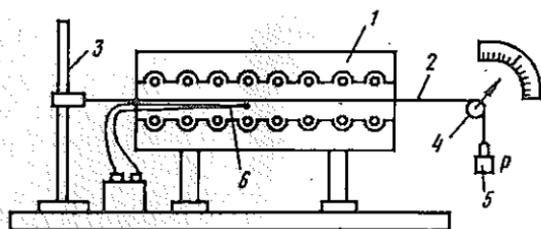


Рис. 4.5. Установка для определения температуры размягчения стекла по методу растягивания нити

По dilatометрическим кривым могут быть ориентировочно найдены значения температур  $T_g$  и  $T_{н.д.}$ . С этой целью продолжают до пересечения прямолинейные участки экспериментально полученных кривых и считают, что точки пересечения характеризуют dilatометрические значения  $T_g$  и  $T_{н.д.}$

Кривые ДТА (рис. 4.4) позволяют ориентировочно оценить температуру начала размягчения по положению эндотермического эффекта относительно температурной шкалы. Принято считать, что наименьшее значение эндотермического эффекта соответствует температуре начала размягчения  $T_g$ .

Прямой метод определения температуры начала размягчения основан на растяжении стеклянной нити. Принципиальная схема установки (рис. 4.5) включает горизонтальную электрическую печь 1, штатив 3 и блок 4, между которыми натянута стеклянная нить 2. Растягивающее напряжение нити создается грузом 5. Растяжение нити наблюдают по углу поворота колесика блока 4. Регулирование температуры в печи осуществляют автоматически. Для измерения температуры применяют хромель-алюмелевую термопару 6. Холодный спай термопары помещают в сосуд Дьюара.

Длина трубчатой печи составляет 300—350 мм, внутренний диаметр трубы — 25—30 мм. В средней части печи находится зона равных температур, длина которой составляет около 150 мм.

Длина стеклянной нити может составлять 400—600 мм, диаметр — 0,5—0,7 мм. Диаметр нити измеряют микрометром. Один из концов нити 2 загибают в форме крючка, к которому подвешивают груз с помощью петли из хлопчатобумажной нити. Отсчет времени проводят с помощью секундомера. Протяженность зоны постоянной температуры определяют с помощью двух термопар. Спай одной из термопар постоянно находится в середине печи, в то время как вторая термопара перемещается по длине печи.

Измерения необходимо проводить при равномерном нагревании печи со скоростью повышения температуры примерно 6 град/мин.

По методу вытягивания нити удается определить температуру размягчения, соответствующую вязкости  $10^{10}$  Па·с, т. е. лежащую внутри интервала  $T_g - T_f$ .

При прочих равных условиях растяжение нити происходит тем быстрее, чем меньше вязкость. Поэтому определяют удлинение нити за некоторый интервал времени и вычисляют скорость растяжения нити.

Определение температуры размягчения проводят в следующем порядке.

1. Подготавливают установку для проведения измерений.
2. Определяют температурное поле печи с помощью двух термопар. Положение второй термопары изменяют постоянно с шагом 10—20 мм, начиная от середины печи.
3. Записывают результаты измерений в журнал. Строят график зависимости температуры печи от положения в ней термопары.
4. По графику находят длину зоны равных температур. Выключают и охлаждают печь.
5. Подготавливают образцы в виде стеклянных нитей, нить помещают в охлажденную печь, прямой конец закрепляют с помощью зажима на штативе 3, на второй конец подвешивают груз (10, 20, 30 г).
6. Нить перекидывают через блок 4, устанавливают стрелку блока на нуль (в градусах).
7. Включают печь и осуществляют ее равномерный нагрев со скоростью 6 град/мин.
8. В момент начала движения стрелки блока включают секундомер (он остается включенным до конца опыта) и фиксируют температуру.
9. Через каждые 10° отмечают время и угол поворота стрелки блока.

Результаты измерений заносят в таблицу по форме 4.2.

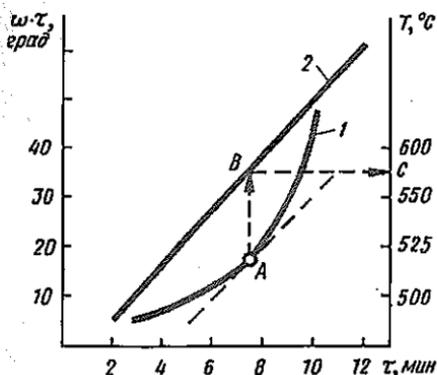


Рис. 4.6. Графический способ определения температуры размягчения стекла  
 1 — удлинение нити при изотермической выдержке; 2 — изменение температуры

Форма 4.2. Определение температуры размягчения стекла

№ образца, характеристика	Диаметр нити, мм				Время, мин	Угол поворота блока, град
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_{ср}$		

10. Измерения продолжают до тех пор, пока не начнется течение нити, т. е. когда стрелка блока начнет перемещаться с большой скоростью при малых изменениях температуры.

11. Останавливают секундомер, выключают печь, охлаждают ее до 300—350 °С.

12. Повторяют измерения на следующей нити. Находят среднее значение  $d_{ср}$ . Вычисляют погрешность определения относительно справочного значения температуры размягчения данного стекла.

По данным формы 4.2 строят график в координатах «удлинение  $\omega\tau$  — время — температура» (рис. 4.6). Определяют температуру размягчения стекла графическим методом. Для этого строят касательную к кривой 1 в такой точке A, где угол наклона касательной к оси абсцисс будет равен 45 °С (соответственно тангенс угла наклона равен 1). Положение касательной легко найти, выполняя график на миллиметровой бумаге. Поднявшись от найденной точки A вверх по ординате до пересечения с кривой 2, характеризующей изменение температуры в печи, по ординате «температура» находят значение температуры начала размягчения (точка C).

В основе метода графического определения температуры размягчения стекла лежат следующие теоретические представления. Зависимость вязкости стекла от скорости удлинения,

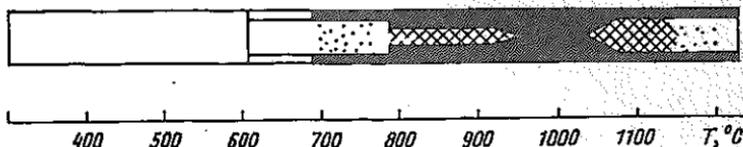


Рис. 4.7. Диаграмма кристаллизационной способности стекла

длины, поперечного сечения нити выражается формулой Инглиша:

$$\eta = \frac{0,1lpg}{3vS} \text{ Па} \cdot \text{с},$$

где  $l$  — длина стеклянной нити, см;  $S$  — поперечное сечение нити, см<sup>2</sup>;  $g$  — ускорение свободного падения, см/с<sup>2</sup>;  $v$  — скорость удлинения нити, см/с;  $p$  — растягивающий груз, г.

Связь между скоростью удлинения нити и угловой скоростью движения стрелки блока при радиусе блока  $r$ , см, выражается соотношением  $v = \omega r$  (угловая скорость выражена в рад/с) или  $v = (\omega/360) 2\pi r$  (угловая скорость выражена в град/с).

Задавшись вязкостью  $\eta = 10^{10}$  Па · с и выразив  $v$  через  $\omega$ , найдем выражение для угловой скорости, соответствующей температуре размягчения стекла:

$$\omega_p = \frac{360lpg}{3S \cdot 10^{11} \cdot 2\pi r} = 6 \cdot 10^{-10} \frac{lpg}{\pi r S}, \text{ рад/с.}$$

Значения  $l$ ,  $p$ ,  $S$  и  $r$ , входящие в правую часть уравнения, должны быть подобраны таким образом, чтобы  $\omega_p$  оказалась равной 1, что достигается при  $l = 15$  см,  $p = 20$  г,  $S = 25 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>,  $r = 0,3$  см. Отсюда следует графический способ определения температуры размягчения, согласно которому вначале находят точку  $A$  на кривой 1, где  $\omega_p = 1$ , а затем на кривой 2 соответствующую ей температуру.

Для удобства графического определения температуры размягчения важно принять пропорциональный масштаб величин по осям ординат: 1 мин должна соответствовать 6 мм, угол поворота 10 град — 10 мм, температура 10 °С — 10 мм.

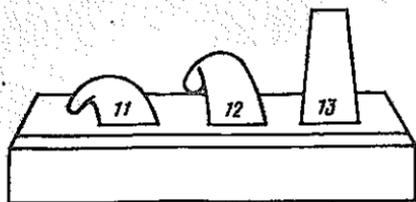
Методика определения склонности стекол к кристаллизации приведена в п. 3.1.10.

## 4.2. Технологические свойства керамики

### 4.2.1. Определение огнеупорности.

Огнеупорность — свойство керамических материалов противостоять воздействию высоких температур, не расплавляясь. Согласно ГОСТ 4069—69 (с изм.) количественной мерой (показателем) огнеупорности является температура, при которой стандартный образец, имеющий форму усеченной трехгранной пирамиды (условно называемой конусом или пироскопом), деформируясь при нагревании под

Рис. 4.8. Различные стадии падения пироскопов



действием собственной тяжести, касается верхним основанием огнеупорной подставки (рис. 4.8). Такую степень деформации образца принято называть падением конуса (пироскопа).

Поскольку керамическое сырье обычно является полиминеральным (см., например, п. 3.2.1), а готовые изделия наряду с кристаллическими фазами содержат стекловидную фазу, температура, соответствующая огнеупорности, характеризует лишь определенную стадию постепенного размягчения испытуемого материала, когда его эффективная вязкость достигает значения около  $10^6$  Па · с, и не соответствует понятию «температура плавления». Если же речь идет об особо чистых преимущественно однофазных керамических материалах, например, оксидных, с достаточным основанием можно считать, что огнеупорность соответствует температуре их плавления. Таким образом, огнеупорность зависит прежде всего от химического состава материала и содержания примесей. Например, увеличение содержания  $Al_2O_3$  в глинистых материалах приводит к повышению их огнеупорности, а увеличение содержания примесей оксидов щелочных металлов, являющихся сильными плавнями, — к ее снижению.

Огнеупорность зависит также и от ряда других факторов. Так, введение в глину тонкодисперсного кремнезема, как правило, понижает огнеупорность, а крупнозернистого — повышает. Это связано с тем, что с уменьшением размера частиц увеличивается их поверхность и соответственно количество жидкой фазы, образующейся при нагревании в первую очередь на контактирующих участках отдельных частиц. Увеличение скорости нагревания в температурном интервале размягчения материала обычно приводит к некоторому повышению температуры падения испытываемого конуса. Это обусловлено временной зависимостью процессов размягчения и деформации: несмотря на ускорение процессов диффузии, продолжительность пребывания материала при высоких температурах (при ускоренном нагреве) сокращается и соответственно уменьшается его склонность к деформации вследствие размягчения. При относительно низких температурах (ниже температурного интервала размягчения) изменение скорости нагревания не оказывает существенного влияния на показатель огнеупорности. Огнеупорность керамических материалов, особенно содержащих железистые

стые примеси, зависит от характера газовой среды при обжиге: в восстановительной среде огнеупорность заметно понижается вследствие восстановления примесей до закисных соединений железа, образующих более легкоплавкие силикаты. Таким образом, определение огнеупорности необходимо проводить в определенных стандартных условиях, с тем чтобы исключить влияние многочисленных факторов на получаемые результаты. В этом случае определяемое значение огнеупорности будет в основном зависеть от химического и минералогического состава испытуемого материала.

По огнеупорности керамические материалы делят на четыре группы: легкоплавкие (огнеупорность менее 1350 °С); тугоплавкие (от 1350 до 1580 °С); огнеупорные (от 1580 до 2000 °С); высокоогнеупорные (выше 2000 °С). Для легкоплавких и тугоплавких керамических материалов огнеупорность не нормируют и, как правило, не определяют, поскольку точность получаемых в этом случае результатов обычно низка из-за газовыделения и вспучивания образцов при размягчении.

Определение огнеупорности по ГОСТ 4069—69 (с изм.) сводится к следующему.

Отбирают среднюю пробу испытуемого материала и измельчают ее до полного прохождения через сито № 02. В случае готовых (обожженных) изделий необходимую для испытания пробу отбирают из середины изделия, рассеченного на две половины. Стандартные образцы (конусы) с высотой 30 мм и сторонами нижнего и верхнего оснований соответственно равными 8 и 2 мм формируют в специальной разборной металлической (или пластмассовой) форме из масс, полученных увлажнением исходных порошков (в случае пластичных огнеупорных глин и каолинов), или из масс, содержащих в качестве временной связки, например, 10%-й раствор декстрина (в случае непластичных материалов).

Используемая при испытании подставка для конусов имеет форму диска диаметром 45—50 мм и толщиной 10 мм. Состав массы, используемой для изготовления подставок, подбирают таким образом, чтобы материалы подставки и испытуемых образцов не реагировали при испытании; как правило, масса для подставок должна обладать более высокой огнеупорностью. В центральной части подставки имеется шесть треугольных углублений для установки двух испытуемых и четырех контрольных пироскопов (рис. 4.9). Два контрольных пироскопа, располагающихся напротив друг друга, должны иметь огнеупорность, соответствующую предполагаемой температуре падения испытываемых образцов; два других контрольных пироскопа должны быть соответственно номером выше и ниже. Для укрепления испытуемых образцов в подставке используют замазку из тонкозернистого корунда или материала испытуемых образ-

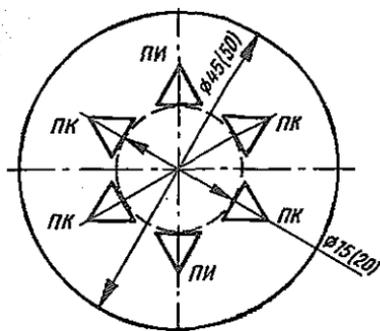


Рис. 4.9. Размещение пироскопов на огнеупорной подставке  
 ПИ — пироскоп из испытываемой массы;  
 ПК — контрольные пироскопы

цов на декстрине. Перед испытанием подставку с пироскопами высушивают при температуре 110—130 °С.

Нагревание испытываемых образцов обычно проводят в вертикальной электрической, например, криптоловой печи с жаровой трубой диаметром 60—70 мм. Подставку с пироскопами устанавливают в печи и нагревают до 1000 °С (на этом этапе скорость нагревания обычно строго не контролируют). От 1000 до 1500 °С скорость нагревания должна составлять 10—15 град/мин, выше 1500 °С — 3—5 град/мин. Температуру контролируют с помощью термопары или оптического пирометра обычно через каждые 10 мин, а с момента начала падения конуса — через 5 мин. За поведением конусов наблюдают через смотровое отверстие на боковой поверхности печи, используя темные очки или стекло. Испытания заканчивают, когда оба испытываемых пироскопа коснутся вершинами подставки. Печь отключают и извлекают из нее подставку с пироскопами. Если падение испытываемых пироскопов происходит не одновременно и наблюдаемая разница в температурах их падения превышает 20—30 °С, определение следует повторить заново.

Определяемое значение огнеупорности соответствует температуре падения того стандартного контрольного пироскопа, который падает одновременно с испытываемым образцом. Температура падения стандартных пироскопов (от 1580 до 2000 °С с интервалом через 20—40 °С) регламентируется ГОСТ 21739—76. Для обозначения огнеупорности испытываемого материала указывают номер соответствующего контрольного пироскопа и (в скобках) температуру его падения, например ПК 158 (1580 °С). Если падение испытываемых образцов происходит в интервале между температурами падения двух стандартных пироскопов, огнеупорность обозначают их номерами, например ПК 169—171 (1690—1710 °С).

**4.2.2. Определение температуры деформации под нагрузкой (строительной прочности).** Строительную прочность керамических материалов при высоких температурах согласно ГОСТ

4070—83 оценивают по температуре, которой соответствует определенное значение деформации стандартного образца, нагреваемого с постоянной заданной скоростью под нагрузкой 0,2 МПа. Указанная методика позволяет получить ценную информацию о поведении испытываемого материала в температурном интервале перехода в пластическое состояние (при значениях эффективной вязкости  $10^9$ — $10^8$  Па·с), а также установить предельно допустимую температуру его службы. Кроме того, такое испытание позволяет контролировать качество получаемых огнеупорных изделий и проводить сравнительную оценку деформационных свойств огнеупорных материалов, отличающихся по свойствам кристаллической и стекловидной фаз. Однако подобные испытания кратковременны и не дают сведений об устойчивости материала под нагрузкой при температурах ниже начала деформации.

Стандартные образцы — цилиндры высотой  $50 \pm 1$  мм и диаметром  $36 \pm 1$  мм (площадь основания  $10 \text{ см}^2$ ) выпиливают из испытываемого материала (изделия). Верхнее и нижнее основания цилиндров должны быть строго параллельны и тщательно отшлифованы. Сжимающее усилие при испытании должно быть направлено параллельно давлению, приложенному к изделию при его прессовании.

Установка, используемая для проведения испытания, состоит из электрической криптоловой печи и механического устройства (пресса), предназначенного для нагружения образца и регистрации величины его деформации. Диаметр вертикального цилиндрического рабочего пространства печи должна быть около 10 см, а высота зоны равномерного нагрева — не менее 12 см. Печь должна обеспечивать равномерный подъем температуры со скоростью 4—5 °С/мин до конечной температуры не менее 1700 °С. Пресс должен обеспечивать вертикальность нагрузки, а индикатор — регистрацию деформации с точностью до 0,1 мм (точность измерения относительной деформации при этом составит примерно  $\pm 0,2\%$ ). Передающие нагрузку на образец стержни, изготовленные из электродного угля, не должны обнаруживать деформации при холостом пуске установки при нагреве до 1700 °С под нагрузкой 0,2 МПа.

Испытуемый образец устанавливают в печи на нижний стержень в середине зоны с максимальной температурой. Между образцом и стержнями (верхним и нижним) устанавливают прокладки из электродного угля диаметром 5 см и толщиной 1 см. Оба стержня и образец должны быть сцентрированы по вертикальной оси. К образцу прикладывают нагрузку, соответствующую удельному давлению  $0,2 \pm 0,01$  МПа. Температуру до 800—1000 °С измеряют платина-платинородиевой термопарой, а с 1000 до 1350 °С — одновременно термопарой и оптическим пирометром. По достижении 1350 °С термопару удаляют из печи и последующие измерения проводят оптичес-

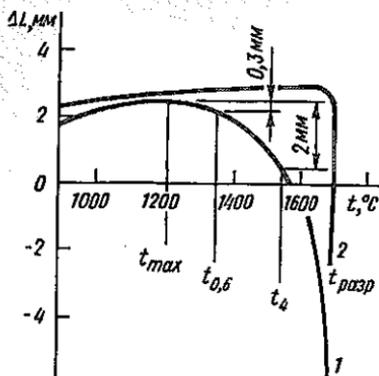


Рис. 4.10. Деформация огнеупоров под нагрузкой при высоких температурах

ким пирометром по боковой поверхности образца через горизонтальную смотровую трубку, выходящую на середину зоны максимальной температуры. Во избежание подсоса воздуха в печь трубку закрывают стеклом.

Температуру в печи до  $800^{\circ}\text{C}$  повышают со скоростью не более  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , а выше  $800^{\circ}\text{C}$  — со скоростью  $4\text{--}5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Результаты наблюдений (температуру и изменение высоты образца) вначале фиксируют через 10 мин, а после достижения максимального расширения образца — через каждые 3—5 мин. Испытание прекращают по достижении 40%-го сжатия образца (от его первоначальной высоты). На основании полученных данных строят диаграмму «температура — деформация» (рис. 4.10, кривая 1), на которой отмечают:

точку максимального расширения образца и соответствующую ей температуру  $t_{\text{макс}}$ ;

точку, лежащую на кривой на 0,3 мм ниже наивысшей точки, и соответствующую ей температуру  $t_{0,6}$  (эта точка соответствует уменьшению высоты образца на 0,6%; температуру  $t_{0,6}$  условно принимают за температуру начала деформации);

точку, лежащую на кривой на 2 мм ниже наивысшей точки, и соответствующую ей температуру  $t_4$  (эта точка соответствует уменьшению высоты образца на 4%).

В ряде случаев (см., например, рис. 4.10, кривая 2) температуры  $t_{0,6}$  и  $t_4$  вследствие внезапного разрушения образца не удается установить. Такая ситуация отмечается в протоколе испытаний как «внезапное разрушение», а на диаграмме фиксируется значение температуры  $t_{\text{разр}}$ .

Для каждого объекта проводят одно испытание. В особо ответственных случаях проводят два испытания. Расхождение результатов двух параллельных испытаний по определяемым значениям  $t_{0,6}$  и  $t_4$  не должно превышать  $\pm 20^{\circ}\text{C}$ .

### 4.3. Технологические свойства вяжущих материалов

#### 4.3.1. Определение нормальной густоты цементного теста.

Под нормальной густотой понимается такая консистенция цементного теста, которая при минимальном количестве воды затворения обеспечивает его достаточную для формования удобообрабатываемость или подвижность. Нормальная густота выражается количеством воды (в %), необходимым для получения теста указанной консистенции.

Определение нормальной густоты портландцемента и других гидравлических вяжущих производится с помощью прибора Вика (рис. 4.11), состоящего из цилиндрического стержня 1 с плоской головкой 2, свободно перемещающегося в обойме станины 3 и закрепляемого на нужной высоте зажимным винтом 4. Прибор имеет указатель 5 для отчета перемещения стержня относительно шкалы 6 с миллиметровыми делениями. При определении нормальной густоты в нижнюю часть стержня вставляется металлический пестик 7 — цилиндр диаметром 10 и длиной 50 мм. Масса подвижного стержня прибора вместе с пестиком должна составлять  $30 \pm 2$  г.

Нормальная густота определяется путем погружения пестика прибора в заполняемое тестом кольцо 8, находящееся на стеклянной пластине 9, расположенной на столике 10 станины прибора. Перед началом испытания необходимо проверить, чтобы при соприкосновении пестика со стеклянной пластинкой указатель прибора стоял на нулевом (нижнем) делении шкалы, в противном случае этого положения добиваются передвижением шкалы прибора вверх или вниз.

По ГОСТ 310.3—76 нормальную густоту портландцементного теста определяют следующим образом:  $400 \pm 1$  г цемента всыпают в сферическую металлическую чашку; затем в цементе делается углубление, куда в один прием вливают отмеренное с точностью  $\pm 0,5$  см<sup>3</sup> количество воды, которое для первого пробного затворения может быть ориентировочно принято равным 92—112 см<sup>3</sup>, т. е. 23—28% от массы цемента. Углубление, в которое была налита вода, заполняют при помощи стальной лопатки цементом и массу сначала осторожно, а затем энергично перемешивают в течение 5 мин. После окончания перемешивания цементное тесто в один прием укладывают в кольцо и уплотняют встряхиванием, постукивая 5—6 раз пластинкой с прижатым к ней кольцом о поверхность стола. Избыток цементного теста в кольце срезают ножом. Кольцо на стеклянной пластинке ставят под стержень прибора Вика, пестик приводят в соприкосновение с поверхностью теста в центре кольца и закрепляют его в таком положении зажимным винтом. Затем быстро отвинчивают винт, в результате чего пестик свободно погружается в тесто. Через 30 с с момента освобож-

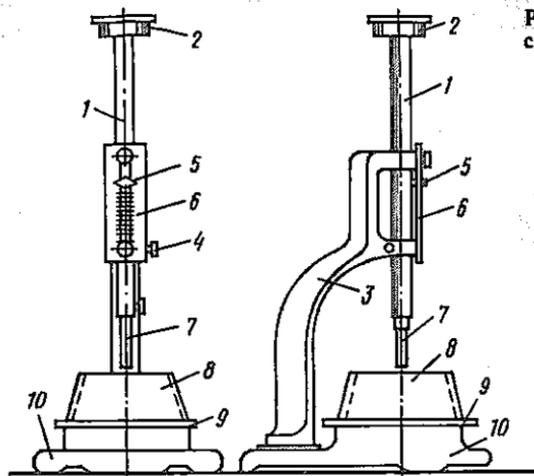


Рис. 4.11. Прибор Вика (вид спереди и сбоку)

дения стержня по шкале прибора фиксируют глубину погружения пестика в тесто.

Густота цементного теста считается нормальной, если пестик не доходит до стеклянной пластинки на 5—7 мм (глубина погружения 33—35 мм). Если пестик погрузится на меньшую глубину, то определение повторяют с большим, а если на большую глубину — с меньшим количеством воды затворения, подбирая такое ее количество, которое обеспечивает указанную глубину погружения пестика. Количество воды, добавляемой для получения теста нормальной густоты, определяют с точностью до 0,25% от массы цемента. Нормальную густоту  $H. Г.$ , %, определяют по формуле

$$H. Г. = (B/C) 100,$$

где  $B$  — количество воды затворения, г;  $C$  — количество цемента, г.

**4.3.2. Определение сроков схватывания цемента.** Схватыванием называется процесс постепенного загустевания (потери пластичности) цементного теста под действием физико-химических процессов, происходящих при взаимодействии цемента с водой. Различают начало и конец схватывания, выражаемые в единицах времени (ч, мин). Началом схватывания называется время от момента затворения цемента водой и до того момента, когда тесто только начинает терять пластичность, концом схватывания — время от момента затворения и до того момента, когда тесто полностью потеряло свою пластичность, но еще не приобрело заметной прочности.

Сроки схватывания цементного теста определяются с помощью прибора Вика (см. рис. 4.11), в котором вместо пестика для определения нормальной густоты на нижней части подвижного стержня закрепляется стальная игла сечением  $1 \text{ мм}^2$  и

длиной 50 мм. Так как при замене пестика иглой общая масса подвижной части прибора уменьшается, на плоскую головку стержня накладывается дополнительный груз, чтобы масса стержня с иглой составляла 300 г. В исходном положении при соприкосновении иглы со стеклянной пластинкой указатель прибора должен стоять на нулевом (нижнем) делении.

По ГОСТ 310.3—76 сроки схватывания цементного теста определяются следующим образом. Кольцо прибора Вика заполняют тестом нормальной густоты (изготовление теста, заполнение им кольца и уплотнение производятся так же, как и при определении нормальной густоты, см. п. 4.3.1). Кольцо с цементным тестом устанавливают на столик прибора, подвижный стержень опускают до соприкосновения иглы с поверхностью теста и закрепляют его зажимным винтом. Затем быстро отвинчивают винт, чтобы игла свободно погружалась в тесто. Иглу погружают в тесто через каждые 5 мин до начала схватывания и через каждые 15 мин в последующее время до конца схватывания. Место погружения иглы в тесто меняют, передвигая кольцо, а иглу вытирают мягкой тканью или бумагой. При определении сроков схватывания кольцо должно находиться в затененном месте, не подвергаясь действию сквозняков и сотрясениям.

За начало схватывания принимается время с момента затворения цемента водой и до момента, когда игла начинает не доходить до стеклянной пластинки на 1—2 мм, а за конец схватывания — время от момента затворения и до момента, когда игла погружается в тесто не более чем на 1 мм.

**4.3.3. Определение прочности (марки) цемента.** Маркой цемента называется предел прочности при сжатии стандартных по составу, форме, размерам, методике изготовления, условиям хранения и испытания образцов после определенных сроков твердения.

По ГОСТ 310.4—81 марка портландцемента устанавливается по показателям предела прочности при сжатии и изгибе образцов-балочек размером  $40 \times 40 \times 160$  мм, изготовленных из пластичного цементного раствора состава 1:3 (1 мас. ч. цемента и 3 мас. ч. нормального вольского песка), после их твердения в воде в течение 28 сут. Методика определения марки цемента состоит в следующем.

Сначала определяют консистенцию цементного раствора, которая требуется для изготовления образцов-балочек. Для этого 500 г цемента и 1500 г песка перемешивают в сферической чашке всухую в течение 1 мин, затем в смесь вливают 200 г воды и перемешивают массу еще в течение 1 мин. После этого полученный раствор переносят в механический бегунковый смеситель, где его перемешивают в течение 2,5 мин. После окончания перемешивания с помощью специального прибора (рис. 4.12), состоящего из встряхивающего столика и формы-

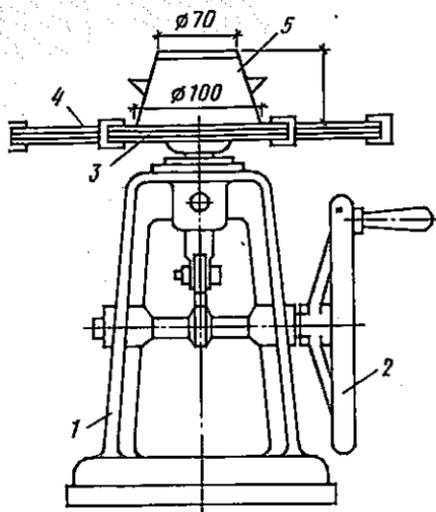


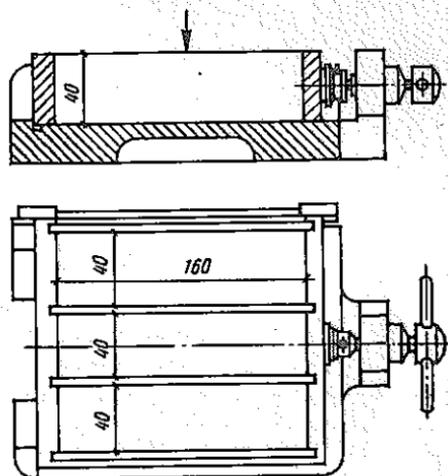
Рис. 4.12. Встряхивающий столик с формой-конусом  
 1 — чугунная станина; 2 — маховик;  
 3 — горизонтальная площадка; 4 —  
 стеклянная пластинка; 5 — форма-  
 конус

конуса, определяют консистенцию цементного раствора. Для этого раствор укладывают в конус двумя слоями равной толщины, уплотняя каждый слой металлической штыковкой. Во время укладки и уплотнения раствора конус прижимают рукой к стеклянной пластинке встряхивающего столика. После уплотнения излишек раствора срезают ножом и форму-конус медленно поднимают в вертикальном направлении. Затем, вращая рукоятку маховика, встряхивают столик 30 раз в течение 30 с, при этом конус цементного раствора расплывается на стеклянной пластинке. При помощи штангенциркуля или стальной линейки измеряют величины расплыва конуса по нижнему основанию в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Консистенция раствора считается нормальной, если расплыв конуса находится в пределах 106—115 мм. В противном случае раствор изготавливают заново, увеличивая (если расплыв конуса меньше) или уменьшая (если расплыв конуса больше указанной величины) количество воды затворения. Водопотребность раствора выражается с точностью до 0,01 в виде водоцементного отношения (В/Ц), представляющего собой отношение по массе количества воды затворения к количеству цемента. Для большинства цементов нормальная консистенция раствора получается при  $V/C \approx 0,40$ .

Цементный раствор нормальной консистенции для изготовления образцов-балочек, используемых при определении марки цемента, получают по той же описанной выше методике, что и для определения нормальной густоты. Образцы-балочки размером  $40 \times 40 \times 160$  мм формуют в трехгнездовых металлических формах (рис. 4.13). На каждый намеченный срок испытания изготавливают три образца. Уплотнение раствора производят

Рис. 4.13. Форма для изготовления образцов-балочек



на стандартной лабораторной вибрационной площадке, создающей вертикальные колебания с амплитудой 0,35 мм и частотой 2800—3000 колебаний в 1 мин. Форму закрепляют на виброплощадке, наполняют примерно на 1 см раствором и начинают вибрирование. Затем в течение 2 мин вибрирования все три гнезда формы равномерно небольшими порциями окончательно заполняют раствором. По истечении 3 мин (от начала вибрации) виброплощадку выключают, снимают с нее форму и зачищают поверхность образцов вровень с краями формы.

Уплотненные образцы в формах хранят в течение  $24 \pm 2$  ч во влажной среде в ванне с гидравлическим затвором, затем осторожно расформовывают и укладывают в горизонтальном положении в ванну или бассейн с водой таким образом, чтобы образцы в воде не соприкасались друг с другом. Объем воды в ванне должен быть в 4 раза больше объема образцов, а температура воды поддерживаться в пределах  $20 \pm 2$  °С. Воду, в которой хранят образцы, рекомендуется менять через каждые 14 сут. Через 28 сут (с момента изготовления) образцы извлекают из воды и не позднее чем через 10 мин подвергают испытанию.

В соответствии с техническими условиями (ГОСТ 10178—76 с изм.) портландцемент каждой марки должен иметь в возрасте 28 сут определенный предел прочности при сжатии и изгибе. Поэтому образцы-балочки испытывают сначала на изгиб, а каждый из полученных половинок — на сжатие.

Образцы-балочки испытывают на изгиб при помощи автоматизированных разрывных машин или рычажных приборов.

Значение прочности вычисляют как среднее арифметическое из двух наибольших результатов испытания трех образцов-балочек.

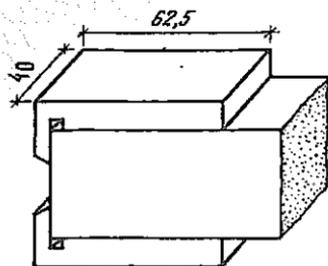


Рис. 4.14. Расположение металлических пластинок при испытании половинок балочек на сжатие

Половинки разрушенных при испытании на изгиб балочек используют для определения предела прочности при сжатии. Определение выполняют на различных гидравлических прессах. Для большей точности результатов определения при испытании половинок балочек рекомендуется применять прессы мощностью не более 50 т. Допускаемые погрешности прессов не должны превышать  $\pm 2\%$  от величины измеряемой нагрузки. В прессах должна быть обеспечена плавность статического нагружения без толчков и ударов. Для передачи нагрузки на половины балочек используют плоские стальные шлифованные пластинки размером  $40 \times 62,5$  мм с рабочей площадью  $25 \text{ см}^2$ . Каждую половину балочек помещают между двумя пластинками таким образом, чтобы боковые грани балочек, которые при изготовлении прилегали к продольным стенкам формы, совпадали с рабочими поверхностями пластинок (рис. 4.14), а упоры пластинок плотно прилегали к торцевой гладкой грани образца. При испытании образцов на сжатие скорость возрастания нагрузки должна составлять примерно 5 кН/с.

Предел прочности при сжатии образцов портландцемента вычисляют как среднее арифметическое четырех наибольших результатов шести испытанных образцов по формуле

$$R_{сж} = P/S,$$

где  $R_{сж}$  — предел прочности при сжатии, МПа;  $P$  — разрушающая нагрузка, Н;  $S$  — рабочая площадь пластинки,  $\text{мм}^2$ .

#### 4.4. Физико-механические свойства

Физико-механические свойства характеризуют способность веществ противостоять внешним механическим воздействиям. К числу физико-механических свойств принадлежат плотность, прочность, упругие и пластические свойства, твердость, хрупкость и др. Высокая прочность силикатных и оксидных материалов обуславливает их широкое применение в различных отраслях народного хозяйства.

Под действием внешних сил  $F$  в каждой точке твердого

тела возникают механические напряжения  $\sigma = F/S$ , где  $S$  — площадь поперечного сечения образца.

Действие внешних сил приводит к изменению линейных размеров образцов (без изменения их массы), т. е. к их деформации. Упругая деформация соответствует случаю, когда размеры тела и его форма восстанавливаются после прекращения действия внешних сил. Пластическая деформация сопровождается необратимым изменением размеров и формы тела под действием внешних сил.

Возможные виды внешних нагрузок весьма разнообразны. Это могут быть силы растяжения, сжатия, изгиба, кручения и т. д. В образце возникают напряжения, соответствующие виду действующей внешней нагрузки.

Для малых значений упругой деформации соблюдается закон Гука, согласно которому относительная деформация пропорциональна величине приложенного напряжения, а именно,  $\sigma = E\varepsilon$ , где  $E$  — модуль упругости (модуль Юнга);  $\varepsilon$  — относительная деформация;  $\varepsilon = \Delta l/l$  ( $l$  — первоначальная длина тела,  $\Delta l$  — удлинение под действием нагрузки).

Модуль упругости при сдвиге  $G$  характеризует зависимость относительной сдвиговой деформации  $\gamma$  от касательного напряжения  $\tau$ , а именно,  $\tau = G\gamma$ .

Пластическая деформация твердых тел обусловлена действием касательных (сдвиговых) напряжений  $\tau$  и происходит тогда, когда сдвиговое напряжение превышает критическое значение  $\tau_{кр}$ .

Упругое поведение изотропных материалов (например, стекол) под нагрузкой может быть охарактеризовано также коэффициентом Пуассона  $\mu$ , который равен отношению поперечной относительной деформации  $\Delta b/b_0$  к относительной продольной деформации  $\Delta l/l_0$ . Константы  $E$ ,  $G$  и  $\mu$  связаны между собой соотношением

$$E = 2G(1 + \mu).$$

Значения показателей физико-механических свойств силикатных материалов приведены в табл. 4.2.

Зависимость модулей упругости от состава весьма сложна. Основной вклад в величину модуля упругости вносит прочность химической связи.

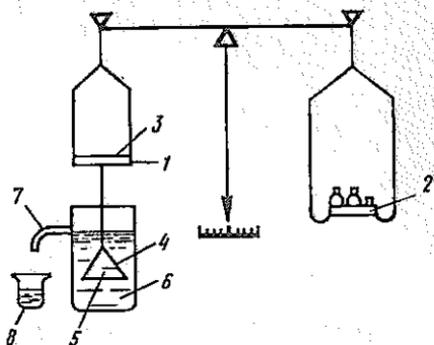
**4.4.1. Определение плотности.** Плотность материала  $\rho$ , кг/см<sup>3</sup>, характеризует количественное содержание массы в единице объема:  $\rho = M/V$ .

Плотность материалов зависит от их химического и фазового состава, особенностей строения, температуры. Наличие тяжелых компонентов в химическом составе и плотная упаковка частиц в структуре способствуют соответственно увеличению молекулярной массы и уменьшению мольного объема, т. е. в конечном счете увеличению плотности материала.

Таблица 4.2. Физико-механические свойства силикатных и оксидных материалов

Материал	Модуль упругости $E$ , ГПа	Модуль сдвига $G$ , ГПа	Коэффициент Пуассона $\mu$	Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ , МПа	Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ , МПа	Ударная вязкость $K_{Дж/м^2}$	Микро-твердость $H_v$ , ГПа	Плотность, $\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>
1. Кварцевое стекло	73,2	31,4	0,18	109	2000	—	9,0—10,0	2,20
2. Листовое стекло	68,0	27,5	0,22	70	700—900	2,0	5,4—15,8	2,47
3. Спеченный корунд	280—370	347	0,32	280—350	2700—3500	—	16,6—24,0	3,96
4. Электротехнический фарфор	70	—	—	70	400	2,0	5,0	2,50
5. Технические синталлы	75—140	—	0,20—0,30	100—350	500—1500	2—10	5,0—12,0	2,4—5,8
6. Шмакситаллы	90—120	—	—	90—130	700—900	4,5—6,0	8,1—8,4	2,6—2,8

Рис. 4.15. Схема установки для определения плотности методом гидростатического взвешивания  
 1 — груз, уравновешивающий чашу весов 2; 3 — верхняя площадка; 4 — подвеска; 5 — нижняя площадка; 6 — сосуд с жидкостью; 7 — сливная трубка; 8 — сосуд для вытесненной жидкости



Существует несколько способов определения плотности, различающихся по своему аппаратурному оформлению и погрешности определения. К ним относятся метод гидростатического взвешивания, пикнометрический метод, метод подбора жидкости равной плотности, метод свободного осаждения испытуемых образцов в жидкости и др.

Наиболее простым и достаточно надежным для применения является метод гидростатического взвешивания в жидкости. Данный метод не требует разрушения образцов до порошкообразного состояния, причем масса образца должна быть не менее 10 г. Образцы должны быть свободны от посторонних включений. Для пористых материалов этот метод позволяет определять не истинную, а среднюю плотность.

Метод основан на законе Архимеда и сводится к нахождению объема образца по объему жидкости, вытесненной образцом при его погружении. В качестве жидкости может быть использована дистиллированная вода или любая другая жидкость с известной плотностью и хорошей смачиваемостью относительно материала образца. В качестве таких жидкостей можно применять ксилол, толуол и др.

Определение плотности обычно осуществляют на аналитических весах, оборудованных для взвешивания образца как на воздухе, так и в жидкости (рис. 4.15). Перед измерением образцы промывают водой, протирают спиртом, высушивают в сушильном шкафу. Массу образца на воздухе определяют прямым взвешиванием, помещая его на верхнюю площадку 3. Наливают жидкость в сосуд 6 до уровня слива. Помещают образец на площадку 5 и взвешивают его в жидкости. При взвешивании образцы не должны касаться стенок или дна сосуда. Температуры жидкости и воздуха должны быть одинаковыми. Результаты измерений записываются в таблицу по форме 4.3. Плотность образца рассчитывают по формуле

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} (\rho_{ж} - \rho_{в}) + \rho_{в}$$

Метод гидростатического взвешивания позволяет определять плотность с точностью  $\pm 10 \text{ кг/м}^3$ .

Форма 4.3. Определение плотности методом гидростатического взвешивания

№ образца	Температура воздуха $T, ^\circ\text{C}$	Масса образца на воздухе $m_1, \text{кг}$	Масса образца, погруженного в жидкость, $m_2, \text{кг}$	Потеря массы образца в жидкости $\Delta m = m_1 - m_2, \text{кг}$	Плотность жидкости $\rho_{ж}, \text{кг/м}^3$	Плотность воздуха $\rho_0, \text{кг/м}^3$	Плотность образца $\rho, \text{кг/м}^3$

*Пикнометрический метод определения плотности* также основан на определении объема образца по объему вытесненной жидкости при его погружении в эту жидкость. В качестве калиброванных сосудов применяют пикнометры емкостью 25 или 50 мл.

Подготавливают навеску материала в количестве 10—15 г в виде порошка, прошедшего через сито № 006 (10 000 отв/см<sup>2</sup>). Тонкое измельчение материала позволяет исключить погрешности, вносимые микропузырьками газов, заключенных в закрытых порах. Перед испытанием порошки некоторое время выдерживают в эксикаторе над осушающим веществом, например над хлористым кальцием.

Процедура измерений плотности включает следующие стадии: взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г тщательно вымытый и высушенный пикнометр ( $m_1$ );

взвешивают пикнометр с навеской материала ( $m_2$ );

заполняют пикнометр жидкостью (ксилолом или толуолом) до метки и кипятят на песчаной бане в течение 20—30 мин для удаления газов. (Эта операция может быть заменена выдерживанием пикнометров, содержащих порошок материала и заполненных жидкостью, в вакуум-эксикаторе при остаточном давлении 0,04 МПа в течение 15—20 мин);

охлаждают пикнометры до комнатной температуры и помещают в шкаф аналитических весов для термостатирования. Температуру контролируют термометром, установленным в шкафу весов;

доливают жидкость до метки, избегая нагрева его стенок теплом рук;

взвешивают пикнометр с навеской материала и жидкостью на весах ( $m_3$ );

удаляют порошок материала из пикнометра, тщательно его очищают;

наполняют пикнометр жидкостью и взвешивают его на аналитических весах ( $m_4$ ).

Результаты измерений заносят в таблицу по форме 4.4.

Ф о р м а 4.4. Результаты измерения плотности пикнометрическим методом

№ образца, характеристика	Масса пикнометра $m_1$ , кг	Масса пикнометра с порошком материала $m_2$ , кг	Масса пикнометра с порошком в жидкостью $m_3$ , кг	Масса пикнометра с жидкостью $m_4$ , кг	Плотность материала $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
---------------------------	-----------------------------	--	--	---	--

Плотность материала рассчитывают по формуле

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1)(\rho_{ж} - \rho_0)}{m_4 + (m_2 - m_1) - m_3} + \rho_0.$$

При правильном взвешивании и соблюдении правил точность измерения плотности составляет 0,1 кг/м<sup>3</sup>. Обычно пикнометрическим методом плотность определяют для двух параллельных проб, а затем вычисляют среднее значение.

**4.4.2. Определение прочности.** Прочность характеризует способность материалов сопротивляться разрушению при воздействии внешних нагрузок. Мерой прочности служит предельное напряжение, вызывающее разрушение образца под действием статической нагрузки. В зависимости от вида нагрузки различают прочность при сжатии, растяжении, изгибе, ударе и т. д.

Прочность реальных изделий получила название технической прочности. Теоретическую прочность материалов рассчитывают исходя из представления об идеальных бездефектных моделях, нагружаемых квазистатично при достаточно низких температурах. Теоретическая прочность зависит от энергии химической связи частиц материала.

Ориентировочно теоретическую прочность материалов можно оценить различными способами, один из которых может быть представлена формулой Орована

$$\sigma_{теор} \approx (0,1 - 0,2) E,$$

где  $\sigma_{теор}$  — теоретическая прочность;  $E$  — модуль упругости.

Сравнение технической прочности с теоретической показывает, что теоретическая прочность превышает техническую на 2—3 порядка. Согласно теории Гриффитса причиной резкого снижения технической прочности по сравнению с теоретической является существование дефектного поверхностного слоя. Среди поверхностных дефектов преобладают микротрещины, получившие название трещин Гриффитса.

Удаление поверхностного слоя, равно как и его защита от абразивного и химического воздействия, способствуют повышению технической прочности, что подтверждает положения теории Гриффитса.

Микротрещины являются сильными концентраторами напряжений. В вершинах трещин возникают напряжения, которые выше или находятся на уровне теоретической прочности материала.

В процессе хрупкого разрушения происходит превращение упругой энергии, сосредоточенной в объеме нагруженного твер-

дого тела, в поверхностную энергию разрушенных частей тела.

Острая трещина с радиусом в вершине, равным межатомному расстоянию  $a$ , и длиной  $l$  приводит к локальному повышению напряжения от приложенного к образцу  $\sigma_1$  до  $\sigma_{\max}$  в вершине трещины:

$$\sigma_{\max} = \sigma_1 (1 + 2 \sqrt{l/(2a)}) .$$

Критический размер трещины, способной развиваться под действием приложенного напряжения, расти и приводить к разрушению образца, можно найти из уравнения  $l_{кр} = 4\gamma_s - E/(\pi\sigma^2)$ , где  $\gamma_s$  — удельная поверхностная энергия;  $E$  — модуль упругости;  $\sigma$  — приложенное напряжение.

Критическое напряжение, способное вызвать хрупкое разрушение твердого тела, содержащего трещины длиной  $l$ , определяют по формуле

$$\sigma_{кр} = 2[(\gamma_s E)/(\pi l)]^{1/2} .$$

В случае пластического разрушения определяющим видом дефектов становятся дислокации. Дислокационный механизм деформации и разрушения обуславливает более низкий уровень предельных напряжений, вызывающих разрушение, по сравнению с теоретической величиной. Теоретическую прочность в случае пластического разрушения оценивают по формуле

$$\tau_{теор} \approx 0,03G ,$$

где  $G$  — модуль сдвига. Реальная прочность твердых тел с пластическим характером разрушения  $\tau \approx (10^{-4} - 10^{-5}) G$ . Расхождение значений теоретической и технической прочности обусловлено способностью дислокаций перемещаться и размножаться под действием внешних нагрузок. Кроме того, в реальных кристаллах перемещение дислокаций происходит не по схеме одновременного смещения всей цепочки атомов, а путем последовательных перемещений атомов в цепочке.

По мере приближения к температуре плавления вклад упругой деформации уменьшается.

При высоких температурах значительными становятся процессы диффузии, которые приводят к разупорядочению структуры и снижению плотности дислокаций.

Механизм хрупкого разрушения монолитных изотропных тел включает две стадии: 1) рост наиболее опасной трещины, а именно, крупной трещины с острой вершиной, которая расположена перпендикулярно направлению действия напряжения; 2) мгновенный рост большого числа трещин после превышения критической длины трещины.

Поверхность излома твердых тел после хрупкого разрушения имеет два участка. На одном участке излома поверхность зеркально гладкая, что соответствует этапу роста одной трещины, на втором участке она шероховатая, что соответствует одновременному росту и пересечению в процессе роста большого числа трещин.

Пластическое разрушение включает стадию пластического течения, в процессе которого происходит образование «шейки» в напряженном участке. После разрыва «шейки» образуются поверхности, имеющие форму чашечки или конуса.

Испытание на прочность является обязательным для большинства видов силикатных материалов, так как механическая прочность позволяет в первую очередь оценить пригодность материала для эксплуатации в тех или иных условиях.

Образцы для испытания прочности готовят одинаковыми по размеру и форме. Поскольку на величину прочности влияет большое число факторов, в том числе неконтролируемых, оценку прочности проводят для статически значимого числа образцов — трех, десяти или более. На прочность материала оказывают влияние прочность химической связи, фазовый состав, скорость нагружения, микроструктура и другие факторы. Обычно для силикатных материалов определяют прочность при сжатии, растяжении, изгибе и другие виды прочности. Каждый способ испытания имеет свои особенности в аппаратурном оформлении, а также в подготовке образцов к испытанию. Более высокую прочность материалы проявляют к действию сжатия, наименьшую — к действию растяжения (см. табл. 4.2).

Для оценки прочности большого числа материалов наиболее распространен способ испытания образцов на изгиб, в ходе которого определяют значение разрушающего изгибающего момента  $M$ , Н·м, которое относят к моменту сопротивления образца  $M_2$ , м<sup>3</sup>, т. е.  $\sigma_{изг} = M_1/M_2$ , Н/м<sup>2</sup>. Образцы готовят в виде балочек прямоугольного или квадратного сечения или стержней круглого сечения. Высота образцов должна превышать расстояние между опорами не менее чем в 5 раз. В большинстве случаев образцы не нуждаются в дополнительной механической обработке. С точки зрения методики проведения испытаний и подготовки образцов определение прочности при изгибе является значительно более простым, чем при испытаниях на растяжение и сжатие.

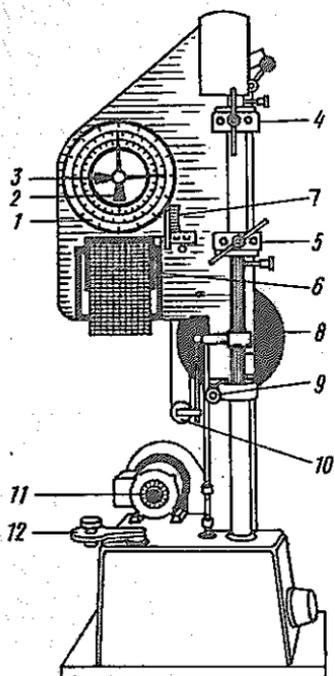
Испытание прочности на изгиб осуществляют на разрывных машинах типа FM-250 (рис. 4.16).

Шкала динамометра имеет три диапазона от 0 до 500, от 0 до 1000 и от 0 до 2500 Н. Для создания нагрузки более 500 Н на маятник машины навешивают грузы заданной массы. На разрывной машине имеется устройство для записи деформации образца по мере нагружения. Нагружение образца производится автоматически путем перемещения подвижных опор, осуществляемого путем системы передач от электромотора. На рис. 4.17 показана схема установки образца для определения прочности при изгибе.

Образец устанавливают на опоры, выполненные в виде трехгранных призм с закругленным верхним ребром.

Порядок испытания образцов включает следующие операции.

Рис. 4.16. Разрывная машина FM-250 (Германия)



1 — шкала измерителя нагрузки (динамометра); 2 — стрелка измерителя; 3 — стрелка-фиксатор; 4 — верхний зажим (опора); 5 — нижний зажим (опора); 6 — диаграмма для записи; 7 — шкала удлинения; 8 — нагрузка (дисковая гиря); 9 — валик, передающий нагрузку; 10 — распределительная ручка; 11 — электродвигатель; 12 — устройство для настройки скорости

- 1) устанавливают заданный диапазон динамометра; стрелки 2 и 3 должны находиться в крайнем левом положении;
- 2) устанавливают образец на опоры;
- 3) включают электродвигатель;
- 4) распределительную ручку переводят в рабочее положение (начало движения опор);

5) при разрушении образца распределительную ручку необходимо перевести в горизонтальное положение, т. е. переключить машину на холостой ход;

6) по положению стрелки-фиксатора 3 отсчитывают достигнутую максимальную нагрузку;

7) по диаграмме «нагрузка — деформация» определяют удлинение образца.

Результаты измерений записывают в таблицу по форме 4.5. Расчет предела прочности для каждого испытания осуществляют по одной из следующих формул:

для образцов круглого сечения

$$\sigma_{\text{пр}} = M_1/M_2 = (Fl/4) / (\pi d^3/32) = (8Fl) / (\pi d^3);$$

для образцов прямоугольного сечения

$$\sigma_{\text{пр}} = M_1/M_2 = (Fl/4) / (bh^2/6) = 3Fl / (2bh^2),$$

где  $M_1$  — изгибающий момент, Н·м;  $M_2$  — момент сопротивления, м<sup>3</sup>;  $F$  — разрушающая нагрузка, Н;  $l$  — расстояние между опорами, м;  $b$  — ширина образца, м;  $h$  — толщина образца, м.

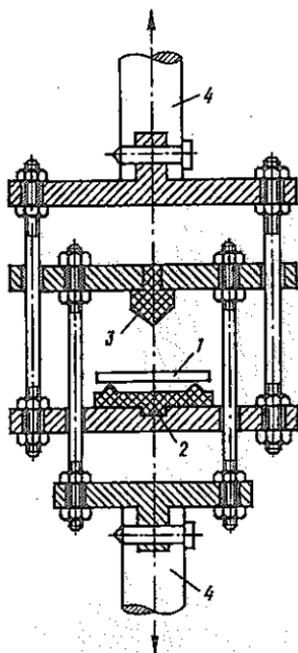


Рис. 4.18. Схема устройства для определения прочности при сжатии пористых материалов  
1 — образец; 2, 3 — риски на поверхности пуансона  
4 — пуансон; 5 — стальной цилиндр

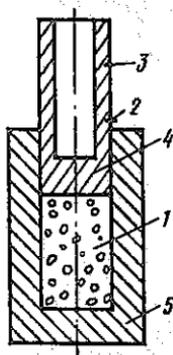


Рис. 4.17. Схема устройства для испытания на прочность при изгибе  
1 — образец; 2 — нижняя опора; 3 — верхняя давящая опора; 4 — направление движения тяги разрывной машины

#### Форма 4.5. Определение прочности на изгиб

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

Определение прочности при сжатии пористых материалов может быть осуществлено на гидравлическом прессе в соответствии с ГОСТ 9758—77. Форма для испытания показана на рис. 4.18. Она представляет собой полый стальной цилиндр, в который засыпают предварительно высушенные образцы. После засыпки вставляют пуансон, причем нижняя риска пуансона должна точно совпадать с верхним краем цилиндра. Цилиндр с пробой помещают на плиту гидравлического пресса, сдвигают материал до погружения пуансона до верхней риски и в этот момент фиксируют величину нагрузки  $F$ . Вдавливание пуансона должно осуществляться без перескоков со скоростью 0,5—1,0 мм/с. Прочность на сжатие определяют по формуле  $\sigma_{сж} = F/S$ , где  $S$  — площадь поперечного сечения цилиндра. Для каждого вида материала должно быть проведено не менее трех измерений, каждое из которых выполняют на новой порции

материала. Результаты измерений записывают в таблицу по форме 4.6.

**Ф о р м а 4.6. Определение прочности пористых материалов на сжатие**

№ образца, характеристика	Внутренний диаметр цилиндра $d$ , м	Площадь сечения цилиндра $S$ , м <sup>2</sup>	Расстояние между нижней и верхней рисками $h$ , м	Нагрузка в момент достижения верхней риски $F$ , Н	Прочность при сжатии $\sigma_{см}$ , МПа

**4.4.3. Определение модуля упругости.** Физический смысл модуля упругости становится очевидным из формулы  $\sigma = \epsilon E$ . Модуль упругости равен величине напряжения, вызывающего относительную деформацию  $\epsilon$ , равную 1. Это означает, что удлинение под нагрузкой должно быть равно первоначальной длине образца, так как  $\epsilon = \Delta l/l$ .

Определение модуля упругости может быть осуществлено различными способами, например: 1) путем измерения стрелы прогиба образца при поперечно статическом изгибе с помощью оптического длиномера; 2) ультразвуковой метод, основанный на определении скорости распространения звука в твердых телах. С помощью этого метода удастся наряду с модулем упругости определить еще одну константу, характеризующую упругие свойства материалов, — коэффициент Пуассона  $\mu$ .

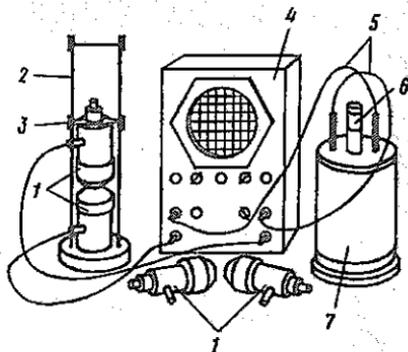
Измерения проводят на приборе УЗИС, внешний вид которого приведен на рис. 4.19. Прибор состоит из измерительной линии, в которой испытуемый образец находится между пьезокварцевыми датчиками 1, эталонной линии и электронного устройства, формирующего импульс напряжения для возбуждения кварцевых пластин измерительной и эталонной линий. Синхронный осциллограф позволяет сравнивать скорости прохождения ультразвуковых колебаний через эталон и испытуемый образец.

Принцип работы прибора состоит в следующем. Генератор коротких импульсов подает сигналы различной длительности. Передний фронт импульса запускает генератор коротких импульсов, которые возбуждают одновременно пластины в эталонной и измерительной линиях. Кварцевые пластины преобразуют электрические колебания в механические ультразвуковые колебания той же частоты. После прохождения ультразвуковых сигналов через эталонную или испытуемую среду они поступают на вторую кварцевую пластину и преобразуются в электрические сигналы, которые регистрируются электронной схемой прибора.

После усиления сигналы поступают на экран электронно-лучевой трубки. Вращая микрометрический винт 6, меняют расстояние между кварцевыми пластинами эталонной линии. На экране осциллографа добиваются при этом совмещения им-

Рис. 4.19. Прибор УЗИС

1 — пьезокварцевые датчики; 2 — станина; 3 — подвижная траверса; 4 — осциллограф; 5 — соединительные кабели; 6 — микрометрический винт со шкалой отсчета; 7 — эталонный блок



пульсов от эталонной и измерительной линий. Это означает, что время прохождения ультразвука в обеих средах оказывается одинаковым.

Последовательность измерений включает предварительный замер в эталонной линии (без испытуемого образца) и повторный замер при наличии испытуемого образца в измерительной линии.

Разность показаний микрометрического винта 6 позволяет определить высоту столба эталонной жидкости, время прохождения которого ультразвуком  $\tau_{\text{ст}}$  равно времени его прохождения в испытуемом образце  $\tau_{\text{обр}}$ .

Скорость распространения ультразвуковых колебаний в испытуемом образце находят из следующих соотношений:

$$\text{при } \tau_{\text{ст}} = \tau_{\text{обр}}, \tau_{\text{ст}} = L/c_{\text{ст}}; \tau_{\text{обр}} = l/c_{\text{обр}};$$

$$c_{\text{обр}} = (l/L c_{\text{ст}} = [l(h_2 - h_1)] c_{\text{ст}}.$$

где  $l$  — длина испытуемого образца, м;  $L$  — высота столба эталонной жидкости, равная  $h_2 - h_1$ ;  $h_2, h_1$  — показания микрометрического винта в 1-м и 2-м замерах;  $c_{\text{ст}}$  — скорость распространения ультразвука в эталонной жидкости.

В качестве эталонной жидкости применяют дистиллированную воду двойной перегонки.

В комплект прибора входят датчики как продольных, так и поперечных ультразвуковых колебаний, что позволяет последовательно определить скорость их распространения в образце.

Для испытаний применяют цилиндрические образцы высотой 12 мм с плоскопараллельными шлифованными торцами. На образцах данной высоты удается измерять скорости ультразвука в диапазоне от 800 до 6000 м/с. Увеличение высоты образцов приводит к повышению точности измерений, но в то же время сужает диапазон измеряемых скоростей.

Диаметр образца должен быть равен 15 мм или более. Для улучшения контакта поверхности образцов смазывают машинным или трансформаторным маслом. При измерении на

поперечных волнах смазывают растворами канифоли в спирте, различными бальзамами (пихтовым, еловым и др.).

Расчет свойств для изотропных сред проводят по формулам

$$E = 2q(1 + \mu)c_l^2; \quad \mu = [(c_l/c_t) - 2]/2 \left[ \left( \frac{c_l}{c_t} \right)^2 - 1 \right],$$

где  $q$  — плотность образца, кг/м<sup>3</sup>;  $c_l$  — скорость распространения продольных ультразвуковых волн в образце, м/с;  $c_t$  — скорость распространения поперечных ультразвуковых волн в образце, м/с.

Операции при измерении проводят в следующем порядке.

1. Включают прибор и прогревают в течение 10—15 мин.

2. Ручки «Яркость», «Усиление общее», «Усиление I» поворотом против часовой стрелки устанавливают минимальный уровень сигнала. Тумблер «Генератор» должен быть в положении «Выкл.».

3. На эталонном блоке тумблер должен находиться в положении «Выкл.», а ручка «Усиление II» — в положении минимального усиления.

4. После прогрева прибора осторожно поворачивают ручку «Яркость» до получения хорошо различимой горизонтальной линии. Четкого ее изображения добиваются ручкой «Фокус».

5. Устанавливают датчики продольных колебаний, предварительно смазав их поверхности маслом. Соединительными проводами подключают датчики к прибору.

6. Включают тумблер «Генератор», ручкой «Усиление I» устанавливают амплитуду затухающих колебаний не выше 50 мм. Тумблер развертки изображения находится в положении «Длинная».

7. Включают тумблер на эталонном блоке, ручкой «Усиление II» устанавливают максимальную амплитуду сигнала затухающих колебаний, проходящих через эталонную жидкость.

8. Вращением ручек «Усиление I», «Усиление общее», «Мощность» добиваются равенства амплитуд обоих сигналов.

9. Совмещают на экране осциллографа импульсы измерительной и эталонной линий. Вращением ручки «Задержка» перемещают импульс измерительной линии к левому краю развертки. Вращением микрометрического винта осуществляют приблизительное наложение эталонного импульса на измерительный.

10. Переключают тумблер развертки в положение «Короткая». Совмещают первые полуволны на левой стороне импульсов вращением микрометрического винта. Кроме того, добиваются максимальной амплитуды 3-й и 4-й полуволн совмещенных импульсов. (Отсчет полуволн ведут с левой стороны импульсов).

11. Записывают показания микрометра  $P_1$ .

12. Устанавливают образец между датчиками измерительной линии. Повторяют операции 5—11 и записывают показания микрометра  $P_2$ .

Аналогичные операции выполняют после установки датчиков поперечных колебаний. Для достижения максимальной амплитуды сигнала в измерительной линии допускается вращение одного из датчиков вокруг оси.

Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу по форме 4.7.

Форма 4.7. Определение модуля упругости и коэффициента Пуассона на приборе УЗИС

№ образца, характеристика	Скорость распространения волны в эталонной жидкости $c_{ст}$ (при температуре ... °C)	Датчики продольных колебаний			Датчики поперечных колебаний			$(c_s/c_t)^2$	Модуль упругости, $E$ , МПа	Коэффициент Пуассона, $\mu$
		$P_1$ , мм	$P_2$ , мм	$c_l$ , м/с	$P_1$ , мм	$P_2$ , мм	$c_t$ , м/с			

#### 4.4.4. Определение микротвердости и микрохрупкости.

**Определение микротвердости.** Твердость характеризует способность поверхностного слоя материала сопротивляться деформации или разрушению. Твердость как разновидность прочностных свойств материала характеризует прочность поверхностного слоя при вдавливании, царапании, резании и других способах воздействия.

Критерием прочности при вдавливании является предел упругости, превышение которого может приводить к разрушению поверхностного слоя или необратимой (пластической) деформации.

Твердость материала зависит от химического и фазового состава материалов, их структуры, прочности химических связей, состояния поверхности. Она характеризует такие важные технологические свойства материалов, как скорость и режимы шлифования, полирования, сверления, резания, абразивоустойчивость, сопротивление царапанию и т. п.

Количественно твердость может быть определена с помощью одного из следующих методов: вдавливания в образец индентора (статическая твердость), деформация при динамической нагрузке (динамическая твердость), царапания или истирания абразивом.

Твердость минералов принято характеризовать по десятичной шкале Мооса. Характеристика твердости в этом случае является относительной и определяется как способность более твердого материала царапать заостренным концом более мягкий. Значения баллов по шкале Мооса для десяти эталонных минералов и соответствующие им значения микротвердости в МПа приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3. Значения твердости эталонных минералов шкалы Мооса и соответствующие значения микротвердости

Минерал	Номер по шкале Мооса	Микротвердость $H$ , МПа
Тальк	1	24
Гипс	2	360
Кальцит	3	1090
Флюорит	4	1890
Апатит	5	5360
Ортоклаз	6	7950
Кварц	7	11200
Топаз	8	14270
Корунд	9	20060
Алмаз	10	100600

Для определения твердости керамических материалов обычно применяют метод Бринелля, где в качестве вдавливаемого индентора применяют стальной шарик диаметром 1,0—1,5 мм. Величина создаваемых при вдавливании нагрузок достигает 300 Н.

В приборе Роквелла индентором может служить стальной шарик (для более мягких материалов) или алмазный конус с полусферической вершиной (для более твердых материалов). Нагрузка достигает 150 Н.

Расчет твердости по методу Бринелля можно проводить по упрощенной формуле

$$H = P/\pi r^2,$$

где  $H$  — твердость;  $P$  — нагрузка;  $r$  — радиус сферического отпечатка (ямки).

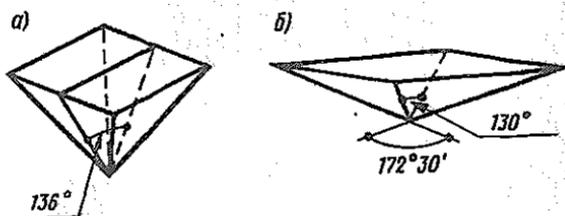
Ошибка при вычислениях не превышает, как оказалось, 1%, если отношение  $r/R \leq 0,2$  ( $R$  — радиус шарика).

В способе Роквелла твердость определяют по разности глубин отпечатков.

Для испытания по методам Бринелля и Роквелла образцы должны иметь достаточно большие размеры. Толщина образца должна более чем в 10 раз превышать глубину отпечатка.

Метод Виккерса основан на вдавливании прямоугольной в основании алмазной пирамидки с углом у вершины  $136^\circ$  (рис. 4.20, а). Этот способ широко применяется для определения микротвердости стекол, спаллов, керамических материалов. Малый размер отпечатков, оставляемых алмазной пирамидкой под нагрузкой до 200 Н, составляющий десятки или сотни микрометров (до 250 мкм), позволяет изучать микротвердость отдельных фаз в многофазных материалах. Для испытания особо твердых материалов применяют алмазную пирамидку асимметричной формы, образующую отпечаток в виде параллелограмма (способ Кнупа, рис. 4.20, б).

Рис. 4.20. Алмазные пирамидки-инденторы  
 а — квадратная пирамидка Виккерса; б — пирамидка Кнупа



Для измерения микротвердости по методу Виккерса применяют микротвердометр ПМТ-3 (рис. 4.21), который состоит из основания, колонки, предметного столика, винтового окулярного микрометра, нагружающего механизма, осветителя, системы объективов. Предметный столик 10 может крестообразно перемещаться на 10 мм во взаимоперпендикулярных направлениях при помощи микрометрических винтов 9. Величина перемещения столика фиксируется с помощью отсчетного приспособления с точностью до 10 мкм. При помощи рукоятки предметный столик может быть повернут на  $180^\circ$  после ослабления стопорного винта 11.

Винтовой окулярный микрометр 14 представляет собой окуляр с отсчетным приспособлением, состоящим из винта, гайки, отсчетного барабанчика 12 и каретки с подвижной сеткой.

На сетке имеются две риски, перекрестие (рис. 4.22), которое наводят на отпечаток пирамидки, а также неподвижная шкала.

Нагружающий механизм состоит из штока 16, в нижний конец которого вставляется оправка 17 с алмазной пирамидкой. На утолщенную часть штока устанавливается гиря от 5 до 200 г. Для получения отпечатка шток 16 опускают путем вращения рукоятки 19 против часовой стрелки.

Освещение поверхности исследуемого объекта осуществляется электролампочкой осветителя, которая питается от электросети через трансформатор 29. Светофильтры 24 позволяют регулировать освещенность поверхности объекта.

Подготовка прибора к работе включает:

1) определение цены деления отсчетного барабана окуляр-микрометра;

2) проверку чувствительности нагружающего механизма и, в случае необходимости, его регулирование;

3) проверку центрировки прибора.

Определение цены деления отсчетного барабана окуляр-микрометра производят следующим образом:

устанавливают окуляр по глазу наблюдателя на резкое изображение неподвижной шкалы и перекрестия, что достигается путем вращения оправы глазной линзы;

на предметный столик микроскопа устанавливают объект-микрометр (прилагается в комплекте к микроскопу), добиваются

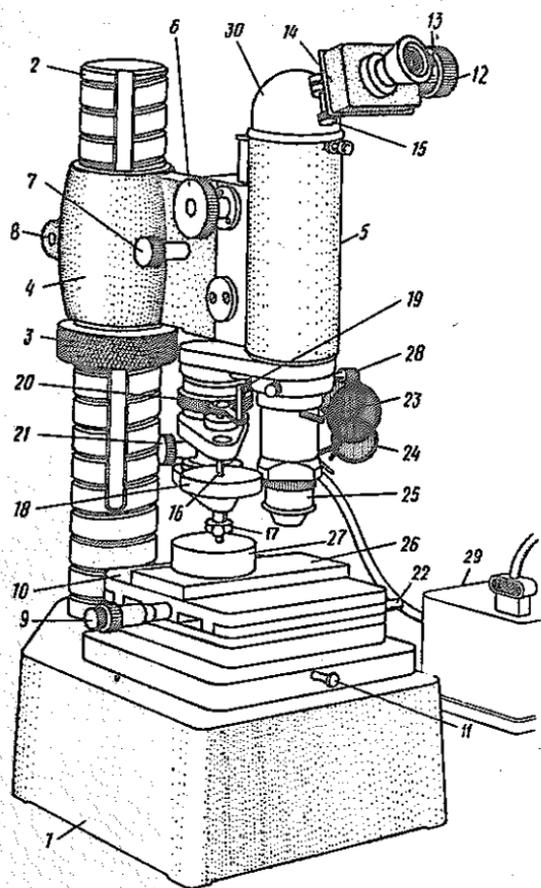


Рис. 4.21. Микротвердомер ПМТ-3 для измерения микротвердости материалов

1 — основание; 2 — колонка; 3 — гайка; 4 — кронштейн; 5 — тубус микроскопа; 6 — винт грубого перемещения; 7 — винт микрометрического перемещения; 8 — зажимной винт; 9 — микрометрический винт; 10 — предметный столик; 11 — стопорный винт; 12 — микрометрический винт окуляр-микрометра; 13 — отсчетный барабан; 14 — окуляр-микрометр; 15 — винт; 16 — шток; 17 — оправка; 18 — груз; 19 — рукоятка; 20 — регулировочная гайка; 21 — винт; 22, 23 — рукоятки; 24 — светофильтр; 25 — объектив; 26 — планка; 27 — образец; 28 — центрировочные винты; 29 — трансформатор; 30 — наклонная окулярная трубка

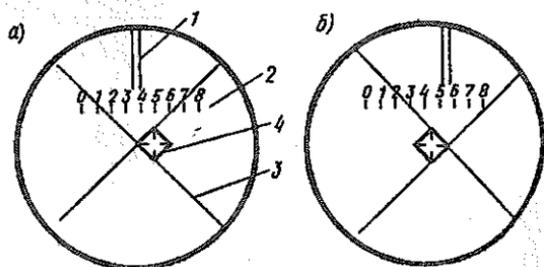


Рис. 4.22. Измерение диагонали отпечатка  
1 — риски; 2 — неподвижная шкала; 3 — подвижная шкала; 4 — отпечаток алмазной пирамидки

четкого изображения его делений и располагают их параллельно штрихам неподвижной шкалы окуляра;

производят отсчет значений с барабана окуляр-микрометра, совмещая вначале его подвижное перекрестие с одним из штрихов объект-микрометра, а затем перемещая перекрестие на возможно большее число делений. Разность отсчетов по барабану  $y$  со-

поставляют с числом делений объект-микрометра (0,01 мм). Цену деления отсчетного барабана окуляр-микрометра вычисляют по формуле

$$x = nz/y.$$

Если, например, при данном объективе перекрестие сместилось на 15 делений, которым соответствует 250 делений барабана, то цена деления барабана  $x = 15 \cdot 0,01/250 = 0,0006$  мм, т. е. 0,6 мкм.

Цена деления барабана зависит от усиления объектива 25, поэтому при смене объектива определение цены деления необходимо проводить заново.

Обычно к прибору прилагают два объектива — с 487-кратным и 135-кратным увеличением.

Масштаб увеличения прибора находят из отношения  $k = z/x$ .

Чувствительность нагружающего механизма проверяют, опуская ненагруженный шток на поверхность шлифа алюминия или хлорида натрия. В этом случае при 487-кратном увеличении не должно быть отпечатка. Помещение на шток груза 0,5 г должно вызвать появление отпечатка алмазной пирамидки на поверхности эталонных материалов.

Проверка центрировки прибора включает установку на предметном столике одного из эталонных шлифов, получение резкого изображения поверхности шлифа, помещение груза 100 г на площадку штока нагружающего механизма, поворот столика по часовой стрелке до упора, нанесение отпечатка пирамидки, возвращение столика в исходное положение. (Внимание! Во избежание порчи алмазного наконечника шток с пирамидкой должен быть сразу же поднят вверх и в процессе измерений, центрировки и других операций всегда находиться в поднятом состоянии).

Если центрировка прибора не нарушена, то отпечаток пирамидки должен совпадать с центром перекрестия сетки окуляра микрометра, который установлен в нулевое положение. В этом положении перекрестие подвижной сетки совпадает с делением 4 неподвижной сетки (см. рис. 4.22), а измерительный барабан установлен на отметке 0. Если отпечаток не совпадает с центром перекрестия, прибор центрируют с помощью центрировочных винтов 28. Для этого центр отпечатка подводят к центру перекрестия окуляр-микрометра, установленного в нулевое положение. Повторяют операцию по нанесению отпечатка и подведению его к центру перекрестия центрировочными винтами до тех пор, пока не будет достигнута центрировка прибора.

Подготовка прибора является ответственным этапом экспериментальных исследований, поскольку она во многом определяет надежность и достоверность получаемых результатов.

После подготовки прибора производят следующие операции.

1. Отбирают и подготавливают образцы материалов в виде пластин, дисков и т. д. небольшого размера ( $20 \times 20$  или  $15 \times 15$  мм), одна сторона которых должна быть тщательно отполирована.

2. Закрепляют образец 27 с помощью пластилина и ручного прессы на съемной планке 26 таким образом, чтобы его поверхность оказалась строго параллельной рабочей плоскости предметного столика. (Ручной пресс входит в комплект прибора). Помещают планку на предметный столик и закрепляют зажимами.

3. Вставляют в нижнюю часть штока 16 алмазную пирамидку таким образом, чтобы риска на оправке 17 совпала с риской на нижней части штока, после чего закрепляют пирамидку винтом, находящимся на оправке.

4. Помещают необходимый груз на утолщенную часть штока. При этом рукоятка 19 должна быть повернута по часовой стрелке в крайнее положение. Груз выбирают с таким расчетом, чтобы длина диагонали не превышала 10 мкм.

5. Включают осветитель микроскопа. При положении предметного столика 10, соответствующем его повороту до упора в крайнее левое положение, что достигается поворотом рукоятки 22 по часовой стрелке, при помощи микроскопа и микрометрических винтов 9 предметного столика 10 выбирают место для нанесения уколов алмазной пирамидкой. При этом добиваются хорошей фокусировки поверхности объекта. (Осторожно! Во избежание повреждения линзы необходимо следить, чтобы объектив не касался поверхности образца). Выключают осветитель.

6. Поворачивают предметный столик 10 против часовой стрелки до упора.

7. Медленно поворачивают рукоятку 19 (в течение 10—15 с) против часовой стрелки примерно на  $180^\circ$ . 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 19 по часовой стрелке в исходное положение.

8. Предметный столик с помощью рукоятки 22 плавно возвращают в исходное положение, вращая его по часовой стрелке до упора. Включают осветитель, устанавливают резкое изображение отпечатка пирамидки. (Отпечаток виден как квадрат с крестообразным расположением вершин).

9. Измеряют диагональ отпечатка, подводя отпечаток с помощью микрометрических винтов 9 к перекрестию окуляр-микрометра таким образом, чтобы две стороны перекрестия примыкали к двум сторонам отпечатка (см. рис. 4.22, а). Производят отсчет значений по неподвижной шкале и по отсчетному барабану 13. Затем вращают измерительный барабан 12 до совмещения перекрестия с двумя противоположными сторонами

отпечатка (см. рис. 4.22, б), после чего вновь производят отсчет. Следует помнить, что один полный оборот барабана (100 делений) соответствует одному делению на неподвижной шкале. Если обозначить число делений на неподвижной шкале через  $a$  и число делений барабана через  $b$ , то координаты перекрестия в положении 1 будут равны  $100a_1 + b_1$ , а в положении 2 —  $100a_2 + b_2$ . Разность этих значений равна длине диагонали отпечатка пирамидки. Умножая ее на цену деления отсчетного барабана  $x$ , получаем длину диагонали отпечатка  $l$ , выраженную в мкм:

$$l = [(100a_2 + b_2) - (100a_1 + b_1)] x.$$

10. Рассчитываем микротвердость материала по формуле

$$H = (1854P/l^2) 10^3,$$

где  $H$  — микротвердость материала, МПа;  $P$  — нагрузка, Н;  $l$  — диагональ отпечатка, мкм.

Для повышения надежности и достоверности результатов экспериментального определения микротвердости на каждый исследуемый образец наносят не менее 10 уколов алмазной пирамидкой. Диагональ каждого отпечатка измеряют не менее трех раз и по ним находят среднее значение диагонали одного отпечатка.

Результаты определений и расчетов заносят в таблицу по форме 4.8.

Ф о р м а 4.8. Результаты определения микротвердости

№ отпечатка	Нагрузка $P$ , кг	Цена деления отсчетного барабана $x$ , мкм	Число делений барабана в положении 1	Число делений барабана в положении 2	Длина диагонали, число делений барабана	Длина диагонали $l$ , мкм

**Определение микрохрупкости.** С помощью твердометра ПМТ-3 можно также определить микрохрупкость, характеризующую способность твердых тел к хрупкому разрушению.

Действие внешних нагрузок приводит к образованию в твердых телах с хрупким разрушением нерелаксированных внутренних напряжений. Деформация изделий при этом является упругой и подчиняется закону Гука, т. е.  $\sigma = \varepsilon E$ , где  $\sigma$  — напряжение,  $E$  — модуль Юнга,  $\varepsilon$  — относительная деформация. Вплоть до момента разрушения хрупких тел их деформация имеет упругий характер и не проявляет в сколько-нибудь заметной степени следов пластической деформации.

Возникающие в твердом теле внутренние напряжения

могут вызвать локальные разрывы химических связей, что ведет к образованию микротрещин.

Отличительными чертами хрупкого разрушения являются сравнительно небольшие значения относительной деформации ( $\epsilon < 0,1$ ), при которой происходит разрушение, и высокая скорость процесса разрушения.

Мерой хрупкости материала служит его сопротивление ударной нагрузке, когда длительность действия нагрузки мала. Количественно хрупкость в таком случае равна работе разрушения  $A$ , кН · м, отнесенной к площади поперечного сечения образца, т. е. удельная ударная работа  $a = A/S$ .

Идеально хрупкими телами по характеру разрушения являются силикатные и оксидные стекла. Значения  $a$  для силикатных стекол лежат в узкой области от 1,5 до 2,0 кН/м.

Ударная работа разрушения пластических материалов, например, металлов, почти в  $10^2$  раз выше, чем силикатных стекол.

Хрупкость зависит от химического состава, скорости приложения нагрузки, фазового состава материала, способов термической обработки изделий, состояния и обработки поверхности. Упрочнение изделий тем или иным способом, а также повышение прочности поверхности приводят к увеличению их микрохрупкости.

Определение микрохрупкости основано на создании микротрещин путем вдавливания алмазной пирамидки в поверхность изделия.

Относительная шкала Н. Ю. Икорниковой (табл. 4.4) позволяет дать ориентировочную оценку микрохрупкости материала исходя из характера расположения микротрещин относительно отпечатка алмазной пирамидки.

При условии действия постоянной внешней нагрузки микрохрупкость будет тем выше, чем выше показатель хрупкости в баллах, найденный по относительной шкале. Применяя эталонные вещества и материалы с близкими значениями хрупкости, можно достаточно точно дать количественную характеристику микрохрупкости исследуемого материала.

Расчет микрохрупкости по формуле Дертева позволяет сразу выразить микрохрупкость в виде напряжения, вызывающего образование микротрещин при хрупком микроразрушении материала. Расчет проводят по формуле

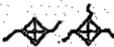
$$R = 0,48 \frac{P}{4d^2 + l^2} (1 + 2\mu),$$

где  $R$  — микрохрупкость, МПа;  $P$  — нагрузка на индентор, кг;  $d$  — длина диагонали отпечатка, м;  $\mu$  — коэффициент Пуассона;  $l$  — длина трещины, м.

Значения коэффициента Пуассона для силикатных стекол изменяются от 0,11 до 0,30. Для листового стекла он равен 0,22.

Последовательность измерений микрохрупкости на приборе

**Таблица 4.4. Относительная шкала для оценки микрохрупкости (по методу Н. Ю. Икорниковой)**

№ п. п.	Вид отпечатка алмазной пирамидки	Описание отпечатка	Балл хрупкости
1		Отпечаток без видимых трещин и сколов	0
2		Одна небольшая трещина, отходящая от вершины отпечатка	1
3		Трещина, отходящая от стороны отпечатка, или две трещины в прилегающих вершинах	2
4		Две трещины в противоположных вершинах или три трещины в разных вершинах	3
5		Больше трех трещин, один-два скола вблизи отпечатка	4
6		Множественные сколы около отпечатка	5

ПМТ-3 такая же, как при измерении микротвердости. Определение микрохрупкости может быть совмещено с измерением микротвердости. Отличие состоит в том, что для наблюдения хрупкого разрушения стекла требуются более высокие значения нагрузок. Нагрузку увеличивают до тех пор, пока не будут получены отпечатки с микротрещинами типа 2, 3 или 4 (см. табл. 4.3).

Результаты измерений длины трещины заносят в таблицу, аналогичную для измерения микротвердости.

Следует учесть, что ни микротвердость, ни тем более микрохрупкость не являются константами вещества. Они характеризуют вероятность того, что данный показатель лежит в некотором интервале значимых величин. Как и все прочностные свойства материалов, вероятные значения микрохрупкости и микротвердости должны быть получены в результате статистической обработки  $n$ -го числа экспериментальных данных. Поэтому для каждого образца обычно проводят достаточное для статистической обработки число измерений. Обычно на поверхность исследуемого образца наносят не менее 10 отпечатков алмазной пирамидки, предварительно подобрав нагрузку, обеспечивающую четкий отпечаток пирамидки в сочетании с отдельными микротрещинами возле него.

Практически более удобно наносить не единичный отпечаток пирамидки с последующим измерением длины его диагонали, а сразу нанести цепочку отпечатков, перемещая образец с помощью винта 9 на определенное расстояние (как минимум на 2,0—2,5*l*), а уже после этого провести последовательное измерение диагоналей цепочки отпечатков.

Статистическая обработка результатов осуществляется по типичной схеме и позволяет оценить доверительный интервал экспериментально найденного среднего значения.

#### 4.5. Теплофизические свойства

**4.5.1. Определение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР).** Нагревание или охлаждение твердых тел сопровождается изменением их линейных размеров, объема и даже формы (в случае анизотропных сред).

Количественными характеристиками термического расширения служат температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР)  $\alpha$  и температурный коэффициент объемного расширения (ТКОР)  $\beta$ . Истинные значения этих коэффициентов определяют как дифференциальные величины, учитывающие приращения размеров тела при повышении температуры:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \left( \frac{dl}{dt} \right)_p; \quad \beta = \frac{1}{V_0} \left( \frac{dV}{dt} \right)_p,$$

где  $l$  и  $V_0$  — исходные значения длины и объема образца при температуре 20 °С.

На практике пользуются средними значениями ТКЛР и ТКОР, определяемыми для некоторого температурного интервала  $t - t_0$  и вычисляемыми по формулам

$$\alpha = (l_t - l_0) / [l_0(t - t_0)],$$

где  $l_t$  — длина образца при нагревании до температуры  $t$ ;

$$\beta = (V_t - V_0) / [V_0(t - t_0)].$$

В случае изотропных твердых тел  $\beta \approx 3\alpha$ , в то время как для анизотропных сред  $\beta \approx \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$ , где  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  — значения ТКЛР в направлении главных осей  $x, y, z$ . Наиболее сильно анизотропия свойств проявляется у кристаллических материалов со слоистой структурой. Например, у графита  $\alpha_1 = -10 \cdot 10^{-7}$ ,  $\alpha_2 = 270 \cdot 10^{-7}$ , град.<sup>-1</sup>.

Тепловое расширение твердых тел в общем случае зависит от прочности химической связи между атомами или ионами, фазового состава материала, степени протяженности кремнекислородного радикала, координационного состояния таких компонентов, как алюминий, бор, титан и др.

В табл. 4.5 приведены средние значения ТКЛР типичных материалов, получаемых путем высокотемпературного синтеза.

Можно видеть, что значения ТКЛР силикатных материалов

изменяются в широких пределах от отрицательных величин до  $300 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>. Температурные коэффициенты линейного расширения материалов необходимо учитывать при изготовлении спаев, глазурных и эмалевых покрытий, а также при эксплуатации конструкционных, строительных и других материалов.

Т а б л и ц а 4.5. Средние значения ТКЛР некоторых материалов

Вещество, материал	Температурный интервал, °С	$\alpha \cdot 10^7$ , град <sup>-1</sup>
β-кварц	20—300	115
Кварцевое стекло	20—300	5
Корундовая керамика (99% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	20—1000	80—85
Листовое стекло	20—300	89
Фарфор	20—1000	60
Шамотные огнеупоры	20—1000	45—60
Динасовые огнеупоры	20—100	115—130
Сподуменовые ситаллы	20—400	-0,7—15
Высококремнеземистые ситаллы	20—400	170—300

Для определения ТКЛР силикатных и других тугоплавких неметаллических материалов применяют различные методы: интерферометрический, рентгеновский, dilatометрический, микроскопический, метод весового термометра, метод двойной нити и др.

Наибольшее распространение получил dilatометрический метод. Для испытания образцов до 1000 °С применяют горизонтальные и вертикальные кварцевые dilatометры. Вертикальные кварцевые dilatометры типа ДКВ-4, ДКВ-5 находят широкое применение при исследовании ТКЛР материалов до 1000 °С. Спиральный нагреватель изготовлен из сплава ЭП-595, температуру в печи определяют хромель-алюмелевой или платина-платинородиевой термопарой. При температурах выше 1000 °С детали измерительных блоков изготавливают из керамики, в состав которой входят кордиерит, карбид кремния, корунд, или из монокристаллов сапфира. В качестве нагревателей применяют стержни из карбида кремния, дисилицида молибдена или сплава платины и родия.

Dilatометр ДКВ-5А предназначен для автоматической регистрации термического расширения твердых тел в интервале температур 20—900 °С.

Образцы для исследования готовят в виде стержней длиной  $50 \pm 3$  мм и диаметром от 2,5 до 8 мм. Торцы стержней должны быть отшлифованы, непараллельность торцов не должна превышать  $\pm 0,02$  мм.

Электропитание прибора осуществляется от промышленной однофазной сети напряжением 220 В и частотой 50 Гц. Потребляемая мощность не превышает 1,2 кВт. При эксплуатации прибора должны соблюдаться правила техники безопасности,

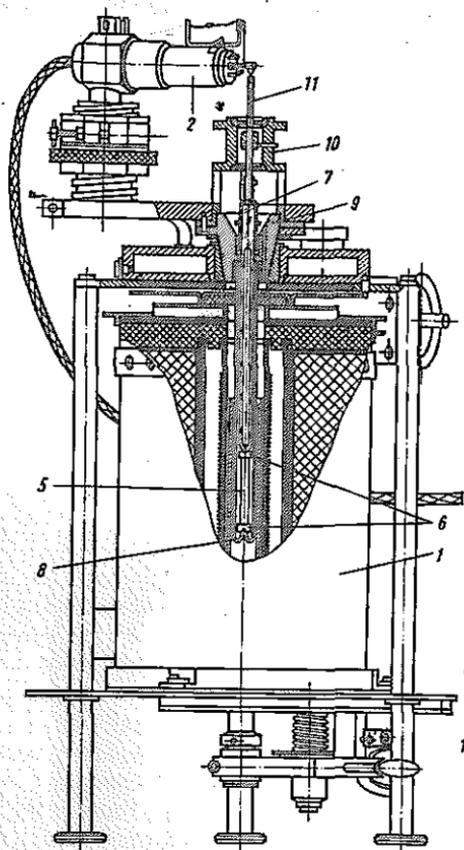
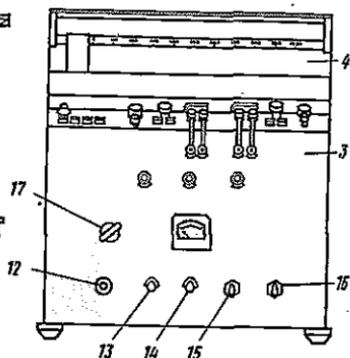


Рис. 4.23. Кварцевый дилатометр ДКВ-5А

1 — шахтная электрическая печь; 2 — измеритель удлинения; 3 — пульт управления; 4 — двухкоординатный потенциометр; 5 — образец; 6 — кварцевые пластины; 7 — кварцевый стержень; 8 — опорная кварцевая трубка; 9 — базовая коническая втулка; 10 — пружинная головка; 11 — шпindel пружинной головки; 12 — тумблер двигателя реохорда; 13 — тумблер сети; 14 — тумблер нагревателя; 15 — тумблер механофона; 16 — тумблер вентилятора; 17 — ручки установки нуля реохорда



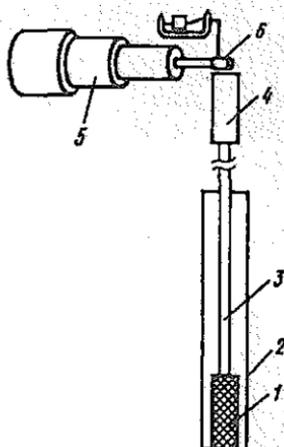
установленные для работы с электрическим напряжением до 1000 В.

На рис. 4.23 показан внешний вид кварцевого дилатометра ДКВ-5А. Автоматический дилатометр состоит из шахтной электрической печи, держателя испытуемого образца с измерителем удлинения, пульта управления, двухкоординатного потенциометра.

Испытуемый образец помещают в опорную кварцевую трубку (рис. 4.24).

Отличительная особенность дилатометра состоит в том, что кварцевый толкатель, передающий изменения длины образца на измеритель, подвешен на плоских пружинах, вследствие чего он перемещается без трения. Это способствует повышению чувствительности прибора и точности измерений. Прибор позволяет измерять значения ТКЛР более  $10 \cdot 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$ . Пульт управления прибора построен по блочному принципу. Блоки и отдельные элементы смонтированы на выдвижной панели.

Рис. 4.24. Устройство кварцевого блока  
 1 — образец; 2 — опорная кварцевая трубка; 3 — кварцевый стержень; 4 — шпindel пружинной головки; 5 — механотронный преобразователь (механотрон 6М × 5С); 6 — измерительный стержень, закрепленный на оси механотрона



На переднюю панель пульта вынесены ручка для поворота ползуна реохорда, выключатели, амперметр для контроля силы тока в нагревателе, сигнальные лампы (сети, нагревателя, механотрона).

На заднюю панель выведены клеммы для подсоединения термопары, розетки для подключения нагревателя печи, вентилятора, потенциометра ПДП, шнур для подсоединения пульта к печи, предохранитель, клемма для заземления.

Прецизионное измерение линейных изменений осуществляется с помощью чувствительного преобразователя — малогабаритного сдвоенного диодного механотрона 6Мх5С.

Операции при работе на дилатометре производят в следующем порядке.

1. Подготавливают прибор к работе. Ручку реохорда устанавливают в нулевое положение. Все тумблеры потенциометра находятся в положении «Выключено», кварцевый блок поднят, подвижная система блока арретирована, установлена скорость подъема температуры, установлена диаграмма на потенциометре, включена вода, включены тумблеры «Сеть», «Механотрон», клавиши «Есть», «Двигатели», «Диаграмма».

2. Измеряют длину и диаметр образца.

3. Устанавливают испытуемый образец в кварцевый блок, освобождают подвижную систему от арретира.

4. Устанавливают кронштейн механотрона в такое положение, чтобы его чувствительная игла касалась центра торцевой поверхности шпинделя; положение кронштейна фиксируют винтом.

5. Устанавливают стрелку потенциометра по осям «х» и «у» ручками «Установка нуля».

6. Проверяют правильность установки образца, опускают кварцевый блок в печь, закрывают верхнее отверстие рабочей зоны печи, повторно проверяют правильность установки образца.

7. Включают запись потенциометра, тумблер «Нагреватель», тумблер двигателя нагревателя.

8. Производят нагревание кварцевого блока с образцом и записывают удлинение образца при нагревании относительно ТКЛР кварцевого стекла. После чего выключают нагреватель, поднимают кварцевый блок, охлаждают печь.

9. Результаты эксперимента сводят в таблицу по форме 4.9.

Ф о р м а 4.9. Результаты измерения удлинения образца при нагревании

Характеристика образца	$T_i, ^\circ\text{C}$	$T_{i+1}, ^\circ\text{C}$	$\Delta l_{i0}$ , мкм	$\Delta l_i$	$\alpha_{\text{ср}}^k \cdot 10^7$ , град $^{-1}$	$\alpha_{\text{инт}}^k \cdot 10^7$ , град $^{-1}$	Средний ТКЛР $\alpha_{\text{ср}}^k \cdot 10^7$ в интервале $T_i - T_{i+1}$ , град $^{-1}$	Интегральный ТКЛР $\alpha_{\text{инт}}^k \cdot 10^7$ в интервале $T_0 - T_i$ , град $^{-1}$

Средний температурный коэффициент (ТКЛР) испытуемого образца вычисляют по формуле

$$\alpha_{\text{ср}} = \frac{(\Delta l_i - \Delta l_{i0})}{l_0} \frac{1}{T_{i+1} - T_i} + \alpha_{\text{ср}}^k,$$

где  $l_0$  — длина образца при  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $\Delta l_i$  — разность отклонений стрелки потенциометра по оси «у» в интервале температур  $T_{i+1} - T_i$ ;  $\Delta l_{i0}$  — уход нуля прибора в интервале температур  $T_{i+1} - T_i$ ;  $\alpha_{\text{ср}}^k$  — среднее значение ТКЛР кварцевого стекла в интервале температур  $T_{i+1} - T_i$ .

Интегральный ТКЛР испытуемого образца рассчитывают по формуле

$$\alpha_{\text{инт}} = \frac{\Delta l_{\text{инт}} - \Delta l_{i0}}{l_0} \frac{1}{T_i - T_0} + \alpha_{\text{инт}}^k,$$

где  $\Delta l_{\text{инт}}$  — разность отклонений стрелки потенциометра по оси «у» в интервале температур  $T_i - T_0$ ;  $\alpha_{\text{инт}}^k$  — интегральный ТКЛР кварцевого стекла в интервале температур  $T_i - T_0$ .

**4.5.2. Определение коэффициента теплопроводности.** Теплопроводность характеризует способность вещества проводить теплоту в градиентном температурном поле в направлении от более горячих участков к более холодным.

В изотропных твердых телах распространение теплоты подчиняется закону Фурье:

$$q = -\lambda \cdot \text{grad } T = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x},$$

где  $q$  — плотность теплового потока, Дж/(м $^2 \cdot$  с);  $|q| = Q/S\tau$ ;  $Q$  — тепловой поток, Дж;  $S$  — площадь поперечного сечения образца, м $^2$ ;  $\tau$  — время, с;  $\partial T/\partial x$  — градиент температур вдоль нормали к изотермической поверхности, град/м;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности, Дж/(м  $\cdot$  с  $\cdot$  град) или Вт/(м  $\cdot$  град).

Для анизотропных твердых тел направление теплового потока не совпадает с нормалью к изотермической поверхности. Общий вид уравнения в данном случае записывается следующим образом:

$$q_i = -\lambda_i \frac{\partial T}{\partial x_i}.$$

Относительно главных осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  уравнения имеют вид:

$$q_1 = -\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial x}; \quad q_2 = -\lambda_2 \frac{\partial T}{\partial y}; \quad q_3 = -\lambda_3 \frac{\partial T}{\partial z}.$$

Перенос теплоты в твердом теле может осуществляться как за счет теплового движения свободных электронов ( $\lambda_{эл}$ ), так и за счет коллективных колебаний системы взаимосвязанных частиц в твердом теле ( $\lambda_{реш}$ ). Для любого твердого тела суммарная теплопроводность  $\lambda$  равна сумме электронной и решетчатой теплопроводностей, т. е.  $\lambda = \lambda_{эл} + \lambda_{реш}$ , однако вклад каждой составляющей может быть существенно различным и определяется электронным строением твердого тела. В металлах  $\lambda_{эл} \gg \lambda_{реш}$ , в то время как в диэлектриках  $\lambda_{эл} \rightarrow 0$ ,  $\lambda \approx \lambda_{реш}$ .

Тепловой поток в твердых телах можно сравнить с распространением упругих волн в системе связанных между собой частиц вещества. Согласно квантовой теории Дебая (1912) энергия тепловых волн квантуется. Минимальная величина энергии кванта теплового колебания получила название «фонон» и определяется из уравнения  $E_{хол} = \hbar\omega$ , где  $\hbar$  — постоянная Планка, отнесенная к  $2\pi$ ,  $\omega$  — круговая частота. Нагретое твердое тело можно представить в виде сосуда, заполненного идеальным газом, состоящим из частиц — фононов. Фононы обладают способностью перемещаться в пространстве, ограниченном размерами сосуда (т. е. твердого тела). Столкновение фононов с поверхностями раздела фаз приводит к их отражению внутрь твердого тела. Фононы взаимодействуют также с точечными дефектами структуры, различными включениями, областями неупорядоченного расположения частиц. При столкновении фононов друг с другом или с перечисленными выше препятствиями может происходить возникновение или исчезновение фононов по следующим схемам:

$$\begin{aligned} \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 &\rightarrow \hbar\omega_3 \\ \hbar\omega_1 &\rightarrow \hbar\omega_2 + \hbar\omega_3. \end{aligned}$$

Таким образом, средняя длина свободного пробега фононов определяется их рассеянием на поверхностях, ограничивающих геометрические размеры твердого тела, их рассеянием на дефектах структуры и рассеянием фононов на фононах. Длина свободного пробега в реальных кристаллических твердых телах невелика и составляет 0,8—50 нм.

Повышение температуры, как и нарушение периодичности

расположения частиц в структуре, приводит к уменьшению длины свободного пробега фононов и снижению теплопроводности (рис. 4.25). Длина свободного пробега фононов в стеклах не превышает 0,8 нм. Эта величина соизмерима с размерами группировки из двух или трех тетраэдров, т. е. с размерами областей ближнего порядка. Из рис. 4.25 видно, что теплопроводность стеклообразного кварца примерно на два порядка меньше теплопроводности кристаллического кварца.

Поскольку колебания атомов в твердом теле являются ангармоническими, установление теплового равновесия оказывается возможным за конечный промежуток времени. Ангармонический характер колебания частиц предопределяет рассеяние фононов и приводит к сокращению длины их свободного пробега.

Для широкой области температур  $\lambda_{\text{реш}} = (1/3) c_v \langle v_{\text{за}} \rangle \langle l_{\phi} \rangle$ , где  $c_v$  — теплоемкость твердого тела (в области низких температур  $c_v \approx T^3$ );  $\langle v_{\text{за}} \rangle$  — средняя скорость распространения фононов, равная скорости звука;  $\langle l_{\phi} \rangle$  — средняя длина свободного пробега фононов.

При температурах  $T \gg \Theta_D$  ( $\Theta_D$  — температура Дебая)  $c_v \approx \text{const}$ , и зависимость коэффициента теплопроводности от температуры определяется видом температурной зависимости длины свободного пробега фононов. Поскольку  $\langle l_{\phi} \rangle \approx 1/T$ , то и  $\lambda_{\text{реш}}$  в этой области температур пропорционально  $1/T$  (рис. 4.26, кривая 2).

При температурах  $T < \Theta_D$ ,  $c_v \approx (T/\Theta_D)^3$ ,  $\langle l_{\phi} \rangle \approx e^{\Theta_D/T}$ , тогда  $\lambda_{\text{реш}} \approx T^3 e^{\Theta_D/T}$ . Вблизи  $T \rightarrow \text{ОК}$   $\lambda_{\text{реш}} \approx T^3$ .

В табл. 4.6 приведены значения коэффициентов теплопроводности и удельной теплоемкости для различных видов

Т а б л и ц а 4.6. Теплофизические свойства некоторых тугоплавких веществ и материалов

Вещество, материал	Теплопроводность, $\Lambda$ , Вт/(м · К)		Удельная теплоемкость $c_p$ , Дж/(кг · К)	
	при температуре, К			
	298	1273	298	1273
1. $\beta$ -кварц	$\parallel c$ 13,6 $\perp c$ 7,2	—	—	—
2. Корунд	29,2	5,8	840	1090
3. Кварцевое стекло	1,34	—	890	—
4. Листовое стекло	0,87	—	850	—
5. Фарфор	1,7	—	—	—
6. Шамот	1,17	1,52	880	1090
7. Динас	1,17	1,64	800	1010
8. Кирпич глиняный	0,8—0,9	—	750	—
9. Пеностекло	0,06—0,18	—	—	—
10. Магнетит	5,85	3,51	920	1090
11. Жаростойкий перлитобетон	0,16	—	—	—

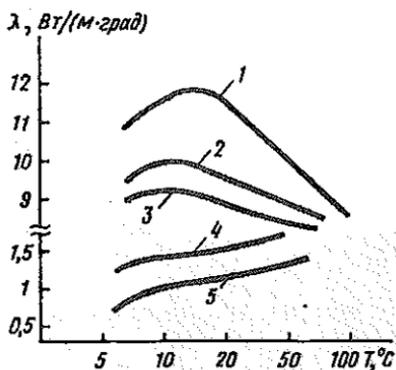


Рис. 4.25. Зависимость теплопроводности кремнезема от температуры по мере аморфизации его структуры 1 — кристаллический кварц; 2, 3, 4 — возрастание степени аморфизации по мере увеличения дозы облучения; 5 — аморфный (стеклообразный) кремнезем

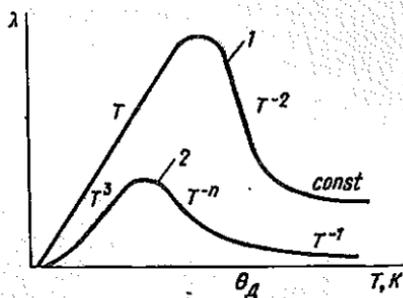


Рис. 4.26. Зависимость теплопроводности металлов (1) и диэлектриков (2) от температуры

тугоплавких неметаллических и силикатных веществ и материалов.

В общем случае коэффициент теплопроводности зависит от плотности вещества, типа структуры, наличия дефектов, пористости, степени разупорядочения структуры, размеров тела, состояния поверхности и других параметров.

Характер изменения теплопроводности определяется тем, как влияет тот или иной фактор на колебания системы взаимосвязанных частиц в твердом теле.

Повышение массы частиц и соответственно увеличение плотности вещества приводит к уменьшению амплитуды и частоты колебаний совокупности химически связанных частиц в диэлектриках, в результате чего теплопроводность снижается.

Тип структуры — каркасные, слоистые, цепочечные и островные вещества — также оказывает большое влияние на теплопроводность. Увеличение числа катионов щелочных и щелочноземельных металлов способствует снижению теплопроводности, в то время как уменьшение протяженности кремнекислородных анионных группировок способствует увеличению частоты и амплитуды колебаний и, как следствие, повышению теплопроводности.

Образование твердых растворов приводит к усложнению структуры и понижению теплопроводности. Теплопроводность пористых тел ниже теплопроводности монолитных твердых тел, а именно,  $\langle \lambda_{пор} \rangle = \langle \lambda_{мсп} \rangle (1 - P)$ , где  $P$  — степень пористости материала.

Методы измерения теплопроводности можно разделить на две группы:

с использованием нестационарного (мгновенно действующего) источника теплоты;

с использованием стационарных тепловых потоков, проходящих через образец, в котором установился градиент температуры.

Методы, основанные на создании стационарного теплового потока через образец, более просты и совершенны в аппаратурном оформлении.

При установившемся тепловом потоке, проходящем через образец, можно принять, что  $dT/dx \approx (T_1 - T_2)/\delta$ , где  $\delta$  — толщина стенки.

Для измерения теплопроводности материалов, включая массовые измерения в производственных и лабораторных условиях, может быть применен измеритель теплопроводности ИТ-Л-400 (рис. 4.27). Принцип работы прибора соответствует модели динамического калориметра и предусматривает создание в измеряемом образце градиента температуры, который может быть определен экспериментально, а также одновременное измерение количества теплоты, поступающей в образец.

Диапазон изменения значений теплопроводности, доступный для измерителя, составляет 0,1—5,0 Вт/(м · К) в интервале температур от —100 до +400 °С. Измерения проводят на образцах в форме дисков (рис. 4.28) диаметром  $15 \pm 0,3$  мм и высотой от 0,5 до 5,0 мм или в форме полых цилиндров. Отклонения размеров, формы и степени шероховатости поверхностей образцов приводят к увеличению погрешности измерений. При подготовке образцов следует предотвратить образование фасок на краях дисков.

Внешний вид прибора показан на рис. 4.27. В состав измерителя входят измерительный блок, блок питания и микроамперметр Ф-195.

На передней панели измерительного блока расположены: сигнальная лампа 2; переключатель «Измерение» 4 с позициями  $t_c$ ,  $P_t$ ,  $P_o$ , «Уст. 0»; переключатель «Температура» 5 для установки заданной температуры измерения. Измерительный блок включает также измерительную ячейку (тепломер) 3. Тепломер состоит из двух половин; верхняя половина может быть поднята и отведена в сторону (по часовой стрелке) до упора для установления и смены образца. На блоке питания и регулирования 6 расположены: сигнальная лампа 7, кнопка «Сеть» 8, рукоятка 9 для установки начального напряжения, кнопка «Нагрев» 10 для выключения нагревателя, вольтметр 11.

Микровольтамперметр 12 типа Ф-195 на передней панели имеет: переключатель параметров и диапазонов измерений 13, кнопки переключения шкалы измерений 14, 15, разъем 16, кнопку «Сеть» 17, сигнальную лампу 18, вольтметр 19.

На рис. 4.29 изображена схема измерительной части тепломера. Она включает основание 4, пластину тепломера 3, контактную пластину 2 и теплопоглощающий стержень 5. Иссле-

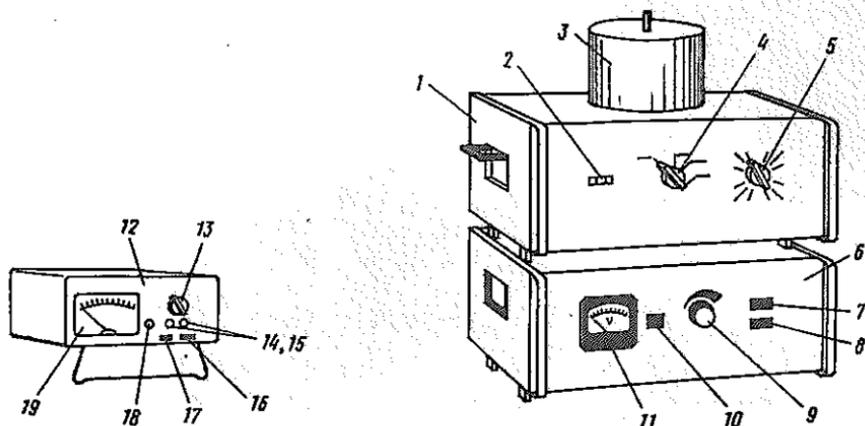
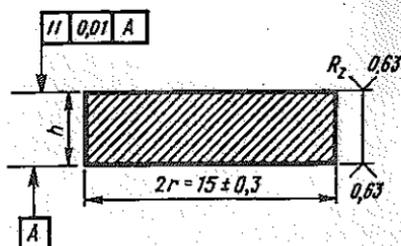


Рис. 4.27. Измеритель теплопроводности ИТ-Л-400

1 — измерительный блок; 2, 7, 18 — сигнальные лампы; 3 — измерительная ячейка (тепломер); 4 — переключатель «Измерение»; 5 — переключатель «Температура»; 6 — блок питания и регулирования; 8, 17 — кнопки «Сеть»; 9 — рукоятка для установки начального напряжения; 10 — кнопка «Нагрев»; 11, 19 — вольтметры; 12 — микроамперметр Ф195; 13 — переключатель параметров и диапазонов измерений; 14, 15 — кнопки переключения диапазонов измерений 50—0—50 и 0—100; 16 — разъем

Рис. 4.28. Образец для определения теплопроводности



дуремый образец 1 помещают между контактной пластиной и стержнем.

Нагревание тепломера осуществляют со средней скоростью 0,1 град/с. Регулирование температуры происходит автоматически.

Для измерения готовят образцы в виде дисков диаметром  $15 \pm 0,3$  мм и высотой 0,5—5 мм. Отрицательные температуры создаются путем заполнения верхней части корпуса измерительной ячейки жидким азотом.

В основу работы тепломера положен принцип создания в образце градиента температур при одновременном определении количества теплоты, поступающей в образец.

Для практического осуществления этой цели тепловой поток

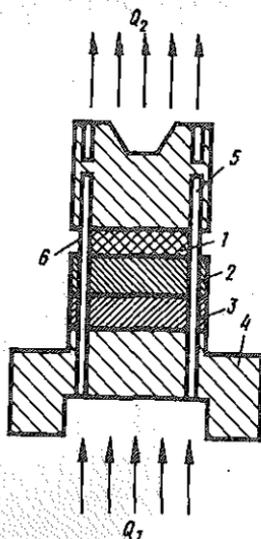


Рис. 4.29. Схема устройства измерительного узла измерителя теплопроводности  
 1 — образец; 2 — контактная пластина; 3 — промежуточная пластина; 4 — основание; 5 — стержень; 6 — термомоляр;  $Q_1$  и  $Q_2$  — входящий и выходящий тепловые потоки

от основания ячейки 4 передают через пластину тепломера, контактную пластину 2, образец 1, и затем он поглощается стержнем 5.

Для получения надежных результатов размеры составных частей измерительной ячейки должны быть подобраны таким образом, чтобы поток теплоты, поглощенный образцом и пластиной тепломера, был в 5—10 раз меньше потока теплоты, поглощаемого стержнем. В этом случае в пластине и образце устанавливается поток, близкий к стационарному, и температура в них изменяется линейно в направлении теплового потока.

В ходе эксперимента измеряют температуру стержня  $t_s$ , перепад температур на образце  $P_o$  и на пластине тепломера  $P_p$ . Поскольку стержень и контактная пластина изготовлены из материала с высокой теплопроводностью, то возможным перепадом температуры на них можно пренебречь.

Измерения указанных параметров производят с помощью микровольтамперметра 12 при соответствующем положении переключателя 4.

Расчету теплового потока через образец предшествует градуировка прибора, включающая расчет количества теплоты, поглощаемой пластиной тепломера, изготовленной из меди. Зная изменение температуры этой пластины в течение определенной длительности нагрева и известную для меди как стандартного материала величину теплоемкости, рассчитывают тепловой поток, поступающий в пластину. Для каждой температуры величину потока можно рассматривать как константу прибора.

При определении теплопроводности операции производят в следующем порядке.

1. Подключить блок 6 и микровольтамперметр 12 к сети напряжением 220 В, включить кнопку «Сеть» 17.

2. Переключатель 5 установить в положение «25 °С», переключатель измерения 4 — в положение «Уст. 0», кнопку переключателя 15 — в положение 0—100 и проверить установку верхней стрелки прибора 19 на нуле шкалы. При наличии отклонений арретиром установить стрелку на нуль.

3. Подготовить образец, измерить его толщину и диаметр (с точностью до  $\pm 0,01$  мм), определить массу (с точностью  $\pm 0,001$  г).

4. Установить образец в измерительную ячейку.

5. Включить кнопку 8 «Сеть». Стрелка вольтметра должна стоять на нуле. В случае отклонений оттянуть рукоятку 9 для расцепления зубчатого привода и, вращая рукоятку 9, установить стрелку на нуль. Вернуть рукоятку в исходное положение, с помощью рукоятки 9 по вольтметру 11 установить начальное напряжение ( $\approx 50$  В при начале работы от 25 °С).

6. Включить кнопку «Нагрев» 10 и осуществить измерение искомых параметров. Для этого переключатель 5 установить на заданную температуру измерения, переключатель 4 — в положение  $t_c$ . Когда температура стержня достигнет заданного переключателем 9 значения, стрелка прибора 19 подойдет к нулевой отметке шкалы. В этот момент переключатель 4 последовательно перевести в положения  $P_1$  и  $P_2$  и снять отсчет на шкале 19 (число малых делений). Затем переключатель 5 перевести в новое положение и повторить цикл измерений.

Измерения следует проводить через каждые 25 °С в заданном интервале температур.

7. Для завершения измерений выключить нагрев ячейки (кнопка 10); установить рукояткой 9 (вращая против часовой стрелки) нулевое напряжение на вольтметре 11; переключатель 4 установить в положение «Уст. 0»; кнопкой 8 выключить блок 6, а кнопкой 17 — микровольтамперметр.

Результаты измерения занести в таблицу по форме 4.10.

Ф о р м а 4.10. Результаты определения теплопроводности

Характеристика образца	Характеристика прибора	$t_c$ , °С	$P_1$ , дел	$P_2$ , дел	$P_0 \cdot 10^4$ , $K \cdot m^2 / Bt$	$\sigma_c$	$A_1$ , $K/m$	$\bar{T}$ , °С	$\lambda$ , $Bt / (m \cdot K)$

8. Провести расчет теплопроводности в следующем порядке: вычислить поправку на теплоемкость исследуемого образца по формуле

$$\sigma_c = c_0/2 (c_0 + c_c);$$

рассчитать тепловое сопротивление образца

$$R_0 = \frac{P_0 S (1 + \sigma_c)}{P_r K_r} - P_k;$$

вычислить коэффициент теплопроводности образца

$$\lambda = h/P_0;$$

рассчитать среднюю температуру, при которой проведено измерение теплопроводности

$$\bar{T} = t_c + 0,5 \Delta t P_0,$$

где  $h$  — высота исследуемого образца, м;  $\sigma_c$  — поправка на теплоемкость исследуемого образца;  $c_0$  — теплоемкость исследуемого образца, равная  $c_0^{\text{уд}} m_0$ , Дж/К;  $c_c$  — теплоемкость медного стержня, равная  $c_c^{\text{уд}} m_c$ , Дж/К;  $P_0$  — тепловое сопротивление образца,  $\text{м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$ ;  $P_k$  — поправка, учитывающая тепловое сопротивление участков заделки термопар;  $m_0$  — масса образца, кг;  $m_c$  — масса стержня, кг;  $P_0$  — перепад температур на образце, мкВ;  $P_r$  — перепад температур в рабочем слое тепломера, мкВ;  $S$  — площадь поперечного сечения образца,  $\text{м}^2$ , диаметр которого равен  $2r$ , м;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности,  $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ ;  $K_r$  — тепловая проводимость тепломера,  $\text{Вт}/\text{К}$ ;  $\Delta t$  — чувствительность термопары,  $\text{К}/\text{мВ}$ ;  $t_c$  — температура, при которой проводились замеры,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $\bar{T}$  — средняя температура образца.

Величины  $K_r$ ,  $P_k$ ,  $c_c$  являются константами прибора и их определяют при градуировке тепломера по некоторому эталону.

В табл. 4.7 приведены некоторые справочные данные о теплоемкости меди, а также о чувствительности хромель-алюмелевой термопары.

Таблица 4.7. Данные о теплофизических свойствах меди и чувствительности термопары

$t_c, ^{\circ}\text{C}$	$c_c^{\text{уд}}$ , Дж/(кг · К)	$\lambda$ меди, Вт/(м · К)	$\Delta t$ , К/мВ
—100	345	407	37,8
—50	365	395	29,0
0	376	387	25,0
50	392	381	24,5
100	400	377	24,7
150	405	375	25,0
200	408	373	25,0
250	412	372	24,8
300	417	371	24,2
350	422	368	23,8
400	425	365	23,7

При работе на приборе необходимо соблюдать правила техники безопасности, учитывая, что в эксплуатации находится оборудование с рабочим напряжением до 1000 В. В первую оче-

редь необходимо проверить качество подсоединения к сети, наличие и надежность заземления. Во избежание обморожения жидким азотом необходимо осторожное обращение с ним. Переливать жидкий азот из транспортировочного сосуда следует через горловину, медленно наклоняя сосуд. Переносить, снимать и погружать транспортировочный сосуд с жидким азотом следует только вдвоем. Нельзя оставлять транспортировочный сосуд Дьюара вблизи отопительных элементов, допускать нагрева солнечными лучами и другими источниками теплоты. При хранении жидкого азота горловина сосуда должна быть закрыта специальной крышкой.

Поскольку измерительный узел ячейки нагревают в ходе эксперимента до температуры  $400^{\circ}\text{C}$ , смену образцов можно осуществлять только после полного охлаждения измерительного узла до комнатной температуры.

**4.5.3. Определение удельной теплоемкости.** Теплоемкость характеризует способность вещества поглощать тепловую энергию. Мерой теплоемкости является количество теплоты, которое затрачивается на нагревание единицы массы вещества на один градус. Различают теплоемкость при постоянном давлении  $c_p$  (изобарная теплоемкость) и при постоянном объеме  $c_v$  (изохорная теплоемкость), истинные значения которых определяют по формулам

$$c_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p; \quad c_v = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v,$$

где  $Q$  — количество теплоты;  $H$  — энтальпия;  $U$  — внутренняя энергия;  $T$  — температура, К.

Среднее значение теплоемкости может быть найдено из соотношения

$$(c_{cp})_p = Q/m\Delta t.$$

В зависимости от способа выражения массы различают следующие виды теплоемкости: мольная теплоемкость  $c$ , Дж/(моль · К); удельная теплоемкость  $c$ , Дж/(кг · К); атомная теплоемкость  $c$ , Дж/(г-атом · К).

Поскольку объем вещества при нагревании сохранить постоянным достаточно трудно, обычно определяют среднюю теплоемкость при постоянном давлении.

Обратная зависимость теплоемкости от массы означает, что в случае твердых тел с большой массой их средняя теплоемкость будет мала и для их нагревания потребуются большее количество тепловой энергии, чем для твердых тел с малой массой.

Согласно квантовой теории теплоемкости твердое тело следует рассматривать как упругую среду, в которой по мере повышения температуры устанавливается непрерывный набор колебаний с разными частотами, ограниченный некоторой максимальной частотой. Это положение имеет место при повышении темпера-

туры до температуры Дебая,  $\Theta_D$ , при которой устанавливается непрерывный спектр частот, ограниченный максимально возможным (для конкретной системы химически связанных частиц) значением частоты колебаний, обозначаемым  $\omega_D$ .

Повышение температуры выше  $\Theta_D$  не приводит к изменению спектра частот, хотя амплитуда колебаний возрастает.

Особенности температурной зависимости набора колебаний от температуры находят свое выражение в температурной зависимости теплоемкости. При низких температурах ( $T < \Theta_D$ ) теплоемкость зависит от температуры:  $c_v = 234R(T^3/\Theta_D)$ . В области высоких температур ( $T > \Theta_D$ ) теплоемкость не зависит от температуры (закон Дюлонга и Пти) и оказывается равной в случае одноатомных веществ:  $c_v \approx 3R \approx 25$  Дж/(моль · К); в случае многоатомных веществ  $c_v = n \cdot 3R$ , где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $n$  — число атомов в молекуле.

Тепловые упругие колебания атомов в твердом теле квантованы. Квант энергии тепловых колебаний  $E_0 = \hbar\omega$ , где  $\hbar$  — постоянная Планка — Дирака;  $\hbar = h/2\pi$  ( $h$  — постоянная Планка;  $\omega$  — частота тепловых упругих колебаний).

Температура Дебая может быть найдена как расчетным, так и экспериментальным путем для многих видов простых твердых тел. Для твердых тел сложного химического и фазового составов температура Дебая может быть ориентировочно оценена по температуре плавления  $\Theta_D = (0,2...0,3) T_{пл}$ .

В табл. 4.6 приведены средние значения удельной теплоемкости для некоторых веществ и материалов. Теплоемкость большинства тугоплавких веществ — силикатов, оксидов, карбидов — мало зависит от особенностей строения их решеток, в то время как зависимость от числа атомов очевидна. Например, молярная теплоемкость для силикатов кальция составов  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  изменяется по мере увеличения числа атомов соответственно от 131,5 до 208,1 и 266,3 Дж/(моль · К).

В случае некоторых керамических материалов наблюдается небольшой рост теплоемкости при температурах, лежащих выше температуры Дебая. Это явление связывают с затратами тепловой энергии на образование точечных дефектов, на магнитное разупорядочение, на повышение энергетического состояния электронов.

Теплоемкость веществ в стеклообразном состоянии мало отличается от теплоемкости тех же веществ в кристаллическом состоянии.

Измерение теплоемкости осуществляют на приборе ИТ-с-400, подобного по своему устройству прибору для измерения теплопроводности ИТ-Л-400 (см. рис. 4.27). Он также состоит из трех блоков: измерительного, блока питания и регулирования и микроамперметра с аналогичными функциональными задачами каждого из них. Особенность прибора заключается во внутреннем устройстве измерительной ячейки. Исследуемый

образец помещают внутри металлической ампулы и закрывают ее крышкой.

Для исследования порошкообразных веществ, волокнистых материалов и жидкостей (с плотностью не менее  $800 \text{ кг/м}^3$ ) их помещают в тонкостенный медный стакан, соответствующий размеру ампулы.

Нагревание ячейки происходит со средней скоростью  $0,1 \text{ град/с}$ . Регулирование температуры осуществляется автоматически. Скорость нагревания определяется величиной начального напряжения. Температурный диапазон измерений удельной теплоемкости составляет  $100\text{--}400^\circ\text{C}$ . Предел допустимой погрешности  $\pm 10\%$ . Продолжительность измерения во всем диапазоне температур не превышает  $2,5 \text{ ч}$ .

Охлаждение образца до низких температур производится жидким азотом, переливаемым из специального сосуда в верхнюю часть корпуса измерительной ячейки.

В основу работы прибора ИТ-с-400 положен сравнительный метод динамического калориметра с тепломером и адиабатической оболочкой.

Принцип определения удельной теплоемкости состоит в том, что в процессе непрерывного нагревания образца в адиабатических условиях, т. е. когда нет перепада температур между ампулой и внутренней поверхностью корпуса измерительной ячейки, с помощью микроамперметра и секундомера фиксируется время запаздывания нагрева ампулы до заданной температуры по сравнению с основанием.

Монолитные образцы готовят в виде дисков диаметром  $15 \pm 0,1 \text{ мм}$  и высотой  $10 \pm 0,5 \text{ мм}$ . Для улучшения теплового контакта образца со стенками ампулы применяют смазку или графитовый порошок.

Операции при определении удельной теплоемкости проводят в следующем порядке.

1. Подготовить прибор к работе. Подключить блок питания и регулирования и микроамперметр к сети напряжением  $220 \text{ В}$ . Установить кнопки «Сеть» и «Нагрев» в положение «Выключено», переключатель «Измерение» в положение «Уст. 0». Стрелки вольтметров *11* и *19* (см. рис. 4.27) должны быть на нуле. При наличии отклонений стрелки установить на нуль арретирами.

2. Образец взвесить с точностью до  $\pm 0,001 \text{ г}$ .

3. Установить образец в измерительную ячейку, для чего верхнюю половину корпуса измерительной ячейки *3* поднять вверх и отвести в сторону по часовой стрелке до упора.

4. Контактные поверхности образца, ампулы, крышки протереть бензином, после чего нанести тонкий слой смазки (при исследовании жидкостей и порошков смазку не применяют).

5. Возвратить на место верхнюю половинку корпуса измерительной ячейки (повернуть против часовой стрелки и надеть на направляющие вертикальные штыри). Блок питания и регу-

лирования выключить кнопкой 8 «Сеть». Стрелка вольтметра 11 должна стоять на нуле. В случае отклонений оттянуть рукоятку 9 для расцепления зубчатого привода и поворотом рукоятки установить стрелку в нулевое положение, после чего вернуть рукоятку 9 в исходное состояние.

6. Установить переключатель 5 «Температура» на начальную температуру измерения (25 °С), а переключатель «Измерение» 4 — в положение  $t_1$ .

7. Включить кнопку 10 «Нагрев» и, оттянув на себя рукоятку 9, установить по вольтметру начальное напряжение 40 В (при работе от 25 °С).

8. Включить секундомер в момент достижения температуры измерения, что соответствует прохождению стрелки микроамперметра через нуль шкалы 19.

Перевести переключатель 4 «Измерение» в положение  $t_2$  и выключить секундомер в момент прохождения стрелки микроамперметра через нуль шкалы 19. Таким образом фиксируется время  $\tau$  — время запаздывания нагрева ампулы с образцом относительно основания ячейки.

9. Перевести переключатель 5 «Температура» на следующую температуру (50 °С) и повторить замер времени в соответствии с п. 8. Измерения следует проводить через каждые 25 °С в заданном интервале температур.

Расчет удельной теплоемкости проводят по следующей формуле:

$$c = (K_r/m_0)(\tau_T - \tau_T^0),$$

где  $c$  — удельная теплоемкость образца, Дж/(кг · К);  $m_0$  — масса образца, кг;  $\tau_T$  — время запаздывания нагрева ампулы с образцом до температуры  $T$  относительно основания ячейки, с;  $\tau_T^0$  — время запаздывания нагрева пустой ампулы до температуры  $T$  относительно основания;  $K_r$  — тепловая проводимость тепломера, Вт/К.

Величины  $\tau_T^0$  и  $K_r$  являются постоянными прибора и определяются в процессе его градуировки.

Результаты измерений заносят в таблицу по форме 4.11.

**Форма 4.1.** Результаты измерения удельной теплоемкости

Образец № ...

Масса образца ... кг

Температура, °С	$\tau_T$ , с	$\tau_T^0$ , с	$K_r$ , Вт/К	$c$ , Дж/(кг · К)

После завершения измерений выключают кнопку 10 «Нагрев», рукояткой 9 устанавливают стрелку вольтметра 11 на нулевое положение, выключают кнопку 8 «Сеть» и отключают блоки от сети.

**4.5.4. Определение термической стойкости.** Термическая стойкость характеризует способность материалов выдерживать резкие перепады температуры без разрушения. Термостойкость силикатных материалов зачастую целиком определяет возможности их использования. Она зависит от состава и строения материала, формы и размеров изделий, прочности химических связей, механической прочности, теплового расширения, теплопроводности, скоростей нагревания и охлаждения. Обилие параметров затрудняет создание единой методики определения термостойкости.

Резкое охлаждение или нагревание приводят к возникновению в материале упругих термических напряжений (растяжения, сжатия, сдвига и т. п.). Величина и природа напряжений зависят от природы материала, размера и формы изделий, условий охлаждения или нагрева.

В качестве количественной меры термостойкости принимают разность температур, при которой происходит разрушение тела в заданных условиях испытания.

Термостойкость изделий к нагреванию выше их термостойкости к охлаждению, так как в первом случае возникают напряжения сжатия, а во втором — напряжения растяжения. Поскольку предел прочности силикатных материалов выше при действии напряжений сжатия, то и термостойкость в этом случае оказывается более высокой.

Для изотропных сред термостойкость растет с повышением предела прочности и коэффициента температуропроводности и с понижением коэффициента теплового расширения и модуля Юнга. Высокая температуропроводность  $\lambda_c = \lambda/c\rho$  (где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности,  $c$  — теплоемкость,  $\rho$  — плотность) обеспечивает более быстрое выравнивание температуры по сечению образца.

В многофазных материалах создаются условия для снижения скорости распространения трещин при термоударах, что способствует повышению термостойкости изделий. Возможное смещение зерен относительно друг друга при термоударах гетерофазных материалов способствует значительному снижению термоупругих напряжений и, следовательно, повышению термостойкости.

Расчет термостойкости может быть проведен по одной из нижеследующих формул, учитывающих прочностные и теплофизические свойства материалов.

Для расчета термостойкости изотропных материалов применяют уравнение Винкельмана — Шотта:

$$\Delta t_{\text{мин}} = S [\sigma_{\text{рвст}} / (\alpha E)] \sqrt{\lambda_c},$$

где  $\sigma_{\text{рвст}}$  — предел прочности материала при растяжении, МПа;  $\alpha$  — ТКЛР, град<sup>-1</sup>;  $E$  — модуль упругости, МПа;  $\lambda_c$  — коэффициент температуропроводности, м<sup>2</sup>/с;  $S$  — фактор формы — константа, учитывающая размеры и форму изделий; определяет характер распределения напряжений в центре и на поверхности образца.

Широкое применение находит также уравнение, учитывающее прочность на растяжение и коэффициент Пуассона  $\mu$ :

$$\Delta t_{\text{макс}} = [\sigma_{\text{раст}} (1 - \mu) / (E\alpha)] S.$$

Если известно экспериментально найденное значение термостойкости  $\Delta t_{\text{эксп}}$ , то можно ориентировочно оценить  $\Delta t_{\text{макс}}$  по формуле

$$\Delta t_{\text{макс}} = \Delta t_{\text{эксп}} S.$$

Термостойкость силикатных материалов зависит от их прочности, линейного расширения, теплопроводности и других параметров. Поскольку перечисленные свойства силикатных материалов изменяются в широких пределах, то и термостойкость может изменяться в широком диапазоне значений. Для кварцевого стекла термостойкость составляет около 1000 °С, для листового стекла — около 60 °С, для фарфора и тонкой керамики 600—700 °С, для плотной оксидной керамики типа корундовой, периклазовой и др. — 800—1500 °С.

Способы определения термостойкости основаны на резком переохлаждении изделий в виде пластин, штабиков или балочек от заданной высокой температуры до температуры охлаждающего агента, в качестве которого обычно применяют воду. Способы определения термостойкости различаются как аппаратным оснащением, которое зависит от размеров и массы испытуемого объекта и условий испытания, так и выбором параметров, по которым оценивают термическую устойчивость. В качестве таких параметров могут фигурировать: число теплосмен, выдерживаемых материалом без разрушения (при условии, что перепад температур остается постоянным для каждого термоудара); число теплосмен, которое способно выдержать изделие до фиксированной степени разрушения, задаваемой потерей массы (ГОСТ 7875—83); максимальная разность температур, приводящая к локальному разрушению изделий; потеря прочности после одной или нескольких теплосмен.

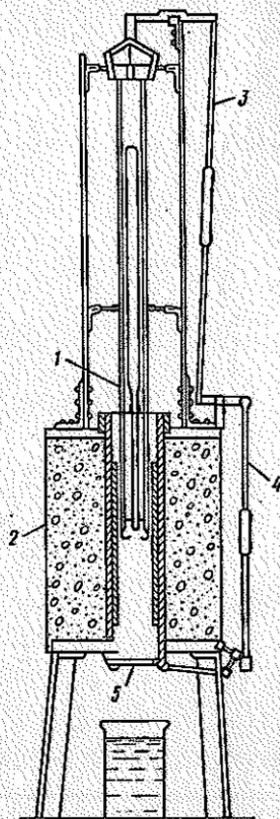
Для испытания изделий из стекла или тонкой керамики наиболее широкое распространение получил метод разрушающего термического удара (рис. 4.30). Критерием термической прочности в данном случае служит максимальная разность температур, приводящая к локальному разрушению образцов в виде трещин.

Для испытания стекол образцы могут быть приготовлены в виде полированных пластин размером 30 × 30 × 4 мм или в виде цилиндрических стержней диаметром 5—6 мм и длиной 25 мм. Образцы керамики приготавливают в виде пластин небольшого размера или балочек размером 5 × 5 × 50 мм.

Определение термостойкости проводят следующим образом.

1. Подготавливают образцы для исследования. Число образцов должно быть не менее 10. (Для электротехнической кера-

Рис. 4.30. Установка для измерения термостойкости  
 1 — устройство для закрепления образца; 2 —  
 электрическая печь; 3 — рычаги; 4 — тяга; 5 —  
 крышка



мики ГОСТ 24409—80 предусматривает 6 образцов). Контролируют размеры образцов и отбраковывают образцы с трещинами, царапинами и другими повреждениями поверхности.

2. Помещают образцы в нагретую вертикальную печь цилиндрической формы. Выдерживают при заданной температуре  $T_1$  в течение 20 мин.

3. Сбрасывают образцы через отверстие в дне печи в холодную проточную воду с температурой  $10-18^\circ\text{C}$  ( $T_2$ ).

4. Извлекают образцы из сосуда с водой, высушивают, визуально контролируют на наличие трещин.

5. Повышают температуру в печи на величину  $\Delta t$ .

6. Повторяют операции 2, 3, 4 при ступенчато возрастающих температурах до тех пор, пока на исследуемых образцах не появятся трещины.

Если диаметры образцов отличаются друг от друга, то целесообразно привести экспериментальные значения термостойкости к одному диаметру по формуле

$$\Delta t_{\text{экв}} = \Delta t_i d_i / 6,$$

где  $\Delta t_i$  — измеренное значение термостойкости  $i$ -го образца;  $d_i$  — диаметр образца.

Выбор начальной температуры  $T_1$  и шага повышения температуры  $\Delta t$  зависит от свойств материала с учетом предполагаемого среднего перепада температур, способного разрушить образец. При низкой термостойкости (от 50 до 100 °С) шаг повышения температуры может составлять 20—25 °С.

При испытании изделий из электротехнической керамики шаг повышения температуры должен составлять около 10 °С.

Для более четкого выявления трещин образцы после подсушки опускают в раствор воды, подкрашенный чернилами или эозинном, или в спиртовой раствор фуксина.

Термостойкость определяют как среднюю арифметическую величину перепада температур, при которых появлялись первые трещины, для  $n$ -го числа образцов. Очевидно, что способ определения термостойкости является весьма приблизительным, зависит от большого числа факторов, часть из которых (микродефекты, микротрещины, микросколы, степень отжига) не поддаются визуальной оценке.

В отдельных случаях допускается выражать термостойкость в виде наиболее низкой разности температур, при которой появились первые трещины на двух-трех образцах.

Результаты исследований заносят в лабораторный журнал в таблицу по форме 4.12.

Ф о р м а 4.12. Определение термической стойкости стекла (или тонкой керамики)

№ образца, материал	Размеры образцов, мм		Температура нагрева, °С	Шаг измерения температуры, °С	Визуальная оценка состояния образца	Термостойкость, °С
	длина	диаметр				

Для материалов, отличающихся высокой термостойкостью, данный метод не является достаточно надежным и удобным. Далеко не всегда удается легко обнаружить местные трещины на гетерофазных и поликристаллических образцах.

Термическую устойчивость огнеупорных и других термостойких материалов обычно характеризуют величиной потери прочности после одного или нескольких теплоударов. Обычно эти испытания проводят с использованием 10—15 образцов, которые нагревают в печи до заданной температуры и выдерживают в течение 20—30 мин, после чего охлаждают по заданному режиму.

Измерение прочности при изгибе образцов после охлаждения, а также сопоставление полученных данных с исходной прочностью образцов позволяет оценить потери прочности в результате термоудара. Количественным показателем термической

стойкости в данном методе служит величина потери прочности, выраженная в процентах.

#### 4.6. Электрофизические свойства

Электрофизические свойства материалов зависят в основном от их электронного строения. Наличие свободных электронов в системе связанных атомов благоприятствует переносу заряда в веществе при наложении внешнего электрического поля.

Силикатные и оксидные материалы, получаемые по технологии высокотемпературного синтеза, принадлежат к классу диэлектриков. Это означает, что в их структуре отсутствуют свободные электроны. Валентные электроны участвуют в образовании локальных ионно-ковалентных химических связей, каждая из которых действует между двумя соседними частицами (атомами, ионами) и в этом смысле не являются свободными. Для диэлектриков характерны низкая электропроводность при низких температурах, высокое удельное сопротивление, высокая электрическая прочность.

Перечисленные особенности поведения силикатных и оксидных тугоплавких материалов в электрическом поле является следствием их электронного строения: свободна зона проводимости, полностью занята валентная зона, а ширина запрещенной зоны значительна и превышает 3 эВ.

Отсутствие свободных носителей заряда — электронов и дырок — обуславливает высокие электроизоляционные свойства силикатных материалов, которые находят широкое применение в качестве электроизоляторов в линиях электропередачи и различных видов изоляционных материалов во многих отраслях промышленности.

Однако частичная диссоциация силикатных и оксидных материалов в электрическом поле может приводить к появлению свободных простых катионов. Наложение внешнего электрического поля вызывает перемещение простых катионов в структуре силикатов, в результате чего происходит перенос заряда в материале. Данный тип проводимости называется катионной проводимостью (проводимость II рода) и характерен для растворов и расплавов солей. Электропроводность материалов возрастает с повышением температуры и увеличением числа носителей заряда в материале.

Присутствие в значительных количествах в химическом составе материала ионов переменной валентности может привести к возникновению электронной проводимости, осуществляемой в цепочках атомов различной протяженности типа  $Me^{2+}-O-Me^{3+}$ ,  $Me^{2+}-O-Si^{4+}-O-Me^{3+}$  и т. д., где  $Me$  — ионы переходных металлов типа  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$ ,  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ ,  $V^{3+}/V^{4+}/V^{5+}$  и др.

Наложение переменного электрического поля не только

вызывает появление ионной проводимости, но и приводит к дополнительным потерям энергии, которые могут значительно превышать потери проводимости (так называемые диэлектрические потери).

Прочные химические связи в материале препятствуют миграции частиц в твердом теле при наложении электрического поля, однако последнее может приводить к их смещению из положения равновесия. Эффект частичного смещения электронов, атомов и группировок атомов в электрическом поле (эффект поляризации) приводит к перераспределению зарядов в материале. Действие внешнего электрического поля индуцирует возникновение в диэлектрике внутреннего поля, равного по величине внешнему полю и обратного по знаку. Потери энергии переменного электрического поля, связанные с поляризацией диэлектрика, превращаются в диэлектрике в теплоту и рассеиваются. Вследствие этих потерь происходит разогрев диэлектрика в сильных высокочастотных электрических полях, что в свою очередь приводит к увеличению электропроводности и пробоем диэлектрика.

По силикатной технологии могут быть получены также различные виды несиликатных неоксидных материалов, например, изделия из карбида кремния, хромита лантана и др., которые по своему электронному строению принадлежат к классу полупроводников. Зонное строение полупроводников характеризуется наличием сравнительно узкой запрещенной зоны (менее 3 эВ). Появление донорных или акцепторных примесных уровней в запрещенной зоне, повышение температуры, наложение электрического поля могут способствовать появлению электронов в зоне проводимости или дырок в валентной зоне, что обуславливает высокую электропроводность полупроводниковых материалов.

**4.6.1. Определение электропроводности.** Электропроводность характеризует способность материала проводить ток в электрическом поле. Мерой электропроводности служит удельная объемная электропроводность  $\chi_v$ ,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ , равная отношению плотности тока проводимости к напряженности электрического поля. В общем случае электропроводность обусловлена направленным перемещением заряда, а ее величина пропорциональна концентрации носителей тока, их подвижности и заряду.

Удельное электрическое сопротивление  $\rho_v$  представляет собой величину, обратно пропорциональную удельной электропроводности, т. е.  $\rho_v = 1/\chi_v$ . Удельное электрическое сопротивление равно отношению напряженности постоянного поля  $V/h$  по направлению объемного тока  $I_v$  в образце к плотности этого тока  $I_v/S$ , т. е.  $\rho_v = (V/h) / (I_v/S)$ . Учитывая, что  $R_v = V/I_v$ , находим, что  $\rho_v = R_v(S/h)$ , где  $S$  — площадь поперечного сечения образца;  $h$  — толщина. Удельное сопротивление измеряется в  $\text{Ом} \cdot \text{м}$ .

Электрическое сопротивление материала сильно зависит от химического состава, температуры, примесного и фазового состава.

Диэлектрики могут иметь при низких температурах сопротивление в интервале от  $10^{19}$  до  $10^8$  Ом · м, полупроводники — в интервале от  $10^8$  до  $10^6$  Ом · м.

Поверхностная электропроводность  $\kappa_s$  может существенно отличаться от объемной электропроводности, поскольку зависит в первую очередь от состояния и состава поверхностного слоя материала. Гидролиз материала, адсорбция влаги и тому подобные явления способствуют росту поверхностной электропроводности.

В табл. 4.8 приведены значения электрофизических свойств материалов.

Т а б л и ц а 4.8. Электрофизические свойства материалов

Материал	Удельное объемное сопротивление $\rho_v$ , (20 °С), Ом · м	Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$ ( $f = 10^6$ Гц)	$\text{tg} \delta \cdot 10^4$ ( $f = 10^6$ Гц)
Кварцевое стекло	$10^{16}$	3,8	1
Листовое стекло	$10^{11} - 10^{12}$	6,9	1000
Радиофарфор	$10^{15} - 10^{16}$	7,5	25
Электротехнический фарфор	$10^{12} - 10^{13}$	8,5	20
Корундовая керамика	$10^{15} - 10^{17}$	10,55 (   оси С)	10
Метатитанат бария	—	8,6 (⊥ оси С) 1000—1500	10 —

Определение электропроводности материалов включает измерение напряжения на образце и силы проходящего через образец тока. Для измерения электропроводности до  $10^{-9} - 10^{-10}$  Ом<sup>-1</sup> применяют чувствительный зеркальный гальванометр, а для измерения более низкой электропроводности используют электростатический или ламповый электрометр. Принцип работы ламповых электрометров основан на усилении тока, прошедшего через испытуемый образец, с последующим его измерением с помощью магнитоэлектрического гальванометра. Ламповый тераомметр Е6 — 14 позволяет измерять сопротивление в диапазоне от  $10^7$  до  $10^{17}$  Ом. Напряжение, подаваемое на образец, может составлять 1, 10, 100, 1000 В. Погрешность измерений возрастает от  $\pm 4\%$  в диапазоне сопротивлений менее  $10^{12}$  Ом до  $\pm 10\%$  при сопротивлении  $10^{17}$  Ом.

Универсальный тераомметр Е6—14, выполненный на транзисторах, позволяет измерять сопротивление в диапазоне от  $10^7$  до  $10^{17}$  Ом, постоянный ток от  $10^{-7}$  до  $10^{-15}$  А, напряжение постоянного тока от 1 мВ до 10 В.

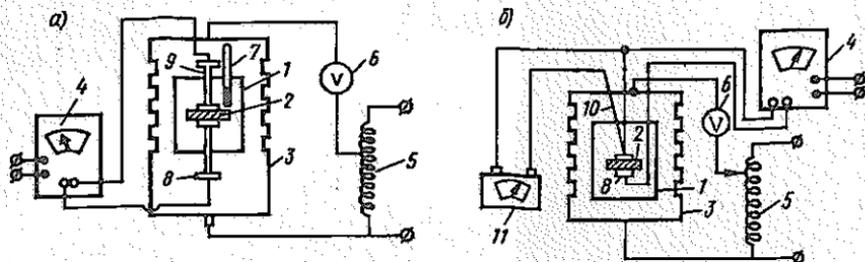


Рис. 4.31. Схема установки для измерения электропроводности материалов  
 а — схема с термометром; б — схема с термопарой в качестве верхнего электрода; 1 — измерительная ячейка; 2 — образец; 3 — электрическая печь; 4 — термоомметр; 5 — автотрансформатор; 6 — вольтметр; 7 — термометр; 8 — нижний электрод; 9 — верхний электрод; 10 — термопара; 11 — потенциометр

Для измерения электропроводности образцы приготавливают в виде дисков толщиной 2—5 мм и диаметром 35 мм. На торцевые поверхности диска наносят электроды путем напыления в вакууме тонкого слоя металла или вжигания специальной серебросодержащей пасты.

При наличии алюминиевой, оловянной и тому подобной металлической фольги можно вырезать из нее круглые электроды диаметром примерно 30 мм и притереть их к поверхности образца с помощью вазелинового или трансформаторного масла. В отдельных случаях на отшлифованные поверхности образцов можно нанести графитовые электроды с помощью мягкого карандаша. Возможные электрические схемы установок для измерения электропроводности представлены на рис. 4.31.

Основными элементами схем (см. рис. 4.31) являются измерительная ячейка 1, в которой находится образец 2, печь 3, осуществляющая нагрев ячейки, термоомметр 4. Питание печи производится через автотрансформатор 5. Напряжение контролируют вольтметром 6. В первом варианте температуру ячейки измеряют термометром 7 на 500 °С, образец зажимают между двумя электродами — нижним 8 и верхним 9. Сигнал от электродов через контактные шайбы поступает в измерительную цепь.

Во втором варианте температуру в ячейке измеряют с помощью термопары 10, одна из ветвей которой выполняет функцию верхнего электрода.

Последовательность операций при измерении электропроводности включает:

- 1) подготовку образцов, придание им заданной формы и размеров, удаление загрязнений путем промывания в спирте;
- 2) нанесение электродов на торцевые поверхности образца;
- 3) подготовку приборов к работе, включение и прогревание термоомметра в течение 20 мин, установку образца в измерительную ячейку;

- 4) включение печи и нагрев ячейки до 673 К;
- 5) измерение сопротивления с помощью тераомметра;
- 6) последовательное повышение температуры с шагом 30—50 °С (выдержка при каждой температуре должна составлять 10—15 мин), запись показаний тераомметра.

Измерения прекращают при достижении сопротивления около  $4 \cdot 10^5$  Ом · м. После каждого замера записывают результаты измерений в таблицу по форме 4.13, вычисляют удельное сопротивление образца по формуле  $\rho = R(S/b)$  и удельную электропроводность  $\kappa = 1/\rho$ , где  $R$  — измеренное сопротивление, Ом;  $S$  — площадь поперечного сечения образца, м<sup>2</sup>;  $b$  — толщина диска, м.

На основании полученных данных строят график зависимости удельной электропроводности от обратной температуры  $1/T$  в полулогарифмическом масштабе. По оси абсцисс располагают значения  $1/T$ , К<sup>-1</sup>, а по оси ординат —  $\lg \kappa$ .

Поскольку зависимость удельной электропроводности от температуры имеет вид  $\kappa = A \exp(-E_n/kT)$ , где  $A$  — константа;  $E_n$  — энергия активации проводимости, Дж;  $k$  — постоянная Больцмана, равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К;  $T$  — абсолютная температура, то  $\ln \kappa = \ln A - (E_n/k)(1/T)$ .

Ф о р м а 4.13. Результаты измерения электропроводности

№ образца	Характеристика образцов	Температура $T$ , °С	Температура		Измеренное сопротивление $R$ , Ом	Удельное сопротивление $\rho$ , Ом · м	Удельная электропроводность $\kappa$ , м · Ом <sup>-1</sup>
			$T$ , К	$1/T$ , К <sup>-1</sup>			

Можно видеть, что коэффициент пропорциональности, связывающий  $\lg \kappa$  и  $1/T$ , равен некоторой постоянной  $b$  ( $b = 2,3/k$ ), умноженной на величину энергии активации проводимости. На графике выбирают температурный интервал, в котором находят  $E_n$  как тангенс угла наклона прямолинейного участка кривой. Необходимо помнить, что при вычислении значения тангенса угла наклона надо учесть масштаб осей координат, т. е.  $E_n = \Delta y M_2 / \Delta x M_1$ , где  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  — линейные отрезки, ограничивающие температурный интервал;  $M_1$  и  $M_2$  — масштабы координатных осей « $x$ » и « $y$ ». Коэффициент  $A$  может быть найден при обработке результатов  $N$ -го числа параллельных измерений путем решения системы нормальных уравнений:

$$\ln A (N) + (E_n/k) \sum (1/T)_i = \sum (\ln \kappa)_i ;$$

$$\ln A \sum (1/T)_i + (E_n/k) \sum (1/T)_i^2 = \sum (1/T)_i (\ln \kappa)_i .$$

**4.6.2. Определение диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь.** Диэлектрическая проницаемость характеризует поляризацию диэлектрика в электрическом поле. Суммарная поляризация диэлектрика  $\alpha$  равна сумме электронной  $\alpha_e$ , ионной  $\alpha_i$ , ориентационной  $\alpha_d$  и пространственной  $\alpha_n$  составляющих, т. е.

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_n.$$

Связь между поляризацией и диэлектрической проницаемостью устанавливается уравнением Клаузиуса — Мосоти:

$$\frac{4}{3} \pi N \alpha = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho},$$

где  $N$  — число Авогадро;  $M$  — молекулярная масса вещества;  $\rho$  — плотность.

По значению диэлектрической проницаемости вещества и материалы можно разделить на три группы:

- 1)  $\epsilon < 10$ ; к группе с низкими значениями  $\epsilon$  принадлежат оксиды, силикаты, керамика на основе оксидов и силикатов, силикатные стекла;
- 2)  $10 < \epsilon < 1000$ ; средние значения  $\epsilon$  характерны для титанатов, плумбатов, ниобатов и других соединений тяжелых металлов;
- 3)  $\epsilon > 1000$ ; высокие значения  $\epsilon$  характерны для сегнетоэлектриков.

Диэлектрическую проницаемость определяют по изменению емкости конденсатора, наблюдаемому в результате помещения между его пластинами пластины диэлектрика, т. е.  $\epsilon = C_x/C_0$ , где  $C_x$  — емкость конденсатора с диэлектриком,  $C_0$  — емкость вакуумного конденсатора тех же размеров. Поскольку диэлектрическая проницаемость вакуума  $\epsilon_0$  равна  $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м, то абсолютная диэлектрическая проницаемость конкретного материала  $\epsilon_a$ , м, вычисляется по формуле

$$\epsilon_a = \epsilon_0 \epsilon = 8,85 \cdot 10^{-12} \epsilon.$$

Низкие значения  $\epsilon$  характерны для электроизоляционных материалов.

Диэлектрические потери характеризуют долю энергии электрического поля, превратившуюся в тепловую энергию в объеме диэлектрика. Причинами диэлектрических потерь являются возникновение токов проводимости и установление различных видов поляризации.

Мощность диэлектрических потерь в постоянном поле равна  $P = E^2 \kappa$ , в переменном поле —  $P = E^2 \omega \epsilon_a \operatorname{tg} \delta$ , где  $E$  — напряженность электрического поля;  $\omega$  — круговая частота поля;  $\operatorname{tg} \delta$  — тангенс угла диэлектрических потерь.

Если ввести обозначение  $\epsilon_a \operatorname{tg} \delta = K$ , где  $K$  — коэффициент потерь, то мощность диэлектрических потерь в переменном поле  $P = E^2 \omega K$ .

Вследствие диэлектрических потерь происходит интенсивный разогрев диэлектрика в высокочастотных электрических полях, что приводит к таким нежелательным явлениям, как рост проводимости и диэлектрической проницаемости, а в конечном счете — пробой диэлектрика.

Очевидно, что диэлектрик, помещенный между обкладками конденсатора, обладает как емкостным, так и активным сопротивлением.

Вектор плотности тока, проходящего через диэлектрик, имеет вследствие этого реактивную  $I_c$  и активную  $I_a$  составляющие. Реактивная составляющая сдвинута по фазе относительно напряжения на  $90^\circ$ , в то время как активная составляющая совпадает по фазе с напряжением. Отсюда суммарный ток опережает напряжение по фазе на угол  $\zeta$ . Поскольку значение угла  $\zeta$  близко к  $90^\circ$ , то более удобно характеризовать расхождение тока и напряжения по фазе углом  $\delta$ , который равен  $90^\circ - \zeta$ . Малые значения угла  $\delta$  примерно равны  $\text{tg } \delta$ .

Следовательно, диэлектрические потери можно характеризовать мощностью потерь  $P$ , коэффициентом потерь  $K$  и тангенсом угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$ .

Диэлектрические потери в диэлектрике складываются из потерь проводимости и релаксационных, деформационных, и резонансных потерь (рис. 4.32).

Потери проводимости (область частот  $10^0 - 10^5$  Гц) обусловлены сквозным движением ионов и определяются электропроводностью диэлектрика в постоянном поле. Релаксационные потери (область частот  $10^0 - 10^5$  Гц) характеризуют явление поляризации в диэлектрике. При комнатной температуре вклад релаксационных потерь больше, чем потерь проводимости (см. рис. 4.32). Деформационные потери (область частот  $10^8 - 10^{14}$  Гц) вызваны ограниченным сдвигом слабо связанных ионов из положений равновесия, причем сдвиг не сопровождается разрывом химических связей, как в случае электропроводности. Резонансные (вибрационные) потери обусловлены резонансным поглощением энергии внешнего электрического поля колеблющимися частицами диэлектрика, частота колебания которых близка к частоте поля (область частот  $10^{10} - 10^{14}$  Гц). Минимум суммарных потерь приходится на область частот  $10^6 - 10^7$  Гц.

Определение свойств диэлектрика  $\text{tg } \delta$  и  $\epsilon$  проводят на одних и тех же приборах. Для этих целей могут быть применены универсальный мост Е-12-4, работающий в диапазоне частот  $10^2 - 10^3$  Гц, высоковольтные мосты переменного тока типа Р 525, работающие при частоте 50 Гц и предназначенные для измерения емкости в диапазоне от 10 пФ до 100 мкФ, и измеритель добротности (куметр) типа Е9-4, который нашел наиболее широкое распространение вследствие надежности и бы-

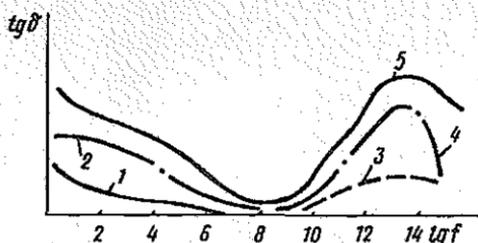


Рис. 4.32. Частотный спектр диэлектрических потерь  
 1 — потери проводимости; 2 — релаксационные потери; 3 — деформационные потери; 4 — резонансные потери; 5 — суммарная кривая потерь

строты проведения измерений в широком диапазоне частот и емкостей.

Внешний вид куметра Е9-4 приведен на рис. 4.33. Конструкция прибора предусматривает размещение в корпусе трех блоков: генератора колебаний, блока питания, блока измерения. Прибор работает на частотах от  $5 \cdot 10^4$  Гц до  $35 \cdot 10^6$  Гц. Диапазон частот генератора разбит на 8 поддиапазонов, которые устанавливаются переключателями 3, 4 на шкале 5:  $(5-13) 10^4$  Гц;  $(13-35) 10^4$  Гц;  $(35-95) 10^4$  Гц;  $(0,95-2,6) 10^6$  Гц;  $(2,6-6,0) 10^6$  Гц;  $(6-14) 10^6$  Гц;  $(14-22) 10^6$  Гц;  $(22-35) 10^6$  Гц.

Емкость переменного конденсатора может изменяться от 25 до 450 пФ. В комплект прибора входит 6 катушек индуктивности с переменными значениями  $f$  от  $5 \cdot 10^4$  до  $30 \cdot 10^6$  Гц,  $L$  от 25 мГ до 0,05 мкГ,  $C_0 \approx 6-9$  пФ.

Питание прибора осуществляется от сети 220 В с частотой 50 Гц, потребляемая куметром мощность не превышает 135 Вт. Ресурс среднего времени безотказной работы равен примерно 500 ч.

Q — вольтметр измеряет добротность от 10 до 600 единиц и имеет три предела измерения, соответствующие трем диапазонам измерения добротности: 0—60, 0—200, 0—600. Погрешность при измерении емкости не превышает 1%, при измерении добротности — 5%.

Принцип работы куметра заключается в измерении напряжения  $U_1$  и напряжения на реактивном элементе контура при резонансе  $U_2$  (рис. 4.34). Условие резонанса:

$$U_2/U_1 = 1/\omega C r_{эфф} = Q_{эфф}$$

Поскольку по условию резонанса

$$1/\omega C = \omega L_{эфф}, \text{ то } U_2/U_1 = \omega L_{эфф}/r_{эфф} = Q_{эфф},$$

где  $\omega$  — частота, на которой производится измерение, Гц;  $L_{эфф}$  — индуктивность катушек, входящих в комплект прибора, Г;  $r_{эфф}$  — эффективное сопротивление катушки индуктивности, Ом;  $Q_{эфф}$  — эффективная добротность катушки индуктивности.

При  $U_1 = \text{const}$  показания вольтметра  $b$  (см. рис. 4.33), измеряющего напряжение  $U_2$ , пропорциональны  $Q_{эфф}$ , вследствие чего шкала вольтметра проградуирована в единицах добротности.

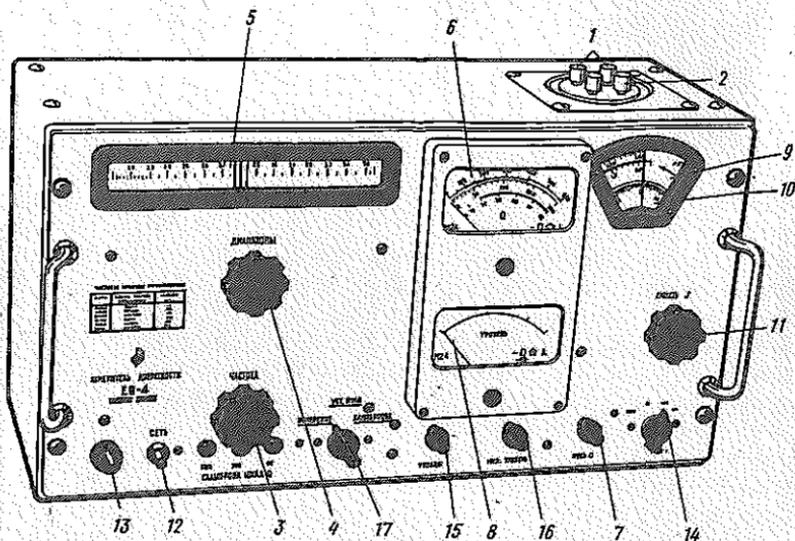


Рис. 4.33. Куметр Е 9—4

1 — клеммы для катушек индуктивности; 2 — контакты для установки образца; 3 — ручка управления шкалой генератора «частоты», совмещенная с ручкой калибровочной шкалы; 4 — переключатель диапазонов; 5 — шкала частоты генератора; 6 — шкала Q-вольтметра, измеряющего напряжение на контуре (проградуирована в единицах добротности); 7 — ручка установки нуля Q-вольтметра; 8 — шкала вольтметра (измерение уровня добротности Q); 9 — шкала конденсатора переменной емкости; 10 — нониусная шкала конденсатора; 11 — совмещенные рукоятки управления шкалами конденсаторов 9 и 10; 12 — тумблер «сеть»; 13 — сигнальная лампа; 14 — переключатель диапазонов Q-вольтметра; 15 — ручка установки уровня на шкале 8; 16 — ручка установки нуля на шкале 8; 17 — переключатель В5 (переключатель рода работ — измерение, установка нуля, калибровка)

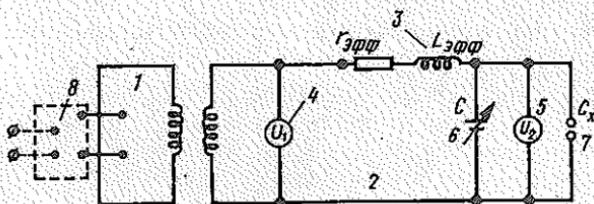


Рис. 4.34. Принципиальная схема устройства куметра Е 9—4

1 — генератор колебаний; 2 — измерительный контур; 3 — катушка индуктивности; 4 — вольтметр уровня; 5 — Q-вольтметр, измеряющий напряжение на контуре; 6 — конденсатор переменной емкости; 7 — образец; 8 — блок питания;  $C_x$  — емкость измеряемого образца;  $C$  — переменная емкость;  $U_1$  — напряжение генератора, вводимого в контур;  $U_2$  — напряжение на реактивном элементе контура;  $L_{эфф}$  — индуктивность катушки;  $r_{эфф}$  — эффективное сопротивление катушки

Истинную добротность контура  $Q$  получают из соотношения

$$Q = Q_{эф} \frac{C_1 + C_0}{C_1},$$

где  $C_0$  — собственная емкость катушки,  $\Phi$ ;  $C_1$  — емкость переменного конденсатора  $b$  (см. рис. 4.34) в условиях резонанса,  $\Phi$ .

Куметр предназначен для выполнения следующих измерений: добротности катушек; добротности контуров; индуктивности катушек; собственной емкости катушек; любого полного сопротивления.

Сущность измерения добротности контура состоит в том, что вначале настраивают прибор на резонанс без образца, для чего в клеммы 1 (см. рис. 4.33) вставляют одну из катушек индуктивности, имеющих высокую добротность  $Q \approx 200$ , добиваются резонанса контура путем изменения емкости  $C$  при частоте  $\omega$  и делают отсчеты  $C_1$  и  $Q_1$ . Затем помещают образец в держатель 2. Образец 7 оказывается включенным параллельно конденсатору переменной емкости  $b$  (см. рис. 4.34). Вторично настраивают контур на резонанс путем изменения емкости  $C$  при той же частоте и записывают показания  $C_2$  и  $Q_2$ . На основании полученных результатов рассчитывают диэлектрические свойства испытуемого образца (при емкости образца менее 425 пФ):

а) емкость образца  $C_x = C_1 - C_2$ ;

б) диэлектрическую проницаемость:

для круглых образцов  $\epsilon = (14,4 \cdot C_x \cdot h) / D_2 + \beta$ ;

для плоских образцов  $\epsilon = 3,6\pi h C_x / S$ ,

где  $h$  — толщина образца, м;  $D$  — диаметр образца, м;  $\beta$  — относительная поправка на краевую емкость;  $\beta = 1,466\delta [1g(2,51D/\delta) - 1,305] / D$ ;  $S$  — площадь электрода, м<sup>2</sup>;

в) добротность образца

$$Q_x = [Q_1 Q_2 (C_1 - C_2)] / [C_1 (Q_1 - Q_2)];$$

г) тангенс угла диэлектрических потерь образца диэлектрика

$$\operatorname{tg} \delta = 1 / Q_x = [C_1 (Q_1 - Q_2)] / [Q_1 Q_2 (C_1 - C_2)].$$

При измерении образцов с емкостью более 425 пФ настройку контура на резонанс осуществляют при коротко замкнутых клеммах 2, что обеспечивает переход от параллельного подключения конденсатора к последовательному. Расчет свойств в этом случае ведут по формулам

$$\begin{aligned} C_x &= C_1 C_2 / (C_2 - C_1); \\ Q_x &= (C_1 - C_2) Q_1 Q_2 / (C_1 Q_1 - C_2 Q_2); \\ \operatorname{tg} \delta &= 1 / Q_x. \end{aligned}$$

Разность значений  $C_1$  и  $C_2$  может быть как положительной, так и отрицательной. При расчетах свойств знак разности не учитывают, берут только ее абсолютную величину.

Для проведения измерений образцы готовят в виде плоских дисков диаметром 25—100 мм и толщиной около 3 мм.

Контактные поверхности дисков шлифуют, а затем тем или иным способом наносят на них электроды.

Измерения нужно проводить в следующем порядке (см. рис. 4.33).

1. Подготовить прибор к работе. Переключатель 17 поставить в положение «Уст. нуля», ручку 15 перевести в крайнее левое положение, включить тумблер 12. Загорается сигнальная лампа 13.

2. Прогреть прибор в течение 15 мин.

3. Переключатель 14 поставить в положение «60». Ручками 7 и 16 установить нули на шкалах вольтметров 6 и 8. (Если не удастся установить нуль путем поворота ручек, необходимо отрегулировать потенциометры «Нуль Q» и «Нуль уровня», шлицы которых выведены на заднюю стенку прибора).

4. Перевести переключатель 17 в положение «Калибровка». Ручкой 15 установить стрелку вольтметра 8 на красную риску, ручкой потенциометра с гравировкой «60» (выведена под шлиц на переднюю панель) установить стрелку Q-вольтметра на риску шкалы «60». Для контроля повторить операции установки нуля и калибровки.

5. Аналогично ручкой 4 установить нули вольтметров и откалибровать шкалы Q-вольтметра «200» и «600», регулируя положение стрелки соответственно ручками потенциометров с гравировкой «200» и «600» (выведены под шлиц).

6. Переключатель 17 перевести в положение «Измерение». Прибор готов к работе.

7. К клеммам 1 подключить одну из катушек индуктивности. Переключатель 14 поставить в положение «600».

8. Вращая ручки 11, установить стрелку на шкале 9 на одном из значений в интервале 150—400 пФ.

9. Ручкой 15 установить стрелку на шкале 8 на красную риску и поддерживать ее в этом положении в ходе измерений.

10. Переключатель 4 установить на диапазон частот, указанных на катушке. Плавно вращая ручку 3, настроить контур на резонанс, о чем свидетельствует максимальное отклонение стрелки Q-вольтметра (шкала 6).

11. При достижении резонанса записать значения  $Q_1$  (по шкале 6) и  $C_1$  (по шкалам 9 и 10). Если стрелка смещена в левую сторону, что затрудняет отсчет, то необходимо переключить рукоятку 14 на меньший диапазон. (При переходе на другую шкалу проверить и, если необходимо, установить нуль вольтметра).

12. Не меняя положения ручки 3, подсоединяют испытуемый образец к клеммам 2.

13. Повторно настроить контур на резонанс, вращая ручки 11 (при постоянной частоте), и записать значения  $Q_2$  и  $C_2$ . (Предварительно проверяют положение стрелки на шкале 8 и направляют его).

14. После окончания измерений переключатель 14 поставить в положение «Выкл.». Выключить сеть. Снять катушку и образец.

15. Выполнить расчет диэлектрических свойств образца. Результаты измерений и расчетов занести в таблицу по форме 4.14.

При работе с прибором необходимо соблюдать меры безопасности, предусмотренные общими правилами работы с электрическими установками.

**Ф о р м а 4.14. Определение диэлектрических свойств**

№ образца, характеристика	Частота, Гц	Емкость $C$ , пФ		Добротность $Q$		Емкость образца $C_x$	Добротность контура с образцом $Q_c$	Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$	Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$
		$C_1$	$C_2$	$Q_1$	$Q_2$				

## Глава 5. ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭВМ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ И ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

### 5.1. Расчет состава сырьевых смесей

Последовательность вычислений, выполняемых при расчете состава стекольных шихт и стекол, керамических масс, цементных сырьевых смесей, рассмотрена соответственно в пп. 3.1.1, 3.2.1 и 3.3.1. В данной главе приведены укрупненные блок-схемы алгоритмов указанных расчетов, а также примеры распечаток результатов расчетов, полученных на ЭВМ «Электроника Д-3-28» по соответствующим программам.

**Программа 1.** Расчет пятикомпонентной стекольной шихты. Укрупненная блок-схема алгоритма расчета приведена на рис. 5.1. Пример распечатки результатов расчета, проведенного по программе 1 для пятикомпонентной стекольной шихты, включающей в качестве сырьевых материалов кварцевый песок, каолин, известняк, доломит и кальцинированную соду, приведен на рис. 5.2.

**Программа 2.** Расчет состава стекла. Укрупненная блок-схема алгоритма расчета приведена на рис. 5.3. Пример распечатки результатов расчета, проведенного по программе 2 для расчета состава стекла в мол. % по заданному его составу в мас. %, приведен на рис. 5.4, а для расчета состава стекла в мас. % по заданному его составу в мол. % — на рис. 5.5.

**Программа 3.** Расчет шихтового состава керамической массы по ее рациональному составу. Укрупненная блок-схема

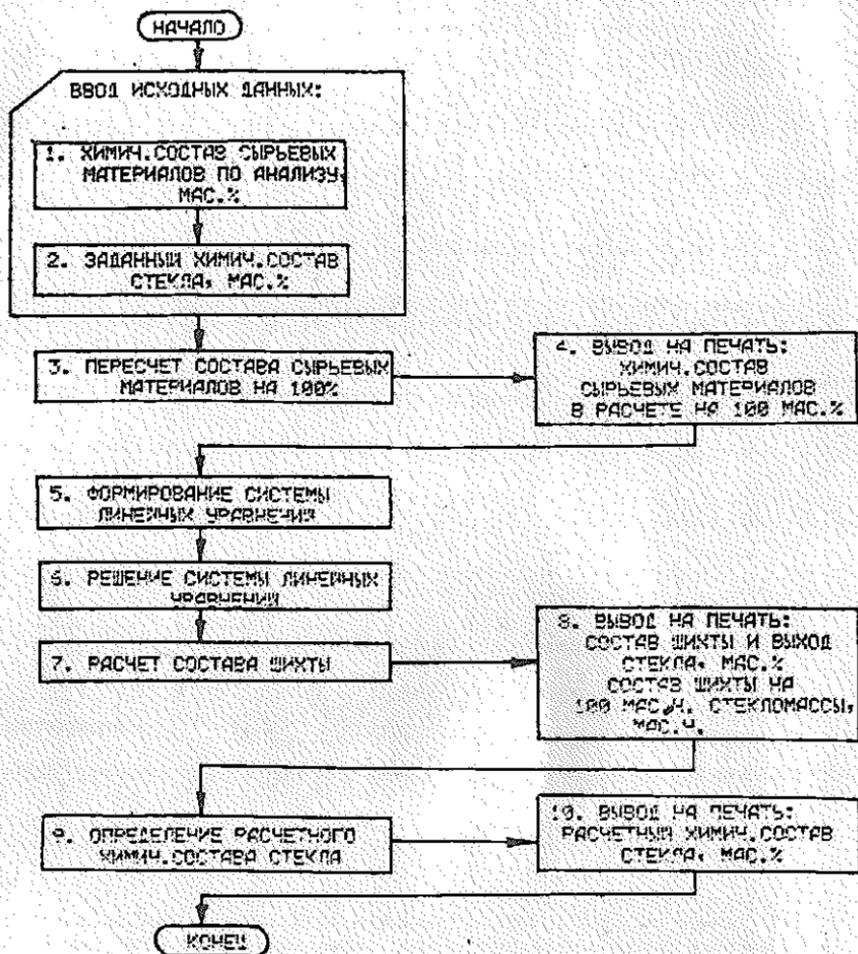


Рис. 5.1. Укрупненная блок-схема алгоритма расчета пятикомпонентной стекольной шихты

алгоритма расчета приведена на рис. 5.6. Пример распечатки результатов расчета, проведенного по программе 3 для керамической массы, включающей в качестве сырьевых материалов глуховедский каолин, часовъярскую глину, канский полевоы шпат и мурманский кварц, приведен на рис. 5.7.

Программа 4. Расчет шихтового состава керамической массы по ее химическому составу. Укрупненная блок-схема алгоритма расчета приведена на рис. 5.8. Пример распечатки результатов расчета, проведенного по программе 4 для керамической массы, включающей в качестве сырьевых материалов просяновский каолин, латненскую глину, карельский перматит и кварцевые отходы просяновского завода, приведен на рис. 5.9.

РАСЧЕТ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ СТЕКОЛЬНОЙ ШИХТЫ

ЗАДАЙТЕ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ПО АНАЛИЗУ, МАС. %:

1-КВАРЦЕВЫЙ ПЕСОК, 2-ТЕХНИЧЕСКИЙ ГЛИНОЗЕМ(КАОЛИН)  
3-ИЗВЕСТНЯК, 4-ДОЛОМИТ, 5-КАЛЬЦИНИРОВАННАЯ СОДА

	SiO2	Na2O	CaO	MgO	Al2O3	Fe2O3	ППП	СУММА
1:	98.99	.14	.36	.03	.23	.13	.12	99.96
2:	46.02	.09	.34	.17	39.63	.35	13.09	98.69
3:	1.22	0.00	54.56	.60	.31	.09	43.90	100.68
4:	3.20	0.00	27.06	19.62	2.57	.53	47.77	100.75
5:	0.00	57.20	0.00	0.00	0.00	0.00	42.80	100.00

ЗАДАЙТЕ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СТЕКЛА, МАС. %:

SiO2	Na2O	CaO	MgO	Al2O3	СУММА
72.00	15.00	7.00	4.00	2.00	100.00

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ (НА 100%), МАС. %:

1-КВАРЦЕВЫЙ ПЕСОК, 2-ТЕХНИЧЕСКИЙ ГЛИНОЗЕМ(КАОЛИН)  
3-ИЗВЕСТНЯК, 4-ДОЛОМИТ, 5-КАЛЬЦИНИРОВАННАЯ СОДА

	SiO2	Na2O	CaO	MgO	Al2O3	Fe2O3	ППП	СУММА
1:	98.99	.14	.36	.03	.23	.13	.12	100.00
2:	46.63	.09	.34	.17	39.14	.35	13.26	100.00
3:	1.21	.00	54.19	.60	.31	.09	43.60	100.00
4:	3.18	.00	26.86	19.47	2.55	.53	47.41	100.00
5:	.00	57.20	.00	.00	.00	.00	42.80	100.00

СОСТАВ ШИХТЫ, МАС. %:

КВ. ПЕСОК	ГЛИНОЗЕМ(КАОЛИН)	ИЗВЕСТНЯК	ДОЛОМИТ	СОДА	СУММА
57.51	2.74	1.92	16.59	21.25	100.00

ВЫХОД СТЕКЛА, МАС. %: 81.59

СОСТАВ ШИХТЫ (НА 100 МАС. Ч. СТЕКОЛОМАССЫ), МАС. Ч. %:

КВ. ПЕСОК	ГЛИНОЗЕМ(КАОЛИН)	ИЗВЕСТНЯК	ДОЛОМИТ	СОДА
70.47	3.35	2.35	20.33	26.05

РАСЧЕТНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СТЕКЛА И ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАДАНЫХ КОНЦЕНТРАЦИИ  
КОНТРОЛИРУЕМЫХ КОМПОНЕНТОВ, МАС. %:

SiO2	Na2O	CaO	MgO	Al2O3	Fe2O3	СУММА
71.85	14.97	6.99	3.99	2.00	.21	100.00
-.15	-.03	-.01	-.01	-.00		

Рис. 5.2. Пример распечатки результатов расчета, проведенного по программе 1 для пятикомпонентной стекольной шихты, включающей в качестве сырьевых материалов кварцевый песок, каолин, известняк, доломит и кальцинированную соду

Программа 5. Расчет трехкомпонентной портландцементной сырьевой смеси. Укрупненная блок-схема алгоритма расчета приведена на рис. 5.10. Пример распечатки результатов расчета, проведенного по программе 5 для портландцементной сырьевой смеси, включающей в качестве сырьевых материалов известняк, глину и колчеданные огарки, приведен на рис. 5.11.

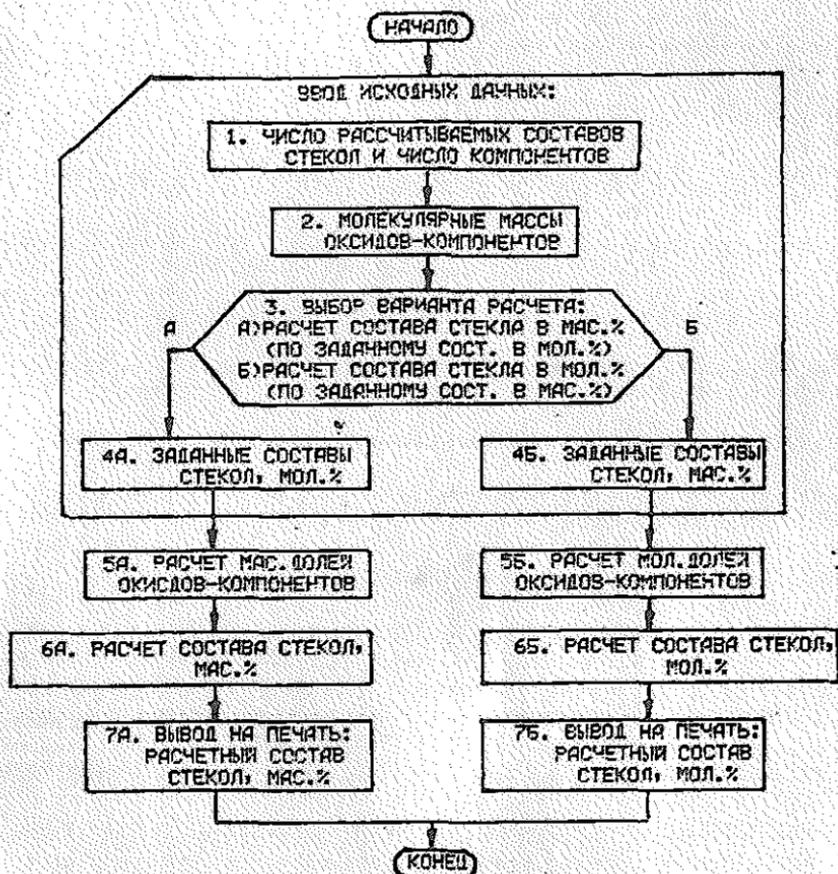


Рис. 5.3. Укрупненная блок-схема алгоритма расчета состава стекла

РАСЧЕТ СОСТАВА СТЕКЛА  
В МАС. % (ПО ЗАДАЧНОМУ СОСТ. В МОЛ. %)

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАССЫ ОКСИДОВ-КОМПОНЕНТОВ В РАССЧИТЫВАЕМЫХ СОСТАВАХ:

1: 60.06 2: 61.98 3: 56.08 4: 40.31 5: 101.96

ЗАДАНИЕ СОСТАВОВ СТЕКЛО, МОЛ. %:

	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1:	71.17	14.37	7.41	5.89	1.16	
2:	69.07	13.39	8.45	7.35	1.74	

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА - СОСТАВЫ СТЕКЛО, МАС. %:

	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	СУММА
1:	72.00	15.00	7.00	4.00	1.99	100.00
2:	70.00	14.01	8.00	5.00	2.99	100.00

Рис. 5.4. Пример распечатки результатов расчета, проведенного по программе 2 для состава стекла в мол. % по заданному его составу в мас. %

РАСЧЕТ СОСТАВА СТЕКЛА  
В МОЛ. % (ПО ЗАДАЧНОМУ СОСТ. В МАС. %)

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАССЫ ОКСИДОВ-КОМПОНЕНТОВ В РАССЧИТЫВАЕМЫХ СОСТАВАХ:

1: 60.86 2: 61.98 3: 56.08 4: 48.31 5: 101.96

ЗАДАНЫЕ СОСТАВЫ СТЕКОЛ, МАС. %:

	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1:	72.00	15.00	7.00	4.00	2.00
2:	70.00	14.00	8.00	5.00	3.00

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА - СОСТАВЫ СТЕКОЛ, МОЛ. %:

	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	СУММА
1:	71.17	14.37	7.41	5.89	1.16	100.00
2:	69.07	13.39	8.45	7.35	1.74	100.00

Рис. 5.5. Пример распечатки результатов расчета, проведенного по программе 2 для состава стекла в мас. % по заданному его составу в мол. %

## 5.2. Оценка точности и надежности результатов измерений

Измеренное значение любой физической величины никогда не соответствует ее истинному значению, поскольку полученные результаты всегда содержат некоторую ошибку. Различают следующие основные виды ошибок измерений.

**Систематические ошибки.** Величины систематических ошибок остаются постоянными в данной серии измерений, выполненных одним и тем же методом с помощью одного и того же прибора. Такие ошибки обычно связаны с ограниченной точностью измерительных приборов или с действием некоторых внешних факторов. Например, они могут быть вызваны неточностью (неравномерностью) шкалы прибора или же непостоянством сечения капилляра термометра в различных его участках. Систематические ошибки могут также возникнуть, если не учитывать тепловое расширение при измерении объема жидкости (например, при определении плотности пикнометрическим методом), выталкивающую силу воздуха, действующую на взвешиваемое тело и разновесы, термическое расширение отдельных частей прибора (например, кварцевого стержня и кварцевой трубки дилатометра). Поскольку причины, вызывающие систематические ошибки, в большинстве случаев известны, то эти ошибки в принципе могут быть исключены изменением метода измерений, введением поправок к показаниям приборов, сравнением показаний используемых приборов с показаниями эталонных приборов, учетом систематического влияния внешних факторов и т. д.

**Случайные ошибки.** Величины случайных ошибок изменяются от опыта к опыту и остаются непостоянными даже в серии измерений, выполненных одним и тем же методом в одинаковых условиях эксперимента. Случайные ошибки вызываются большим числом случайных причин, действие которых на каждое измерение различно и не может быть заранее учтено. Такие ошибки могут быть, например, обусловлены наличием скрытых

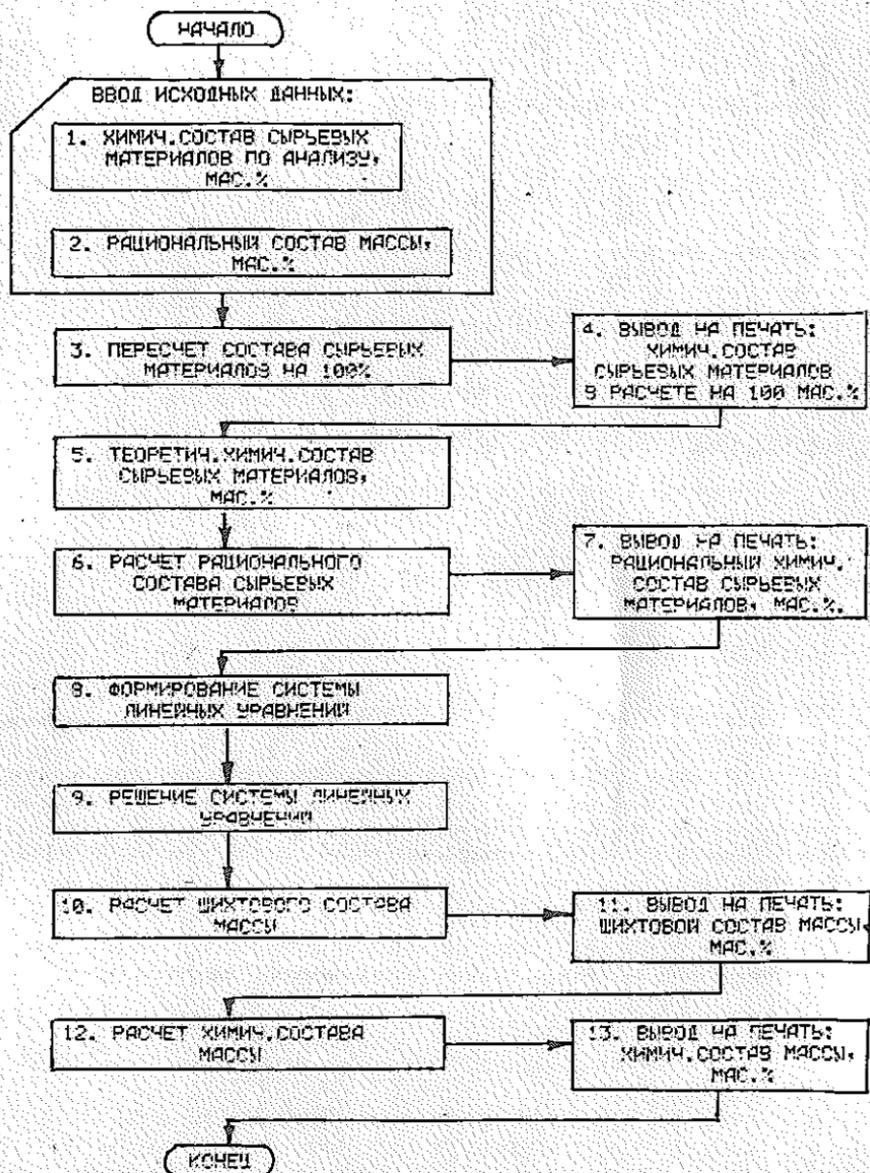


Рис. 5.6. Укрупненная блок-схема алгоритма расчета шихтового состава керамической массы по ее рациональному составу

РАСЧЕТ ШИХТОВОГО СОСТАВА МАССЫ ПО ЕЕ РАЦИОНАЛЬНОМУ СОСТАВУ

ЗАДАНИИ ХИМ. СОСТАВ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО АНАЛИЗУ, МАС. %:

1-КАОЛИН, 2-ГЛИНА, 3-ПОЛ. ШПАТ (ПЕГМ.), 4-КВАРЦ

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	TiO2	CaO	MgO	K2O	Na2O	SO3	ППП	СУММА
1:	47.38	37.15	.53	.43	.36	.16	.17	.04	.28	13.78	100.28
2:	51.86	32.92	.73	.55	.58	.35	2.26	.36	.12	9.85	99.58
3:	64.98	19.27	.08	0.00	.52	.13	13.85	1.50	0.00	.42	100.76
4:	99.32	.84	.16	0.00	0.00	.09	0.00	0.00	0.00	.19	100.68

ЗАДАНИИ РАЦИОНАЛЬНИИ СОСТАВ МАССЫ, МАС. %:

КАОЛИН ГЛИНА ПОЛЕВОИ ШПАТ КВАРЦ СУММА  
15.00 35.00 25.00 25.00 100.00

ХИМ. СОСТАВ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ (НА 100%), МАС. %:  
1-КАОЛИН, 2-ГЛИНА, 3-ПОЛ. ШПАТ (ПЕГМ.), 4-КВАРЦ

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	TiO2	CaO	MgO	K2O	Na2O	SO3	ППП	СУММА
1:	47.21	37.08	.53	.43	.36	.16	.17	.04	.28	13.75	100.00
2:	52.08	33.86	.73	.55	.58	.35	2.27	.36	.12	9.89	100.00
3:	64.49	19.12	.08	0.00	.52	.13	13.76	1.49	0.00	.42	100.00
4:	98.73	.83	.16	0.00	0.00	.09	0.00	0.00	0.00	.19	100.00

РАЦИОНАЛЬНИИ СОСТАВ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ, МАС. %:

	ГЛИНИСТ. ВЕ-ВО.	ПОЛ. ШПАТ	КВАРЦ	СУММА
КАОЛИН:	94.78	2.20	3.02	100.00
ГЛИНА:	74.75	19.21	6.04	100.00
ПОЛ. ШПАТ (ПЕГМ.):	2.16	96.72	1.12	100.00
КВАРЦ:	2.12	.00	97.88	100.00

ШИХТОВОИ СОСТАВ МАССЫ, МАС. %:

КАОЛИН ГЛИНА ПОЛ. ШПАТ (ПЕГМ.) КВАРЦ СУММА  
15.83 45.72 16.40 22.04 100.00

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАССЫ, МАС. %:

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	TiO2	CaO	MgO	K2O	Na2O	SO3	ППП	СУММА
	63.63	24.31	.47	.32	.41	.23	3.32	.42	.10	6.81	100.00

Рис. 5.7. Пример распечатки результатов расчета, проведенного по программе 3 для керамической массы, включающей в качестве сырьевых материалов каолин глуховецкий, глину часовъярскую, полевои шпат канский и кварц мурманский

дефектов в образцах (при измерении плотности или прочности), погрешностями измерений размеров образцов и т. д. Типичным примером случайных ошибок может также служить так называемая ошибка параллакса, обусловленная непостоянством угла зрения экспериментатора относительно стрелки (шкалы) прибора.

К случайным ошибкам могут быть отнесены промахи измерений, обусловленные недостаточной внимательностью экспериментатора (например, неучтенное изменение массы навески вследствие потери некоторой части отвешенного материала; неправильная фиксация или запись показаний прибора и др.). При наличии промахов ошибка серии измерений существенно увеличивается.

Таким образом, оценка точности и надежности результатов серии измерений в основном связана с необходимостью оценки величины случайных ошибок (погрешностей). Теория случайных

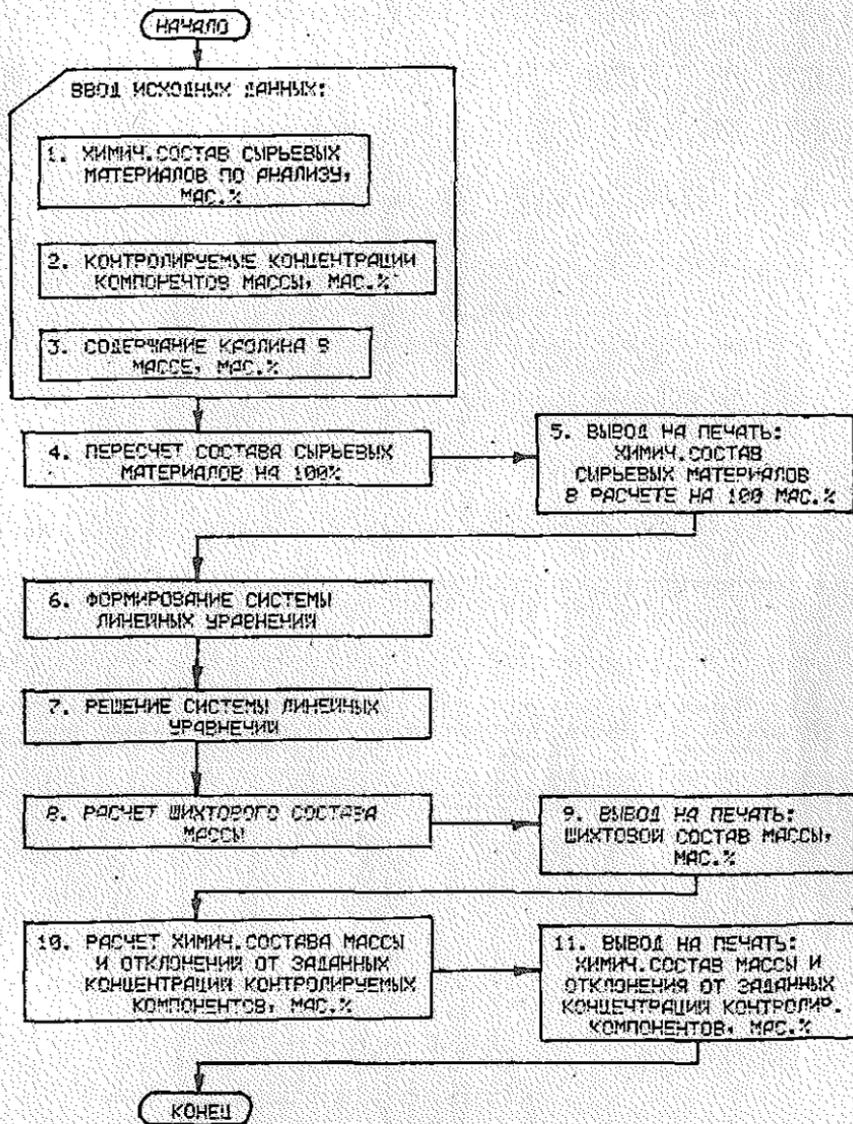


Рис. 5.8. Укрупненная блок-схема алгоритма расчета шихтового состава керамической массы по ее химическому составу

погрешностей, позволяющая оценить их величину, базируется на двух основных положениях (аксиомах).

1. При большом числе измерений случайные погрешности одинаковой величины, но разного знака, т. е. погрешности как

РАСЧЕТ ШИХТОВОГО СОСТАВА МАССЫ ПО ЕЕ ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ

ЗАДАНЫЙ ХИМИЧ. СОСТАВ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

ПО АНАЛИЗУ, МАС. %:

1-ГЛИНА, 2-КАОЛИН, 3-ПОЛ. ШПАТ (ПЕГМ.), 4-КВАРЦ

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	TiO2	CaO	MgO	K2O	Na2O	SO3	ППП	СУММА
1:	53.34	31.65	.81	1.41	.49	.24	.32	.17	.42	12.36	100.61
2:	46.02	38.63	.35	.42	.34	.17	.06	.03	.31	13.09	99.42
3:	71.33	17.68	.12	0.00	.53	.04	7.16	3.21	0.00	.57	100.64
4:	94.53	3.12	.09	0.00	.35	.02	0.00	0.00	.05	1.21	99.37

ЗАДАНЫЕ КОНТРОЛИРУЕМЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ МАССЫ, МАС. %:

SiO2	Al2O3	K2O+Na2O
63.50	24.20	3.50

ЗАДАНОЕ СОДЕРЖАНИЕ КАОЛИНА В МАССЕ, МАС. %: 15.00

ХИМИЧ. СОСТАВ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ (НА 100%), МАС. %:

1-ГЛИНА, 2-КАОЛИН, 3-ПОЛ. ШПАТ (ПЕГМ.), 4-КВАРЦ

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	TiO2	CaO	MgO	K2O	Na2O	SO3	ППП	СУММА
1:	53.02	31.46	.81	1.40	.49	.24	.32	.17	.42	12.29	100.60
2:	46.29	38.86	.35	.42	.34	.17	.06	.03	.31	13.17	100.00
3:	70.88	17.57	.12	.00	.53	.04	7.11	3.19	.00	.57	100.00
4:	95.13	3.14	.09	.00	.35	.02	.00	.00	.05	1.22	100.00

ШИХТОВЫЙ СОСТАВ МАССЫ, МАС. %:

ГЛИНА	КАОЛИН	ПОЛ. ШПАТ (ПЕГМ.)	КВАРЦ	СУММА
39.18	15.01	32.00	13.80	100.00

РАСЧЕТНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАССЫ И ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАДАНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОНТРОЛИРУЕМЫХ КОМПОНЕНТОВ, МАС. %:

SiO2	Al2O3	Fe2O3	TiO2	CaO	MgO	K2O+Na2O	SO3	ППП	СУММА
63.39	24.16	.42	.61	.46	.13	3.49	.22	7.12	100.00
-1.11	-0.84					-0.01			

Рис. 5.9. Пример распечатки результатов расчета, проведенного по программе 4 для керамической массы, включающей в качестве сырьевых материалов каолин просняновский, глину латненскую, пегматит карельский и кварцевые отходы просняновского завода

в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения, встречаются одинаково часто.

2. Большие (по абсолютной величине) погрешности встречаются реже, чем малые, т. е. вероятность появления погрешности уменьшается с ростом величины погрешности.

Допустим, что было проведено  $n$  измерений некоторой величины, истинное значение  $a$  которой нам не известно. Обозначим через  $a_1, a_2, \dots, a_n$  результаты отдельных измерений, а через  $\Delta a_i^* = a - a_i$  — истинную абсолютную погрешность  $i$ -го измерения. Тогда  $a_i = a - \Delta a_i^*$  и, соответственно,

$$\sum_{i=1}^n a_i = na - \sum_{i=1}^n \Delta a_i^* \quad (5.1)$$

Если ввести понятие *среднеарифметической величины*

$$\bar{a} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i \quad (5.2)$$

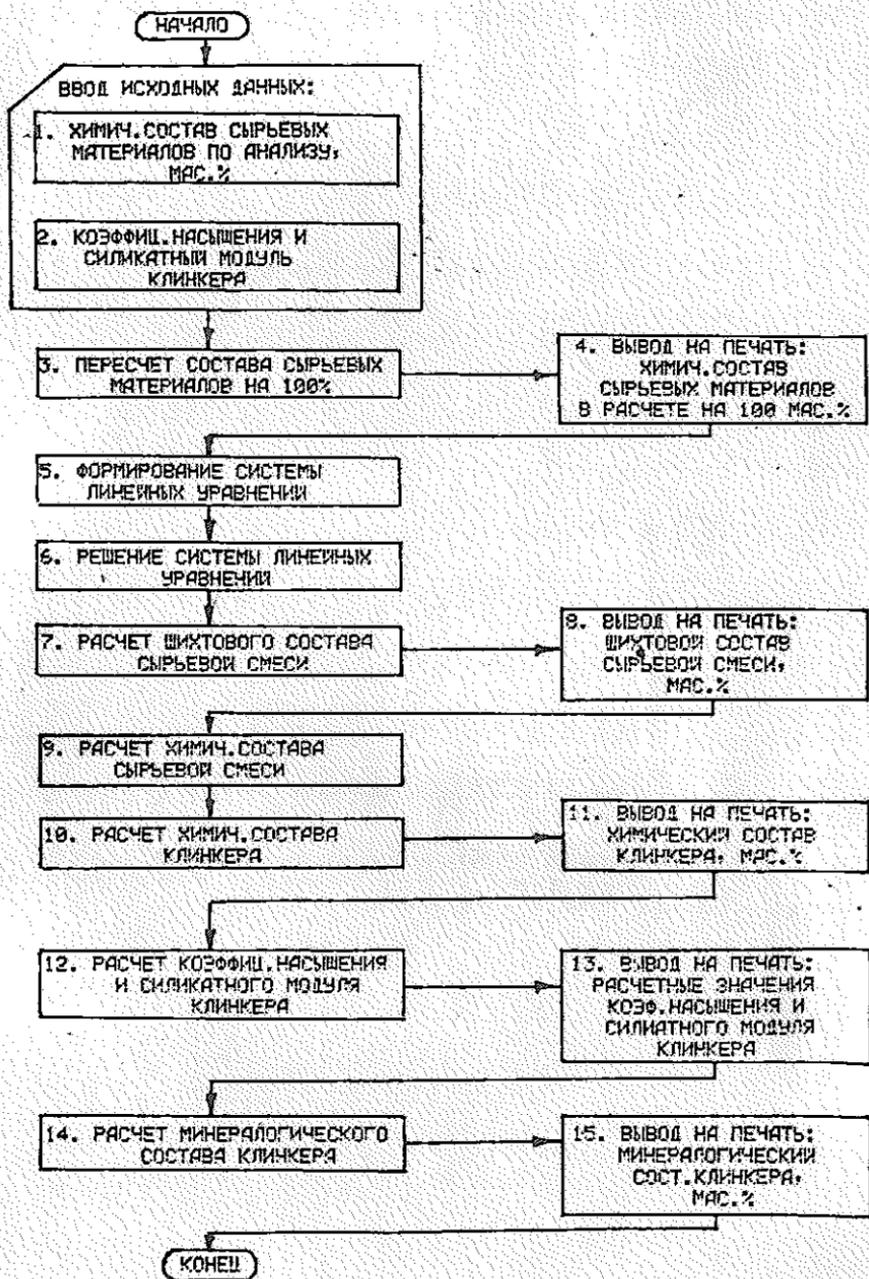


Рис. 5.10. Укрупненная блок-схема алгоритма расчета трехкомпонентной поргландцементной сырьевой смеси

РАСЧЕТ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ПОРТЛАНДЕМЕНТНОЙ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ

ЗАДАЙТЕ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ПО АНАЛИЗУ, МАС. %:

1-ИЗВЕСТНЯК, 2-ГЛИНА, 3-КОЛЧЕДАНЫЕ ОГАРКИ

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	ППП	СУММА
1:	52.70	1.37	1.54	.35	.46	.19	43.02	99.63
2:	2.69	73.65	15.01	3.69	1.80	.31	2.81	99.96
3:	2.90	13.80	1.54	77.30	.32	3.80	.80	100.46

ЗАДАЙТЕ ЗНАЧЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА НАСЫЩЕНИЯ КЛИНКЕРА: КН= .90

ЗАДАЙТЕ ЗНАЧЕНИЕ СИЛИКАТНОГО МОДУЛЯ КЛИНКЕРА: n= 2.30

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ (НА 100%), МАС. %:  
1-ИЗВЕСТНЯК, 2-ГЛИНА, 3-КОЛЧЕДАНЫЕ ОГАРКИ

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	ППП	СУММА
1:	52.90	1.38	1.55	.35	.46	.19	43.18	100.00
2:	2.69	73.68	15.02	3.69	1.80	.31	2.81	100.00
3:	2.89	13.74	1.53	76.95	.32	3.78	.80	100.00

СОСТАВ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ, МАС. %:

ИЗВЕСТНЯК	ГЛИНА	КОЛЧЕДАНЫЕ ОГАРКИ	СУММА
80.70	17.53	1.78	100.00

РАСЧЕТНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КЛИНКЕРА, МАС. %:

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	СУММА
66.83	22.07	6.04	3.55	1.07	.43	100.00

РАСЧЕТНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТ НАСЫЩЕНИЯ (КН) И СИЛИКАТНЫЙ МОДУЛЬ (n)  
КЛИНКЕРА И ИХ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАДАННЫХ ЗНАЧЕНИЙ

КН:	.90	n:	2.30
	.00		-.00

РАСЧЕТНЫЙ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ КЛИНКЕРА, МАС. %:

C3S	C2S	C3A	C4AF	CaSO <sub>4</sub>	MgO	СУММА
58.18	19.15	10.03	10.04	.73	1.08	100.00

Рис. 5.11. Пример распечатки результатов расчета, проведенного по программе 5 для портландцементной сырьевой смеси, включающей в качестве сырьевых материалов известняк, глину и колчеданные огарки

то в соответствии с выражением (5.1) получим:

$$a = \bar{a} + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta a_i^* \quad (5.3)$$

Если число измерений  $n$  достаточно велико (строго говоря, при  $n \rightarrow \infty$ ), то согласно аксиоме 1

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta a_i^* = 0, \quad (5.4)$$

поскольку в серии из большого числа измерений всякой положительной погрешности должна соответствовать равная ей по абсолютной величине отрицательная погрешность. Таким об-

разом, из выражений (5.3) и (5.4) следует, что при

$$n \rightarrow \infty \quad a = \bar{a}, \quad (5.5)$$

т. е. при бесконечно большом числе измерений истинное значение измеряемой величины равно среднеарифметическому значению  $\bar{a}$  всех результатов измерений данной серии. Однако на практике число обычно проводимых измерений в данной серии ограничено ( $n \neq \infty$ ) и, соответственно, среднеарифметическое значение  $\bar{a}$  отличается от истинного значения  $a$ , т. е. равенство (5.5) выполняется не точно, а приблизительно ( $a \approx \bar{a}$ ), и нам необходимо оценить величину расхождения  $\Delta a = a - \bar{a}$ , т. е. величину абсолютной погрешности результатов серии измерений.

Появление того или иного значения  $a_i$  в серии измерений так же, как и значений  $\Delta a_i$ ,  $a$  и  $\Delta a$  является случайным событием. Так, существует некоторая вероятность появления значения  $a_i$  в интервале от  $a_i - (1/2) da_i$  до  $a_i + (1/2) da_i$ . За вероятность  $y(a_i) da_i$  появления величины  $a_i$  в интервале  $da_i$  принимают относительную частоту появления значений  $a_i$  в интервале  $da_i$ , т. е. отношение числа значений  $a_i$ , попадающих в интервал  $da_i$ , к числу всех значений  $a_i$  (при  $n \rightarrow \infty$ ). Эта вероятность (как показывает теория вероятностей) определяется законом нормального распределения Гаусса:

$$y(a_i) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-(a_i - a)^2 / 2\sigma^2}, \quad (5.6)$$

где  $e$  — основание натуральных логарифмов, а  $\sigma^2$  — постоянная величина, называемая дисперсией распределения.

Функция  $y(a_i)$  называется плотностью распределения вероятностей. Аналогичным образом

$$y(\Delta a) = \frac{1}{\sigma_a \sqrt{2\pi}} e^{-(\Delta a)^2 / 2\sigma_a^2}. \quad (5.7)$$

Таким образом, вместо приближенного соотношения  $a \approx \bar{a}$  можно записать  $\bar{a} - \Delta a \leq a \leq \bar{a} + \Delta a$  или  $a = \bar{a} \pm \Delta a$ .

Интервал от  $\bar{a} - \Delta a$  до  $\bar{a} + \Delta a$  называют доверительным интервалом. Истинное значение измеряемой величины  $a$  попадает в доверительный интервал с некоторой доверительной вероятностью (или надежностью)  $\alpha$ , выражаемой в долях единицы. Так, если  $\alpha = 0,9$ , то это значит, что в 90% измерений значения  $a$  будут отличаться от истинного значения  $a$  не более, чем на  $\Delta a$ , и лишь для остальных 10% они будут выходить за указанные пределы. Соответственно, чем больше требуемая надежность (т. е. чем больше доверительная вероятность), тем большим будет доверительный интервал, и наоборот, чем больше задаваемый доверительный интервал, тем вероятнее, что результаты измерений не выйдут за его пределы.

В математической статистике в качестве оценки дисперсии

$\sigma_a^2$ , входящей в распределение (5.7), принимают величину

$$S_a^2 = \frac{S_n^2}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{a} - a_i)^2}{n(n-1)}, \quad (5.8)$$

где  $S_n^2$  — выборочная дисперсия воспроизводимости данной серии измерений.

Отсюда среднеквадратическая погрешность серии измерений

$$S_n = \sqrt{S_n^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{a} - a_i)^2}{n-1}}. \quad (5.9)$$

Определение доверительного интервала для измеренного значения  $\bar{a}$  при заданной доверительной вероятности  $\alpha$  и числе измерений  $n$  проводят по формуле

$$\Delta a = \frac{S_n t_{\alpha n}}{\sqrt{n}}, \quad (5.10)$$

где  $S_n$  — среднеквадратичная погрешность (или стандарт) серии измерений, а  $t_{\alpha n}$  — коэффициент Стьюдента для значений  $\alpha$  и  $n$  (табл. 5.1).

Таблица 5.1. Значения коэффициентов Стьюдента (для «малой» выборки с  $n \leq 30$ )

$n-1$	При $\alpha$ , равных			$n-1$	При $\alpha$ , равных		
	0,90	0,95	0,99		0,90	0,95	0,999
1	6,31	12,7	63,7	16	1,75	2,12	2,92
2	2,92	4,30	9,92	17	1,74	2,11	2,90
3	2,35	3,18	5,84	18	1,73	2,10	2,88
4	2,13	2,78	4,60	19	1,73	2,09	2,86
5	2,02	2,57	4,03	20	1,72	2,09	2,85
6	1,94	2,45	3,71	21	1,72	2,08	2,83
7	1,89	2,36	3,50	22	1,72	2,07	2,82
8	1,86	2,31	3,36	23	1,71	2,07	2,81
9	1,83	2,26	3,25	24	1,71	2,06	2,80
10	1,81	2,23	3,17	25	1,71	2,06	2,79
11	1,80	2,20	3,11	26	1,71	2,06	2,78
12	1,78	2,18	3,05	27	1,70	2,05	2,77
13	1,77	2,16	3,01	28	1,70	2,05	2,76
14	1,76	2,14	2,98	29	1,70	2,05	2,76
15	1,75	2,13	2,95				

Обратная задача сводится к определению доверительной вероятности (надежности), с которой измеренное значение  $\bar{a}$  попадает в заданный доверительный интервал  $\pm \Delta a$ . Для этого рассчитывают значение  $t_n$ :

$$t_n = \Delta a \sqrt{n} / S_n \quad (5.10a)$$

и, исходя из данных табл. 5.1, определяют величину  $\alpha$  для

конкретных значений  $t_n$  и  $n$ .

Если серия из небольшого числа измерений (например, при  $n \leq 30$ ) содержит грубую погрешность — промах, то наличие этого промаха может сильно исказить как среднее значение измеряемой величины  $\bar{a}$ , так и границы доверительного интервала. Поэтому из окончательного результата необходимо исключить этот промах. Обычно промах имеет резко отличающееся от других измерений  $a_i$  значение. Однако это отклонение от значений других измерений не дает еще права исключить указанное измерение как промах, пока не проверено, не является ли оно следствием статистического разброса.

Для выявления промахов в «малой» серии измерений рассчитывают значения относительных отклонений

$$V_i = \frac{|\bar{a} - a_i|}{S_n \sqrt{(n-1)/n}} \quad (5.11)$$

и сопоставляют их со значениями приведенных в табл. 5.2 максимально возможных относительных отклонений  $V_{\max}$ , возникающих вследствие статистического разброса при данном значении  $n$  и заданной надежности  $\alpha$  (или заданном уровне значимости  $\beta$ ;  $\beta = 1 - \alpha$ ).

Таблица 5.2. Значения критерия  $V_{\max}$  при различных значениях  $n$  и  $\alpha$

n	При $\alpha$ , равных			n	При $\alpha$ , равных		
	0,90	0,95	0,99		0,90	0,95	0,99
3	1,41	1,41	1,41	17	2,38	2,55	2,87
4	1,64	1,69	1,72	18	2,40	2,58	2,90
5	1,79	1,87	1,96	19	2,43	2,60	2,93
6	1,89	2,00	2,13	20	2,45	2,62	2,96
7	1,97	2,09	2,26	21	2,47	2,64	2,98
8	2,04	2,17	2,37	22	2,49	2,66	3,01
9	2,10	2,24	2,46	23	2,50	2,68	3,03
10	2,15	2,29	2,54	24	2,52	2,70	3,05
11	2,19	2,34	2,61	25	2,54	2,72	3,07
12	2,23	2,39	2,66	26	2,55	2,73	3,09
13	2,26	2,43	2,71	27	2,57	2,75	3,11
14	2,30	2,46	2,76	28	2,58	2,76	3,12
15	2,33	2,49	2,80	29	2,60	2,78	3,14
16	2,35	2,52	2,84	30	2,61	2,79	3,16

Как видно из табл. 5.2, значения  $V_{\max}$  возрастают с увеличением надежности  $\alpha$  (т. е. с уменьшением уровня значимости  $\beta$ ) и с увеличением числа измерений  $n$ . Это означает, что вероятность появления больших отклонений, возникающих вследствие статистического разброса, растет при увеличении числа измерений.

Если резко выделяющееся значение измерения  $a_i$ , полученное в серии из  $n$  измерений, соответствует величине  $V_i > V_{\max}$

при заданном значении  $\alpha$  (или уровне значимости  $\beta$ ), то это означает, что данное значение  $a_i$  несовместимо с исходным предположением о нормальном законе распределения и его можно рассматривать как промах. Это измерение следует исключить из серии  $n$  измерений и определить новые значения  $\bar{a}$  и  $\Delta\bar{a}$  для серии из оставшихся  $n - 1$  измерений.

Если же величина  $V_i$ , соответствующая значению  $a_i$ , меньше  $V_{\max}$  для этого же числа  $n$  при заданной надежности  $\alpha$ , то это резко выделяющееся измерение  $a_i$  является следствием статистического разброса, и нет оснований считать его промахом.

Для оценки точности измерений вводится понятие *относительной погрешности*  $\varepsilon$ , %:

$$\varepsilon = \pm (\Delta\bar{a}/\bar{a}) 100\%. \quad (5.12)$$

За меру точности измерений принимают величину, обратную  $\varepsilon$ .

Разброс значений  $a_i$  относительного среднего значения  $\bar{a}$ , полученного в серии измерений, может быть охарактеризован *коэффициентом вариации*  $V$ , %, рассчитываемым по формуле

$$V = (S_n/\bar{a}) 100\%. \quad (5.13)$$

Рассмотрим конкретный пример обработки экспериментальных данных, полученных при измерении модуля упругости  $E$ , ГПа, промышленного листового стекла (табл. 5.3). Допустим, что было проведено две серии измерений, по 10 измерений в каждой. Измеренные значения  $E$  приведены в графах 1 и 6 табл. 5.3 соответственно для серий 1 и 2.

Таблица 5.3. Результаты обработки экспериментальных данных, полученных при измерении модуля упругости промышленного листового стекла

Серия 1				Серия 2			
№ измерений	$E_i$ , ГПа	$E - E_i$	$V_i$	№ измерений	$E_i$ , ГПа	$E - E_i$	$V_i$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	62,5	-2,1	0,65	1	62,5	-1,3	0,46
2	67,1	+2,5	0,78	2	65,3	+1,3	0,46
3	61,1	-3,5	1,09	3	61,1	-2,7	0,95
4	67,8	+3,2	0,99	4	64,6	+0,8	0,28
5	62,2	-2,4	0,74	5	62,2	-1,8	0,63
6	71,3	+6,7	2,08	6	71,3	+7,3	2,56
7	61,6	-3,0	0,93	7	61,6	-2,2	0,77
8	65,4	+0,8	0,25	8	64,4	+0,6	0,21
9	61,4	-3,2	0,99	9	61,4	-2,4	0,84
10	65,2	+0,6	0,19	10	65,2	+1,4	0,49
$E = 64,6$		$S_n = 3,4$		$E = 64,0$		$S_n = 3,0$	

Значения  $E = 64,6$  ГПа (для серии 1) и  $E = 64,0$  ГПа (для серии 2) рассчитаны по формуле (5.2), а значения  $S_n = 3,4$  ГПа (серия 1) и  $S_n = 3,0$  ГПа (серия 2) — по формуле (5.9). Приведенные в графах 4 и 8 табл. 5.3 значения  $V_i$  рассчитаны по формуле (5.11). Для рассматриваемых серий из  $n = 10$  измерений каждое табличное значение  $V_{\max} = 2,29$  при надежности  $\alpha = 0,95$  (см. табл. 5.2). Как видно из табл. 5.3, для серии 1 все значения  $V_i < V_{\max}$ . Следовательно, все измеренные значения  $E_i$  этой серии, включая и

наиболее отличающееся значение  $E_i = 71,3$  ГПа, подчиняются нормальному распределению, и, соответственно, расчет доверительного интервала может быть проведен для всей выборки полученных экспериментальных данных.

В то же время для серии 2 наиболее отличающееся значение  $E_i = 71,3$  ГПа является промахом измерений, поскольку  $V_i > V_{\text{числ}}$ . Следовательно, его надо исключить из рассматриваемой выборки экспериментальных данных и для расчета доверительного интервала использовать уточненное значение  $S_n$  и новое значение критерия Стьюдента  $t_{\alpha n}$ . Проведя соответствующий расчет, получаем уточненное значение  $S_n = 1,7$  ГПа (соответствующее значение  $E = 63,1$  ГПа). Для серии измерений 1 (см. табл. 5.1) значение  $t_{\alpha n} = 2,26$  ( $n = 10, \alpha = 0,95$ ), а для серии 2 новое значение  $t_{\alpha n} = 2,31$  ( $n = 9, \alpha = 0,95$ ). Расчет доверительного интервала проводят по формуле (5.10):

а) серия 1:

$$\pm \Delta a = 3,4 \cdot 2,26 / \sqrt{10} = 2,4 \text{ ГПа};$$

б) серия 2:

$$\pm \Delta a = 1,7 \cdot 2,31 / \sqrt{9} = 1,3 \text{ ГПа}.$$

Расчет относительной погрешности измерений проводят по формуле (5.12):

а) серия 1:

$$\pm e = (2,4/64,6) 100 = 3,7\%.$$

б) серия 2:

$$\pm e = (1,3/63,1) 100 = 2,1\%.$$

Таким образом, результаты обработки экспериментальных данных, полученных при измерении модуля упругости промышленного листового стекла, можно представить в виде:

а) серия 1:  $E = 64,6 \pm 2,4$  ГПа; б) серия 2:  $E = 63,1 \pm 1,3$  ГПа.

Рассмотренная последовательность вычислений, выполняемых при обработке результатов серии измерений, может быть осуществлена на ЭВМ по соответствующей программе.

**Программа 6. Статистическая обработка экспериментальных данных.** Укрупненная блок-схема алгоритма расчета приведена на рис. 5.12. Пример распечатки результатов расчета, проведенного по программе 6 для случая обработки результатов измерений модуля упругости промышленного листового стекла, приведен на рис. 5.13.

### 5.3. Аппроксимация экспериментальных данных эмпирическими уравнениями (формулами)

Количественное изменение какого-либо изучаемого свойства (значения функции отклика  $y$ ) в наиболее общем случае может зависеть от  $k$  факторов (или параметров)  $x_i$ , являющихся аргументами функции  $y$ . Аппроксимация экспериментальных данных эмпирическими уравнениями (формулами) сводится к определению вида аналитической зависимости (*уравнения регрессии*), связывающей значения  $x$  и  $y$  и обеспечивающей минимальные расхождения между расчетными и измеренными значениями  $y$ . Как показывает теория вероятности, наилучшим приближением, обеспечивающим решений этой задачи, является уравнение регрессии, для которого сумма квадратов

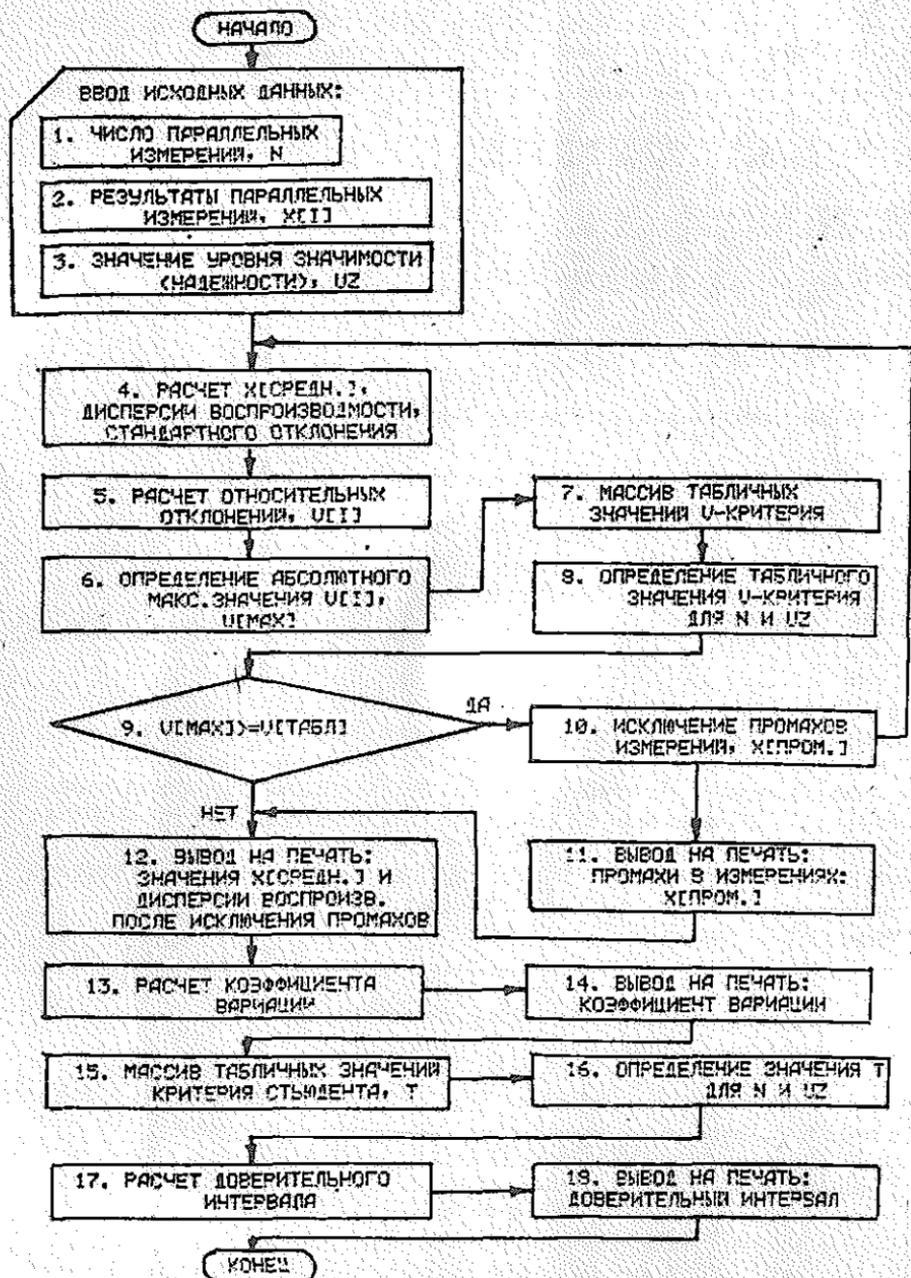


Рис. 5.12. Укрупненная блок-схема алгоритма расчета, выполняемого при статистической обработке экспериментальных данных

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ  
 ДЛЯ СЛУЧАЯ "МАЛОЙ" ВЫБОРКИ С ЧИСЛОМ ИЗМЕРЕНИЙ ОТ 3 ДО 25

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ:

62.5000 67.1000 61.1000 67.8000 62.2000  
 71.3000 61.6000 65.4000 61.4000 65.2000  
 ЗАДАННОЕ ЗНАЧЕНИЕ УРОВНЯ ЗНАЧИМОСТИ (НАДЕЖНОСТИ): .050

СРЕДНЕЕ ЗНАЧЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ПОСЛЕ ИСКЛЮЧЕНИЯ ПРОМАХОВ: 64.5600  
 ДИСПЕРСИЯ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ: 11.5592  
 КОЭФФИЦИЕНТ ВАРИАЦИИ: .0526  
 ДОВЕРИТЕЛЬНЫЙ ИНТЕРВАЛ (+): 2.4297

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ  
 ДЛЯ СЛУЧАЯ "МАЛОЙ" ВЫБОРКИ С ЧИСЛОМ ИЗМЕРЕНИЙ ОТ 3 ДО 25

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ:

62.5000 65.3000 61.1000 64.6000 62.2000  
 71.3000 61.6000 64.4000 61.4000 65.2000  
 ЗАДАННОЕ ЗНАЧЕНИЕ УРОВНЯ ЗНАЧИМОСТИ (НАДЕЖНОСТИ): .050  
 ПРОМАХ В ИЗМЕРЕНИЯХ: 71.3000

СРЕДНЕЕ ЗНАЧЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ПОСЛЕ ИСКЛЮЧЕНИЯ ПРОМАХОВ: 63.1444  
 ДИСПЕРСИЯ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ: 2.9352  
 КОЭФФИЦИЕНТ ВАРИАЦИИ: .0271  
 ДОВЕРИТЕЛЬНЫЙ ИНТЕРВАЛ (+): 1.3192

Рис. 5.13. Пример распечатки результатов расчета, проведенного по программе 6 при обработке результатов измерений модуля упругости промышленного листового стекла (серия 1 и серия 2)

$$U = \sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2$$

имеет минимальное значение — принцип Лежандра (здесь  $y_i$  и  $\hat{y}_i$  — соответственно измеренное и расчетное значение  $y$ ;  $m$  — число значений  $y_i$ ). Определение вида такого уравнения регрессии может быть осуществлено методом наименьших квадратов при условии, что  $m \geq k + 1$ .

Допустим, что уравнение регрессии задано в виде полинома, включающего  $k + 1$  неизвестных коэффициентов  $a_i$ :

$$y = f(x, a_0, a_1, \dots, a_k). \quad (5.14)$$

Необходимо определить значения  $a_i$ , при которых выполняется условие

$$U = \sum_{i=1}^m [y_i - f(x, a_0, a_1, \dots, a_k)]^2 = \min. \quad (5.15)$$

Для этого следует определить частные производные  $\partial U / \partial a_i$  по всем значениям  $a_i$  и приравнять их нулю, т. е.:

$$\frac{\partial U}{\partial a_0} = 2 \sum_{i=1}^m (y_i - a_0 x_0 - a_1 x_1 - \dots - a_k x_k) x_0 = 0;$$

$$\frac{\partial U}{\partial a_1} = 2 \sum_{i=1}^m (y_i - a_0 x_0 - a_1 x_1 - \dots - a_k x_k) x_1 = 0; \quad (5.16)$$

$$\frac{\partial U}{\partial a_k} = 2 \sum_{i=1}^m (y_i - a_0 x_0 - a_1 x_1 - \dots - a_k x_k) x_k = 0,$$

где  $x_0$  — фиктивная переменная, равная единице.

После соответствующих преобразований уравнений (5.16) получим:

$$\begin{aligned} a_0 \sum_{i=1}^m x_{0i}^2 + a_1 \sum_{i=1}^m x_{0i} x_{1i} + \dots + a_k \sum_{i=1}^m x_{0i} x_{ki} &= \sum_{i=1}^m x_{0i} y_i; \\ a_0 \sum_{i=1}^m x_{1i} x_{0i} + a_1 \sum_{i=1}^m x_{1i}^2 + \dots + a_k \sum_{i=1}^m x_{1i} x_{ki} &= \sum_{i=1}^m x_{1i} y_i; \end{aligned} \quad (5.17)$$

$$a_0 \sum_{i=1}^m x_{ki} x_{0i} + a_1 \sum_{i=1}^m x_{ki} x_{1i} + \dots + a_k \sum_{i=1}^m x_{ki}^2 = \sum_{i=1}^m x_{ki} y_i.$$

В математической статистике систему уравнений (5.17), в которой число уравнений  $k + 1$  равно числу неизвестных коэффициентов  $a_i$ , называют *системой нормальных уравнений*. Решение системы нормальных уравнений позволяет определить коэффициенты уравнения регрессии.

Рассмотрим ход решения системы нормальных уравнений в матричной форме. Матрицу

$$X = \begin{bmatrix} x_{01} & x_{11} & \dots & x_{k1} \\ x_{02} & x_{12} & \dots & x_{k2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{0m} & x_{1m} & \dots & x_{km} \end{bmatrix} \quad (5.18)$$

будем называть *матрицей независимых переменных*, а матрицу-столбец

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_m \end{bmatrix} \quad (5.19)$$

*вектором наблюдений*. Введем матрицу-столбец определяемых коэффициентов уравнения регрессии

$$A = \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_k \end{bmatrix} \quad (5.20)$$

и матрицу  $X^*$ , транспортированную к  $X$ :

$$X^* = \begin{bmatrix} x_{01} & x_{02} & \dots & x_{0m} \\ x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{k1} & x_{k2} & \dots & x_{km} \end{bmatrix} \quad (5.21)$$

В матричной форме система нормальных уравнений (5.17) запишется следующим образом:

$$X^*XA = X^*Y. \quad (5.22)$$

Действительно, перемножив матрицы  $X^*$  и  $X$ , получим

$$X^*X = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^m x_{0i}^2 & \sum_{i=1}^m x_{0i}x_{1i} & \dots & \sum_{i=1}^m x_{0i}x_{ki} \\ \sum_{i=1}^m x_{1i}^2 & \sum_{i=1}^m x_{1i}^2 & \dots & \sum_{i=1}^m x_{1i}x_{ki} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sum_{i=1}^m x_{ki}x_{0i} & \sum_{i=1}^m x_{ki}x_{1i} & \dots & \sum_{i=1}^m x_{ki}^2 \end{bmatrix}. \quad (5.23)$$

Умножим матрицу  $X^*X$  на матрицу-столбец  $A$ , получим

$$X^*XA = \begin{bmatrix} a_0 \sum_{i=1}^m x_{0i}^2 + a_1 \sum_{i=1}^m x_{0i}x_{1i} + \dots + a_k \sum_{i=1}^m x_{0i}x_{ki} \\ a_0 \sum_{i=1}^m x_{1i}x_{0i} + a_1 \sum_{i=1}^m x_{1i}^2 + \dots + a_k \sum_{i=1}^m x_{1i}x_{ki} \\ \dots \\ a_0 \sum_{i=1}^m x_{ki}x_{0i} + a_1 \sum_{i=1}^m x_{ki}x_{1i} + \dots + a_k \sum_{i=1}^m x_{ki}^2 \end{bmatrix}. \quad (5.24)$$

Умножив матрицу  $X^*$  на вектор наблюдений  $Y$ , получим:

$$X^*Y = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^m x_{0i}y_i \\ \sum_{i=1}^m x_{1i}y_i \\ \dots \\ \sum_{i=1}^m x_{ki}y_i \end{bmatrix}. \quad (5.25)$$

В соответствии с уравнением (5.22) матрица-столбец коэффи-

коэффициентов  $A$  определяются следующим образом:

$$A = (X^*X)^{-1}X^*Y, \quad (5.26)$$

где  $(X^*X)^{-1}$  — матрица, обратная матрице  $X^*X$ :

$$(X^*X)^{-1} = \begin{bmatrix} c_{00} & c_{01} & \dots & c_{0k} \\ c_{10} & c_{11} & \dots & c_{1k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{k0} & c_{k1} & \dots & c_{kk} \end{bmatrix}. \quad (5.27)$$

Элементы обратной матрицы определяются соотношением

$$c_{ji} = \frac{\left( \sum_{i=1}^m x_{ij}x_{ij} \right)'}{\det(X^*X)}, \quad (5.28)$$

где  $\left( \sum x_{ij}x_{ij} \right)'$  — алгебраическое дополнение элемента  $\left( \sum x_{ij}x_{ij} \right)$  в матрице  $X^*X$ , а  $\det(X^*X)$  — определитель матрицы  $X^*X$ .

Обратная матрица  $(X^*X)^{-1}$  может существовать при условии [см. выражение (5.28)], что  $\det(X^*X) \neq 0$ , т. е. тогда, когда информационная матрица  $X^*X$  невырождена. Последнее имеет место, если переменные  $x_1, x_2, \dots, x_k$  линейно независимы. Тогда в матрице независимых переменных [выражение (5.18)] элементы одного столбца не будут линейной комбинацией соответствующих элементов других столбцов.

После того как уравнение регрессии найдено (т. е. определены коэффициенты  $a_i$ ), проводят статистический анализ результатов, заключающийся в проверке значимости всех коэффициентов  $a_i$  и адекватности уравнения регрессии (т. е. качества предсказания рассчитываемых значений  $y_i$ ). При этом выполняют следующие вычисления.

Проверяют однородность (сопоставимость) выборочных дисперсий  $S_{ni}^2$  [см. выражение (5.9)]. Если дисперсии получены по выборкам с одинаковым числом  $n$  параллельных измерений данного значения  $y_i$ , то для их сравнения используют критерий Кохрена

$$G = \frac{(S_{ni}^2)_{\max}}{\sum S_{ni}^2}. \quad (5.29)$$

При данном уровне значимости  $\beta$  распределение случайной величины  $G$  зависит от числа  $m$  сравниваемых дисперсий и числа степеней свободы  $f = n - 1$ , с которым определена каждая дисперсия. В табл. 5.4 приведены значения критерия Кохрена  $G$  для уровня значимости  $\beta = 0,05$  и различных значений  $m$  и  $f$ . Если расчетное значение  $G$  [выражение (5.29)] окажется меньше табличного значения  $G_{\beta, m, f}$ , то расхождение между выборочными дисперсиями при выбранном уровне значимости  $\beta$  следует считать случайным, дисперсии можно усреднить:

Таблица 5.4. Значения критерия Кохрена при уровне значимости  $\beta = 0,05$

m	Значения G при f, равном													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	10*	36	144	$\infty$
2	9985	9750	9392	9057	8772	8534	8332	8159	8010	7880	7341	6602	5813	5000
3	9669	8709	7977	7457	7071	6771	6530	6333	6167	6025	5466	4748	4031	3333
4	9065	7679	6841	6287	5895	5598	5365	5175	5017	4884	4366	3720	3093	2500
5	8412	6838	5981	5441	5065	4783	4564	4387	4241	4118	3645	3066	2513	2000
6	7808	6161	5321	4803	4447	4184	3980	3817	3682	3568	3135	2612	2119	1667
7	7271	5612	4800	4307	3974	3726	3535	3384	3259	3154	2756	2278	1833	1429
8	6798	5157	4377	3910	3595	3362	3185	3043	2926	2829	2462	2022	1616	1250
9	6385	4775	4027	3584	3286	3067	2901	2768	2659	2568	2226	1820	1446	1111
10	6020	4450	3733	3311	3029	2823	2666	2541	2439	2353	2032	1655	1308	1000
12	5410	3924	3264	2880	2624	2439	2299	2187	2098	2020	1737	1403	1100	833
15	4709	3346	2758	2419	2195	2034	1911	1815	1736	1671	1429	1144	889	667
20	3894	2705	2205	1921	1735	1602	1501	1422	1357	1303	1108	879	675	500
24	3434	2354	1907	1656	1493	1374	1286	1216	1160	1113	942	743	567	417
30	2929	1980	1593	1377	1237	1137	1061	1002	958	921	771	604	457	333
40	2370	1576	1259	1082	968	887	827	780	745	713	595	462	347	250
60	1737	1131	895	765	682	623	583	552	520	497	411	316	234	167
120	0998	0632	0495	0419	0371	0337	0312	0292	0279	0266	0218	0165	0120	0083
$\infty$	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000	0000

Примечание. Все значения критерия Кохрена, приведенные в табл. 5.4, меньше единицы. В таблице приведены лишь десятичные знаки, следующие после запятой, перед которой при пользовании таблицей следует ставить ноль целых. Например, при  $m = 6, f = 3$  имеем  $G = 0,5321$ .

$$S_m^2 = \sum_{i=1}^m S_{ni}^2/m \quad (5.30)$$

и рассматривать величину  $S_m^2$  как *генеральную дисперсию воспроизводимости* для всей совокупности измеренных значений  $y_i$ . При этом число степеней свободы дисперсии  $S_m^2$  будет равно  $f_2 = m(n - 1)$ .

По уравнению регрессии рассчитывают значения  $\hat{y}_i$ :

$$\hat{y}_i = a_0 + a_1 x_{i1} + \dots + a_k x_{ik}, \quad (5.31)$$

а затем остаточную дисперсию

$$S_{ост}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2}{m - k'}, \quad (5.32)$$

для которой число степеней свободы  $f_1 = m - k'$  (здесь  $k'$  — общее число коэффициентов уравнения регрессии).

Ранжировку коэффициентов регрессии проводят по величине параметра

$$t_j^* = \frac{|a_j^*|}{\sqrt{S_m^2 c_{jj}}}, \quad (5.33)$$

где  $c_{jj}$  — соответствующие диагональные элементы обратной матрицы  $(X^*X)^{-1}$  [выражение (5.27)]

Далее осуществляется процедура последовательного исключения незначимых коэффициентов: коэффициент, для которого значение  $t_j$  оказывается наименьшим, исключают, и расчет повторяют вновь. Исключение коэффициентов проводят до тех пор, пока уменьшается остаточная дисперсия.

Адекватность полученного уравнения регрессии проверяют по *критерию Фишера*

$$F = S_{ост}^2 / S_{воспр}^2, \quad (5.34)$$

где  $S_{воспр}^2 = S_m^2$  [см. выражение (5.30)]. Уравнение регрессии считается адекватным эксперименту, если расчетное значение критерия Фишера  $F$  меньше табличного значения  $F_{\beta, f_1, f_2}$  для заданного уровня значимости  $\beta$  и степеней свободы остаточной дисперсии  $f_1$  и дисперсии воспроизводимости  $f_2$ . Значения критерия Фишера при уровне значимости  $\beta = 0,05$  и различных значениях степеней свободы  $f_1, f_2$  приведены в табл. 5.5.

Рассмотрим конкретный пример аппроксимации экспериментальных данных методом наименьших квадратов.

Определена плотность  $d$  натриевосиликатных стекол пяти составов (табл. 5.6). Определение каждого значения  $d_i$  проводилось по трем параллельным образцам; выборочные дисперсии воспроизводимости  $S_{ni}^2$ , полученные в отдельных сериях измерений  $d_i$ , также приведены в табл. 5.6.

Проверим однородность выборочных дисперсий воспроизво-

Таблица 5.5. Значения критерия Фишера при уровне значимости  $\beta = 0,05$

$f_2$	Значения $F$ при $f_1$ равном								
	1	2	3	4	5	6	12	24	$\infty$
1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	249,0	254,3
2	18,5	19,2	19,3	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8	5,6
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5	4,4
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8	3,7
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1	2,9
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,7
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7	2,5
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	2,8	2,6	2,4
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5	2,3
13	4,7	3,8	3,4	3,2	3,0	2,9	2,6	2,4	2,2
14	4,6	3,7	3,3	3,1	3,0	2,9	2,5	2,3	2,1
15	4,5	3,7	3,3	3,1	2,9	2,8	2,5	2,3	2,1
16	4,5	3,6	3,2	3,0	2,9	2,7	2,4	2,2	2,0
17	4,5	3,6	3,2	3,0	2,8	2,7	2,4	2,2	2,0
18	4,4	3,6	3,2	2,9	2,8	2,7	2,3	2,1	1,9
19	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,8
20	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,8
22	4,3	3,4	3,1	2,8	2,7	2,6	2,2	2,0	1,8
24	4,3	3,4	3,0	2,8	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
26	4,2	3,4	3,0	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,7
28	4,2	3,3	2,9	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,6
30	4,2	3,3	2,9	2,7	2,5	2,4	2,1	1,9	1,6
40	4,1	3,2	2,9	2,6	2,5	2,3	2,0	1,8	1,5
60	4,0	3,2	2,8	2,5	2,4	2,3	1,9	1,7	1,4
120	3,9	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6	1,3
$\infty$	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5	1,0

Таблица 5.6. Зависимость плотности натриевокремниевых стекол от их состава

№ составов	Состав, мол. доли		Плотность $d$ , г/см <sup>3</sup>	Дисперсия воспроизводимости $S_d^2$
	Na <sub>2</sub> O ( $z_1$ )	SiO <sub>2</sub> ( $z_2$ )		
1	0,143	0,857	2,328	0,003
2	0,200	0,800	2,391	0,002
3	0,250	0,750	2,435	0,004
4	0,303	0,697	2,470	0,005
5	0,371	0,629	2,508	0,006
			$\sum S_d^2 =$	0,020

димости  $S_{\text{пл}}^2$ , для чего рассчитаем критерий Кохрена

$$G = 0,006/0,020 = 0,3. \quad (5.29a)$$

При уровне значимости  $\beta = 0,05$ , числе степеней свободы

выборочных дисперсий  $f = 3 - 1 = 2$  и числе составов стекол  $m = 5$  табличное значение критерия Кохрена  $G^* = 0,6838$  (см. табл. 5.4). Поскольку  $G < G^*$ , выборочные дисперсии  $S_n^2$  однородны. Соответственно генеральная дисперсия воспроизводимости

$$S_n^2 = 0,020/5 = 0,04 \quad (5.30a)$$

и число ее степеней свободы  $f_2 = 5(3 - 1) = 10$ .

Рассмотрим два варианта обработки экспериментальных данных (см. табл. 5.6), связанных с постановкой различных задач.

**Вариант 1.** Проверить возможность аппроксимации концентрационной зависимости плотности исследованных стекол формулой аддитивного приближения  $d = \sum d_i z_i$ , где  $d_i$  — парциальные вклады оксидов-компонентов, а  $z_i$  — их мол. доли в составе стекла. Введем новые обозначения и представим исследуемое уравнение регрессии в виде

$$\hat{y}_i = a_1 x_1 + a_2 x_2. \quad (5.31a)$$

Сформируем матрицу независимых переменных

$$X = \begin{bmatrix} 0,143 & 0,857 \\ 0,200 & 0,800 \\ 0,250 & 0,750 \\ 0,303 & 0,697 \\ 0,371 & 0,629 \end{bmatrix} \quad (5.18a)$$

и вектор наблюдений

$$y = \begin{bmatrix} 2,328 \\ 2,391 \\ 2,435 \\ 2,470 \\ 2,508 \end{bmatrix} \quad (5.19a)$$

Матрицу-столбец определяемых коэффициентов уравнения регрессии (5.31a) представим в виде

$$A = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \quad (5.20a)$$

Сформируем матрицу  $X^*$ , транспонированную к  $X$ :

$$X^* = \begin{matrix} 0,143 & 0,200 & 0,250 & 0,303 & 0,371 \\ 0,857 & 0,800 & 0,750 & 0,697 & 0,629 \end{matrix} \quad (5.21a)$$

Перемножим матрицы  $X^*$  и  $X$ , получим информационную матрицу  $X^*X$ :

$$X^*X = \begin{bmatrix} 0,143 \cdot 0,143 + & 0,143 \cdot 0,857 + \\ +0,200 \cdot 0,200 + & +0,200 \cdot 0,800 + \\ +0,250 \cdot 0,250 + & +0,250 \cdot 0,750 + \\ +0,303 \cdot 0,303 + & +0,303 \cdot 0,697 + \\ +0,371 \cdot 0,371 & +0,371 \cdot 0,629 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,3524 & 0,9146 \\ 0,9146 & 2,8184 \end{bmatrix} \quad (5.23a)$$

$$\begin{bmatrix} +0,800 \cdot 0,200+ & +0,800 \cdot 0,800+ \\ +0,750 \cdot 0,250+ & +0,750 \cdot 0,750+ \\ +0,697 \cdot 0,303+ & +0,697 \cdot 0,697+ \\ +0,629 \cdot 0,371 & +0,629 \cdot 9,629 \end{bmatrix} \quad (5.23a)$$

Умножив матрицу  $X^*X$  на матрицу-столбец  $A$ , получим:

$$X^*XA = \begin{bmatrix} a_1 \cdot 0,3524 & a_2 \cdot 0,9146 \\ a_1 \cdot 0,9146 & a_2 \cdot 2,8184 \end{bmatrix} \quad (5.24a)$$

Умножив матрицу  $X^*$  на вектор наблюдений  $y$ , получим:

$$X^*X = \begin{bmatrix} 0,143 \cdot 2,328+ \\ +0,200 \cdot 2,391+ \\ +0,250 \cdot 2,435+ \\ +0,303 \cdot 2,470+ \\ +0,371 \cdot 2,508 \\ 0,857 \cdot 2,328+ \\ +0,800 \cdot 2,391+ \\ +0,750 \cdot 2,435+ \\ +0,697 \cdot 2,470+ \\ +0,629 \cdot 2,508 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3,0987 \\ 9,0333 \end{bmatrix} \quad (5.25a)$$

Рассчитаем определитель информационной матрицы  $X^*X$  и значения элементов  $c_i$  обратной матрицы  $(X^*X)^{-1}$ :

$$\begin{aligned} \det(X^*X) &= 0,3524 \cdot 2,8184 - 0,9146 \cdot 0,9146 = 0,1567; \\ c_{11} &= 2,8184/0,1567 = 17,986; & c_{12} &= -0,9146/0,1567 = -5,837; \\ c_{21} &= -0,9146/0,1567 = -5,837; & c_{22} &= 0,3524/0,1567 = 2,249. \end{aligned} \quad (5.28a)$$

Сформируем обратную матрицу  $(X^*X)^{-1}$ :

$$(X^*X)^{-1} = \begin{bmatrix} 17,986 & -5,837 \\ -5,837 & 2,249 \end{bmatrix} \quad (5.27a)$$

Решив матричное уравнение (5.26), определим матрицу-столбец коэффициентов  $A$ :

$$A = \begin{bmatrix} 17,986 \cdot 3,0987 + (-5,837 \cdot 9,0333) \\ (-5,837 \cdot 3,0987) + 2,249 \cdot 9,0333 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3,006 \\ 2,229 \end{bmatrix} \quad (5.26a)$$

Подставим найденные значения коэффициентов  $a_1, a_2$  в уравнение регрессии (5.31a), рассчитаем значения  $\hat{y}_i$ , а затем остаточную дисперсию  $S_{ост}^2$  [выражение (5.32)]. Результаты этих расчетов сведем в табл. 5.7.

Далее согласно вышерассмотренной процедуре следовало бы сопоставить значимость коэффициентов уравнения регрессии по величине параметра  $t_i$  [выражение (5.33)] и путем исключения наименее значимых коэффициентов (т. е. путем уточнения вида уравнения регрессии) проверить возможность уменьшения погрешности расчета величины  $y$ . Однако в рассматриваемом варианте обработки экспериментальных данных, когда проверяется возможность их аппроксимации зависимостью определенного вида (в данном случае формулой аддитивного приближения), необходимость проведения подобных расчетов отпа-

Т а б л и ц а 5.7. Расчет остаточной дисперсии при обработке экспериментальных данных по варианту 1

$j_0$ составов	$y_i$	$y_i - y_i(S_i)$	$\hat{y}_i - y_i$ ( $S_i$ )	$(\hat{y}_i - y_i)^2$ ( $S_i^2$ )
1	2,328	2,340	+0,012	0,00014
2	2,391	2,384	-0,007	0,00005
3	2,435	2,423	-0,012	0,00014
4	2,470	2,464	-0,006	0,00004
5	2,508	2,518	+0,010	0,00010
			$\sum S_i^2 =$	0,00047
			$S_{\text{ост}}^2 =$	0,00016

дает и можно сразу же перейти к проверке адекватности полученного уравнения регрессии.

Рассчитаем критерий Фишера

$$F = 0,00016/0,004 = 0,04, \quad (5.34a)$$

где  $S_{\text{воспр}}^2 = S_m^2 = 0,004$  [см. выражение (5.30a)]. При уровне значимости  $\beta = 0,05$  и степенях свободы остаточной дисперсии  $f_1 = 5 - 2 = 3$  и дисперсии воспроизводимости  $f_2 = 5(3 - 1) = 10$  табличное значение критерия Фишера  $F_{\beta, f_1, f_2} = 3,70$  и соответственно найденное уравнение регрессии адекватно эксперименту ( $F < F_{\beta, f_1, f_2}$ ).

Рассчитаем среднеквадратичные погрешности расчета, выполненного по найденному уравнению регрессии:

$$\pm S = \sqrt{\sum S_i^2 / m} = \sqrt{0,00047/5} = 0,01 \text{ г/см}^3;$$

$$\pm \bar{\varepsilon} = \sqrt{\sum \left( \frac{S_i}{y_i} 100 \right)^2 / m} = \sqrt{0,8019/5} = 0,40\%.$$

где  $S$  и  $\bar{\varepsilon}$  — соответственно абсолютная и относительная среднеквадратичные погрешности расчета.

Таким образом, концентрационная зависимость плотности исследованных натриевосиликатных стекол может быть аппроксимирована формулой аддитивного приближения с относительной среднеквадратичной погрешностью  $\pm 0,40\%$ .

**Вариант 2.** Проверить возможность улучшения качества аппроксимации рассматриваемых экспериментальных данных за счет введения в уравнение регрессии (5.31a) дополнительного коэффициента  $a_{12}$ , который учитывает взаимодействие переменных  $x_1, x_2$ . Соответственно преобразованное уравнение регрессии запишется следующим образом:

$$\hat{y}_i = a_1 x_1 + a_{12} x_1 x_2 + a_2 x_2.$$

Введем новые обозначения коэффициентов и переменных и представим исследуемое уравнение регрессии в виде

$$\hat{y}_i = a_1^* x_1^* + a_2^* x_2^* + a_3^* x_3^*, \quad (5.316)$$

где  $a_1^* = a_1$ ,  $a_2^* = a_{12}$ ,  $a_3^* = a_2$ ;  $x_1^* = x_1$ ,  $x_2^* = x_1 x_2$ ,  $x_3^* = x_2$ .

Предварительно рассчитав значения  $x_{2i}^* = x_{1i} x_{2i}$ , сформируем матрицу независимых переменных

$$X = \begin{bmatrix} 0,143 & 0,1226 & 0,857 \\ 0,200 & 0,1600 & 0,800 \\ 0,250 & 0,1875 & 0,750 \\ 0,303 & 0,2112 & 0,697 \\ 0,371 & 0,2334 & 0,629 \end{bmatrix} \quad (5.186)$$

и вектор-столбец наблюдений:

$$Y = \begin{bmatrix} 2,328 \\ 2,391 \\ 2,435 \\ 2,470 \\ 2,508 \end{bmatrix} \quad (5.196)$$

Матрицу-столбец определяемых коэффициентов уравнения регрессии (5.316) представим в виде

$$A = \begin{bmatrix} a_1^* \\ a_2^* \\ a_3^* \end{bmatrix} \quad (5.206)$$

Сформируем матрицу  $X^*$ , транспонированную к  $X$ :

$$X^* = \begin{bmatrix} 0,143 & 0,200 & 0,250 & 0,303 & 0,371 \\ 0,1226 & 0,1600 & 0,1875 & 0,2112 & 0,2334 \\ 0,857 & 0,800 & 0,750 & 0,697 & 0,629 \end{bmatrix} \quad (5.216)$$

Перемножив матрицы  $X^*$  и  $X$ , получим информационную матрицу  $X^*X$ :

$$X^*X = \begin{bmatrix} 0,3524 & 0,2470 & 0,9146 \\ 0,2470 & 0,1749 & 0,6677 \\ 0,9146 & 0,6677 & 2,8184 \end{bmatrix} \quad (5.236)$$

Умножив матрицу  $X^*X$  на матрицу-столбец  $A$ , получим:

$$X^*XA = \begin{bmatrix} a_1^* \cdot 0,3524 & a_2^* \cdot 0,2470 & a_3^* \cdot 0,9146 \\ a_1^* \cdot 0,2470 & a_2^* \cdot 0,1749 & a_3^* \cdot 0,6677 \\ a_1^* \cdot 0,9146 & a_2^* \cdot 0,6677 & a_3^* \cdot 2,8184 \end{bmatrix} \quad (5.246)$$

Умножив матрицу  $X^*$  на вектор наблюдений  $Y$ , получим:

$$X^*Y = \begin{bmatrix} 3,0987 \\ 2,2316 \\ 9,0333 \end{bmatrix} \quad (5.256)$$

Сформируем обратную матрицу  $(X^*X)^{-1}$ , предварительно рассчитав ее элементы по выражению (5.28):

$$(X^*X)^{-1} = \begin{bmatrix} 1942,96 & -3530,83 & 205,98 \\ -3530,83 & 6476,30 & -388,51 \\ 205,98 & -388,51 & 25,56 \end{bmatrix} \quad (5.276)$$

Решив матричное уравнение (5.26), определим матрицу-столбец коэффициентов  $A$ :

$$A = \begin{bmatrix} 2,095 \\ 1,678 \\ 2,128 \end{bmatrix} \quad (5.266)$$

Подставим найденные значения коэффициентов  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  в уравнение регрессии (5.316), рассчитаем значения  $\hat{y}_i$ , а затем остаточную дисперсию  $S_{\text{ост}}^2$  [выражение (5.32)]. Результаты этих расчетов сведем в табл. 5.8.

Таблица 5.8. Расчет остаточной дисперсии при обработке экспериментальных данных по варианту 2

№ составов	$y_i$	$\hat{y}_i - y_i (S_i)$	$\frac{\hat{y}_i - y_i}{(S_i)}$	$\frac{(\hat{y}_i - y_i)^2}{(S_i^2)}$
1	2,328	2,329	+0,001	0,000001
2	2,391	2,390	-0,001	0,000001
3	2,435	2,434	-0,001	0,000001
4	2,470	2,472	+0,002	0,000004
5	2,508	2,507	-0,001	0,000001
				$\sum S_i^2 = 0,000008$
				$S_{\text{ост}}^2 = 0,000004$

Рассчитаем критерий Фишера

$$F = 0,000004/0,004 = 0,001. \quad (5.346)$$

При уровне значимости  $\beta = 0,05$  и степенях свободы остаточной дисперсии  $f_1 = 5 - 3 = 2$  и дисперсии воспроизводимости  $f_2 = 5(3 - 1) = 10$  табличное значение критерия Фишера  $F_{\beta, f_1, f_2} = 4,10$  и, соответственно, найденное уравнение регрессии адекватно эксперименту ( $F < F_{\beta, f_1, f_2}$ ).

Проранжируем коэффициенты уравнения регрессии по величине параметра  $t_i$ :

$$\begin{aligned} t_1 &= 12,095 / \sqrt{0,004 \cdot 1942,96} = 0,75; \\ t_2 &= 11,678 / \sqrt{0,004 \cdot 6476,30} = 0,33; \\ t_3 &= 12,128 / \sqrt{0,004 \cdot 25,56} = 6,65. \end{aligned} \quad (5.336)$$

Проведенный расчет показывает, что наименее значимым коэффициентом является коэффициент  $a_2$ , поскольку ему соответствует минимальное значение параметра  $t_i$ . Далее следовало бы исключить коэффициент  $a_2$  из уравнения регрессии (5.316) и полностью повторить весь расчет, начиная с формирования матрицы независимых переменных и кончая вычислением нового «уточненного» значения остаточной дисперсии  $S_{\text{ост}}^2$ . Если вновь вычисленное значение остаточной дисперсии окажется меньше, чем ее первоначальное значение, коэффициент  $a_2$  следует исключить из уравнения регрессии. В рассматриваемом случае (вариант 2) нет необходимости в повторном расчете,

поскольку исключение коэффициента  $a_2^*$  из уравнения регрессии (5.31б) вновь приводит нас к уравнению регрессии (5.31а), т. е. к варианту 1, для которого значение  $S_{\text{ост}}^2$  определено. Поскольку значение  $S_{\text{ост}}^2 = 0,000004$  (вариант 2; табл. 5.8) меньше, чем  $S_{\text{ост}}^2 = 0,00016$  (вариант 1; табл. 5.7), коэффициент  $a_2^*$  является значимым и его не следует исключать из уравнения регрессии (5.31б).

Рассчитаем абсолютную ( $\bar{S}$ ) и относительную ( $\bar{\varepsilon}$ ) среднеквадратичные погрешности расчета, выполненного по уравнению регрессии (5.31б):

$$\begin{aligned} \pm S &= \sqrt{\sum S_i^2/m} = \sqrt{0,000008/5} = 0,001 \text{ г/см}^3; \\ \pm \varepsilon &= \sqrt{\sum \left(\frac{S_i}{y_i} - 100\right)^2/m} = \sqrt{0,0134/5} = 0,05\%. \end{aligned}$$

Таким образом, при введении в формулу аддитивного приближения [уравнение (5.31а)] дополнительного коэффициента, учитывающего взаимодействие переменных, качество аппроксимации рассматриваемых экспериментальных данных может быть улучшено и относительная среднеквадратичная погрешность расчета снижена с 0,40% до 0,05%. (Строго говоря, для практических целей вполне достаточна точность, достигаемая при расчете по варианту 1; сопоставление значений  $\varepsilon$  проведено лишь для того, чтобы проиллюстрировать принципиальную возможность использования статистического анализа результатов расчета для уточнения вида определяемого уравнения регрессии).

Приведенные примеры с достаточной очевидностью показывают, что процедура аппроксимации экспериментальных данных по методу наименьших квадратов с включением статистического анализа полученных результатов достаточно трудоемка и требует значительной затраты времени, особенно при числе экспериментов  $m > 20$  и числе определяемых коэффициентов уравнения регрессии  $k' > 3$ . Продолжительность подобных расчетов может быть существенно сокращена, а их точность повышена при использовании быстродействующих ЭВМ и соответствующего программного обеспечения.

**Программа 7. Аппроксимация экспериментальных данных методом наименьших квадратов.** Укрупненная блок-схема алгоритма расчета приведена на рис. 5.14. Структура программы предоставляет пользователю возможность выбора варианта расчета (с исключением или без исключения незначимых коэффициентов), а также задания вида определяемого уравнения регрессии (наличия или отсутствия коэффициентов, учитывающих взаимодействие независимых переменных, степеней переменных и т. д.). Примеры распечаток результатов расчетов, проведенных по программе 7 при обработке экспериментальных данных о концентрационной зависимости плотности натриево-

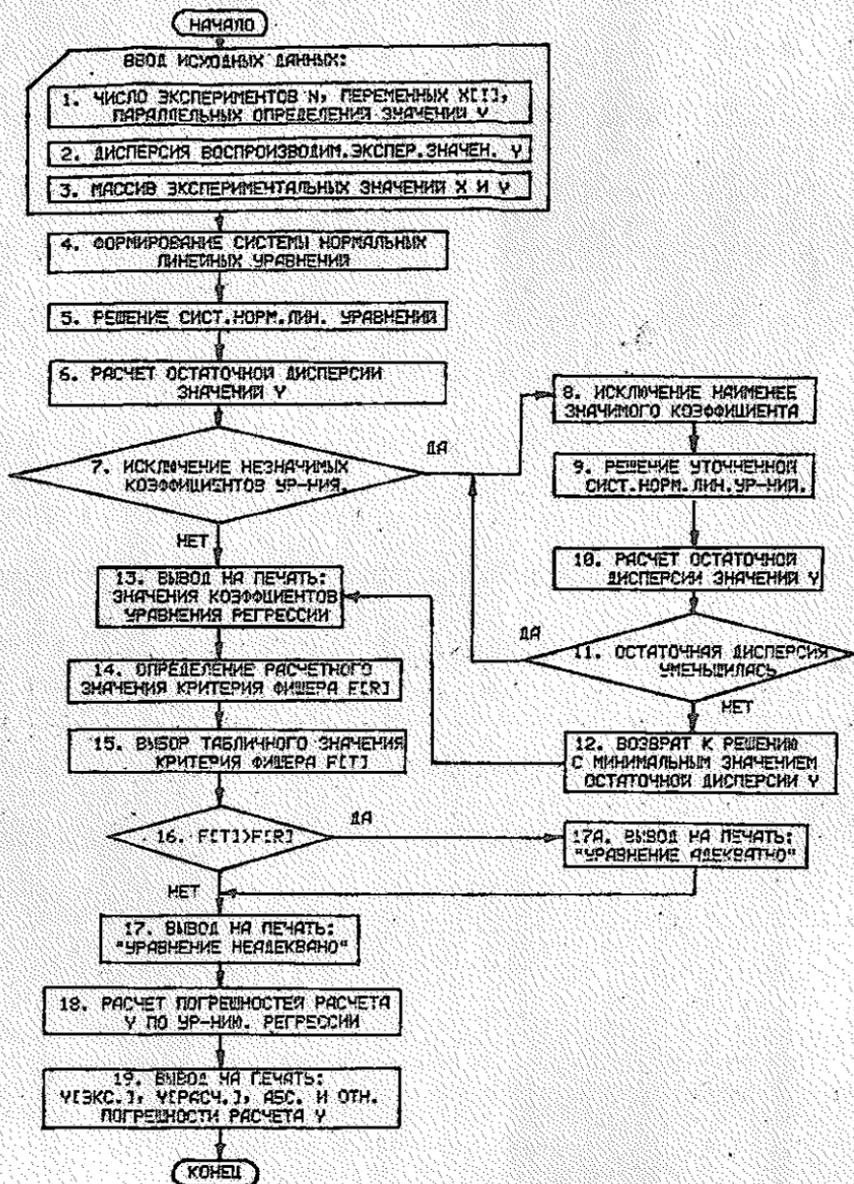


Рис. 5.14. Укрупненная блок-схема алгоритма расчета, выполняемого при аппроксимации экспериментальных данных методом наименьших квадратов

АППРОКСИМАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ МЕТОДОМ НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ:

ЧИСЛО ПАРАЛЛЕЛЬН. ОПРЕДЕЛЕНИЙ ЗНАЧЕНИЙ  $Y$ : 3  
ДИСПЕРСИЯ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ЭКСПЕР. ЗНАЧЕНИЙ  $Y$ : .0040

	X 1	X 2	Y
1:	.1430	.8570	2.3200
2:	.2000	.8000	2.3910
3:	.2500	.7500	2.4350
4:	.3030	.6970	2.4700
5:	.3710	.6290	2.5000

ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ:

ПЕРЕМЕННАЯ X 1  
СТЕПЕНИ: 1  
КОЭФФИЦИЕНТЫ: A 1-A 1  
ПЕРЕМЕННАЯ X 2  
СТЕПЕНИ: 1  
КОЭФФИЦИЕНТЫ: A 2-A 2

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА:

ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ

A 1: 3.0096  
A 2: 2.2284

ЧИСЛО СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ ОСТАТОЧНОЙ ДИСПЕРСИИ  $f_1 = 3$   
ЧИСЛО СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ ДИСП. ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ  $f_2 = 10$   
ТАБЛИЧНОЕ ЗНАЧЕНИЕ КРИТЕРИЯ ФИШЕРА  $F(f_1, f_2)$ : 3.70  
РАСЧЕТНОЕ ЗНАЧЕНИЕ КРИТЕРИЯ ФИШЕРА  $F$ : .03

УРАВНЕНИЕ АДЕКВАТНО:!!!

	Y ЭКСП.	Y РАСЧ.	АБС. ПОГР.	ОТН. ПОГР. %
1:	2.3200	2.3401	.01	.52
2:	2.3910	2.3846	-.00	-.26
3:	2.4350	2.4237	-.01	-.46
4:	2.4700	2.4651	-.00	-.19
5:	2.5000	2.5182	.01	.40
СРЕДНЕКВАДРАТИЧНАЯ АБС. ПОГР. РАСЧЕТА $Y$ :		.0094		
СРЕДНЕКВАДРАТИЧНАЯ ОТН. ПОГР. РАСЧ. $Y$ , %:		.39		

Рис. 5.15. Пример распечатки результатов расчета, проведенного по программе 7 при обработке экспериментальных данных по концентрационной зависимости плотности натриевосиликатных стекол (вариант 1 — без исключения неизвестных коэффициентов)

АППРОКСИМАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ МЕТОДОМ НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ:  
 ЧИСЛО ПАРАЛЛЕЛЬН. ОПРЕДЕЛЕНИИ ЗНАЧЕНИЯ  $Y$ : 3  
 ДИСПЕРСИЯ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ЭКСПЕР. ЗНАЧЕНИИ  $Y$ : .0040

	X 1	X 2	X 3	Y
1:	.1430	.1226	.0570	2.3280
2:	.2000	.1600	.0000	2.3910
3:	.2500	.1875	.7500	2.4350
4:	.3030	.2112	.6970	2.4700
5:	.3710	.2334	.6290	2.5080

ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ:

ПЕРЕМЕННАЯ X 1  
 СТЕПЕНИ: 1  
 КОЭФФИЦИЕНТЫ: A 1-A 1  
 ПЕРЕМЕННАЯ X 2  
 СТЕПЕНИ: 1  
 КОЭФФИЦИЕНТЫ: A 2-A 2  
 ПЕРЕМЕННАЯ X 3  
 СТЕПЕНИ: 1  
 КОЭФФИЦИЕНТЫ: A 3-A 3

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА:

ЗНАЧЕНИЯ ЗНАЧИМЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

A 1: 2.0947  
 A 2: 1.6781  
 A 3: 2.1277

ЧИСЛО СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ ОСТАТОЧНОЙ ДИСПЕРСИИ  $f_1 = 2$   
 ЧИСЛО СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ ДИСП. ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ  $f_2 = 10$   
 ТАБЛИЧНОЕ ЗНАЧЕНИЕ КРИТЕРИЯ ФИШЕРА  $F(f_1, f_2)$ : 4.10  
 РАСЧЕТНОЕ ЗНАЧЕНИЕ КРИТЕРИЯ ФИШЕРА F: .00

УРАВНЕНИЕ АДЕКВАТНОС: !!!

	Y ЭКСП.	Y РАСЧ.	АБС. ПОГР.	ОТН. ПОГР. %
1:	2.3280	2.3287	.00	.03
2:	2.3910	2.3896	-.00	-.05
3:	2.4350	2.4341	-.00	-.03
4:	2.4700	2.4721	.00	.08
5:	2.5080	2.5071	-.00	-.03
СРЕДНЕКВАДРАТИЧНАЯ АБС. ПОГР. РАСЧЕТА Y:				.0013
СРЕДНЕКВАДРАТИЧНАЯ ОТН. ПОГР. РАСЧ. Y, %:				.05

Рис. 5.16. Пример распечатки результатов расчета, проведенного по программе 7 при обработке экспериментальных данных по концентрационной зависимости плотности натриевосиликатных стекол (вариант 2 — с исключением незначимых коэффициентов)

силикатных стекол приведены на рис. 5.15 (вариант 1, без исключения незначимых коэффициентов) и на рис. 5.16 (вариант 2, с исключением незначимых коэффициентов).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алпен А. А. Химия стекла.— М.: Химия, 1974.—352 с.
2. Аргамонова М. В., Рабухин А. И., Савельев В. Г. Физико-химические основы процессов синтеза силикатов.— М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1986.—80 с.
3. Ахиазарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии.— М.: Высшая школа, 1978.— 329 с.
4. Бирюков В. П. //Стекло и керамика. 1987. № 7. С. 15—16.
5. Бутт Ю. М., Тимашев В. В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов.— М.: Высшая школа, 1973.— 498 с.
6. Горшков В. С., Тимашев В. В., Савельев В. Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ.— М.: Высшая школа, 1981.— 334 с.
7. Дудеров Ю. Г., Дудеров И. Г. Расчеты по технологии керамики.— М.: Стройиздат, 1972.— 80 с.
8. Дурдыев А. С., Овезов Н. Ш., Сайылов Н. С. //Стекло и керамика. 1991. № 5. С. 9—11.
9. Кассандрова О. Н., Лебедев В. В. Обработка результатов наблюдений.— М.: Наука, 1970.— 104 с.
10. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии.— М.: Химия, 1985.— 447 с.
11. Корнеев В. И., Данилов В. В. Производство и применение растворимого стекла.— Л.: Стройиздат, 1991.
12. Лукин Е. С., Андрианов Н. Т. Технический анализ и контроль производства керамики.— М.: Стройиздат, 1986.— 272 с.
13. Львовский Е. Н. Статистические методы построения эмпирических формул.— М.: Высшая школа, 1982.— 224 с.
14. Масленникова Г. Н., Харитонов Ф. Я., Дубов И. В. Расчеты в технологии керамики.— М.: Стройиздат, 1984.— 198 с.
15. Матвеев М. А., Матвеев Г. М., Френкель, Б. Н. Расчеты по химии и технологии стекла.— М.: Стройиздат, 1972.— 239 с.
16. Павлушкин Н. М., Сентюрин Г. Г., Ходаковская Р. Я. Практикум по технологии стекла.— М.: Стройиздат, 1970.— 512 с.
17. Попов Л. Н. Лабораторный контроль строительных материалов и изделий.— М.: Стройиздат, 1986.— 367 с.
18. Практикум по технологии керамики и огнеупоров/Под ред. Д. Н. Полубояринова и Р. Я. Попильского.— М.: Стройиздат, 1972.— 351 с.
19. Рабухин А. И., Савельев В. Г. Практикум по общей технологии силикатов.— М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1991.— 69 с.
20. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. Пер. с англ.— М.: Мир, 1970.— 312 с.
21. Сквайрс Дж. Практическая физика.— М.: Мир, 1971, 246 с.
22. Стекло. Справочник/Под ред. Н. М. Павлушкина.— М.: Стройиздат, 1973.
23. Стрелов К. К., Кашеев И. Д. Технический контроль производства огнеупоров.— М.: Металлургия, 1986.— 240 с.
24. Усвицкий М. Б. //Стекло и керамика. 1983. № 4. С. 7—9.
25. Химическая технология стекла и ситаллов/Под ред. Н. М. Павлушкина.— М.: Стройиздат, 1983.—432 с.
26. Шенк К. Теория инженерного эксперимента.— М.: Мир, 1972.—382 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Методы физико-химического анализа, используемые в технологиях силикатов	4
1.1. Химический анализ	4
1.2. Микроскопические методы анализа	18
1.3. Рентгенографический анализ	34
1.4. Термические методы анализа	43
Глава 2. Контроль зернового состава и дисперсности порошкообразных материалов	58
2.1. Способы выражения зернового состава и дисперсности порошков	58
2.2. Ситовой анализ	61
2.3. Седиментационный анализ	63
2.4. Лазерный дисперсионный анализ	70
2.5. Определение удельной поверхности порошков	72
Глава 3. Синтез основных видов технических силикатов и контроль качества получаемых продуктов	77
3.1. Синтез стекол и ситаллов	77
3.2. Синтез керамики	136
3.3. Синтез портландцементного клинкера и определение степени связывания извести при его обжиге	153
Глава 4. Определение свойств силикатных материалов	170
4.1. Технологические свойства стекла	170
4.2. Технологические свойства керамики	181
4.3. Технологические свойства вяжущих материалов	187
4.4. Физико-механические свойства	192
4.5. Теплофизические свойства	214
4.6. Электрофизические свойства	235
Глава 5. Примеры использования ЭВМ для технологических расчетов и обработки экспериментальных данных	246
5.1. Расчет состава сырьевых смесей	246
5.2. Оценка точности и надежности результатов измерений	250
5.3. Аппроксимация экспериментальных данных эмпирическими уравнениями (формулами)	261
Список литературы	279

### Учебное издание

Артамонова Маргарита Васильевна  
Рабухин Александр Иосифович  
Савельев Владимир Григорьевич

## ПРАКТИКУМ ПО ОБЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ СИЛИКАТОВ

Редактор Т. В. Рюткина  
Технический редактор Е. Л. Темкина  
Корректор Н. А. Шатерникова

ИБ № 5046

Лицензия № 020441 от 28.02.92

Сдано в набор 26.05.94. Подписано в печать 22.04.96. Формат 60 × 90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная. Гарнитура «Литературная». Печать офсетная. Усл. печ. л. 17,5. Уч.-изд. л. 18,2. Тираж 1000 экз. Изд. № А1-2815. Заказ № 35ф.

Стройиздат, 101442, Москва, Долгоруковская, 23а  
ГП «Полиграфист», 248640, г. Калуга, пл. Старый Торг, 5.