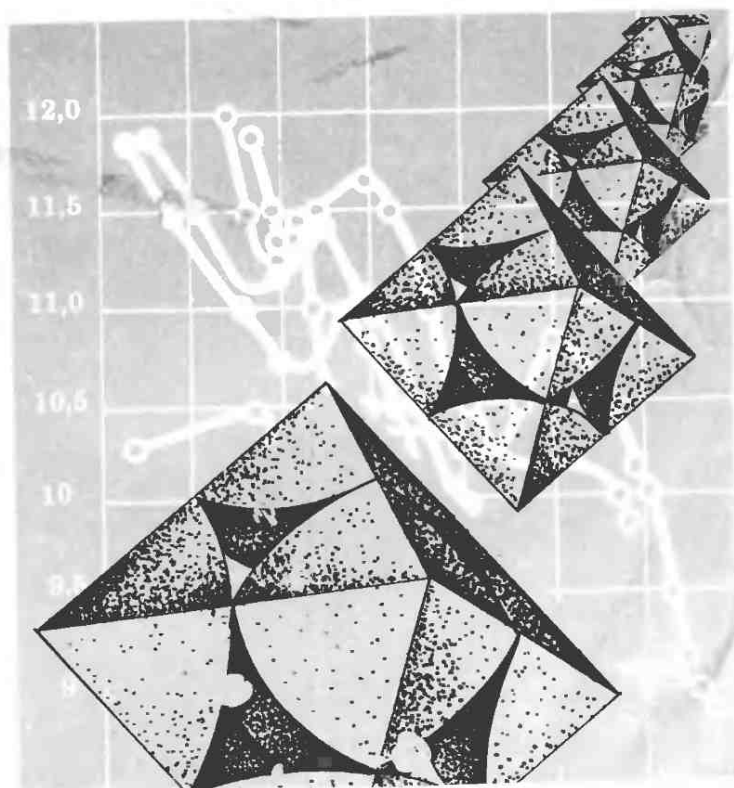


СССР.3

М-31

Г. Н. Масленникова,
Ф. Я. Харитонов, И. В. Дубов

РАСЧЕТЫ В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ



22/7

Г. Н. Масленникова,
Ф. Я. Харитонов, И. В. Дубов

РАСЧЕТЫ В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ

31686

Москва Стройиздат 1984

Печатается по решению секции литературы по строительным материалам редакционного совета Стройиздата.

Рецензент д-р техн. наук И.И.Немец.

Масленикова Г.Н., Харитонов Ф.Я., Дубов И.В. Расчеты в технологии керамики. — М.: Стройиздат, 1984. — 200 с.

Изложены методики расчета состава и показателей свойств керамических материалов, в том числе структурно-механических свойств масс и пластичных компонентов, показателей термопластичных свойств керамических масс, некоторые эмпирические модели расчета вязкости силикатных расплавов. Приведены термодинамические расчеты реакций образования кристаллических фаз силикатных систем, реакций взаимодействия кристаллических фаз керамических материалов с агрессивными средами.

Для научных и инженерно-технических работников керамической промышленности.

Табл. 51, ил. 64, список лит.: 139 назв.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основные направления экономического и социального развития СССР на 1981–1985 годы предусматривают значительное увеличение выпуска продукции промышленности строительных материалов.

Июньский (1983 г.) Пленум ЦК КПСС подчеркнул важность решения таких задач, как получение материалов с заданными свойствами, развитие энергосберегающих технологий.

В настоящее время в различных отраслях керамической промышленности происходит интенсивное повышение технического уровня производства путем создания новых технологических процессов и на их основе новых автоматизированных заводов, совершенствования традиционных технологий и реконструкции действующих предприятий.

Технологические процессы производства керамики (технической, строительной, фарфора технического и хозяйственного и т.д.) в литературе освещены достаточно полно. Меньше внимания уделено расчетам показателей свойств керамических масс, которые имеют значение для стабилизации отдельных стадий технологических процессов.

В настоящей книге предпринята попытка обобщить результаты работ многих исследователей по расчетам структурно-механических и термопластических свойств керамических масс, по использованию термодинамического метода исследования для оценки поведения отдельных компонентов при обжиге и вероятности образования различных кристаллообразующих фаз, а также при взаимодействии технической керамики с агрессивными средами.

Приведенные в книге данные могут быть использованы для выбора составов и физико-химического обоснования технологии керамических материалов, изделия из которых предназначаются к эксплуатации в условиях воздействия высоких температур и давлений, агрессивных сред и т.п.

Кроме научных и инженерно-технических работников керамической промышленности, которым предназначена книга, она может быть полезна студентам старших курсов химико-технологических институтов, специализирующихся в области технологии керамики.

Глава первая. РАСЧЕТЫ СОСТАВОВ И ПОКАЗАТЕЛЕЙ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКООБРАЗНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В керамической промышленности при осуществлении химико-технологических процессов широко применяют твердые вещества в виде порошков различной дисперсности.

Форма зерен. Порошки и вообще гранулированные твердые тела состоят из частиц (зерен), отличающихся даже в пределах одной порции препарата в весьма широких пределах по величине и форме. Это создает значительные трудности при определении свойств и общей поверхности порошкообразных материалов. Последняя представляет собой сумму поверхностей частиц порошка; поверхность отдельной частицы зависит от ее формы и величины. В общем форма частиц порошка обусловлена кристаллохимическими особенностями данного вещества и способом его получения. Форма частиц может быть определена только непосредственным наблюдением; это тем сложнее, чем выше дисперсность порошка, во-первых, потому, что требует специальных приборов (оптических и электронных микроскопов), во-вторых, вследствие необходимости (но невозможности) ориентировать зерна так, чтобы наблюдать и измерять их в разных проекциях. Обычно при микроскопических наблюдениях ограничиваются качественной оценкой формы частиц и классифицируют их на изометрические (или равновесные) и анизометрические (неравновесные): первые имеют приблизительно одинаковые размеры во всех направлениях, размер вторых по одному направлению значительно превышает размеры по двум другим (игольчатые частицы) или по двум направлениям превосходят величину по третьему направлению (пластинчатые или таблетчатые частицы). Вследствие невозможности правильно охарактеризовать форму в качестве приближения изометрическим частицам приписывают сферическую форму или форму многогранников, соответствующих чаще всего наблюдающимся у кристалликов данного порошка простым замкнутым кристаллическим формам — кубам, октаэдрам и т.д. Форму анизометрических кристаллов обычно принимают за соответствующую прямоугольному параллелепипеду с соотношением ребер, близким к таковому по трем измерениям кристалла: например, a, a, na — для игольчатых и a, na, ma — для пластинчатых (a — длина наименьшего ребра, n и m — целые числа).

Вследствие анизотропии кристаллов в процессе реакции форма частиц должна изменяться, однако проследить это непосредственно и точно учесть в большинстве случаев не удастся. Поэтому приближенно принимают, что кристаллы изменяются "гомектоноично", т.е. сохраняя геометрическое подобие. Наконец, у порошков, полученных кристаллизацией, поверхности граней не являются идеальными плоскостями, но более или менее шероховаты. Это не только увеличивает фактическую величину поверхности, но и влияет на плотность упаковки зерен в объеме, занимаемом порошком.

Гранулометрическое распределение. Создать монодисперсные порошки весьма трудно, они обычно полидисперсны. Распределение частиц порошка по размерам можно охарактеризовать различными способами — при помощи интегральных и дифференциальных кривых гранулометрического распределения или же в аналитическом виде — функциями распределения. В этих случаях речь идет о представлении в наглядном виде результатов опытного исследования порошков, которое может быть выполнено различными способами. Совокупность методов определения гранулометрического распределения называется гранулометрическим анализом.

Для простоты рассмотрим изометрические порошки: обозначим размер через a_i . Задача анализа — определение долей общего числа частиц, заключающихся в интервалах размеров от a_i до $a_i + da$ при изменении a_i от 0 до максимального размера частиц, содержащихся в порошке. Это может быть выполнено, например, просеиванием порошка через набор сит с постепенно уменьшающимся размером ячеек (ситовой анализ), фракции, задерживающиеся на каждом сите, взвешивают. В пределах каждой фракции порошок считают монодисперсным. Если градация сит выбрана таким образом, что величины ячеек сит, ограничивающих фракцию a_n и a_m , удовлетворяют условию $a_n : a_m \leq 1,5$, то без существенной погрешности можно принять средний размер частиц фракции равным среднему арифметическому: $(a_n + a_m) / 2$. Ситовой анализ применим для порошков с размером частиц, превосходящим несколько сотых долей миллиметра, более высокодисперсные порошки не рассеиваются (из-за явления агломерации). К другим распространенным методам относится измерение размеров частиц под микроскопом; при этом необходимо определить размеры всех частиц, находящихся в поле зрения, общее же число измеренных частиц должно составлять несколько сотен. При проведении гранулометрического анализа ошибки, вносимые агломерацией частиц, возрастают с увеличением дисперсности порошка.

Способ построения гранулометрических кривых показан на рис. 1. Тем или иным методом определены массовые доли порошка, приходящиеся на фракции 0–1 (или менее 1 мкм), 1–2, 2–3 мкм и т.д. (g_i / G). На графике массовая доля — размер



Рис. 1. Способ построения гранулометрических кривых

частиц фракций показан прямоугольниками с основаниями, отвечающими последовательным интервалам da . Проведем плавную кривую, огибающую прямоугольники таким образом, чтобы в каждом интервале треугольники между кривой и горизонталью, лежащие ниже и выше ее, были бы равной площади; построенная кривая представляет дифференциальную гранулометрическую кривую. Площадь, ограниченная ею и осью абсцисс, очевидно, должна равняться 1 (это условие нормировки); если бы вместо массовых долей откладывали массы фракций, то площадь под кривой (интеграл) равнялась бы величине навески G .

Интегральную гранулометрическую кривую строят на основании дифференциальной кривой таким образом, чтобы ордината для данного значения a_i отвечала площади под дифференциальной кривой от 0 до a_i .

Уравнение дифференциальной гранулометрической кривой или гранулометрическая функция $f_g(a)$ описывается соотношением $f_g(a) = (1/G) (dg/da)$, где G — масса образца; dg — масса зерен, размеры которых a_i находятся в пределах $a_i - da/2$ и $a_i + da/2$; как сказано выше, условием нормировки является

$$\int_{a=0}^{a=\infty} f_g(a) da = 1.$$

Вид функции $f_g(a)$ подбирают таким образом, чтобы достичь наилучшего приближения к результатам гранулометрической

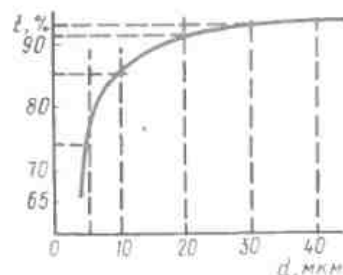
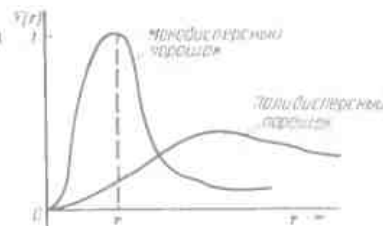


Рис. 2. Интегральная гранулометрическая кривая

Рис. 3. Вид гранулометрической кривой как функции распределения



кого анализа. Вид функции зависит от условий приготовления образцов. Если образец получают без преднамеренного вмешательства в ход процесса (осаждения, дробления), то обычно она близка к нормальному распределению, при котором имеется некоторая наиболее часто встречающаяся величина, а отклонения от нее подчиняются закону Гаусса; для этих случаев

$$f_g(a) = 4 \sqrt{K^3 / \pi a^2} e^{-ka^2}.$$

При этом вероятность того, что размер частицы будет лежать в пределах от a до $a + da$, равна $f_g(a) da$. Вид гранулометрической кривой для такой функции распределения показан на рис. 3.

Насыпная плотность и пористость порошков. Даже в идеализированном случае наиболее плотной упаковки шаров в занятом ими сосуде остается незаполненным 26% объема. Опытным путем установлено, что при насыпании подвыпучниковых шариков без утряски незаполненным остается до 35% объема. Известно несколько типов многогранников, при закономерном расположении которых степень заполнения объема может составить 100%. К таковым относятся, в частности, кубы. Для характеристики порошкообразных веществ широко используют понятие "насыпная плотность", под которой понимают массу единицы объема, занятого порошком. Величина насыпной плотности является функцией размера и формы частиц, степени шероховатости, их поверхности и гранулометрического состава. При прочих равных условиях насыпная плотность данного вещества выше у полидисперсных препаратов по сравнению с монодисперсными. Насыпная плотность — это строго определенная величина, она зависит от способа уплотнения порошка, возрастает при встряхивании, ударном воздействии и прессовании порошка. В тех случаях, для которых насыпная плотность или связанная с ее величиной пористость засыпки имеют большое значение, уплотнение производят со строгой регламентацией условий засыпки.

Обозначим через ρ плотность компактного вещества, через $\rho_{\text{пор}}$ — насыпную плотность приготовленного из него порошка, тогда объем, занимаемый единицей массы порошка $V_{\text{общ}}$, пред-

ставляющий сумму объемов вещества $V_{н-ва}$ и пустот между частицами $V_{пуст}$, будет $V_{общ} = V_{н-ва} + V_{пуст} \approx 1 / \gamma_{пор} = V_{пуст} + 1 / \gamma_{н-ва}$. Пористостью θ называют отношение объема пустот к общему объему порошка:

$$\theta = V_{пуст} / V_{общ} = \gamma_{пор} (1 / \gamma_{пор} - 1 / \gamma_{н-ва}).$$

Объем $V_{пуст}$ распределен по всему объему порошка и представляет сеть каналов в промежутках между частицами. В порошках, не подвергнутых спеканию или прессованию, все пустоты (поры) так или иначе сообщаются с внешним пространством. Такие поры называются открытыми, они могут заполняться газом или жидкостью, если порошок соприкасается с соответствующей фазой.

Поверхность контакта. Частицы порошка, находящегося в сосуде (или лежащего на плоскости), образуют определенную структуру: поскольку пористость обычно превышает 50% (частицы занимают менее половины объема порошка), они оказываются как бы взвешенными в пространстве, поддерживаясь в этом состоянии за счет опоры на соседние частицы. Обычно для упрощения задачи считают частицы шарообразными; как известно, при наиболее плотных упаковках шаров одинаковой величины каждый из них касается двенадцати соседей. При случайных упаковках среднее число точек соприкосновения для каждой частицы оказывается меньше двенадцати. Поскольку места касания представляют собой точки, поверхность соприкосновения шаров как геометрических тел равна нулю. Если бы смеси двух порошкообразных реагентов вели себя как геометрические тела, то очевидно, что реагенты могли бы взаимодействовать только через газовую фазу; такая точка зрения долгое время была господствующей.

В действительности дело обстоит иначе: поскольку радиус действия межчастичных сил имеет порядок 10^{-1} м, то непосредственное влияние реальных частиц друг на друга будет проявляться по некоторой поверхности S_K , окружающей точку соприкосновения ("поверхность контакта"). Если допустить, что частицы шарообразны, то легко оценить величину поверхности контакта для единичной точки касания: она будет равна поверхности шарового сегмента с высотой, равной радиусу действия межчастичных сил (h):

$$S_K = 2 \pi r h, \text{ где } r - \text{ радиус частицы.}$$

Так как поверхность шара $4 \pi r^2$, то для общей поверхности частицы, приходящейся на одну точку контакта, будет $2 \pi r h$: $4 \pi r h^2 = h / 2 r$, т.е. доля активной в химическом отношении поверхности частиц будет возрастать с уменьшением размеров частиц. Этим в значительной мере и определяется увеличение

реакционной способности твердых тел с увеличением дисперсности. Так как при дроблении единицы объема компактного вещества на шары радиуса r число частиц будет $n = 1 / 4/3 \pi r^3$, то общая поверхность контакта в порошке (приходящаяся на одну точку касания) будет равна:

$$2 \pi r h n = 2 \pi r h \cdot 3 / 4 \pi r^3 = (3/2) (h / r^2),$$

т.е. она возрастает обратно пропорционально квадрату радиуса частиц.

2. РАСЧЕТ ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ ЧАСТИЦ

Плотность упаковки частиц в кристаллической решетке. Под плотностью упаковки понимается отношение объема шарообразных частиц (атомов, ионов и их групп), приходящихся на одну элементарную ячейку, к объему всей ячейки, выраженное в %. Если расстояние между центрами двух одинаковых шаров в элементарной ячейке равно R , а радиус шара $r = R / 2$, то объем шара $V_A = (\pi / 6) R^3$, а объем n шаров, входящих в элементарную ячейку, $V_n = (\pi / 6) n R^3$. Если объем элементарной ячейки обозначить через V_E , то плотность упаковки $P = (V_n / V_E) 100\%$.

В основу кристаллического строения силикатов кладется принцип плотнейшей упаковки (по Белову). Такой представляется плотнейшая упаковка ионов кислорода в виде несжимающихся шаров одинакового размера. В промежутках между плотно упакованными, одинаковыми по размеру шарами имеются пустоты геометрически вполне определенных конфигураций (треугольник, тетраэдр, октаэдр), их объемы зависят от объемов (радиусов) плотно упакованных шаров (табл. 1). В этих пустотах могут размещаться в плотнейшей упаковке с большими шарами (ионами кислорода) сравнительно небольшие шары (катионы), занимая в соответствии с их ионными радиусами различные по объему пустоты [1, 2].

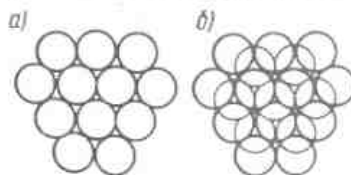


Рис. 4. Плотнейшая упаковка шаров в плоском слое (а) и два последовательных плотноупакованных плоских слоя в пространственной плотнейшей шаровой упаковке (б)

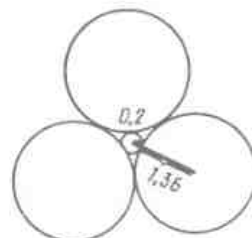


Рис. 5. Катион в треугольной "дырке" плотнейшей упаковки анионов (кислорода) при $k.c. = 3$

Т а б л и ц а 1. Зависимость координации от соотношения радиуса катиона к радиусу аниона (кислорода)

Коор- дина- ция	$R_k : R_a$	Элемент	Максимальное и мини- мальное соотношения для данной координа- ции
Тре- уголь- ник	0,115	B^{3+}, C^{4+}	$0,20 : 1,36 = 0,15$
Тет- ра- эдр	0,22	Mn^{7+}, S^{6+}, P^{5+}	$0,29 : 1,36 = 0,21$ (S^{6+})
		$Si^{4+}, Al^{3+}, Be^{2+}$	$0,57 : 1,36 = 0,42$ (Al^{3+})
Ок- та- эдр	0,41	$Mo^{6+}, Nb^{5+}, Ti^{4+}, Fe^{3+}$	$0,57 : 1,36 = 0,42$ (Al^{3+})
		$Al^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Li^+$	$0,90 : 1,36 = 0,66$ (Mg^{2+})
Куб и куб- осо- ста- эдр	0,71	$Th^{4+}, Ce^{3+}, Ca^{2+}, Na^+$	$1,33 : 1,36 = 0,98$ (K^+)
		$Bi^{3+}, Pb^{2+}, K^+, Cs^+$	$1,65 : 1,36 = 1,21$ (Cs^+)

Из рассмотрения сечения по плоскости, проходящей через диаметры одинаковых шаров в плотнейшей упаковке (рис. 4 и 5), следует, что в треугольных "дырках" между тремя соприкасающимися кругами (по геометрическим соображениям) может быть вписан малый круг с отношением его радиуса r к радиусу большого круга R , равным 0,155. В плотнейшей упаковке ионов кислорода (с радиусом 0,136 нм) в таких треугольных "дырках" могут поместиться среди трех ионов кислорода, соприкасаясь с ними (к.ч.¹ = 3), самые маленькие ионы (B^{3+}, C^{4+}) с ионным радиусом 0,015 – 0,02 нм, что следует из приведенного в табл. 1 соотношения $r : R = 0,155$ при $R = 0,136$ нм (кислород), $0,02 : 0,136 = 0,155$, $r = 0,02$ нм (эти ионы не соприкасаются с ионами кислорода при соседних плоских слоях) (рис. 6).

Шары следующего плоского слоя плотнейшей упаковки закрывают часть треугольных "дырочек" (см. рис. 4, б), создавая полости, ограниченные четырьмя шарами с конфигурацией тетраэдра (рис. 7). В такую полость, касаясь четырех шаров (по законам стереометрии), может быть вписан шар радиусом $r = 0,22$ (см. табл. 1). В плотнейшей упаковке ио-

нов кислорода в тетраэдрической полости могут поместиться катионы с радиусом 0,03 нм ($0,136 \text{ нм} \times 0,22 = 0,03 \text{ нм}$), такие, как $Al^{3+}, Si^{4+}, P^{5+}, S^{6+}, Mn^{2+}$ (к.ч. = 4). Над другой частью "дырочек" располагаются "дырки" второго плоского слоя (см. рис. 4, б). Между тремя шарами первого плоского слоя и тремя шарами второго плоского слоя создается, таким образом, полость с конфигурацией октаэдра, в которую (по законам стереометрии) может быть вписан шар с радиусом $r = 0,41 R$ (рис. 8; см. табл. 1).

Между шестью ионами кислорода с радиусом иона, равным 0,136 нм, могут разместиться катионы с радиусом $\geq 0,056$ нм ($0,136 \text{ нм} \cdot 0,41 = 0,056 \text{ нм}$), такие как $Li^+, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Nb^{5+}$ (к.ч. = 6). Других конфигураций пустот (кроме треугольника, тетраэдра и октаэдра) в плотнейшей упаковке одинаковых шаров не существует. Если размеры катионов близки к размеру иона кислорода, то такие катионы наравне с ионами кислорода создают плотнейшую упаковку равновеликих шаров и можно представить пространственную замену одного из 12 ионов кислорода катионом K^+, Sr^{2+} с радиусом, близким к 0,136 нм. Такой катион окружен в плотнейшей упаковке 12 ионами кислорода, расположенными в трех соседних параллель-

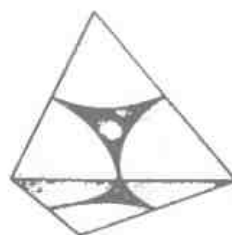
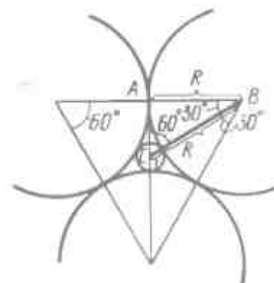


Рис. 7. Катион в тетраэдрической "дырке" плотнейшей упаковки анионов (к.ч. = 4)

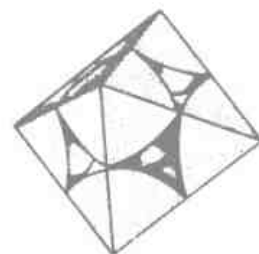


Рис. 8. Катион в октаэдрической "дырке" плотнейшей упаковки анионов

¹ к.ч. — координационное число.



Рис. 9. "Крупный катион" в окружении одинаковых с ним по размеру 12 анионов (к.ч. = 12)

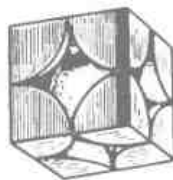


Рис. 10. "Крупный анион" в окружении восьми анионов (к.ч. = 8)

ных плоских слоях (6 ионов в одном плоском слое, 3 иона в соседнем, параллельном первому слою, 3 иона в другом соседнем параллельном слое; к.ч. = 12) (рис. 9). В плотнейшей упаковке ионов кислорода не находят себе места ионы с радиусом $> 0,09$ нм (и $< 0,136$ нм), такие как Na^+ , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} ; для октаэдрических пустот они велики, для двенадцатигранников — малы. Подобно катионам с радиусом $0,136$ нм, близким к радиусу иона кислорода, ионы с радиусом $> 0,09$ нм участвуют в плотнейшей упаковке шаров, но не одного, а двух различных размеров.

Между расположенными друг над другом (в соседних плоских слоях) восемью шарами поместятся меньшие шары с радиусом $r = 0,071$ нм, конфигурация — куб (рис. 10; см. табл. 1). В таком расположении больших ионов кислорода в полости с конфигурацией куба с к.ч. = 8 могут размещаться ионы Na^+ , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} ($r = 0,71 \cdot 0,136$ нм = $0,097$ нм). Для известных основных типов элементарной ячейки плотность упаковки следующая:

- 1) простая кубическая решетка $P = \frac{\pi}{6} \cdot 100 = 52\%$;
- 2) центрированная кубическая решетка $P = \frac{\pi}{6} \cdot \sqrt{\frac{27}{4}} \cdot 100 = 68\%$;
- 3) центрогранная кубическая решетка $P = \frac{\pi}{6} \cdot \sqrt{2} \cdot 100 = 74\%$;
- 4) плотнейшая гексагональная решетка $P = \frac{\pi}{6} \cdot \sqrt{2} \cdot 100 = 74\%$;
- 5) октаэдрическая решетка типа алмаза $P = 34\%$;
- 6) тетрагональная решетка $P = 54\%$;
- 7) гексагональная решетка $P = 52\%$.

В действительности каждая кристаллическая структура (т.е. расположение атомов или ионов в пространстве) значительно сложнее и является функцией многочисленных и разнообразных переменных, таких как валентность, заряд, тип связи, от кото-

рых в известной мере зависит и величина самих ионов или атомов.

Плотность прессовок. Порошки с частицами в виде пластинок, чешуек и т.п. или с издреватой структурой и шероховатой поверхностью значительно легче и плотнее спрессовываются и лучше спекаются. Их спекаемость гораздо выше за счет достигнутого уже при прессовании сцепления отдельных частиц и за счет того, что они имеют при равной массе значительно большую, чем сферические, удельную поверхность, так что поверхностные атомы смежных частиц легче и быстрее перемещаются и могут диффундировать под воздействием температуры.

Наиболее плотная укладка сферических частиц определяется следующими основными уравнениями:

- а) число n_1 шаров диаметром d в сечении F : $n_1 = \frac{1,15}{d^2} F$;
- б) число n_2 шаров в объеме F_3 (объем фильтрующего тела): $n_2 = \frac{1,41}{d^3} F_3$ (S — толщина фильтра);
- в) n_3 — число слоев шаров в толщине S : $n_3 = \frac{\sqrt{3}}{d \sqrt{3}} S$;
- г) поверхность θ всех шаров в объеме F_3 : $\theta = 4,44 F \frac{1}{d}$;
- д) расстояние l между центрами шаров при самой плотной возможной укладке: $l = \frac{d}{2} \sqrt{3}$;
- е) объем V всех сферических тел равного диаметра, плотно уложенных в 1 см^3 : $V = \frac{1,41}{d^3} \cdot \frac{4}{3} \pi d^3 = 0,738$.

Таким образом, при самой плотной возможной укладке пористость равна $26,2\%$ (независимо от диаметра частиц), если они имеют форму шаров. В действительности достигнуть этой минимальной пористости невозможно, так как, во-первых, частицы — не шары, во-вторых, надо учитывать шероховатость "внутренней" поверхности пор. Кроме того, при насыпке и уплотнении порошка могут образовываться сводики (арки).

Диаметр пор d находится в следующей зависимости от диаметра частиц "фильтра" a : $d = a \left(\frac{1}{\sin 60^\circ} - 1 \right) = 0,155 a$. Теоретический диаметр пор составляет $15,5\%$ ($\approx 1/7$ диаметра частиц исходного порошка, если он не увеличился при спекании).

Модель пористого тела в идеальном представлении состоит из восьми шаров диаметром d в кубической упаковке с непосредственным контактом между собой. Объем пустот V_n такого тела будет равным:

$$V_n = 0,48 d^3. \quad (1)$$

Из уравнения (1) видно, что при увеличении диаметра зерна возрастает объем пустот. Если обозначить плотность исходного материала через γ_m , обожженного — γ_n , то его степень уплотнения K_y выразится уравнением

$$K_y = \gamma_n^4 / \gamma_m. \quad (2)$$

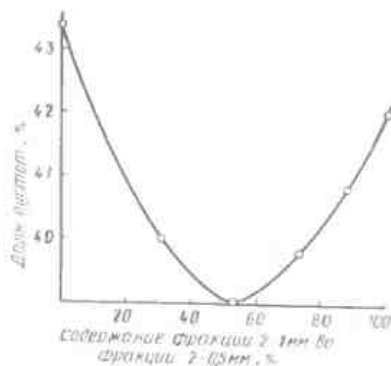


Рис. 11. Зависимость доли пустоты материала фракции 2-0,5 мм от содержания в нем фракции 2-1 мм

В реальных условиях объем пустот вследствие полифракционного состава зернистого материала меньше рассчитанного по уравнению (2) и зависит от соотношения фракций. Доля пустот в заготовке из материала разных фракций в пределах 2-0,5 мм, выраженная в процентах, колеблется в зависимости от соотношения фракций 2-1 и 1-0,5 мм (рис. 11).

Наименьшая доля пустот (39%) при использовании порошков с размерами зерен 2-0,5 мм достигается при содержании в них около 50% фракций 2-1 мм. В промышленных условиях это соотношение, как правило, не выдерживается, и в материале с размером зерен 2-0,5 мм содержится 60-70% фракции 2-1 мм, что соответствует доле пустот V_n до 40-41%.

Теоретически необходимое количество связки для наиболее плотного заполнения пустот между зернами определяют по формуле

$$Q = \frac{V_n^1 \gamma_m^1 \cdot 10^4}{[(100 - V_n^1) \gamma_n^1 + \gamma_m^1] (100 - P)},$$

где Q — количество связки, % по массе; γ_n^1 — доля пустот после обжига материала, определенная по формуле (2); γ_m^1 — кажущаяся плотность связки, г/см³; P — потери при прокаливании связки, %.

Известно, что высокой пористостью обладают изделия из монокристаллических масс. В них, как и в структурах из плотно упакованных равновеликих сфер, свободный объем может превышать 30%, причем диаметр частиц примерно в 13 раз больше радиуса пор в самом узком сечении.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ, ОБЪЕМА ЕДИНИЦЫ МАССЫ И ОБЪЕМА ПУСТОТ ПОРОШКА

В заводской практике, а также при проектировании массы порошкового материала (например, при расчете вместимости бункеров и т.п.) приходится определять массу единицы объема (насыпную плотность), объем единицы массы материала и объем пустот в нем при различной влажности. Ниже приведены примеры подобных расчетов [3].

Известно, что насыпная плотность песка в естественном состоянии в значительной мере зависит от его дисперсности и соотношения различных фракций песка, а также от влажности. Так, с повышением влажности песка его объем значительно увеличивается и, следовательно, насыпная плотность уменьшается. Графически это выражено диаграммой (рис. 12).

Масса 1 м³ песка колеблется в пределах 1250-1650 кг; в среднем насыпную плотность воздушно-сухого песка можно принять 1550 кг/м³.

Определение насыпной плотности песка при заданной влажности. Если известны насыпная плотность сухого песка и его влажность, то можно рассчитать насыпную плотность влажного песка. Так, насыпную плотность песка влажностью 5% определяют следующим образом. По кривой 2 на рис. 12 находим, что при $W = 5\%$ насыпная плотность снижается на 25%. Искомая насыпная плотность будет равна $0,75x$, где x — среднее значение насыпной плотности воздушно-сухого песка (1550 кг/м³). Тогда $0,75x = 0,75 \cdot 1550 = 1162,5$ кг/м³.

Определение объема единицы массы песка при заданной влажности. Определим объем единицы массы песка влажностью $W = 2,5\%$. По кривой 1 на рис. 12 находим, что при $W = 2,5\%$ объем единицы массы возрастает на 37,5% по сравнению с объемом единицы массы песка в воздушно-сухом состоянии, искомый объем единицы массы песка будет равен 137,5%, или $1,375x$, где x — среднее значение объема 1 т воздушно-сухого песка, равное: $(1000/1550) = 0,645$ м³. Тогда $1,375x = 1,375 \cdot 0,645 = 0,887 \approx 0,89$ м³.

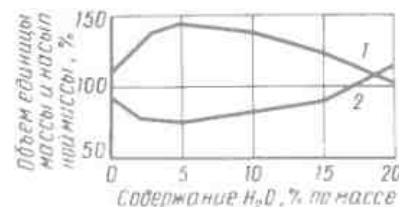


Рис. 12. Зависимость насыпной плотности песка от его влажности

Определение объема пустот песка производят по формуле

$$V_n = [1 - (\gamma_n / \gamma_y)] 100,$$

где γ_n, γ_y — насыпная плотность и плотность песка соответственно

Объем пустот для песка в воздушно-сухом состоянии в среднем составляет

$$V_n = [1 - (1,55/2,6)] 100 = 40,38\%$$

Определим объем пустот в песке влажностью 1%. При изменении влажности песка изменяется и его насыпная плотность. Согласно кривой 1 на рис. 12, это изменение составит 12,5%, тогда насыпная плотность песка будет равна: $1,55 \cdot 0,875 = 1,35625 = 0,00136 \text{ кг/м}^3$.

Исходный объем пустот составит:

$$V_n = [1 - (1,36/2,6)] 100 = 47,7\%$$

4. РАСЧЕТ СОДЕРЖАНИЯ ВЕЩЕСТВА, ВЛАЖНОСТИ МАТЕРИАЛОВ И КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС

Химический состав исходных материалов для изготовления керамических масс (глазурей и т.п.) не всегда составляет 100%, что затрудняет расчеты составов масс. В таких случаях состав исходных материалов для изготовления масс пересчитывают на 100%. Для расчета можно применять переводные коэффициенты.

Иногда надо произвести пересчет содержания влажного материала на сухое вещество, пересчет сухого вещества на влажный материал, а также пересчет с одной влажности материала на другую, химического состава материала на прокаленное вещество, определить соотношение между абсолютной и относительной влажностью материалов [4,5].

Расчет количества керамической массы по влажности суспензии и порошка керамической массы:

$$X_n = \frac{W_c - W_m}{W_c - W_n} 100; Y_c = \frac{W_m - W_n}{W_c - W_n} 100.$$

Расчет содержания компонентов в прокаленном веществе:

$$X_{np} = \frac{100 a_i}{1 - \delta}; X = \frac{100 a_i}{b - \delta}$$

(для состава, не приведенного к 100%).

Условные обозначения к формулам (3) — (11):

a_i — содержание отдельной составной части по данным анализа, %;

b — общая сумма составных частей материала a_i , %;

δ — потери при прокаливании, %; K — переводной коэффициент; X — содержание каждой составной части в материале, приведенном к 100%; X_c, X_n — искомая масса соответственно сухого и влажного материала; $X_{n.в.}$ — искомая масса материала с новой влажностью; X_n — количество порошка керамической массы, %; X_{np} — содержание компонента в прокаленном веществе, %; Y_c — количество керамической суспензии, %; Y — исходная масса материала; g_o — масса влажного материала; g_c — исходная масса сухого материала; g_s — масса материала, высушенного до постоянной величины; W — относительная влажность материала, %; W_a — абсолютная влажность, %; W_{np} — влажность материала после его переработки, %. Далее приведены формулы расчета химического состава и влажности керамических масс и материалов.

Приведение химического состава материалов к 100%:

$$X = (a_i 100) / B; X = K a_i; K = 100/B. \quad (3)$$

Пересчет содержания влажного материала на содержание сухого вещества:

$$W_a = \frac{g_o - g_s}{g_s} 100; W = \frac{W_a \cdot 100}{100 + W_a} \quad (4)$$

Соотношение между абсолютной и относительной влажностью материалов:

$$W_a = \frac{W \cdot 100}{100 - W}; W = \frac{W_a \cdot 100}{100 + W_a} \quad (5)$$

Пересчет массы влажного материала на массу сухого вещества:

$$X_c = q (100 - W) / 100. \quad (6)$$

Пересчет на содержание сухого вещества материала, содержащего несколько компонентов:

$$X_c = \frac{a_i (100 - W) 100}{100 \text{ в}} \quad (7)$$

(если химический состав не приведен к 100%);

$$X_c = \frac{a_i (100 - W)}{100}$$

(если химический состав приведен к 100%)

Пересчет содержания сухого вещества на содержание влажного материала:

$$X_n = \frac{g_c - 100}{100 - W}; X_n = \frac{g_c (100 + W)}{100} \quad (8)$$

(если масса сухого вещества приведена к 100%).

Пересчет материала с одной влажности на другую:

$$X_{н.в.} = g (100 - W) / (100 - W_{пр}). \quad (9)$$

Расчет количества керамической массы влажности суспензии и порошка керамической массы:

$$X_{п.} = \frac{W_c - W_m}{W_c - W_n} \cdot 100; Y_c = \frac{W_m - W_n}{W_c - W_n} \cdot 100. \quad (10)$$

Расчет содержания компонентов в прокаленном веществе:

$$X_{пр} = \frac{100 a_i}{1 - \delta}; X = \frac{100 a_i}{v - \delta} \quad (11)$$

(для состава, не приведенного к 100%).

Условные обозначения в формулам (3) – (11):

a_i – содержание отдельной составной части по данным анализа, %; b – общая сумма составных частей материала a_i , %; δ – потери при прокаливании, %; K – переводной коэффициент; X – содержание каждой составной части в материале, приведенном к 100%; X_c и X_n – искомая масса соответственно сухого и влажного материала, г; $X_{н.в.}$ – искомая масса материала с новой влажностью, г; $X_{п.}$ – количество порошка керамической массы, %; $X_{пр}$ – содержание компонента в прокаленном веществе, %; Y_c – количество керамической суспензии, %; g – исходная масса материала, г; g_0 – масса влажного материала, г; g_c – исходная масса сухого материала, г; g_1 – масса материала, высушенного до постоянной величины, г; W – относительная влажность материала, %; W_n – абсолютная влажность, %; $W_{пр}$ – влажность материала после его переработки, %; $W_{п.}$ – влажность порошка, %; W_c – влажность суспензии, %; W_m – заданная влажность керамической массы, %.

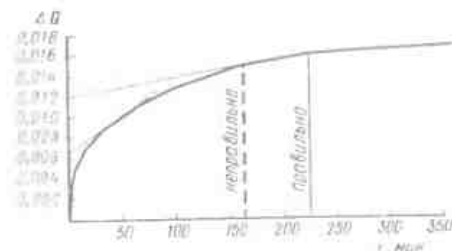
5. РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР

Теплопроводность, термостойкость, прочность и другие свойства керамических материалов в значительной степени зависят от количества и размеров пор в их структуре.

Наиболее распространенный метод определения пористости – ртутная порометрия [6] – требует создания глубокого вакуума и высоких (до 100 МПа) давлений, обеспечения абсолютной герметичности установки, создания специальных условий работы.

Для определения величины пор и их распределения по размерам в пористой керамике предложен простой в аппаратурном оформлении способ гидростатического взаимодействия в порах тел двух соответствующих жидкостей, разработанный Н.А. Фигуровским [7]. Его сущность заключается в том, что если испыты-

Рис. 13. Кривая вытеснения



ваемый образец, предварительно пропитанный определенной жидкостью, поместить в другую жидкость, отличающуюся от первой плотностью, то жидкость насыщающая вытесняется из пор материала жидкостью среды. Чтобы процесс вытеснения происходил под влиянием только гидростатической силы в соответствии с законом Пуазейля, жидкости должны быть взаиморастворимы, а их плотность должна различаться в третьем или даже во втором знаке при практически одинаковой вязкости. Такими жидкостями могут быть 1- и 10%-ные растворы хлорида калия, этиловый спирт, вода и др.

Образцы исследуемого материала насыщают 1%-ным раствором хлорида калия при кипячении в течение 4 ч в конической колбе с обратным холодильником, после охлаждения до 20°C подвешивают латунной проволокой к коромыслу аналитических весов и погружают в сосуд с вытесняющей жидкостью (10%-ный раствор хлорида калия), после чего фиксируют время, в течение которого масса образца изменяется на один знак. Для графического расчета функции распределения полученные данные изображают в виде кривой вытеснения, откладывая по оси ординат значения изменения массы образца при гидростатическом взвешивании во второй жидкости, по оси абсцисс – время (рис. 13). Кривая обычно имеет плавный ход и в большинстве случаев правильную характерную форму без изгибов и отклонений от плавного хода (наличие отклонений указывает на ошибочность отдельных взвешиваний или на недостаточную стабильность установки).

Количественное распределение всего объема пор по их размерам рассчитывают по кривой вытеснения (см. рис. 13) методом графического дифференцирования, предложенного Фигуровским [7]. Он состоит в следующем. На различных участках кривой вытеснения проводят касательные до пересечения с осью ординат. Общее число касательных зависит от желаемого числа размеров пор, выбираемых для характеристики керамики, но в большинстве случаев для этого вполне достаточно 5–7 касательных, отсекающих на оси ординат отрезки равной или примерно одинаковой величины. Дальнейшие построения позволяют определить относительное количество пор в материале в любых

пределах эквивалентных размеров. Через полученные точки касания проводят ординаты. При этом необходимо иметь в виду, что, когда кривая и касательная на определенном участке полностью сливаются, точка для построения ординаты выбирается вблизи места отрыва касательной от кривой, отдаленного от оси ординат (см. рис. 13). Далее производят расчет эквивалентных радиусов пор, из которых вытеснена жидкость, к моментам времени, соответствующим построенным ординатам.

Радиусы пор рассчитывают по формуле

$$r = 10^4 \cdot 2,148 \sqrt{\frac{8\eta}{(D - D') 981}} \sqrt{\frac{H \cdot 0,7071}{\Delta t}},$$

где 2,148 — расчетный коэффициент, учитывающий полное вытеснение жидкости с плотностью d из пор радиусом r ; η — вязкость применяемых жидкостей; D, D' — плотности жидкостей; 981 — ускорение сил тяжести; H — длина пор, принимаемая равной длине образца; Δt — промежуток времени от начала опыта до рассматриваемого момента; $0,7071 = \sin 45^\circ$, т.е. синус среднего угла наклона капилляров в пористом теле, — поправка, учитывающая беспорядочное расположение пор в материале.

Количество пор максимальных размеров определяют проведением касательной в начале кривой вытеснения. Принимается, что начальный прямолинейный участок кривой вытеснения фиксирует количество пор максимальных размеров. Поэтому время, соответствующее точке отрыва построенной касательной от кривой (рис. 14), используется для расчета средних размеров наиболее крупных пор, образующихся в материале. Каждая из построенных ординат соответствует определенному времени вытеснения жидкости, отложенному в принятом масштабе по оси абсцисс.

Далее производят расчет эквивалентных радиусов пор, из которых полностью вытеснена жидкость, к моментам времени, соответствующим построенным ранее ординатам. Значения времени, входящие в расчет, соответствуют точкам касания каждой из касательных к кривой вытеснения, построенным на рис. 14.

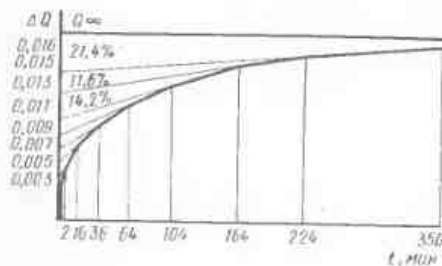
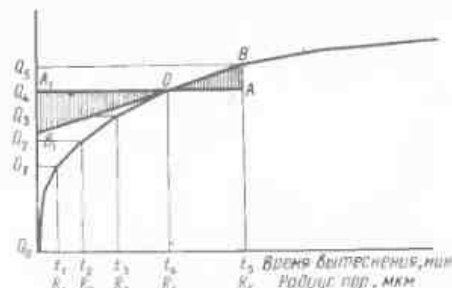


Рис. 14. Построение касательных к кривой вытеснения

Рис. 15. К выводу аналитического метода обработки опытных данных



Вычисленные таким образом значения эквивалентных радиусов пор являются пограничными для пор, относительное содержание которых в образце определяют по длине отрезков, отсекаемых касательными на оси ординат. При этом длину ординат от 0 до предельной линии кривой вытеснения принимают за 100%. Длины отрезков, отсекаемые касательными, выраженные в миллиметрах (см. рис. 14) и отнесенные к общей длине ординаты (100%), показывают содержание отдельных пор в процессах. Если предположить, что полидисперсная пористость представляет собой сумму монодисперсных пористостей с определенной шкалой классификации, то кривая изменения массы образцов будет ломаной линией. Если при этом шкала радиусов будет геометрической прогрессией со знаменателем, равным $\sqrt{2}$, а порядковый номер будет обозначен i , то можно получить кривую, изображенную на рис. 15.

По расчету Н.А.Фигуровского, отношение объемов пор в интервалах радиусов R, R_{i-1} равно отношению отрезков, отсекаемых на оси ординат секущими, проведенными через соответствующие точки кривой изменения массы образца. Величины этих отрезков легко определить, если

$$R_i / R_{i-1} = \sqrt{2}; \quad \frac{t_i}{t_{i-1}} = 2$$

из формулы

$$R^2 = \frac{L \cdot 8 \eta}{(\rho_2 - \rho_1) g t},$$

где R — радиус пор; L — линейные размеры образца; η — вязкость жидкости; ρ_2 — плотность вытесняющей жидкости; ρ_1 — плотность вытесняемой жидкости; g — ускорение силы тяжести; t — время, в течение которого происходит полное вытеснение жидкости из капилляров.

На самом деле треугольники OAB и $OA'B'$ (см. рис. 15) равны для любого значения t и R , а для каждого значения массы Q_i ординаты B' равна: $Q_i - (Q_{i+1} - Q_i) = 2Q_i - Q_{i+1}$. Отсюда определяют длину отрезка на оси ординат, пропорциональную объему пор в интервале радиусов $R_i - R_{i-1}$.

$$(2Q_i - Q_{i+1}) = (2Q_i - Q_{i-1}) - (Q_{i+1} - Q_i).$$

Это выражение верно для любых интервалов радиусов, кроме первого ($Q_i - R_0$). Отрезок на оси ординат, пропорциональный объему пор в этом интервале, находят аналитическим путем:

$$2Q_i - Q_2 - Q_0 = (Q_i - Q_0) - (Q_2 - Q_i).$$

Если обозначить отрезки на оси ординат b_i , а разность соседних значений масс $Q_i - Q_{i+1} = \Delta_i$, то

$$b_i = \Delta_i - \Delta_{i+1}; \quad (12)$$

$$b_i = 2\Delta_i - \Delta_{i+1} \quad (i > 1). \quad (13)$$

Физический смысл величины b_i — изменение массы погруженного в воду образца при замене 1%-ного раствора хлорида калия 10%-ным в порах с радиусом от R_{i-1} до R_i . Отсюда можно вычислить объем пор в любом интервале радиусов:

$$W_i = b_i / (\rho_2 - \rho_1),$$

где ρ_2 и ρ_1 — соответственно плотности 1%-ного и 10%-ного раствора хлорида калия.

Отнеся величину W_i к объему образца и выразив ее в процентах, можно получить исходное значение относительного объема пор в некотором интервале радиусов

$$A_i = 100 b_i / (\rho_2 - \rho_1) V,$$

где b_i — величина, определяемая по формулам (12), (13); V — объем образца.

Для более наглядного изображения размеров пор пользуются суммарной интегральной кривой распределения. При построении суммарной кривой по ординатам откладывают суммарное %-ное содержание пор, начиная с наиболее или наименее крупных, по абсциссам — размеры пор. На рис. 16 показана суммарная кривая распределения пор для кордиеритовой керамики.

Практически важным свойством суммарной кривой является возможность определения при ее помощи содержания в данном образце пор любых размеров. Любая точка суммарной кривой показывает содержание в процентах пор, больших или меньших

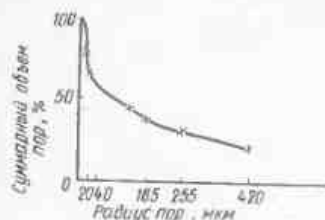


Рис. 16. Интегральная кривая распределения пор по размерам для образца пористой кордиеритовой керамики

данного размера. Взяв две точки на кривой, соответствующие максимальным интересующим исследователя размерам пор, на оси ординат отсчитывают содержание их (в процентах) в образце.

Определение количества пор и распределение по размерам позволит исследовать их влияние на свойства пористой керамики.

Глава вторая. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС

1. ОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУР

Твердые тела различной прочности и пластичности с разными механическими свойствами могут возникать первоначально в жидкой среде двумя принципиально различными путями.

1. Путем кристаллизационного или конденсационного структурообразования: образование пространственных структур срастанием множества мелких кристалликов, возникающих из жидкой среды — переохлажденной жидкости, либо пересыщенного раствора, или развития сетки химических связей (например, при пространственной полимеризации, при образовании студней кремниевой кислоты в воде). Такие кристаллизационно-конденсационные структуры могут быть весьма прочными и сами собой не восстанавливаются после механического разрушения, т.е. они разрушаются необратимо.

2. Путем образования коагуляционных структур, возникающих под действием молекулярных (ван-дер-ваальсовых) сил сцепления коллоидных частичек, участвующих в интенсивном броуновском движении. Такие структуры обладают сравнительно с кристаллизационными малой прочностью, пониженной остаточными тонкими прослойками жидкой среды в местах контакта между сцепляющимися твердыми частицами. Вместе с тем коагуляционные структуры обладают тиксотропными свойствами, т.е. способностью к обратимому восстановлению после механического разрушения.

Твердые тела типа керамических материалов создаются путем кристаллизационного структурообразования на основе первоначальной коагуляционной структуры в концентрированных суспензиях — керамических массах.

При образовании коагуляционной структуры в контактах между частичками остается тонкая прослойка жидкой дисперсионной среды, толщина которой соответствует минимуму энергии Гиббса системы. Такие относительно устойчивые

прослойки могут возникать при двух различных значениях толщины, что соответствует слабому при большей толщине и прочному при меньшей толщине коагуляционному сцеплению. Прослойки жидкой среды в контактах коагуляционного сцепления придают структурам следующие механические свойства: сравнительно низкую прочность, ползучесть (даже при самых малых напряжениях сдвига), пластичность, структурную вязкость и хорошо выраженное упругое последствие. Высокоэластичное последствие коагуляционных структур связано с повышением степени ориентации анизометрических частиц дисперсной фазы в направлении сдвига. Каждому значению деформации сдвига соответствует определенная степень ориентации, постепенно возрастающая с деформацией.

Прочность коагуляционных структур определяется числом контактов сцепления в единице объема, при незначительном числе контактов — толщиной прослоек воды. Когда концентрация дисперсной фазы, а следовательно, и прочность коагуляционной структуры превышает некоторый предел, ее механическое разрушение становится необратимым. При дальнейшем снижении содержания жидкой дисперсионной среды осуществляется переход к пластичным массам, прочность которых может восстанавливаться после разрушения, но только в условиях пластической деформации под напряжением, когда обеспечивается истинный контакт по всей поверхности разрыва.

С увеличением толщины прослоек воды прочность коагуляционной структуры падает. Это приобретает особое значение для пластичных керамических масс, в которых значительные площади контакта возникают по плоскостям спайности частиц глинистых минералов, несущих обменные катионы. В таких массах при неизменной структуре показатели прочности вначале резко падают, увеличивается влагосодержание. Это падение прочности обусловлено адсорбционным эффектом, связанным с поверхностной диффузией и утолщением слоев воды между частицами глины.

Предельно развитые диффузные ионные слои наибольшей толщины образуются по плоскостям спайности при замещении многозарядных ионов на однозарядные и при отсутствии избыточных ионов в водной среде. Такие слои стабилизируют эти поверхности не только вследствие расклинивающего действия ионных слоев, но и вследствие высокой гидрофильности, т.е. малого поверхностного натяжения на внешней поверхности оболочки глинистых частиц. Однако при увеличении содержания глинистых компонентов и сближении частиц возникает коагуляционное сцепление с образованием остаточной квазиравновесной прослойки, с утолщением которой прочность и плотность структуры керамической массы непрерывно возрастают. Эластические и пластические свойства таких масс остаются при этом ярко выраженными.

Коагуляционному структурообразованию всегда благоприятствует достаточно высокая степень гидрофильности большей части поверхности частиц твердой фазы по отношению к жидкой дисперсионной среде [8–12].

2. МЕХАНИЗМ ДЕФОРМАЦИИ КОАГУЛЯЦИОННЫХ СТРУКТУР

Согласно постулату Ньютона, для чистых жидкостей (и газов) справедливо следующее соотношение:

$$F = \eta S (d r / d \tau), \quad (14)$$

где F — усилие, поддерживающее течение жидкости (при равномерной скорости течения), причем, согласно первому закону механики Ньютона, оно равно силам внутреннего трения, препятствующим течению; S — площадь контакта двух близлежащих слоев текущей жидкости, отстоящих друг от друга на расстоянии r ; $d r / d \tau$ — градиент скорости, характеризующий "отставание" в скорости одного слоя перед другим из-за сил внутреннего сцепления молекул жидкости; η — константа, называемая коэффициентом вязкости или просто вязкостью.

Представим уравнение (14) в виде

$$F / S = -\eta (d r / d \tau) \text{ или } P = -\eta (d r / d \tau),$$

где P — напряжение, необходимое для поддержания течения жидкости.

Для обычных жидкостей течение (возникновение градиента dV / dr) начинается при любом напряжении и оно возрастает с увеличением скорости течения жидкости и градиента скорости. Однако для аэрозвесей, суспензий и керамических масс установлены иные зависимости. Так, молекулярно-кинетический механизм течения дисперсных структур показывает, что при малых P система разрушается незначительно, так как разрушенные свя-

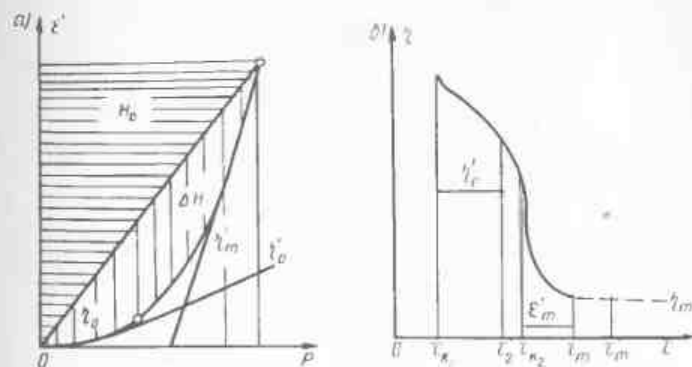


Рис. 17. Реологические кривые для твердообразных систем
а — $\tau = f(\dot{\gamma})$; б — $\dot{\gamma} = f(\tau)$

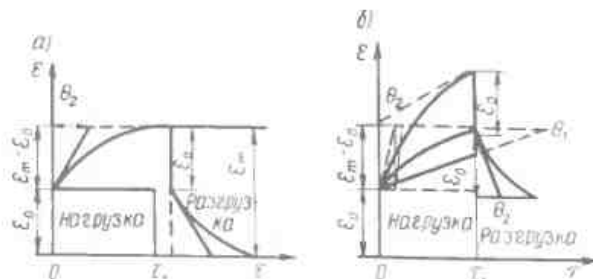


Рис. 18. Кинетика развития деформаций ε при $P = \text{const}$ и спаде при $P = 0$ для твердообразных систем: а — $P < P_k$; б — $P > P_k$.

зи успевают восстанавливаться. В этом случае система течет с вязкостью η_0 ; начиная с P_1 структурные связи прогрессивно разрушаются, но по мере роста P и в пределе при $P = P_m$ $\eta_{\text{эф}} = \eta_m$. Однако считают, что и здесь еще не все связи разрушены, так как мощности, расходуемой на течение, недостаточно для дальнейшего разрушения, а увеличение ее приводит к турбулентности. При этом мощность, расходуемая на течение (рис. 17), складывается из мощности N_0 , идущей на поддержание ньютоновского течения, и мощности ΔN , затраченной на разрушение структуры в каждый момент течения.

При исследовании практически неразрушенных структур кривые $\varepsilon = f(\tau)$ в зависимости от прикладываемого напряжения сдвига относятся к одному из следующих типов:

1. При $P < P_k$ (рис. 18, а) наблюдаются лишь обратимые деформации, кинетика развития которых ограничивается упругим последствием. Для некоторых систем даже при малых P деформации сдвига нарастают при сколь угодно продолжительных опытах. Кривая кинетики деформации в этом случае переходит в прямую, составляющую с осью τ некоторый угол. В этом случае система течет, вязкость течения очень велика и для измерения возникающих при этом деформаций требуется длительное наблюдение.

2. При $P > P_k$ (рис. 18, б) появляется заметная остаточная деформация, которая после завершения упругого последствия приводит к стационарному течению с постоянной скоростью. Остаточная деформация, нарастающая с момента нагружения, определяется соотношением

$$\varepsilon_{\text{ост}} = \tau (d\varepsilon'/d\tau)_{\text{ост}}$$

где τ — время пребывания системы под нагрузкой; $d\varepsilon'/d\tau$ — градиент скорости.

Коагуляционным структурам присуща сдвиговая высокая эластичность, которая наблюдается даже при жестких частичках

дисперсной фазы, образующих пространственную сетку. Высокоэластичное последствие в коагуляционных структурах связано с взаимной ориентацией анизометрических частичек — палочек, пластинок или цепочек, образуемых в направлении сдвига.

Каждому значению деформации сдвига соответствует определенная степень ориентации, непрерывно возрастающая с деформацией. Если приложить к системе достаточно малое постоянное напряжение сдвига, не превышающее предела текучести, чтобы пространственная структура не испытывала остаточных разрушений, успевающая тиксотропно восстанавливаться, то легко различить два деформационных процесса:

1. Развитие быстрой высокоэластичной деформации с периодом релаксации $10^{-2} - 10^{-3}$ с, что связано с поворотом частичек вокруг коагуляционных контактов без скольжения, уменьшением углов между осями частичек и повышением степени ориентации, отвечающей данной деформации сдвига.

2. Развитие медленной высокоэластичной деформации с периодом релаксации $10^2 - 10^3$ с (от минуты до часа), вызванной не только поворотом частичек вокруг узлов контакта с уменьшением угла между ними, но и перемещением этих углов по поверхности одной из частичек в направлении сдвига. Модуль истинной упругой деформации, возникающей со скоростью звука (для образца обычных размеров уже за 10^{-8} с), составляет $Q = 10^6$ н/м, тогда как для завершённой (квазиравновесной) быстроэластичной деформации модуль G_1 составляет 10^3 н/м, а равновесный модуль после завершения медленной высокоэластичной деформации G_m еще в 2–4 раза меньше, чем G_1 . Соответствующие деформации обратны модулям $\varepsilon_0/f = 1/G_0$; $\varepsilon_1/f = 1/G_1$ и $\varepsilon_m/f = 1/G_m$. Таким образом, высокоэластичные деформации коагуляционных структур в 10^3 раз и более превышают истинно упругие. После разгрузки (удаления действующей силы) происходит спонтанное восстановление недеформированного состояния во времени — исчезает быстрая, а затем и медленная высокоэластичная деформация. Это объясняется также энтропийным характером соответствующих величин сдвиговых деформаций — самопроизвольным возрастанием энтропии, определяющим изотермическое уменьшение энергии Гиббса — $\Delta G_e = T \Delta S_e$ при обратной дезориентации частичек, переходе к их беспорядочному расположению в структуре. Этот процесс осуществляется сначала путем лишь одних поворотов частичек с относительными смещениями (перемещениями участков контакта вдоль поверхности частичек).

Одновременно с гораздо большим периодом релаксации $\theta = \eta_0 / G_m$ (измеряется в часах), отвечающим предельно высокой эффективной вязкостью порядка 10^7 Па·с, развивается истинно вязкое течение — стационарный процесс ползучести, которым можно пренебречь при малых напряжениях сдвига за

сравнительно короткое время, достаточное для завершения даже медленной высокоэластичной деформации.

Изменение конфигурационной энтропии $\Delta S_E(\epsilon)$, соответствующее деформации упругого последствия ϵ , равно:

$$\Delta S_E = -n_1 K \epsilon^2, \text{ где } (K = R/N),$$

при независимости внутренней энергии системы U от ϵ $dU/d\epsilon = 0$ и соответствующие напряжения сдвига P составляют: $P = -T \times \Delta S_E / d\epsilon = G_m \epsilon$.

Отсюда равновесный модуль эластичности равен:

$$G_m = 2 n_1 kT.$$

Число частиц n_1 , образующих пространственную сетку на единицу объема, равно:

$$n_1 = C_1 / 100 \rho_1 d^3,$$

где d — эффективный диаметр частиц; ρ_1 — их плотность; C_1 — концентрация дисперсной фазы в процентах.

Таким образом,

$$G_m = 2 C_1 kT / 100 \rho_1 d^3.$$

Так как d можно принять лежащим в области от 10^{-8} до 10^{-9} м, то G_m будет составлять $10-10^3$ н/м.

При дальнейшем уменьшении d до атомных размеров G_m растет, приближаясь к модулю истинной упругости ($G_m \rightarrow G_0 \approx 10^9$), рассчитанному по аддитивной зависимости для структуры заданной пористости. Кинетика развития и спада высокоэластичной деформации не описывается экспоненциальными уравнениями, выводимыми из механических моделей, а следует уравнениям с одной характеристической константой, определяемой на основе простых представлений.

Если $P = \text{const}$, то $\ln(1-z) + z = -\tau/\theta_R$, при $f=0$ выражение превращается в $\ln z + (1-z) = -\tau/\theta$, где τ/θ_R — приведенное время (θ_R — период релаксации); $z = \epsilon/\epsilon_m$ — относительная высокоэластичная деформация; $\epsilon_m = f/G_m$ — ее предельное равновесное значение.

Высокая эластичность неизбежно вызывает релаксацию напряжения сдвига P при заданной постоянной деформации $\epsilon_0 = \text{const}$, вследствие постепенного перераспределения во времени локальных упругих деформаций. Из анализа моделей следует уравнение для такой высокоэластичной релаксации:

$$(d^2 P / d\tau^2) + (1/\theta^*) (dP / d\tau) = 0$$

и после интегрирования

$$P(\tau) = P_1 + (P_0 - P_1) + P \left(-\frac{\tau}{\theta^*} \right),$$

где $\varphi(\tau/\theta^*) = \exp(-\tau/\theta^*)$.

Заданное величиной ϵ_0 произвольное начальное напряжение $P_0 = G_1 \epsilon_0$ релаксирует до пределов $P_2 = (G_m / G_1) P_0$, для медленной и соответственно $P_2 = G_1 / G_0 P_0$ — для быстрой высокоэластичной деформации с периодом релаксации

$$\theta^* = (P_2 / P) \cdot \eta_2 [(G_1 - G_m) / (G_1 G_m)]$$

где η_2 — вязкость развития высокоэластичной деформации.

В аэрозвзвях, суспензиях, керамических массах образуются пространственные трехмерные структуры с известным в какой-то мере порядком взаимного расположения частиц твердых веществ, ионов электролитов, молекул воды и ПАВ с определенной прочностью этой структуры. Поэтому, чтобы заставить суспензию (шликер) или керамическую массу течь (деформироваться), необходимо приложить к ней усилие, большее некоторого напряжения P_0 , равного прочности рассматриваемой структуры. Значение P_0 определяется многими факторами: а) влажностью системы или же долей твердой фазы в ней (очевидно, что с увеличением доли твердой фазы в системе уменьшается ее влажность, тоньше становятся прослойки свободной воды между структурными элементами суспензии, возрастают прочность связи между ними и P_0); б) формой и относительной ориентацией твердых частиц в суспензии или пасте (с приближением формы частиц к пластинкам, чешуйкам облегчается их ориентация параллельно друг другу, при приложении внешнего усилия уменьшается P_0); в) наличием электролитов в системе (возрастает P_0 по сравнению с чистой водой, эффект усиливается с увеличением заряда ионов); г) характером сил сцепления между структурными элементами суспензии (P_0 возрастает в следующем порядке: ван-дер-ваальсовы силы $\rightarrow$ дипольное взаимодействие $\rightarrow$ водородная связь $\rightarrow$ ионная связь); д) наличием ПАВ (как правило, при введении ПАВ P_0 уменьшается). Вязкость суспензии зависит от тех же факторов, она может принимать различные значения при определенной температуре в зависимости от их соотношения, в то время как вязкость чистой жидкости η определяется лишь температурой $\eta = \eta_0 \cdot e^{-E/RT}$, где η_0 и E — эмпирические константы. Ясно также, что вязкость суспензии при наличии крайне малого количества твердой фазы близка к вязкости жидкости (η_0); во всех же остальных случаях она всегда больше. Такую характеристику сопротивляемости дисперсной системы течению, которая принимает различные значения в зависимости от перечисленных факторов, называют эффективной вязкостью η' . В общем случае (при данной температуре) вязкость дисперсной системы определяется вязкостью жидкости η_0 (как носителя текучести суспензии) и приростом сопротивления течению, зависящего от типа структуры суспензии и характера сил сцепления меж-

ду собой (этот прирост называют еще структурной вязкостью $\eta_{стр}$)

$$\eta' = \eta_0 + \eta_{стр}$$

Существует несколько эмпирических формул, связывающих η' с некоторыми характеристиками дисперсной системы:

1) уравнение Эйнштейна, связывающее значение кажущейся вязкости с объемной долей твердой фазы:

$$\eta' = \eta_0 (1 + kS),$$

где k — константа, зависящая от формы частиц, равная для сфер 2,5. Уравнение справедливо при $S < 0,02$, т.е. при значении, равном менее двух объемных процентов;

2) уравнение Кука, учитывающее форму частиц твердой фазы:

$$\eta' = \eta_0 \left\{ 1 + \left[2,5 + \frac{1}{16} \left(\frac{l}{d} \right)^2 \right] S \right\},$$

где l и d — соответственно длина и ширина частицы;

3) уравнение Нортон:

$$\eta' = \eta_0 (1 - S) + k_1 S + k_2 S^n$$

где $(1 - S)$ — объемная доля жидкости в суспензии, k_1 — коэффициент, составляющий 2,5 или $\left[2,5 + (1/16) (l/d)^2 \right]$ в предыдущих уравнениях, но имеющий другие значения и зависящий от формы и размеров частиц, k_2 и n — коэффициенты, учитывающие столкновение твердых частиц между собой, причем n меняется от 3 до 12.

Уравнение Нортон справедливо для суспензий, S которых не превышает 0,2 (20% по объему);

4) уравнение Муни:

$$\eta' / \eta_0 = \exp [a S / (1 - kS)],$$

где a — константа. Это уравнение справедливо при $S = 0,5$ (50% по объему).

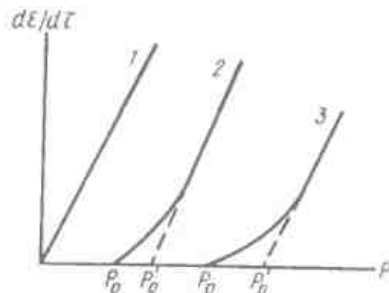


Рис. 19. Зависимость развития деформации от нагрузки в системе
1 — вода; 2 — суспензия; 3 — керамическая масса

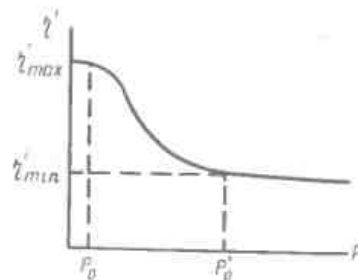


Рис. 20. Зависимость эффективной вязкости твердообразных систем от нагрузки

С учетом изложенного, уравнение Ньютона для дисперсных систем преобразуется в уравнение Шведова — Бингама:

$$P - P_0 = - \eta' (d\varepsilon / d\tau).$$

Следует отметить, что значение предела сдвига P_0 отвечает началу деформации (течению системы), когда преодолевается структурная жесткость дисперсной системы. Поскольку устоявшаяся структура фаз упорядочивается не мгновенно, а в течение определенного промежутка времени, то прямолinéйная зависимость между $d\varepsilon / d\tau$ и P для суспензий и керамических масс наблюдается при больших значениях P , нежели P_0 (рис. 19). Уравнение Шведова — Бингама правильнее представить в следующем виде:

$$P - P'_0 = - \eta_1 (d\varepsilon / d\tau),$$

где P'_0 — так называемый бингамовский (динамический) предел сдвига, значение которого определяется продолжением прямолinéйного участка кривой 2 (см. рис. 19) до пересечения с осью абсцисс и которое характеризует стабилизированное течение (деформацию) суспензии (массы), когда первоначальная жесткость структуры нарушена. Очевидно, что в начальный период разупорядочения структуры системы (суспензии, массы) ее эффективная вязкость максимальна η'_{max} , в конце разупорядочения минимальна η'_{min} (рис. 20), но при снятии механического воздействия она вновь восстанавливается до первоначального значения η' (явление тиксотропии) [8–15].

3. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС

В первом приближении пластические тела характеризуются двумя константами: пределом текучести P_k и пластической вязкостью η^* , остающейся в некоторой области выше предела текучести практически постоянной, тогда как в этой области обычная эффективная вязкость резко падает с возрастанием напряжения сдвига. Из уравнения Шведова — Бингама

$$P = P_k + \eta^* W,$$

где $W = d\varepsilon / d\tau$ — градиент скорости или скорость относительного сдвига следует, что для вычисления пластической вязкости вместо действующего напряжения P берется его избыток над пределом текучести $P - P_k$.

На рис. 21 приведены схема течения, пластическая вязкость и предельные напряжения сдвига в случае твердообразных структур.

Кроме обратимых упругих деформаций и необратимых деформаций пластического и вязкого течения, реальные твердые тела характеризуются деформациями упругого послепействия, т.е. замедленной упругости. Твердообразность тела, наличие в нем пространственной сетки, выражены тем более резко: а) чем больше различие между наибольшей вязкостью практически неразрушенной структуры η_0 и наименьшей вязкостью $\eta_{ин}$ пре-

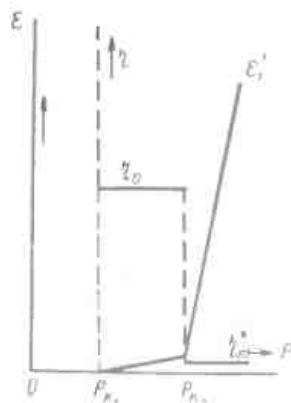


Рис. 21. Схема течения, пластической вязкости и предельных напряжений сдвига твердобразных структур

предельно разрушенной структуры, т.е. чем больше разность $\eta_0 - \eta_m$, которая в твердобразных телах должна составлять несколько порядков, чтобы тело можно было практически рассматривать и использовать как пластично-твердое, и б) чем выше предел текучести, характеризующий прочность структуры.

Структурно-механические свойства дисперсных систем характеризуются следующими независимыми друг от друга константами:

а) модули упругости (сдвига) E . Условно-мгновенный модуль $E_1 = P / \epsilon_0$, соответствующий упругой деформации ϵ_0 , развивающейся после наложения напряжения сдвига P и исчезающей после разгрузки со скоростью звука в данной системе; эластический модуль $E_2 = P (E_m - E_0)$, соответствующий упругой задержанной деформации; равновесный модуль

$$E = P / \epsilon_m = E_1 E_2 / (E_1 + E_2); 1/E = (1/E_1 + 1/E_2),$$

соответствующий полному развитию эластической деформации; равновесный модуль E заменяет модули E_1 и E_2 в тех случаях, когда невозможно строгое разграничение во времени упругой и эластичной деформации;

б) вязкости η . Наибольшая предельная ньютоновская вязкость η_0 , т.е. условно-постоянная вязкость практически неразрушенной структуры; наименьшая постоянная вязкость практически предельно разрушенной структуры η_m ; наибольшая пластическая вязкость (шведовская):

$$\eta_1 = (P - P_{k1}) / (d\epsilon / d\tau) \rightarrow P_{k1},$$

наименьшая пластическая вязкость (бингамовская):

$$\eta_m^* = (P - P_{k2}) / (d\epsilon / d\tau).$$

вязкость упругого последствия — развития эластической деформации ϵ_2 :

эффективная (структурная) переменная вязкость η , убывающая с ростом напряжения $\eta_0 > \eta(P) > \eta_m$;

в) граничные напряжения P . Условная граница практически неразрушенной структуры P_2 ; условная граница практически предельно разрушенной структуры P_m ;

г) пределы текучести P_k . Истинный предел текучести P_k , совпадающий с истинным пределом упругости; условный статический предел текучести P_{k1} ; условный динамический (бингамовский) предел текучести P_{k2} ;

д) прочность структур P . При упруго-хрупком или эластическом разрыве — P_m ; при пластично-вязком разрушении P_r . Значения прочности в общем случае зависят от скорости нагружения (или деформации) вследствие релаксации, убывая с уменьшением этой скорости. При помощи получаемых непосредственно из опыта констант могут быть вычислены основные структурно-механические характеристики: медленная эластичность $\lambda = E / (E_1 + E_2)$, статическая пластичность $\Pi = P_{k1} / \eta_1$ и период истинной релаксации $\theta_1 = \eta_1 / E$ ($1/E = 1/E_1 + 1/E_2$). При этом эластичность характеризует отношение упругих деформаций, пластичность представляет собой градиент скорости развития пластической деформации и период релаксации определяет соотношение пластической и упругой деформаций.

Согласно основному уравнению механических моделей Максвелла—Шведова и Кельвина при нагружениях коагуляционных структур происходит одновременное развитие трех видов деформаций: быстрой эластической $\epsilon_0 = P / E_1$, медленной эластической $\epsilon_2 = P / E_2 [1 - \exp(-\frac{E_2 \tau}{\eta_2})]$ и пластической $\epsilon_1' \tau = \frac{P - P_{k1}}{\eta_1}$, различающихся механизмом и длительностью развития. По характеру развития деформаций (быстрой эластической, медленной эластической и пластической), вычисленных в сопоставимых условиях ($P = 200$ Па, $\tau = 50$ с, $\theta_2 \approx 1000$ с), выделены шесть структурно-механических типов коагуляционных структур: нулевой, для которого выполняется соотношение $\epsilon_0' > \epsilon_2' > \epsilon_1' \tau$, первый — $\epsilon_2' > \epsilon_0' > \epsilon_1' \tau$, второй — $\epsilon_2' > \epsilon_1' \tau > \epsilon_0'$, третий — $\epsilon_0' > \epsilon_1' \tau > \epsilon_2'$, четвертый — $\epsilon_1' \tau > \epsilon_0' > \epsilon_2'$, пятый — $\epsilon_1' \tau > \epsilon_2' > \epsilon_0'$.

Типы коагуляционных структур, равно как и их структурно-механические характеристики, определяют свойства пластических керамических систем и водных дисперсий глина — вода. Преобладающее развитие в дисперсных системах быстрой эластической деформации (нулевой и третий структурно-механические типы) указывают на большую устойчивость глинистых суспензий. Значительное развитие пластической деформации, характерное для пятого и четвертого типов, свидетельствует о неустойчивости и хорошей текучести суспензий. Системы, относящиеся к первому и второму типам, характеризуются значитель-

ным развитием медленной эластической деформации, что предопределяет их хорошие формовочные свойства и, следовательно, применение в качестве масс в керамическом производстве.

Структурно-механические свойства коагуляционных структур исследуют путем быстрого, но безударного их нагружения и последующего затем, через некоторое время, такого же быстрого разгружения. За один из основных показателей структурно-механических свойств принимают их пластическую прочность P_m , определяемую с помощью метода конического пластометра. Этот метод позволяет получить условную реологическую характеристику — кривую течения, которая выражает зависимость скорости погружения конуса dh/dt от напряжения P_1 . Физический смысл этого определения заключается в том, что оно характеризует прочность структуры при малых скоростях деформации.

Упругоупруго-вязкие свойства дисперсных систем рассчитывают на основе экспериментального определения семейства кривых $\varepsilon = f(\tau)$, характеризующих нарастание сдвига во времени под действием постоянного напряжения $P = \text{const}$ (последельствие нагрузки).

Градиент скорости оценивают после снятия напряжения P по остаточной деформации как $d\varepsilon/dt$. Для твердообразных систем не всегда удается достичь развития стационарного течения при больших градиентах скорости, что нередко приводит к пластическому разрыву сплошности в исследуемой системе. С увеличением прочности структуры твердообразной системы разрыв сплошности наблюдается при меньших градиентах скорости, в связи с чем реологическая кривая обрывается раньше.

Кривые $\varepsilon = f(\tau)$ строят на основе исследования конденсационных структур при помощи приборов с тангенциальным смещением пластины внутри системы, которое происходит с постоянной скоростью, или с плоским смещением под действием постоянного напряжения одной из двух параллельно смещающихся пластинок, между которыми помещен исследуемый материал, а также при помощи приборов с коаксиальными цилиндрами, построенных по принципу закручивания цилиндра, подвешенного на упругой нити.

Глинистые массы при небольшом содержании воды представляют собой типичные твердообразные тела. Они легко принимают форму при напряжениях, больших предела текучести, и сохраняют эту форму при напряжениях, меньших предела текучести.

Упругоупруго-вязкие свойства керамических масс с нарушенными структурами характеризуют следующими независимыми друг от друга константами: условно-мгновенным модулем упругости E_1 , модулем эластичности E_2 , наибольшей пластической (шведовской) вязкостью η_1 , эластической вязкостью η_2 и условным статическим пределом текучести P_{K1} . Определение

этих констант дает возможность сознательно регулировать формовочные и другие свойства, использования сырьевых материалов различной дисперсности, введения в массы электролитов и малых количеств добавок различных веществ, способов обработки массы и др. [8, 16]. Естественно, что основное влияние на структурно-механические свойства керамических масс должны оказывать пластичные компоненты.

В производстве керамических материалов глинистые минералы являются основными исходными сырьевыми компонентами. Пластичные компоненты керамических масс обычно представлены каолином и глиной, вводимыми в состав масс в различных соотношениях. Так, в частности, общее содержание глинистых компонентов в фарфоровых массах составляет около 50%. Глинистые компоненты являются той основой керамической массы, которая позволяет проводить ее обработку способом пластичного формования.

Как известно, глинистые минералы представляют собой коллоидно-дисперсные системы. Их основное отличие от других минералов заключается в высокой дисперсности частиц, размеры которых не превышают в среднем двух микрон. Высокодисперсное состояние глинистых минералов обуславливает определенное строение их кристаллической решетки, способность к ионному обмену, проявление упругоупруго-вязких свойств в пастах и тиксотропии в суспензиях, сорбцию дисперсной среды. Одним из наиболее важных свойств глин является их высокая дисперсность. В табл. 2 приведен гранулометрический состав глин. Удельная поверхность глин разных месторождений, определенная калориметрическим способом по теплоте смачивания дана в m^2/g (табл. 2).

Таблица 2. Гранулометрический состав глинистых минералов, %

Материал	Размеры частиц фракций, мм					
	>0,25	0,25—0,05	0,05—0,01	0,01—0,005	0,005—0,001	<0,001
Глуховецкий каолин	0,22	13,8	28,8	8,2	21,5	27,48
Часов-ярская глина	0,1	2,6	6,5	7,9	9,1	73,8
Материал	Удельная поверхность, m^2/g					
Глуховецкий каолин	76					
Пологский "	67					
Просняновский "	19					
Часов-ярская глина	198					
Пыжеский бентонит	736					
Горбский "	422					

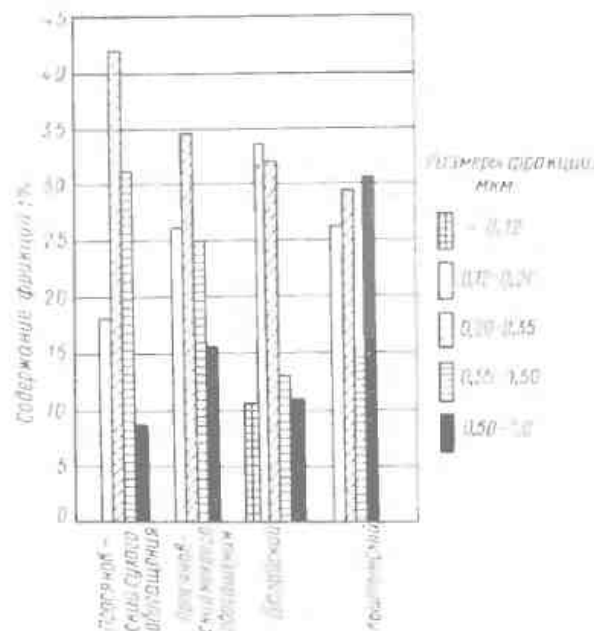


Рис. 22. Диаграмма гранулометрического состава каолинов

На рис. 22, 23 приведены диаграммы, показывающие содержание частиц различных фракций в глинах и каолинах. С дисперсионным составом глин связана их гидрофильность, под которой понимают способность поверхности дисперсной фазы связывать воду молекулярными силами, а воду, удерживаемую этими силами, называют связанной водой. Связанная вода, отнесенная к единице массы глин, характеризует собой гидрофильные свойства различных по своему минеральному составу глин и размеры эффективной удельной поверхности. Наибольшее количество связанной воды (10–25%) характерно для монтмориллонитовых глин, наименьшее для каолинов и каолинитовых глин (1–6%).

Пластичность глин в основном зависит от специфического действия мономолекулярного слоя воды, который определяет большую или меньшую связанность частиц, а также от рода обменных катионов. Интенсивность взаимодействия между частицами обуславливается количеством свободной воды, необходимой для образования массы. Так, количество воды, требуемое для приготовления пластичной массы с использованием На-бен-тонитов, составляет примерно 15%, с использованием Са-бен-тонитов – примерно 10%.

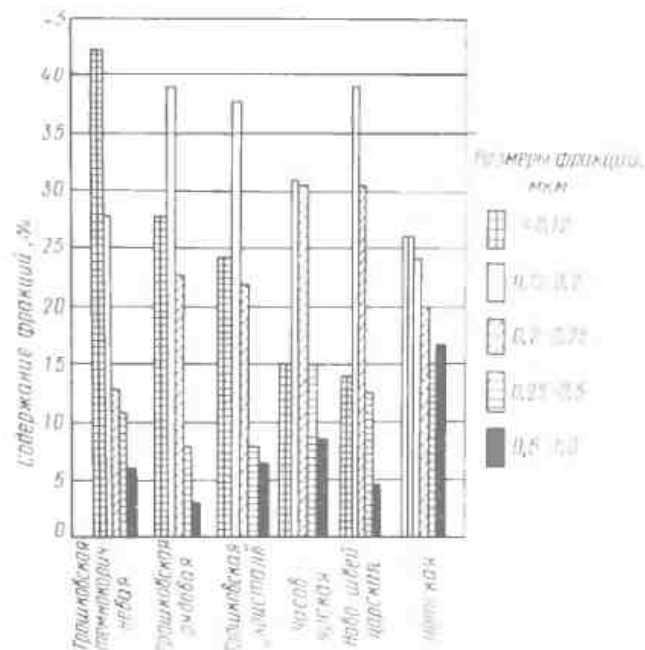


Рис. 23. Диаграмма гранулометрического состава глин

Отношение пластической прочности к соответствующей ей концентрации C глины дает величину, характеризующую относительную пластичность, называемую модулем пластичности

$$П = P_m / C.$$

Модуль пластичности $П$ находится в соответствии с другими физико-химическими свойствами, характеризующими гидрофильные свойства глины (теплотой смачивания, количеством связанной воды, удельной поверхностью) [16]. По значению гидрофильности глинистые минералы разделяют на следующие группы: слабопластичные суглинки – 7; пластичные суглинки – 7–17; высокопластичные глины – 17.

Как известно, грунтоведы оценивают пластичность по значению максимальной молекулярной влагоемкости (ММВ) [17]. Количественно ММВ складывается из связанной (мономолекулярной) воды, капиллярной влаги, удерживаемой силами капиллярного давления и некоторой части влаги набухания. Таким образом, ММВ может быть лишь весьма условно принята для определения границы пластичности. В то же время между различным физическим состоянием глины и формами поглощенной влаги существует определенная зависимость. Так, пределу пластичности

ти соответствует общее содержание связанной и капиллярной воды.

Условный предел текучести керамической массы можно определить с помощью конического пластометра по пластической прочности, а также путем нахождения максимальной влаги набухания. В.С. Фадеева [18], понимая под пластичностью "способность концентрированных дисперсных масс развивать значительные необратимые деформации сдвига без разрыва сплошности", указывает на необходимость оценки формуемости масс. При этом она представляет формуемость как "способность концентрированной пластичной массы принимать любую заданную форму в условиях сжатия со сдвигом без нарушения сплошности и дислокации первоначальной структуры".

Лучшей формуемостью в условиях обработки в какой-либо конкретной машине будет обладать та масса, для которой характерна способность в равной мере сопротивляться двум видам деформации: сжатию и сдвигу. Для сравнительного определения формуемости глин в результате опытов со штампом постоянного сечения предложен эмпирический коэффициент R_p , названный коэффициентом формуемости:

$$R_p = \alpha \left(1 - \frac{E_s}{E_c} \right) 0,1,$$

где R_p — коэффициент формуемости при данном напряжении; α — коэффициент дислокации структуры массы при ее деформации (из опытов со штампом постоянного сечения); E_s — модуль сдвига, полученный из тех же опытов; E_c — модуль сжатия.

Для сравнительной оценки формуемости глин и вычисления коэффициента R_p необходимо задаться каким-либо определенным давлением (предельным для данного вида деформации), например давлением формования P_Φ . На основании результатов опытов со штампом постоянного сечения показано, что деформация и напряжение, соответствующие точке пересечения участка линейной деформации с участком графика пластического течения ($P - P_s$), могут служить условным критерием формуемости глин на участке пластического сдвига. Значения P_Φ для глинистых материалов находятся в пределах от 0,122 (часов-ярская глина) до 0,21 МПа (невьянская). При этом величина P_Φ выражает лишь предел давлений, допустимых для глин, но не может характеризовать их общую формуемость.

В связи с этим в выражение, определяющее формуемость глин в условиях сжатия их с одновременным сдвигом, введено значение интервала формуемости ($P_s - P_m$). Определив сравнительный коэффициент формуемости глин при предельном давлении, В.С. Фадеева условно делит пластичные массы на следующие группы:

Группа	Предел значения R_p	Формуемость материала
А	$0 \pm 0,5$	Хорошая
Б	$\pm 0,5 \pm 1$	Средняя
В	$> \pm 1$	Плохая

Для определения коэффициента R_p в заводских условиях В.С. Фадеева рекомендует пользоваться конусным прибором, отградуированным по значению R_p при $P = P_\Phi$.

Используя методы физико-химической механики, С.П. Ничипоренко исследовал процессы пластической обработки и формования керамических масс кирпичного производства [19, 20]. Им изучены прочностные и упругопластично-вязкие свойства керамических масс в широких пределах напряжений сдвига, включая и напряжения, возникающие в массах во время их обработки и формования, а также проведено сопоставление структурно-механических свойств масс с их поведением в процессе пластической обработки и формования.

При исследовании зависимости между пластической прочностью и влажностью керамических масс кирпичного производства установлено, что массы рабочей влажности имеют пластическую прочность $6 \cdot 10^2 - 11 \cdot 10^2$ Н/м, соответствующую полному развитию гидратных оболочек, и характеризуются в достаточной мере постоянной величиной ван-дер-ваальсовых сил молекулярного сцепления. Сопоставление поведения керамических масс кирпичного производства в процессе пластической обработки и формования с их упругопластично-вязкими свойствами показало, что это поведение является выражением процесса деформации.

Определение упругопластично-вязких свойств керамических масс: эластичности λ , пластичности по М.П. Воляровичу P_{K1} / η_1 и периода истинной релаксации θ_1 , позволило оценить их формовочные свойства, т.е., иными словами, определить соотношения между различными видами деформаций и их некоторые физические характеристики. Установлено, что основные характеристики хорошо формирующихся масс не должны быть ниже следующих величин: λ — эластичность — 0,6–0,65; пластичность — $P_{K1} / \eta_1 - 2 - 2,5 \times 10^6$ с⁻¹; период релаксации $\theta - 300 - 350$ с.

Между эластичностью и чувствительностью глин к сушке существует функциональная зависимость, подтверждающая особое значение эластичности масс для технологии керамики.

4. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ НА СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТИЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС

К эффективным методам регулирования структурно-механических свойств дисперсных систем относится обработка химическими реагентами, которая позволяет резко увеличивать

долю тех или иных деформаций и в связи с этим переводить керамические массы из одного структурно-механического типа в другой [9-11, 21, 22].

Способность химических реагентов эффективно воздействовать на структурно-механические свойства керамических суспензий и масс основана на явлении ионного обмена. Частицы минералов благодаря наличию на их поверхности электрических зарядов сорбируют из окружающей среды катионы и анионы, которые недостаточно прочно удерживаются на поверхности частиц и при определенных условиях обмениваются на другие ионы. Наибольшая склонность к ионному обмену характерна для минералов глин. Причиной катионного обмена могут быть разорванные химические связи по краям кремнезем-глиноземных слоев, несбалансированные заряды в результате замещения ионов кремния и алюминия ионами более низкой валентности, а также замещение водорода гидроксильных групп катионом, который может вступать в обменные реакции замещения.

Анионный обмен осуществляется путем прямого замещения в решетке минерала ионов O^{2-} , OH^- и F^- другими анионами, находящимися в растворе.

Ионообменные процессы подчиняются следующим закономерностям: обмен ионов происходит в эквивалентных количествах и является обратимым; поглощение катионов возрастает с увеличением их заряда, обмен катионов при одинаковом заряде интенсифицируется с увеличением их атомной массы; поглощение катионов усиливается с ростом их концентрации в растворе; процесс обмена усиливается с ростом pH раствора.

Величина и скорость обмена зависят от природы обменивающихся катионов, структуры адсорбента и его дисперсности, от концентрации солей в растворе, времени взаимодействия и температуры. Количественно процесс ионного обмена характеризуется емкостью обмена, выражаемой в миллиграммэквивалентах на 100 г сухого минерала (мг-экв / 100 г). Установлено, что суммарная емкость обмена составляет (в мг-экв / 100 г): бентонитовых глин — 75-105; каолинов — 8-25; иллитов — 20-40.

В реакциях ионного обмена одновременно участвуют различные по природе катионы и анионы. Однако не все они одинаково активно сорбируются частицами и одинаково прочно удерживаются ими на поверхности. С увеличением заряда иона растет его способность притягиваться к частице. При равном заряде ионов адсорбционная способность иона возрастает с увеличением его радиуса. Катионы в порядке их замещаемости располагаются в следующий ряд: $H^+ > Al^{3+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Сила связи катиона с минералом уменьшается в этом ряду слева направо, и любой катион, находящийся слева, может вытеснить при адсорбции катион, расположенный справа.

Анионы по их замещающей способности располагаются в ряд:

$OH^- > CO_3^{2-} > PO_4^{3-} > CNS^- > J^- > Cl^- > F^- > SO_4^{2-}$, в котором анионы, расположенные слева, обладают большей адсорбционной способностью. Изменение состава обменных катионов позволяет воздействовать на свойства глинистого компонента, а следовательно, и на свойства пластичных керамических масс. Состав обменных катионов определяет pH глинистой суспензии, гидрофильность глин, их способность к тиксотропии. Однако при этом необходимо учитывать, что ионный обмен и связанный с ним разжижающий эффект зависит от дисперсности и удельной поверхности компонентов смеси. С повышением дисперсности частиц возрастает их ионообменная способность, что вызывает необходимость увеличения концентрации разжижителя.

5. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ТЕКУЧЕСТЬ ШЛИКЕРОВ

Стабилизирующее действие поверхностно-активных веществ (ПАВ) определяется их способностью адсорбироваться на межфазной поверхности. Вследствие высокой поверхностной активности концентрация ПАВ в поверхностном слое в десятки тысяч раз превышает объемную концентрацию.

В адсорбционных пленках происходит ассоциация неполярных групп. Строение адсорбционного слоя зависит от природы ПАВ и межфазной поверхности, степени заполнения поверхности, введения в среду различных добавок. Изменение строения адсорбционного слоя отражается на его защитных свойствах.

Адсорбционные слои ПАВ в водных растворах гидрофилизуют поверхность, вследствие чего при сближении частиц развиваются силы отталкивания. Для ионогенных ПАВ — это электростатическое отталкивание двойных электрических слоев. Для неионогенных ПАВ электростатическое отталкивание, как правило, не играет роли.

Для большинства ПАВ характерно линейное строение молекул, длина которых значительно превышает поперечные размеры. Одна часть линейных молекул состоит из групп, родственных по своим свойствам молекулам растворителя, другая часть по своим свойствам резко отличается от него. В соответствии с этим один конец молекул представляет собой гидрофобный углеводородный радикал, характеризующийся слабыми побочными связями, другой — это гидрофильные полярные группы, обладающие резко выраженными валентными силами и значительным дипольным моментом. Эти группы обуславливают сродство ПАВ к воде. Полярной группой молекул ПАВ могут являться $-COOH$, $-OH$, NH_2 , $-SH$, $-NO_2$, $-CNS$, CHO , $-SO_3H$. Такая структура ПАВ определяет основное их свойство — способность самопроизвольно адсорбироваться из растворов на границах раздела фаз и повышать поверхностное натяжение.

Процесс разжижения керамических суспензий с помощью органических ПАВ основывается на энергетических процессах адсорбционного взаимодействия. На поверхности частиц, находя-

щихся в системе минеральное вещество — вода, происходит адсорбция ПАВ полярными активными группами с вытеснением молекул воды с поверхности вещества. Очевидно, что такая адсорбция ПАВ препятствует образованию прочной водной пленки (адсорбционный слой).

Возможен случай такой ориентации углеводородных радикалов молекул ПАВ, при которой поверхность частицы покрывается как бы частоклоном, что препятствует прониканию воды к поверхности. В этом случае гидрофильность частиц дисперсной системы должна уменьшаться. Однако в виду полимолекулярной адсорбции ПАВ возможно образование второго слоя, когда гидрофильные радикалы взаимодействуют между собой, а полярные группы, обращенные к молекулам воды, гидрофилизуют поверхность. При этом объем диффузионных оболочек изменяется незначительно. Однако тонкие пленки воды, удерживаемые неполярными ветвями органических молекул на поверхности мицелл, позволяют последним хорошо скользить относительно друг друга, в результате чего вязкость суспензии понижается.

Для кремнезема, силикатов, алюмосиликатов и минералов с кислотными группировками на поверхности гидрофобизирующими ПАВ являются катионоактивные вещества, т.е. ПАВ типа органических оснований и их солей. Они, как правило, оказывают стабилизирующее действие на керамические системы. Создание защитной пленки из углеводородных радикалов способствует образованию структурно-механического барьера, препятствующего возникновению структурной сетки. Кроме того, стабилизаторы предотвращают также развитие пространственного каркаса, блокируя места контактов.

Если при использовании неорганических веществ образуется рыхлая коагуляционная структура с ослабленными связями в местах контактов, то ПАВ оказывают стабилизирующее действие на систему в целом, разрушают структурный каркас, обеспечивая разжижение системы. Принципиальным отличием является то, что в первом случае созданная коагуляционная структура имеет тенденцию упрочиться со временем, что приводит к уменьшению текучести керамической суспензии, во втором случае система достаточно стабильна. Особенно ценно то, что при использовании органических ПАВ влияние оптимальной дозировки выражено менее явно, что обеспечивает стабильность результатов в производственных условиях при возможных нарушениях технологического процесса. Это обусловило более широкое использование органических разжижителей в заводской практике.

Разжижающее действие неорганических электролитов основывается преимущественно на процессах ионного обмена между катионом добавки и катионом, находящимся в диффузионном слое мицелл керамической суспензии. Наиболее вероятна схема реакции, в которой катион добавки Na^+ замещается ионом

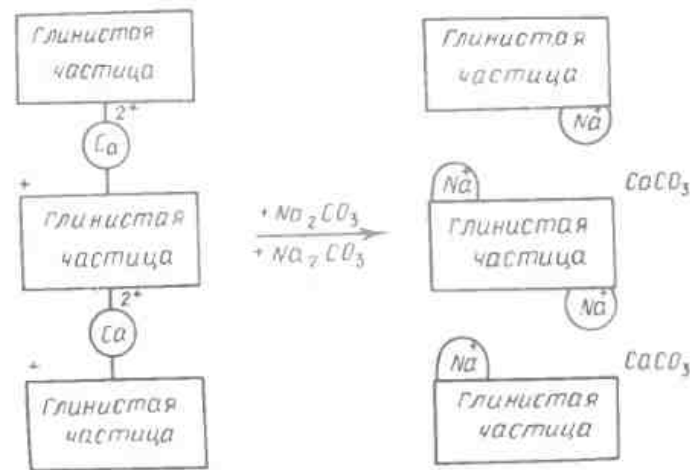


Рис. 24. Схема реакции замещения катиона Ca^{2+} катионом Na^+

Ca^{2+} , удерживающим две мицеллярные частицы, показана на рис. 24.

Данная схема не противоречит приведенному ранее ряду замещения катионов. Этот случай нельзя отождествлять с ионным обменом. Высвобождающиеся катионы кальция связываются анионами разжижителя в малорастворимую недиссоциирующую соль во избежание обратного ионного обмена, а занимающий место ионов кальция однозарядный ион натрия удерживает только одну частицу, способствуя пептизации и препятствуя коагуляции частичек керамического шликера. При таком обмене разрушается тиксотропная структура, внутреннее трение уменьшается, текучесть суспензии возрастает. Ионы Na^+ удерживаются вблизи поверхности мицелл электростатическими силами в составе диффузного слоя.

О расширении диффузной оболочки мицелл и разрушении структуры суспензии, сопровождающемся увеличением ее подвижности, свидетельствует рост электрокинетического потенциала при увеличении pH среды до 10–11. Однако при увеличении концентрации ионов щелочных металлов в суспензии сверх оптимальной, как и при ее снижении, диффузный слой сжимается и подвижность системы уменьшается. В процессе разжижения особенно важна роль аниона, которая сводится к быстрой фиксации обменного равновесия. Помимо карбонат-ионов, разжижающее действие могут усиливать оксалат-ионы, фторид-ионы и др. Образование нерастворимых соединений служит в данном случае движущей силой процесса разжижения.

Изложенный механизм действия неорганических разжижителей подтверждается, в частности, тем, что эффективность их действия зависит от состава жидкой фазы. На разжижающем эффекте отрицательно сказывается присутствие в шликере ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и SO_4^{2-} . По степени отрицательного воздействия они могут быть расположены в ряд: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, что связано с образованием труднорастворимых соединений. Разжижитель не успевает воздействовать на частицы шликера. С увеличением количества ионов в жидкой фазе шликера уменьшается эффективность действия добавок-разжижителей.

6. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ КЕРАМИЧЕСКИХ СУСПЕНЗИЙ

Необходимо принимать во внимание, что химические добавки сами по себе вызывают изменение дисперсности частиц суспензии, ее набухание и лептизацию, в первую очередь входящего в ее состав глинистого компонента. Установлено, в частности, что при выдерживании глины с определенным количеством электролита объем осадка зависит от концентрации последнего. При этом одно- и трехзарядные катионы вызывают более сильное набухание, чем двухзарядные. При добавке 10 мг-экв электролиты по степени своего влияния на набухание располагаются в следующий ряд:



Практически все добавки — понизители вязкости (разжижители) служат диспергаторами: они повышают долю мелких фракций за счет соответствующего уменьшения доли более крупных. Это фиксируется на дифференциальной кривой распределения по смещению максимума основной фракции в область частиц меньших размеров.

Диспергирующее действие добавок-разжижителей обеспечивает стабилизацию шликера, но при длительном хранении в некоторых случаях может вызывать его загустевание.

Суспензии или взвеси порошков в жидкости имеют исключительно большое значение в технологии керамики. Частицы суспензий обладают сравнительно большими размерами, поэтому они седиментационно неустойчивы, если плотность дисперсной фазы не очень близка к плотности дисперсионной среды и вязкость этой среды недостаточно велика. Суспензии не обнаруживают осмотического давления и броуновского движения и не способны к диффузии.

Как правило, частицы суспензий имеют на поверхности двойной электрический слой или сольватную оболочку. Электрокинетический потенциал частиц суспензии можно определить с помощью макро- или микроэлектрофореза, причем он имеет значение того же порядка, что и ξ — потенциал частиц типичных зо-

лей. Под влиянием электролитов суспензии коагулируют, т.е. их частицы слипаются, образуя агрегаты. В определенных условиях в суспензиях, так же как и в золях, образуются пространственные коагуляционные структуры, способные к синерезису. Для суспензий характерны явления тиксотропии и реопексии при соблюдении соответствующих условий.

Расшифровка истинной структуры порошка или суспензии — нелегкая задача. Наиболее простое строение имеют сухие порошки. В таком случае поверхность твердых частиц покрыта адсорбционным слоем молекул из окружающей среды. Частицы могут находиться в контакте между собой, а поры между частицами занимают свободные молекулы газа. Если через слой порошка под давлением продуть воздух, то прослойки газа между частицами увеличатся, контакты частиц могут исчезнуть, а сама смесь воздуха с пылеобразными частицами приобретет текучесть.

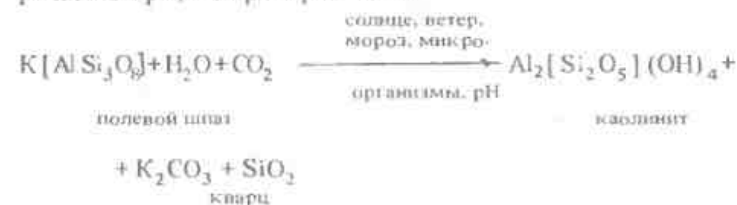
В случае сухого помола с ПАВ на поверхности твердых частиц образуется адсорбционный слой молекул ПАВ; в остальном структура таких порошков аналогична только что приведенной. Структура суспензий в простейшем случае может быть представлена частицами одного минерала, равномерно диспергированного в дистиллированной воде. Каждая частица суспензии окружена адсорбционными оболочками из молекул H_2O , а сами комплексы отделены друг от друга значительными прослойками свободной воды, обеспечивающими текучесть дисперсной системы. Униполярная ориентация молекул адсорбционного слоя на поверхности твердых частиц может сообщить им значительные дипольные моменты. Более сложна картина в полиминеральной суспензии, но применительно к каждому минералу (с учетом его особенностей) справедливо сказанное в отношении мономинеральной суспензии. Если же в дистиллированную воду введено ПАВ, то избирательная адсорбция его поверхностью твердого тела приводит к вытеснению связанной воды в количестве, равном примерно a_m и переходу ее в раздел свободной. В таком случае текучесть суспензии значительно возрастает по сравнению с суспензией, содержащей такое же количество воды, но без добавок ПАВ.

Природная вода вносит в суспензии ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , значительное количество ионов, переходящих в суспензиях в растворенное состояние, приносят сырьевые материалы, всегда содержащие в себе растворимые примеси и частично растворимые соли. Наличие в суспензиях ионов электролитов значительно усложняет картину взаимодействия твердых частиц различных материалов, молекул воды, ПАВ и растворенных ионов между собой, что отражается и на структуре суспензии.

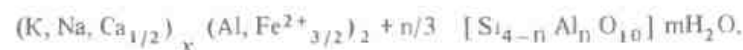
Рассмотрим примерную модель керамической суспензии как дисперсную коллоидную систему. Дисперсная фаза представ-

лена твердыми частицами кварца (SiO_2), гематита (Fe_2O_3), глинистых минералов (каолинита, монтмориллонита, гидрослюда) и частицами других минералов — полевых шпатов, гидроксидов алюминия и железа и т.д. Дисперсионной средой является вода с растворенными в ней ПАВ и электролитами. Твердая часть суспензии полидисперсна, размер ее частиц изменяется от 0,1 до 200 мкм. К наиболее крупнодисперсным относятся зерна кварца, полевых шпатов (3–200 мкм), к мелкодисперсным — частицы глинистых минералов, гидроксидов железа и алюминия (3–0,1 мкм и менее).

Глинистые минералы представляют собой соединения слоистого (чешуйчатого) строения, идеальные формулы которых выглядят так: $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ — каолинит, $\frac{1}{2}\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — монтмориллонит. На самом же деле при выветривании полевых шпатов и возникновении глинистых минералов (при различном pH) по примерной схеме



всегда часть алюминия, находящегося в тетраэдрической координации в отрицательно заряженном кремнеалюмоокислородном каркасе $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^{4-}$ полевых шпатов, переходит в слой глинистых минералов, обуславливая их отрицательный заряд. Компенсация этого заряда (нейтрализация) осуществляется ионами K^+ (или Na^+), тоже переходящими в глинистые минералы из полевых шпатов. В результате этого формула одного из глинистых минералов — иллита (гидрослюда) — будет $\text{KAl}_2[(\text{Al}, \text{Si})\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ионы K^+ (или Na^+) размещаются между кремнеалюмоокислородными слоями. Аналогичная картина частично наблюдается для каолинита и монтмориллонита, что и вызывает наличие в их составе от 0,05 до 3% и более ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$). Кроме того, в природных водах всегда содержатся растворенные соли Ca и Mg, поэтому вследствие ионного обмена Na^+ (K^+) на Ca^{2+} (Mg^{2+}) в этих минералах всегда имеется от 0,15 до 2% и более ($\text{CaO} + \text{MgO}$). С учетом сказанного, формула реального минерала, например монтмориллонита, будет выглядеть сложнее:



где $n = 0,1 - 1$; $m = 2 - 5$; $x = 0,1 - 0,5$.

При затворении глины водой она будет вести себя как твердое тело, в какой-то мере растворяющееся в воде, и в то же время нерастворяющееся в ней. Действительно, ионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ,

Mg^{2+} , находящиеся между пакетами (слоями) глинистых минералов, могут, преодолевая ионные силы сцепления, переходить в жидкую фазу и в ней подвергаться гидролизу. Слой же глинистого минерала (или агрегат слоев), приобретший в ходе такой "диссоциации" отрицательный заряд, "плавает" в жидкости как коллоидная частица, не растворяясь до отдельных ионов Si^{4+} ,

Al^{3+} , O^{2-} (поскольку они связаны между собой прочными связями преимущественно ковалентной природы).

Отрицательный заряд глинистых частиц позволяет им притягивать к себе ионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , ушедшие с их поверхности в жидкость или введенные в систему природной водой, другими сырьевыми материалами или специально добавленными в суспензию электролитами.

Присутствие электролитов в суспензии меняет схему адсорбции. Если в отсутствие электролитов на поверхности зерен адсорбируются полярные молекулы H_2O или ПАВ, то наличие зарядов на катионах (Na^+ , Ca^{2+} и т.д.) и анионах (HCO_3^- , O_4^{2-} и т.д.) приводит к большой энергии сцепления их с поверхностью твердых частиц, следствием чего является избирательная адсорбция электролитов с вытеснением молекул H_2O и ПАВ с поверхности зерен.

Степень адсорбции ионов электролитов частицами различных минералов неодинакова. Минералы, в которых между структурными элементами решеток действуют преимущественно короткодействующие ковалентные связи (кварц, глинистые минералы) с небольшой долей ионной составляющей (определяется степенью замещения кремния алюминием в полимерных каркасах, слоях) и с малой ее плотностью, характеризуются меньшей степенью воздействия на ионы электролитов. Наоборот, решетки, в которых связь между ее элементами преимущественно ионная (дальнодействующая) и плотность распределения зарядов по поверхности высокая (CaCO_3 , MgCO_3 и др.), будут сильнее воздействовать на заряженные частицы электролитов. Таким образом, избирательная способность к ионам солей у полевых шпатов, гематита выше, чем у кварца и глинистых минералов. Кроме того, поскольку катионы обычно состоят из одной частички, имеющей малый размер и большую подвижность, а анионы чаще всего являются радикалами (CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) более крупных размеров и меньшей подвижности, на поверхности твердых тел быстрее адсорбируются катионы, чем анионы. Какая-то часть катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} избирательно адсорбируется (в порядке $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$) под действием свободной поверхностной энергии в первую очередь на поверхности зерен полевого шпата, затем кварца, сообщая этим зернам положительный заряд. Под непосредственным воздействием этих ионов на поверхности частиц упорядочиваются молекулы ПАВ и воды, создавая вместе с ионами адсорбированную оболочку вокруг зерен. Наличие положительных зарядов на таких адсорб-

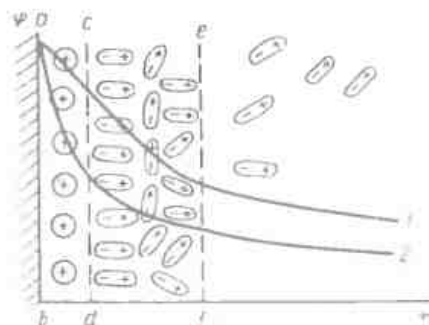
ционных комплексах (полевой шпат — катионы — ПАВ — вода) приводит к тому, что вокруг них ориентируются отрицательно заряженные глинистые частицы и ионы SO_4^{2-} , HCO_3^- , тоже предварительно адсорбировавшие на себя молекулы ПАВ и воды. Какая-то часть ионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и SO_4^{2-} , HCO_3^- остается в гидратированном виде в жидкой фазе. Таким образом, в суспензии действуют силы электростатического притяжения и отталкивания крупных адсорбционных комплексов (полевой шпат — катионы — ПАВ — вода, отрицательно заряженная глинистая частица — ПАВ — вода), мелких катионов и анионов, дипольные взаимодействия между униполярными комплексами, водородная связь между молекулами воды. Свободная же вода, отделяющая все частицы друг от друга, обеспечивает текучесть суспензии.

Если такая система (суспензия) при равномерном распределении всех зерен минералов и ионов по ее объему находится в покое, то равновесие всех этих сил придает определенную структурную прочность системе и вязкость ее будет значительной. При механическом же воздействии (перемешивание) наблюдается разориентация зерен, разупорядочение сил, что снижает вязкость системы и повышает ее текучесть. Если же прекратить механическое воздействие на систему, то со временем структурная жесткость ее восстанавливается (восстанавливается равновесие сил), вязкость при этом вновь повышается (текучесть падает). Подобное явление упрочнения или ослабления структуры суспензии и увеличения или уменьшения ее вязкости при периодических механических воздействиях на суспензию называется тиксотропией.

Поскольку повышенная вязкость суспензии ухудшает перекачивание ее и насосам приходится работать в таком случае труднее, в производстве с явлением тиксотропии борются, непрерывно перемешивая суспензию в специальных мешалках. Кроме того, перемешивание препятствует осаждению (седиментации) частичек минералов и расслоению суспензии (под действием сил тяжести).

Адсорбция электролитов на поверхности твердых частиц значительно влияет на прочность связи между элементами структуры суспензии (частиц твердых веществ, катионов, анионов, молекул воды). Рассмотрим в качестве примера заряженную поверхность глиняной частицы (на рис. 25 заштрихована). Наличие заряда z у глинистой частицы обеспечивает наличие потенциала φ , т.е. способности воздействовать на окружающие ионы, молекулы воды и совершать работу по их перемещению к поверхности частицы. Этот потенциал вблизи поверхности определяется величиной, пропорциональной $z/S_r r$, где z/S_r — плотность заряда, приходящегося на единицу поверхности (S_r — частица, r — расстояние от поверхности частицы. Очевидно, что самый высокий потенциал на поверхности частицы, т.е. потенциал Нернста,

Рис. 25. Потенциал твердой частицы в суспензии.

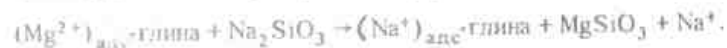
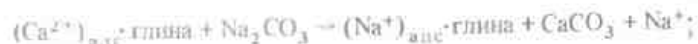


на рис. 25 отвечает линии ab . Адсорбция ионов на поверхности частицы приводит к резкому падению φ . На границе монослой катионов (линия cd) эта характеристика называется потенциалом Штерна. Вслед за монослоем катионов расположены дипольные молекулы воды, которые понижают потенциал частицы еще больше. Так как несколько слоев молекул воды (от 4 до 25) связаны с частицей и катионами жестко, образуя вокруг глинистой частицы вместе с катионами адсорбционную оболочку (толщиной 1,0–1,5 нм), составляющую с частицей как бы единое целое при перемешивании такого комплекса по объему суспензии, то целесообразно характеризовать подобный комплекс потенциалом, отвечающим границе адсорбционного слоя молекул воды с диффузионной частью воды суспензии (линия ef). Этот потенциал называется электростатическим потенциалом или ξ -потенциалом. За линией ef потенциал частицы убывает крайне незначительно. Если потенциал Нернста определяется лишь природой твердой фазы, то потенциал Штерна и ξ -потенциал зависят от природы адсорбируемых ионов и природы молекул жидкости (полярные, неполярные). В самом деле, размеры ионов Na^+ (0,098 нм) и Ca^{2+} (0,104 нм) отличаются крайне незначительно; при плотной упаковке число этих ионов, способных адсорбироваться на единице поверхности частичек полевого шпата, глины, почти одинаково. Но заряд иона кальция вдвое больше заряда иона натрия. Это приводит к более резкому падению потенциала частицы (кривая 2), на которой адсорбировались двухзарядные ионы, по сравнению с падением потенциала при адсорбции однозарядных ионов (кривая 1). Очевидно, что значение потенциала Штерна и ξ -потенциала частиц полевого шпата, кварца, глины и керамической суспензии будет определяться количеством и видом электролитов, введенных в нее сырьем или искусственно. Действительно, с уменьшением количества (до определенного предела) электролитов в суспензии, меньшее число ионов сорбируется поверхностью, что сопровождается уменьшением компенсации ионами потенциала Нернста, увеличением остаточного отрицательного заряда глинистых частиц, ростом их

ξ-потенциала. При этом электростатическое отталкивание частиц возрастает, что способствует увеличению текучести суспензии и препятствует агрегации частиц.

На этом явлении основано искусственное введение в керамические суспензии (шликеры) небольшого количества (0,1–0,5%) электролитов, в качестве которых наибольшее распространение нашли соли натрия — сода (Na_2CO_3), растворимое стекло (Na_2SiO_3), полиакрилат натрия ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COO}-\text{Na}$), фосфаты: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — пирофосфаты, $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ — гексаметафосфат натрия, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — триполифосфат натрия. Механизм действия таких электролитов-разжижителей следующий.

Поскольку с полевым шпатом, глиной и природной водой в суспензию приносятся ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , постольку такие системы склонны к большей агрегации частиц друг с другом за счет значительной компенсации потенциала Нернста твердых частиц при адсорбции на их поверхности указанных ионов (ξ-потенциал низкий). Если ввести в суспензию один из упомянутых электролитов в таком количестве, чтобы число ионов Na^+ в электролите было примерно равно числу ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в суспензии, то в системе протекают ионообменные процессы:



При этом в силу большей энергии взаимодействия ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} с ионами CO_3^{2-} , $(\text{SiO}_3^{2-})_{\text{п}} + (\text{PO}_3)^-$, нежели с поверхностью частиц, образуются нерастворимые в воде карбонаты, силикаты, фосфаты кальция и магния, выпадающие в виде твердых частичек в суспензии. При эквивалентной замене (по числу ионов) Mg^{2+} и Ca^{2+} на ионы Na^+ ξ-потенциал твердых частичек растет, возрастают в относительном масштабе силы отталкивания между частицами, текучесть суспензии увеличивается. Введением электролитов до 0,1–0,5% можно таким образом (как Ca^{2+} и Mg^{2+} с помощью ПАВ) добиться необходимой текучести суспензии при меньшей влажности (снижение влажности на 2–8%).

Увеличение в объеме суспензии положительно заряженных ионов натрия (в отсутствии ионов CO_3^{2-} , связывающихся в карбонаты кальция и магния) способствует их взаимному отталкиванию и тоже усиливает эффект разжижения шликера. После того, как из суспензии ионным обменом будут выведены все ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , дальнейшее введение электролитов ведет к упорядочению структуры суспензии и снижению ее текучести, поскольку в систему вводится большее количество катионов и анионов, увеличивающее плотность их распределения по объему

системы. Это усиливает электростатическое притяжение их друг с другом и с адсорбционными комплексами системы, заряженными положительно и отрицательно.

7. ВЛАЖНОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Влажность порошков и суспензий создается естественным (адсорбция H_2O из атмосферы) или искусственным путем (добавление того или иного количества воды). Влажность разных материалов зависит от $S_{\text{уд}}$ масс, порошка, парциального давления воды в атмосфере, т.е. от влажности воздуха, температуры, состояния поверхности порошка и т.д. Влажность (W) системы обычно характеризуют или относительным содержанием воды в ней, т.е. количеством воды в дисперсной системе, отнесенной к массе всей системы, или же абсолютным содержанием воды, приходящейся на единицу массы твердой фазы. Влажность выражают также в относительных единицах, чаще всего в процентах:

$$W_{\text{оти}} = \frac{g - g_1}{g} \cdot 100; \quad W_{\text{абс}} = \left(\frac{g - g_1}{g_1} \right) \cdot 100,$$

где g — масса всей системы; g_1 — масса твердой фазы в ней. $(g - g_1)$ — масса воды в системе.

Гигроскопическая влажность известняков, доломита, полевого шпата ($W_{\text{отв}}$) чаще всего составляет 3–5%, влажность глинистых пород — 15–25%.

Вода, находящаяся в дисперсной системе, не является однородной по всему объему системы. Молекулы воды, связанные силами адсорбции непосредственно с поверхностью твердого тела, находятся в наиболее прочной связи с ней и наиболее упорядочены в своем расположении.

В простейшем случае, когда эти молекулы располагаются монослоем по поверхности кристаллических частиц, их количество можно определить по уравнению Ленгмюра. Реально же, в зависимости от природы связи между узлами твердого тела (ионная — дальнедействующая или ковалентная — короткодействующая), от заряда зерен, с поверхностью частиц довольно жестко могут быть связаны не один, а 4–25 слоев воды $[(4-25) \cdot a_{\text{max}}]$. Образуется так называемая адсорбционная оболочка молекул H_2O вокруг твердой частицы. Из-за упорядоченности расположения молекул и уменьшения интенсивности их теплового движения вода в такой оболочке характеризуется большей плотностью по сравнению с обычной водой, а также отличается от нее и по ряду других свойств (диэлектрическая постоянная и т.п.). Молекулы воды, связанные жестко с поверхностью твердого тела, образуют с частицей (зерном) единый комплекс и никакого участия в текучести системы не принимают. Молекулы H_2O , расположенные за адсорбционным слоем, характеризуются менее прочной связью с поверхностью частиц и являются ответ-

ственными за текучесть (подвижность, пластичность) дисперсной системы.

Поскольку для каждой дисперсной системы количество адсорбированной влаги в известной степени определено (4-25) * $a_{\max}$, то все избыточное количество введенной влаги является свободной водой, обеспечивающей текучесть и подвижность дисперсной системы. Это количество в простейшем случае равно (на единицу массы твердой фазы):

$$a_{\text{св}} = W_{\text{абс}} - a_{\text{связ}} = \left(\frac{g - g_1}{g_1} \right) (4-25) a_{\max};$$

$$a_{\text{св}} = \frac{g - g_1}{g_1} (4-25) \frac{S_{\text{уд}} M}{N_A A_{\text{пл}}} \cdot 10^{18},$$

где A — площадь, приходящаяся на одну молекулу; N_A — число Авогадро; M — молекулярная масса; 10^{18} — коэффициент пересчета, м^2 .

Молекулы воды, ориентируясь около нейтральных частиц твердого тела на расстоянии примерно молекулярного радиуса, могут придать значительный дипольный момент комплексу (частица — адсорбционный слой). Если твердая частица имеет идеальную форму, то полная симметрия окружения ее молекулами воды создает суммарный дипольный момент, равный нулю. Но так как реальные частицы имеют далеко неправильную форму, то несимметричная ориентация молекул H_2O относительно центра тяжести частицы сообщает ей весьма заметный дипольный момент. При наличии внешнего электрического поля этот момент может возрасти еще больше.

Наличие дипольных моментов у адсорбционных комплексов влияет на структуру и структурно-механические свойства керамических масс и суспензий. Две формы связей воды с поверхностью твердых частиц (адсорбционная и свободная) оказывают влияние и на процессы сушки сырьевых смесей.

Свободная вода ($a_{\text{св}}$) испаряется в первую очередь и затраты теплоты на этот процесс определяются теплотой парообразования воды как самостоятельной жидкой фазы. Адсорбционная же влага ($a_{\text{связ}}$) испаряется в последнюю очередь и затраты теплоты при этом превышают затраты теплоты на удаление последних порций H_2O , непосредственно связанной с поверхностью твердого тела. Эти затраты будут равны теплоте смачивания.

Глава третья. РАСЧЕТЫ ПОКАЗАТЕЛЕЙ НЕКОТОРЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС

В процессе обжига при взаимодействии компонентов шихты высоковольтного фарфора, стеатитовых, кордиеритовых и других керамических материалов образуются расплавы сложного состава [23-28]. Стеатитовые и кордиеритовые материалы, составы которых описываются системой $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, а также волластонитовые с добавками глинистых компонентов (система $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) отличаются тем, что реакции, происходящие при их нагревании (синтезе), протекают исключительно быстро. Процессы кристаллизации, растворения, перехода из одного агрегатного состояния в другое в материалах системы $\text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (где R — Mg или Ca) происходят значительно быстрее, чем в материалах других типов, например фарфоре.

В то время, как при синтезе фарфора процесс образования расплава является результатом плавления входящего в его состав полевого шпата, для материалов, описываемых системой $\text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, характерно при нагревании шихты появление расплава эвтектического состава и быстрое нарастание его количества с повышением температуры.

Вязкость расплавов силикатных стекол определяется крупными малоподвижными частицами — анионами, размеры и строение которых сильно зависят от температуры. Повышение температуры приводит к разрушению анионов и изменению характера связи внутри комплексных анионов (изменение соотношения долей ионной и ковалентной связей), а также к значительному снижению энергии активации вязкого течения. Отклонение от уравнения простейшей экспоненты, не учитывающей изменение энергии активации вследствие структурных изменений анионов, должно быть тем больше, чем сильнее ассоциирована жидкость. Это иллюстрирует характер температурной зависимости вязкости гранитного и базальтового расплавов. Так, кривая зависимости вязкости от температуры расплава гранита, содержащего крупные анионы, более крутая по сравнению с кривой расплава базальта вследствие сильной структурной деполимеризации расплава и связанным с этим изменением энергии активации. Для описания вязкости силикатных расплавов и ассоциированных жидкостей в переходной области, характеризующейся резким изменением структуры расплава и прочности структурных связей, К.С. Евстропьевым были предложены три зависимости изменения энергии активации вязкого течения с температурой на основе уравнения $\eta = A e^{b/T}$

$$B = b/T, \eta = A e^{b/T^2}, \lg \eta = a + (b'/T^2); \quad (15)$$

$$B = a T / (T - T_0) \lg \eta = a'' + b'' / (T - T_0);$$

$$B = a e^{\gamma/T} \lg \eta = a' + (b'/T) e^{\gamma/T}. \quad (16)$$

Эти зависимости — приближенные и выражают изменение вязкости в определенном интервале температур. Более простое и малоуступающее в точности уравнение (15) выведено из предположения, что энергия активации вязкого течения пропорциональна прочности связи, при этом прочность связи E обратно пропорциональна абсолютной температуре, т.е. $E = b/T$ и $\eta = A e^{b/RT}$. Согласно данным [25], вязкость стеклообразных и силикатных расплавов достаточно точно описывается этим уравнением в области высоких температур, вплоть до температур начала кристаллизации расплава (в частности, расплава базальта в интервале температур 1200–1400°C).

Известно, что вязкость стекол при определенной температуре определяется свободной энергией активации E_η :

$$\eta = A e^{E_\eta / RT}, \quad (17)$$

а также она связана с теплотой H_η и энтропией активации соотношением

$$\eta = A e^{-S_\eta / R} e^{H_\eta / RT}$$

где $H_\eta = E_\eta + TS_\eta$.

Появление энтропии активации обусловлено изменением свободной энергии активации

$$S_\eta = - d E_\eta / d T.$$

Расчет значений A производится по формуле Эйринга

$$A = N h / V,$$

где N — число Авогадро; h — постоянная Планка; V — молярный объем.

Для обычных силикатных стекол молярный объем изменяется в пределах $(10-15) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, тогда с достаточной точностью для расчетов логарифм значения предэкспоненциального множителя принимают равным 3,5.

Для расчета свободной энергии активации тугоплавких веществ (в том числе стекол с высокой критической температурой) при температуре T и вязкости η справедливо соотношение

$$E = 4,57 (\lg \eta + 3,5) T.$$

при этом энтропию активации определяют дифференцированием E_η по температуре.

В большинстве работ, посвященных исследованию вязкости стекол и глазурей, рассматриваются частные вопросы и закономерности влияния того или иного компонента на вязкость стекол и глазурей определенной системы [28–30]. Эмпирические данные такого рода оказались весьма полезными для проектирования новых составов стекол и глазурей. При этом используют расчетные и номографические методы определения в интервале температур размягчения (плавления) и обжига.

Однако не всегда закономерности изменения вязкости (как и любого другого свойства) в зависимости от химического состава стекла могут быть механически перенесены с одной системы на другую, поэтому проектирование новых составов только лишь на основе частных закономерностей может не дать ожидаемого результата.

При разработке новых составов стекол и глазурей с заданными свойствами, в частности с заданным интервалом плавления (растекания), необходимо учитывать особенности химической природы всех взаимодействующих ионов в расплаве стекла и их количественные соотношения [31–33]. В связи с этим большой интерес представляют работы Вейля, рассмотревшего влияние свойств ионов на температуры плавления и вязкость различных неорганических веществ (кристаллических и стеклообразных), а также механизм процесса плавления простых соединений и стекол. Вейль рассмотрел два различных случая плавления веществ: постепенное расплавление, характерное для стеклообразных веществ, и плавление кристаллов, происходящее путем перехода твердого вещества в легкоподвижную жидкость [34, 35].

Кинетика перехода вещества из твердого состояния в жидкое определяется в первую очередь распределением энергии в системе. В идеальном кристалле, где отсутствуют дефекты структуры с увеличением температуры должно происходить равномерное ослабление сил связи, в результате вещество размягчается постепенно, образуя вязкую жидкость. В этом смысле гомогенное, хорошо отожженное, стекло сходно с идеальным кристаллом. Так, например, кремнезем постепенно размягчается в процессе плавления, сохраняя в расплаве координационное число кристаллита.

Во втором случае процесс плавления трактуется Вейлем как процесс накопления вакансий. С повышением температуры подвижность ионов увеличивается и происходят значительные смещения их от положений равновесия. При этом нарушается симметрия окружения катионов анионами, в решетке возникают вакансии, что приводит к перераспределению сил связи.

Образование дефектов в структуре и диспропорции в распределении сил связи приводят к плавлению вещества путем резкого перехода из твердого состояния в жидкое (например, плавление щелочных галидов типа NaCl). В твердом состоянии определяющими силами, действующими в кристалле, являются силы притяжения катион-анион. Силы отталкивания катион-катион и анион-анион малы: первые – вследствие большого расстояния между катионами, последние – из-за сильной поляризуемости анионов. Когда кристалл достигает точки плавления и симметрия окружения катиона анионами нарушается, катионы в какой-то момент могут оказаться близкими соседями, и тогда роль отталкивания катион-катион резко возрастет. Тепловая энергия, необходимая для преодоления этих сил, в значительной степени определяет температуру плавления вещества. Это положение необходимо учитывать при рассмотрении влияния химической природы различных добавок на температуру плавления и вязкость стекол и глазурей.

При определении вязкости стекол и взаимосвязи температуры плавления с химическим составом и структурой вещества Вейль использует представление об экранировании ядер электронами или анионами [35]. Полное экранирование положительно заряженного ядра электронной оболочкой достигается только в инертных газах. В остальных элементах и соединениях экранирование может осуществляться тремя путями:

1) суммированием всех электронов по отношению к нескольким ядрам (образование так называемых молекулярных орбиталей типа N_2 , P_4 , S_8 и т.п.); 2) образованием скоплений ядер, которые экранируются подвижными квазисвободными электронами (металлическое состояние); 3) окружением катионов анионами при образовании ионов в результате электронного переноса.

По Вейлю, степень экранирования катиона анионами в значительной мере определяет структуру вещества и его свойства. Например факт, что CO_2 при нормальных условиях представляет собой газ, объясняется возможностью полного экранирования малого по размеру катиона углерода ($r_{C^{4+}} = 0,015$ нм) двумя ионами кислорода, необходимыми для нейтрализации его положительного заряда. Высокая температура плавления SiO_2 ($1710^\circ C$) объясняется тем, что Si^{4+} с ионным радиусом 0,039 нм не может быть в достаточной степени экранирован двумя ионами кислорода, нейтрализующими его заряд.

Для экранирования иона кремния требуется по крайней мере четыре иона кислорода, что возможно в кремнеземе только в результате полимеризации. Поэтому структура SiO_2 представляет собой прочную трехмерную сетку из тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$, связанных друг с другом через кислородные ионы (мостиковые кислороды), расположенные по вершинам тетраэдра. Вейль полагает, что энергия активации вязкого течения стекол опре-

деляется энергией, необходимой для временного и частичного устранения экранирования катионов. В свою очередь, степень экранирования находится прежде всего отношением числа анионов к числу катионов (анионно-катионное соотношение), а также экранирующей способностью анионов.

В свете изложенных представлений рассмотрим влияние на температуру плавления и вязкость таких факторов: 1) заряда (валентности) ионов (катионов и анионов); 2) размера (радиуса) ионов; 3) поляризуемости ионов, определяемой значением их ионных радиусов и строением электронных оболочек; 4) анионно-катионного соотношения.

Заряд катионов. Влияние заряда ионов на температуру плавления лежит в основе метода подобия модельных структур. Известно, что температура плавления и твердость вещества определяются главным образом силами взаимодействия между ионами, входящими в структуру, и в первую очередь зависят от зарядов ионов. Как уже отмечалось, при нагревании в общем комплексе сил взаимодействия возрастает роль сил отталкивания катион-катион. Поэтому заряд катиона весьма существенно влияет на температуру плавления вещества, а именно малый заряд катиона обуславливает более низкую температуру плавления вещества.

Размер катионов. Влияние катиона на температуру плавления складывается из двух противоположных эффектов. С одной стороны, с увеличением ионного радиуса уменьшается сила поля катиона и ослабляются силы отталкивания катион-катион, что приводит к понижению температуры плавления. Этот эффект усиливается также и тем, что с увеличением размера катиона возрастает поляризуемость. Такое влияние ионного радиуса катиона на температуру плавления можно наблюдать на примере оксидов щелочно-земельных металлов.

	MgO	CaO	SrO	BaO
Ионный радиус катиона, нм	0,078	0,106	0,127	0,143
Температура плавления, $^\circ C$	2800	2580	2430	1923

Аналогичное явление наблюдается и в щелочно-силикатных стеклах типа $K_2O \cdot xMgO (1-x) BaO \cdot 4 SiO_2$; при замещении MgO оксидом бария вязкость стекол уменьшается.

С другой стороны, при увеличении размера катиона для его полного экранирования может потребоваться большее число анионов, что приводит к большей полимеризации и повышению температуры плавления вещества. Так, например, температура плавления оксидов элементов IV группы повышается с увеличением ионного радиуса и координационного числа катионов от кремния к торию.

Таблица 3

	SiO ₂	ZrO ₂	ThO ₂
Ионный радиус катиона, нм	0,039	0,087	0,11
Координационное число	4	6	8
Температура плавления оксида, °C	1710	2677	3050

Замещение SiO₂ на ZrO₂ и ThO₂ в щелочно-силикатных стеклах типа Na₂O·xRO₂ (3-x)SiO₂ также приводит к увеличению вязкости. В этом случае ZrO₂ сильнее повышает вязкость, чем ThO₂, так как при введении ThO₂ влияние увеличения координации ослабляется большей поляризацией катиона Th⁴⁺.

Поляризуемость катионов. При повышении температуры амплитуда колебаний частиц, входящих в структуру вещества, возрастает, каждый ион в процессе колебаний подходит гораздо ближе к противоположно заряженному иону и поэтому сильнее поляризуется им. Таким образом, нагревание действует аналогично замене слабее поляризуемого иона сильнее поляризуемым или труднее деформируемого легче деформируемым, т.е. решетка вещества, состоящего из сильно поляризуемых ионов, оказывается уже сама по себе как бы более "нагретой". Поэтому замещение малополяризуемых ионов легкополяризуемыми приводит к значительному снижению температуры плавления.

Кроме того, введение легкополяризуемых ионов, создавая благоприятные условия для усиления односторонней деформации, способствует изменению координации в сторону уменьшения, что также снижает температуру плавления.

Согласно представлениям Вейля [35], поляризуемость иона рассматривается как способность его деформировать свою электронную оболочку таким образом, чтобы обеспечить оптимальное экранирование ядра. Кроме того, сильно поляризующие катионы легко наводят диполи друг в друге и уменьшают этим силы отталкивания катион-катион. Оба обстоятельства приводят к снижению температуры плавления с увеличением поляризуемости катиона.

Для примера сравним температуры плавления простых соединений, содержащих катионы с одинаковыми зарядами и ионными радиусами, но разным строением электронной оболочки, в частности соединения рубидия и таллия. Катион рубидия относится к типу катионов благородного газа с 8-электронной внешней оболочкой, внешняя электронная оболочка катиона таллия содержит 18 + 2 электрона. Таллий обладает более сильной поляризующей способностью по сравнению с рубидием, что доказывалось значением его молярной рефракции. Температуры плавления соединений рубидия и таллия приведены в табл. 3.

Соединения	Rb	Tl
XF	760	327
XCl	715	430
XNO ₃	305	206

Как правило, соединения, содержащие катионы с внешней оболочкой, содержащей 18 (Zn²⁺) или 18 + 2 электрона (Pb²⁺, Bi³⁺), отличаются более низкой температурой плавления по сравнению с соединениями, катионы которых имеют тот же радиус, но во внешней оболочке содержат 8 электронов.

Аналогичные закономерности наблюдаются и для стекол. Например, вязкость уменьшается при замене SrO на PbO в стекле состава Na₂O·X PbO (1-X) SrO·5 SiO₂. Таллиевосиликатные стекла значительно более легкоплавкие, по сравнению со стеклами с эквивалентным содержанием PbO.

В связи с вышесказанным, при проектировании новых составов керамических материалов и глазурей могут быть весьма полезны данные, характеризующие поляризуемость различных катионов. Поляризуемость катионов определяется величиной $(m/n) a_m$, которую можно рассматривать как частную рефракцию 1 г-атома кислорода и эквивалентного ему катиона (в оксиде $A_m O_n$).

Заряд анионов. Влияние заряда аниона на температуру плавления вещества аналогично влиянию заряда катиона: с уменьшением заряда аниона температура плавления понижается. Этот эффект одновременно усиливается еще и тем, что при уменьшении заряда аниона для достижения электрически нейтральной молекулы (при одном и том же катионе) возрастает анион-катионное соотношение (SiO₂, SiF₄). Таким образом, улучшаются условия экранирования катиона, что сопровождается понижением температуры плавления. Совместное влияние уменьшения зарядов катионов и анионов на температуру плавления отчетливо видно на примере таких соединений, как BeF₂ и SiO₂ (табл. 4).

Таблица 4

Соединение	Радиус катиона, нм	Радиус аниона, нм	Заряд катиона	Заряд аниона	Температура плавления, °C
BeF ₂	0,034	0,133	2	1	538
SiO ₂	0,039	0,132	4	2	1710

BeF₂ является аналогом SiO₂ в стеклах, причем вязкость фторбориллиевых стекол значительно ниже, чем силикатных.

Размер и поляризуемость анионов. С увеличением радиуса аниона возрастает его способность к поляризации и повышается экранирующая способность, а следовательно, температура плавления.

ления галидов понижается. Например, температура плавления галидов понижается с увеличением радиуса аниона (от фтора к йоду).

Температура плавления галидов Na и K, °C:

	MeF	MeCl	MeBr	MeI
NaX	780	801	755	551
KX	880	776	730	693

Вследствие большего размера и лучшей поляризуемости ионов серы по сравнению с ионами кислорода температура плавления сульфидов обычно ниже температуры плавления оксидов. Халькогенидные стекла, в которых анионами являются сера и селен, значительно более легкоплавкие, чем оксидные стекла.

Анионно-катионное соотношение. Увеличение анионно-катионного соотношения улучшает степень экранирования катиона, уменьшает тенденцию вещества к полимеризации, а следовательно, снижает температуру плавления. Так, например, температура плавления AlF_3 (1040°C) ниже, чем MgF_2 (1396°C), хотя алюминий имеет более высокий заряд по сравнению с магнием и должен образовывать более тугоплавкое соединение. Это объясняется лучшим экранированием иона Al^{3+} за счет увеличения анионно-катионного соотношения. Характерным примером является изменение температуры плавления, °C, различных соединений кремния, отличающихся анионно-катионными соотношениями: SiF_4 — 95,7; SiO_2 — 1710; SiC — 1600.

В данном случае уменьшение анионно-катионных соотношений связано с увеличением заряда аниона.

В стеклах увеличение отношения числа анионов кислорода к числу катионов стеклообразователей также приводит к снижению вязкости в результате деполимеризации; снижение вязкости силикатных стекол зафиксировано при введении щелочных оксидов в их состав. Так, для стекол следующего состава: SiO_2 ,

Na_2O : 2 SiO_2 , Na_2O : SiO_2 , 2 Na_2O : SiO_2 отношение O : Si соответственно равно: 2; 2,5; 3; 4 и вязкость при 1400° составляет Па·с: 101; 28; 0,2; 0,1.

Характер влияния на вязкость различных катионов-модификаторов также зависит от кислородного отношения. В стеклах с высоким содержанием SiO_2 , для которых мало кислородное отношение, вязкость определяется в основном силами связи между кремнием и мостиковым кислородом. В этом случае введение Li_2O больше снижает вязкость, чем введение других оксидов щелочных металлов с меньшей силой поля. Катион лития способен сильнее деформировать электронную оболочку кислорода, например, по сравнению с катионом калия, в результате чего существенно ослабляются кремнекислородные связи и вязкость стекла понижается. В стеклах с низким содержанием SiO_2 и большим кислородным отношением вязкость в значительной

степени определяется силами взаимодействия между анионами кислорода и катионами металла. При этом большее снижение вязкости достигается введением K_2O , чем Li_2O , так как калий характеризуется меньшей силой поля и меньшей прочностью связи с кислородом.

Свойства так называемых инвертных стекол, кислородное отношение для которых больше трех, определяются главным образом поведением катионов металлов (модификаторов) и силой их связи с кислородом. Зависимость некоторых свойств таких стекол от их химического состава имеет экстремальный характер и не соответствует закономерности, наблюдаемой для стекол тех же систем, но с меньшим кислородным отношением.

В силикатных расплавах характер связи между кислородом и катионом главным образом ионный. Поэтому значения температурных коэффициентов линейного расширения оксидов в стекле объясняются прочностью электростатической силы связи S , обусловленной зарядом катиона z , деленным на его координационное число γ , т.е. $S = z / \gamma$. Например, $S_{SiO_2} = 1$; $S_{TiO_2} = 2/3$; $S_{ZrO_2} = 2/3$. С увеличением электростатической силы связи возрастает способность соединений понижать температурный коэффициент линейного расширения стекол. Если рассматривать связи Me — O как чисто гетерополярные, то следует ожидать с понижением отношения заряда к радиусу уменьшения энергии взаимодействия катиона с кислородом, а следовательно, и поверхностного натяжения оксидов (от B_2O_3 к FeO).

Однако следует учитывать наличие гомеополярной связи, доля которой возрастает с повышением электроотрицательности элемента [37], например, при переходе от кальция к кремнию и далее к бору. На основе представленных данных сформулированы следующие принципы проектирования легкоплавких стекол и глазурей:

1. Увеличение отношения числа ионов кислорода к числу катионов стеклообразователей практически достигается либо введением оксидов модификаторов (например, оксидов щелочных металлов), либо заменой одного стеклообразователя другим, характеризующимся более высоким кислородным отношением (например, P_2O_5 , K_2O).

2. Замещение в структурном каркасе стекла тетраэдров $[SiO_4]$ на треугольники $[BO_3]$.

3. Частичная замена одного стеклообразователя другим, отличающимся большим размером атома или более низкой валентностью (меньшей силой поля), причем кислородное соотношение не должно изменяться (например, замена SiO_2 на TiO_2).

4. Введение модификаторов с более высоким ионным потенциалом (отношение валентности к ионному радиусу) и увеличение числа модификаторов (например, замена Na на Li, или Na на Li + K).

5. Замещение иона кислорода одновалентным анионом, например, F^- или Cl^- .

6. Уменьшение разницы в ионных потенциалах стеклообразователя и модификатора.

7. Введение легко поляризуемых ионов (например, свинца, висмута, таллия).

Соответственно проектирование составов тугоплавких стекол и глазурей основывается на противоположных принципах.

2. ПЕТРОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

При определении зависимости состав — свойство для плавленных силикатных материалов пользуются перспективными петрохимическими методами, в которых силикатные системы рассматриваются не как сочетания оксидов, а как ассоциации структурных комплексов или конкретных минеральных фаз, обусловленные энергетическими, физико-химическими и кристаллохимическими закономерностями упорядочения в поликомпонентных системах. При исследовании магматических, шлаковых, стекольных, металлургических и камнелитейных систем необходимо знать структурную аналогию в строении кристаллических, стеклообразных и расплавленных силикатов.

Координационные отношения, определяющие кристаллохимическое упорядочение, в различной степени проявляются в ближнем порядке силикатных расплавов и стекол. В зависимости от теплового прошлого расплава или стекла в нем возможно предкристаллизационное упорядочение, различная степень которого наследуется при кристаллизации; явления кристаллизационной памяти, отражающие минеральный состав шихты; возможны как равновесные, так и неравновесные флуктуации; как стабильные, так и метастабильные диссипационные образования. Несмотря на недостаточность и приближенность наших знаний о структуре расплавленных и стеклообразных силикатов, петрохимический анализ может быть использован для ориентировочных или схематических представлений о конкретных формах структурного упорядочения в их строении и описания зависимости состав — структура — свойство [38].

Петрохимический анализ базируется на определенных закономерностях во взаимном распределении ведущих силикатообразующих катионов и анионных комплексов, что объясняется их геометрической и энергетической индивидуальностями. Эти закономерности в значительной степени одинаковы для расплавленных, стекловидных и кристаллических силикатов, чем обуславливается преемственность структурного упорядочения при агрегатных преобразованиях в силикатных системах. Конкретные сведения об этих закономерностях получают из результатов исследований силикатных систем и агрегатных преобразований в них.

Важнейшие источники информации следующие:

1. Парагенезис породообразующих минералов в природе, стабильные минеральные фазы в магматических и метаморфических горных породах. Именно на описании парагенетических сочетаний магматических минералов строятся существующие системы петрохимических расчетов; некоторые из них могут быть использованы для плавленных силикатных материалов.

2. Соразмерность атомов структурным мотивам силикатов, особенно при образовании кристаллических решеток силикатов и при различных явлениях изоморфизма.

3. Данные физико-химического анализа по равновесным фазовым сочетаниям в многокомпонентных силикатных системах, когда в инвариантных условиях фиксируются наиболее вероятные связи катионов с анионными группировками. Для последних характерны различная сложность и протяженность. В настоящее время известно более 150 инвариантных фазовых сочетаний, включающих ведущие минералообразующие силикаты. Эти данные особенно необходимы для петрохимического анализа процессов формирования плавленных силикатных материалов, проходящих в приближенно равновесных условиях.

4. Энергетические характеристики силикатообразующих катионов, определяющие возможность и вероятность определенных химических связей при образовании молекулярно-ассоциативных и кристаллохимических соединений. Для петрохимических расчетов существенное значение имеет энергетическое правило, согласно которому с относительно более сложными кремнекислородными и алюмокремнекислородными комплексами соединяются в первую очередь менее электроотрицательные катионы, и наоборот. Не меньшее значение имеет информация об активном влиянии одних катионов на формирование анионных связей других.

5. Опыт экспериментальной минералогии и петрографии по неравновесным фазовым сочетаниям для силикатов, а также данные производства технических силикатных материалов. Процесс кристаллизации технических силикатных расплавов чаще всего происходит в условиях, значительно отличающихся от равновесных. Решающей энергетической характеристикой такого процесса являются отношения, складывающиеся между затратой энергии на возникновение условия для образования кристаллохимических связей и выигрышем энергии при их образовании. Для расплава данного химического состава выбор этого отношения во многом предопределяет вариант фазового состава и форм структурного упорядочения в силикатной системе.

В качестве базисного метода петрохимического расчета служит молекулярно-нормативный метод Ниггли, рекомендованный Г.А. Рашиным и С.Д. Четвериковым [39], для выбора составов петрохимических материалов. Авторы значительно трансформировали метод Ниггли, предназначенный для петрохими-

ческих пересчетов химических анализов магматических горных пород в петрохимический метод оценки плавящихся силикатных материалов.

Сущность метода заключается в следующем. Химический состав материала пересчитывают на атомные количества каждого элемента. Последние группируют и на основе наиболее вероятных сочетаний рассчитывают содержание элементов и конструкций структурного упорядочения в твердых расплавленных и стекловидных силикатах. В качестве таких элементов и конструкций могут рассматриваться: 1) группы молекулярно-ассоциативного упорядочения; 2) ликвидационные обособления; 3) кремнекислородные и алюмокремнекислородные анионные мотивы; 4) условные минералы — "миналы"; 5) конкретные минералы и комбинации минералов.

Главным при таком расчете является его обоснованность и практическая достоверность, которые возрастают с увеличением степени полноты использования информации о закономерностях распределения конкретных катионов и анионных группировок в изменяющихся условиях упорядочения. В зависимости от числа компонентов, разнообразия их природы, общей сложности поликомпонентной системы петрохимический расчет можно расчленить на последовательные этапы. В этих случаях может быть использовано предложение Ниггли, развитое С.Д. Четвериковым [40] о "миналах" — условных минералах, отражающих предположения о наиболее вероятных химических связях на определенном этапе.

При выборе новых составов плавящихся силикатных материалов расчет элементов и конструкций структурного упорядочения позволяет прогнозировать выработочные и эксплуатационные свойства материала. Для кристаллических и стеклокристаллических материалов такие прогнозы основываются на расчетах наиболее вероятных минеральных комбинаций, количественных взаимоотношений между отдельными минералами, количества и качества остаточного стекла. Для стекол и расплавов ожидаемые свойства выявляются на основании качественной и количественной характеристики групп молекулярно-ассоциативного упорядочения и расчетов относительной сложности кремнекислородных анионных мотивов. При этом петрохимический расчет может дополняться физико-химическим анализом и состоять с диаграммами состояния систем, по возможности наиболее близко отражающими процессы кристаллизации или стекловидного образования исследуемых силикатных материалов.

Задачи петрохимического анализа разнообразны и, как следствие этого, еще более различны приемы петрохимических расчетов.

При петрохимическом анализе необходимо учитывать следующие факторы неравновесного минералообразования:

а) микрогетерогенность и различная степень упорядочения исходного многокомпонентного силикатного расплава, существ-

венные отличия в строении расплава от совершенных ионных систем и энергетическая неравноценность в расплаве ведущих минералообразующих катионов. В этих условиях возможно неравновесное распределение катионов между кремнекислородными анионными группировками, возникновение кристаллических зародышей метастабильных минеральных фаз, а также образование неравновесных ликвидационных состояний;

б) быстровозрастающая при охлаждении вязкость расплава и в этих условиях неравноценные и малые значения коэффициентов диффузии для ряда минералообразующих элементов. При этом резко возрастают энергетические барьеры процессов нуклеации и энергия активации ряда процессов кристаллохимического упорядочения, отдельные неравновесные состояния приобретают достаточную устойчивость — образуются стекла и метастабильные кристаллические фазы;

в) энергетическая выгодность отдельных направлений минералообразования в условиях значительных скоростей охлаждения расплава и значительного переохлаждения в кристаллизующейся силикатной системе. Это способствует преимущественному формированию более экзотермических, часто неравновесных кристаллохимических связей, и вызывает развитие минеральных метастабильных соединений смешанного состава;

г) различия в энергии активации отдельных процессов минералообразования и относительно высокая энергия активации при образовании силикатов с более сложными кремнекислородными мотивами. Этим обуславливаются заметные смещения в количественных отношениях между ведущими минералообразующими силикатами и определяется большая или меньшая дифференциация или интеграция минералообразующих элементов при кристаллизации;

д) химическая и физическая неоднородность остаточного расплава на этапах минералообразования и возрастание энергии активации реакционных процессов между образующимися кристаллическими фазами и остаточным расплавом или стеклом. Это способствует локальным проявлениям неравновесного минералообразования и незавершенности реакционных процессов, особенно при образовании минералов — твердых растворов и минералов, отличающихся инконгруэнтным плавлением. При этом в еще большей степени возрастает устойчивость неравновесных состояний в твердых фазах, что обеспечивает возникновение различных форм стекловидных образований, существование метастабильных твердых растворов и незавершенность полиморфных превращений.

Основная цель петрохимического метода выбора новых составов плавящихся силикатных материалов — связать их химический и конечный фазовый составы. В то же время могут рассматриваться элементы и конструкции структурного упорядочения на различных стадиях формирования материала, начиная от предположения о структурных единицах близкого порядка си-

ликатного расплава. Таким образом рассматривается преобладание в структурном упорядочении при агрегатных преобразованиях в поликомпонентной силикатной системе, что является основой прогнозирования ряда выработочных свойств материала, таких, как вязкость расплава, его плотность и кристаллизационная способность расплава и стекла.

При получении керамических материалов ведущей характеристикой является соотношение между кристаллическими фазами и остаточным стеклом, влияющее на такие эксплуатационные свойства материала, как прочность, кислото-, термо- и износостойкость. Петрохимический анализ плавящихся материалов позволяет рассчитать возможный фазовый состав материала, последовательность выделения кристаллических фаз, количество и состав остаточного стекла. Представляют интерес возможности петрохимического анализа для выявления количественных соотношений между конкретными минеральными фазами и остаточным стеклом, прогнозы по этим соотношениям, установление взаимосвязи между составами кристаллических фаз и составом остаточного стекла для различных вариантов минералообразования. Кристаллизационная способность расплава тем больше, а способность к стеклообразованию тем меньше, чем больше расплав недонасыщен кремнеземом и имеется большая вероятность кристаллизации ненасыщенных силикатов. Достаточно четко эта характеристика выражается долей кремнезема, приходящейся на ортосиликатный мотив SiO_4^{4-} . Пироксены по сравнению с плагиоклазами имеют заметно меньшую энергию активации кристаллизации, а в неравновесных условиях кристаллизационные преимущества цепочечных силикатов по сравнению с каркасными алюмосиликатами становятся весьма значительными.

Представляется интересным рассчитать условные количественные характеристики кристаллизационной способности стекла. Так, по экспериментальным данным [38], можно привести следующие средние значения энергии активации кристаллизации при расстекловывании: для цепочечных силикатов $21,4 \times 10^4$ кДж/моль, для каркасных алюмосиликатов $39,8 \cdot 10^4$ кДж/моль, для более кислых плагиоклазов (54,4–62,7) 10^4 кДж/моль. Это означает, что возрастание доли Si^{4+} в простых анионных мотивах $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$ и $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ является своеобразным критерием способности стекла к кристаллизации и появления в нем пороков в виде новообразований метасиликатов, волластонита и девитрита.

Способность расплава к сохранению и воспроизводству структуры исходных материалов определяется термином "кристаллизационная память" расплава [41, 42]. Сопоставляя стеклообразные и кристаллические силикаты, сравнивают [38] стекло с массой монокристаллов, сплавленной таким образом, что отдельные кристаллы не разрушены полностью и остались в общей

массе в виде островков, соединенных прослойками с искаженной, промежуточной структурой. Таким образом, ставится вопрос об устойчивости отдельных кристаллохимических связей, об определенной инерции при процессах их нарушения выше температуры ликвидуса. Возможность такой инерции обусловлена тем, что в расплавленных силикатах сохраняются радикалы со структурой, подобной пространственным решеткам, которые затем при охлаждении принимают на себя роль центров самопроизвольной кристаллизации.

Сравнение вязкости при температуре ликвидуса двухкомпонентных расплавов с диаграммами состояния обнаруживает почти полное их соответствие, которое сохраняется при значительном перегреве выше температуры плавления. Расплавам incongruently плавящихся соединений соответствуют минимумы на кривых изоликидной вязкости. Выделение кристаллической фазы в таких расплавах происходит при относительно небольших значениях степени полимеризации вследствие одновременного упорядочения накапливающихся структурных элементов. Эвтектические расплавы отличаются значительно большей вязкостью при температуре ликвидуса, что находит свое отражение в их значительной склонности к переохлаждению и объясняется преобладанием процессов полимеризации над процессами упорядочения. Постепенное исчезновение структурности расплава приводит к сглаживанию кривых изоликидной вязкости. Однако значительное различие в показателях изоликидной вязкости расплавов с разной степенью упорядочения сохраняется при температурах, более чем на 200°C превышающих температуру ликвидуса. Кроме того, значения вязкости при температуре ликвидуса оказываются различными в зависимости от условий измерения при нагреве и остывании. Расхождение кривых — следствие инерционности процессов структурирования расплава при его охлаждении и деструкции при нагревании. При этом инерционность структурирования обусловлена в основном замедленностью процессов упорядочения расплава.

Явления "кристаллизационной памяти" отражают степень равновесия, установленную в ближайшем порядке расплава. При использовании природных силикатов со сложившейся кристаллохимической структурой для установления равновесия требуются температура и время, значительно превышающие технологически целесообразные параметры. В этих условиях вязкость и кристаллизационная способность расплава оказываются зависящими от его происхождения и теплового прошлого. Эта зависимость должна учитываться при определении температуры и длительности процесса гомогенизации силикатного расплава для обеспечения воспроизводимости технологического процесса на всех этапах.

3. НЕКОТОРЫЕ ЭМПИРИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РАСЧЕТА ВЯЗКОСТИ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Известно, что небольшие изменения фазового состава керамических материалов обуславливают существенные изменения их кажущейся вязкости. Характер изменения вязкости силикатов в гомогенной и гетерогенных областях неодинаков. Вязкость силикатов, нагретых до температуры выше температуры ликвидуса, при дальнейшем нагреве или охлаждении изменяется незначительно. Однако при охлаждении расплава ниже температуры ликвидуса начинают выпадать твердые фазы при одновременном уменьшении количества жидкой фазы. В области между температурами ликвидуса и солидуса система может состоять из одной жидкой и нескольких твердых фаз. Поэтому в интервале температур, соответствующем гетерогенному состоянию, кажущаяся вязкость материала увеличивается при понижении температуры значительно быстрее, чем действительная вязкость в области температур выше температуры ликвидуса.

После логарифмирования уравнения (17) получим

$$\log \eta = K + (E_{\eta} / 4,57 T).$$

Значение E_{η} можно вычислить на основе логарифмической зависимости вязкости от обратной температуры. С увеличением E_{η} круче поднимается кривая $E_{\eta} = f(T)$. "Короткие" стекла имеют, следовательно, большую, а "длинные" — незначительную величину

$$d \log \eta / d (1/T) = E_{\eta} / 4,57.$$

В дальнейшем уравнение было уточнено, и в настоящем виде содержит еще и третью постоянную T_0 :

$$\eta = K \exp [E_{\eta} / R (T - T_0)]$$

и известно в литературе под названием уравнения Фульчера—Фогеля—Таммана.

Простейшее экспоненциальное уравнение удовлетворительно описывает зависимость вязкости от температуры для простых (неассоциированных) жидкостей и для большинства жидкостей при очень высоких температурах. Кажущаяся вязкость керамических материалов должна зависеть не только от соотношения твердой и жидкой фаз, но и от истинной вязкости жидкой фазы.

Для расплавов, отличающихся высокой вязкостью, которые, не кристаллизуясь, переходят в стеклообразное состояние, характерен плавный характер кривых $\eta \sim T$ (длинные), по сравнению с аналогичными кривыми более подвижных и хорошо кристаллизующихся расплавов, на которых участок перегиба при переходе от температур гомогенного к температуре гетерогенного состояния выражен четче (короткие). Вязкость стекла в

области размягчения определяется крутизной линии $\lg \eta \sim 1/T$ [43]. С точки зрения теоретических представлений "длина" стекла уменьшается с увеличением теплоты активации H_{η} , т.е. энтропии и энергии активации, поскольку температурный коэффициент вязкости в координатах $\lg \eta \sim 1/T$ определен при низких температурах фактором $E_{\eta} + TS$. Сопоставление энтропии активации вязкого течения стекол различной структуры [44] показывает, что S_{η} находится в пределах 40–170 Дж/(моль К), если центральный атом структурного каркаса образует четыре ковалентные связи со своими соседями (такие стекла, как SiO_2 , GeO_2 и т.д.). Малым энтропиям активации соответствуют "длинные" стекла.

Вязкость расплавов силикатов определяется крупными неподвижными частицами — анионами, размеры и строение которых сильно зависят от температуры. Предположение о том, что силикатные расплавы содержат ансамбли кремнекислородных анионов, находящихся в химическом равновесии между собой и ионами кислорода, было высказано впервые О.А.Есиным [45]. Эти представления позволили в дальнейшем О.А.Есину [46, 47] разработать теорию полимеризации силикатных систем, дающую возможность оценить распределение ионов различной сложности по статистическим суммам, а также рассчитать термодинамические характеристики расплавов. Прочность связи силикатных тетраэдров в расплаве в значительной степени зависит от содержания ионов кремния, алюминия и других катионов. В расплаве чистого кремнезема все ионы кремния и кислорода связаны между собой и составляют трехмерную сеть: $\text{O/Si} = 2$. В ортосиликатах ($\text{O/Si} = 4$) существуют только независимые тетраэдры кремнезема. Степень связи силикатных тетраэдров друг с другом в силикатных расплавах сильно влияет на вязкость. Это было использовано в эмпирических зависимостях и теоретических моделях расчета вязкости.

Алюминий играет двойственную роль в структуре силикатного расплава. Добавление Al_2O_3 к чистому расплаву SiO_2 приводит к быстрому снижению вязкости. В присутствии одновалентных и двухвалентных катионов алюминий становится изоморфным с кремнием. Действие оксидов различных металлов на вязкость силикатного расплава неодинаково вследствие различной молярной теплоты образования самих оксидов, прочности связи катионов металла с ионами кислорода и различных ионных потенциалов и радиусов. В зависимости от соотношения других составляющих расплава добавки CaO , MgO и TiO_2 до определенного предела понижают температуру кристаллизации. Выше этих пределов указанные оксиды повышают температуру начала кристаллизации расплава. Оксиды MnO , FeO , Na_2O , K_2O с катионами, образующими менее прочные связи с кислородом комплексных анионов расплава, понижают

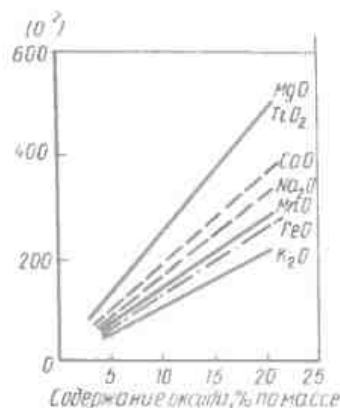


Рис. 26. Атомное количество кислорода, вносимое в материалы оксидными

температуру кристаллизации. Различное "разжижающее" действие оксидов объясняется неодинаковым количеством ионов кислорода в них при одних и тех же количествах. При 10% CaO, FeO и MgO, например атомные количества кислорода, соответственно, составляют 178, 140 и 248 (рис. 26) [48].

Ион Al^{3+} занимает промежуточное положение между Fe^{2+} , Mn^{2+} и Si^{4+} . Он частично входит в кремнекислородные группы, создавая прочные алюмосиликатные ассоциации и частично находится в расплаве в виде свободного катиона, аналогично ионам железа и марганца.

Влияние добавок различных оксидов на вязкость и температуру кристаллизации расплава с качественной стороны характеризуется схемой на рис. 27 [49]. При добавке SiO_2 и Al_2O_3 повышается вязкость расплава (кривая 2), при увеличении концентрации CaO, MnO, FeO, Na_2O , K_2O , TiO_2 вязкость однородных расплавов понижается (кривые 3 и 4). Однако весьма жидкие до начала кристаллизации оба расплава (кривые 3 и 4) застывают в коротком интервале температур.

Изложенное является экспериментальной иллюстрацией влияния центрального (Si^{4+} , Ti^{4+}) и внешнего (Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+})

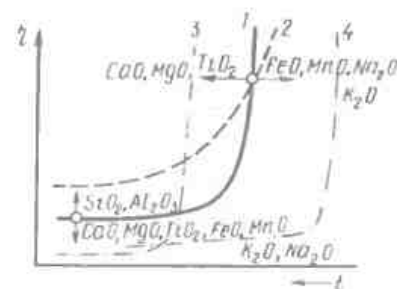
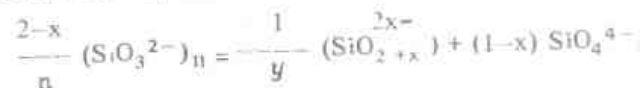


Рис. 27. Схема влияния оксидов на вязкость расплавов
1 — исходный оксид; 2-4 — оксид с добавками

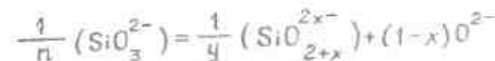
катионов на прочность комплексных анионов в оксидных расплавах. Диссоциация ионов SiO_4^{4-} и $(SiO_3^{2-})_n$ осуществляется по-разному. В первом случае имеет место отщепление иона кислорода



Второй процесс протекает по схеме



Иначе говоря, затрата энергии на отщепление иона O^{2-} по уравнению реакции



частично компенсируется ее выигрышем от присоединения иона кислорода; та же реакция — в обратном направлении. Поэтому диссоциация аниона метасиликата может осуществляться легче, чем аниона ортосиликата, а максимум на линии ликвидуса для Me_2SiO_4 может быть более острым, чем для $MeSiO_3$. Отсюда понятно, почему керамика на основе метасиликата кальция — волластонитовая и метасиликата магния — стеатитовая имеет более узкий интервал спекания по сравнению с керамикой на основе ортосиликата тех же катионов (например, форстеритовая). Взаимоотношение ионов кислорода и катионов, составляющих кремнекислородную сеть, служит основой построения модели вязкого течения силикатных расплавов.

Модель Сосье. Сосье [49] подошел весьма оригинально к проблеме структуры бинарного стекла. Он использовал для описания явлений текучести модель, близкую к модели обобщенной сетки. Обозначив количество атомов кремния в заданном объеме Si и соответствующее количество атомов кислорода O, он получил в стекле кремнезема $O = 2 Si$, в бинарном стекле $O > Si$. Сосье называет активным кислородом такой, который связан только с одним тетраэдром. При введении в расплав Me_xO число активных атомов кислорода равно $O_a = 2(O - Si)$. Отношение активного кислорода к кремнезему будет характеризовать степень сцепления структуры $R = (O_a / Si) \cdot 100$. Сосье установил простую эмпирическую зависимость между вязкостью и R

$$\eta = K / R^n$$

Коэффициент $n = 2,45$, если $R < 100$ и $n = 2,52$, если у всех тетраэдров в среднем больше одной свободной вершины.

Модель Мураси. Мураси [49] исходил из того, что в кремнекислородных расплавах все ионы кремния и кислорода связаны между собой. Он развил концепцию кремнекислородных мостиков. Отношение количества атомов кислорода к количеству атомов кремния показывает степень связи тетраэдров. Макси-

малое число атомов кислорода, которое приходится на один атом кремния, равно 4, b обозначает полное число мостиков в расплаве: $b / Si = 4 - (O/Si)$. Эта величина была названа плотностью мостика и по отношению к ней были рассмотрены показатели вязкости и электропроводности силикатных расплавов.

Модель Шоу. Шоу [49] принял, что стеклообразователями служат не только ионы кремния, но и ионы алюминия. По его модели вязкость расплава определяется структурным параметром $R = (Si + Al) / O \cdot 100\%$. В присутствии катионов алюминия входит в структуру расплава кремния, лишняя отрицательный заряд компенсируется зарядами катионов. Шоу получил хорошее соответствие значений вязкости расплавов андезита и тефрита, характеризующихся одним и тем же структурным параметром.

Модель Каррона. Развивая модель Сосье для сложных расплавов, Каррон [49] предложил считать сеткообразователями ионы Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , P^{5+} , а сеткоразрывающими — ионы Fe^{2+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} и др. Структурный параметр или степень разорванных связей выражается отношением "активного кислорода" к сумме сеткообразующих ионов $R = (O_a / T) \cdot 100$, где $O_a = 2(O - 2T)$ — активный кислород: $T = Si^{4+} + Al^{3+} + Fe^{3+} + P^{5+}$. Связь между вязкостью и структурным параметром выражена формулой $\eta = k / R^n$, где k и n — константы. При значении $R = 100$ у тетраэдров появляется в среднем более одной свободной вершины. По Каррону это происходит при содержании оксидов металлов около 35% в расплаве кремнезема, что отражает перегиб на кривой зависимости η от R .

Эмпирические зависимости. Согласно исследованиям Воларовича и др. [50], вязкость расплавов горных пород с $T = 1400^\circ C$ подчиняется эмпирической зависимости.

$$\lg \eta = -c / (a + b) + d,$$

где a — коэффициент кислотности пород по Левинсону — Лессингу; c , равная 23,3, и b , равная 1,1, представляют собой эмпирические константы. Постоянная d определяется из условия $a = \infty$. Так как можно считать, что для кварцевого стекла $a = 10$ при $T = 1400^\circ C$, то $\lg \eta = d = 10,5$.

Наблюдается четкое снижение вязкости при уменьшении содержания кремнезема в расплавах пород при переходе от кислых расплавов к основным, что связано с изменением структуры кремнеалюмокислородных анионов.

Метод расчета вязкости Боттинга и Вейла. Боттинг и Вейл [51] разработали метод расчета вязкости многокомпонентных систем на основе линейной зависимости вязкости от концентрации слагающих сетку ионов. Зависимость вязкости от концентрации ионов выражается уравнением

$$\ln \eta = \sum_i x_i D_i, \quad (18)$$

где x_i — молярная доля каждого компонента в системе; D_i — эмпирическая константа компонента при определенном содержании SiO_2 в системе и определенной температуре.

В предложенной формуле учтена двойственная роль алюминия, который в зависимости от влияния других ионов может занимать разное структурное положение и в расплаве. При расчете молярных долей различных составов сначала Al_2O_3 комбинируют с K_2O с образованием $KAlO_2$. В дальнейшем избыточное количество Al_2O_3 комбинируют с Na_2O , BaO , SiO_2 , CaO , MgO до полного его израсходования. Полученные молярные доли x_i умножают на соответствующие коэффициенты D_i и проводят расчет по уравнению (18). Константа D характеризует ассоциации с компонентами при определенном ограниченном составе жидкости. Рассмотрены пять интервалов состава от 35 до 81% SiO_2 . Для каждого интервала константа определяется по минимальной сумме

$$S_{\min} = \sum_j (\ln \eta_{изм} - \sum_i x_i D_i)_j^2,$$

где j — все измерения при данной температуре и определенных интервалах состава по содержанию SiO_2 ; $\eta_{изм}$ — экспериментально измеренная вязкость.

Сначала D_i для кремнезема вычисляют по предыдущему уравнению, а затем D_i для остальных компонентов силикатных расплавов получают из уравнения

$$S_{\min} = \sum_j (\ln \eta_{изм} - x_{SiO_2} D_{SiO_2} - \sum_{i \neq SiO_2} x_i D_i)_j^2.$$

Средняя разница между измеренной и рассчитанной вязкостью по результатам 2440 измерений колеблется от 0,5 до 2%.

Метод Шоу. При разработке метода расчета вязкости жидких смесей Шоу [52] предположил, что в экспоненциальном уравнении вязкости $\eta = \eta_0 \exp(E / RT)$ или $\lg \eta = \lg \eta_0 + (E / R) (1/T)$ существует аддитивность для величин E и η_0 , где E — энергия активации, η_0 — предэкспоненциальная константа, которая может быть представлена как предел гипотетической вязкости при безграничной температуре. Эти константы определяются тангенсом угла наклона кривых вязкости и координатами ($\lg \eta$ и $1/T$) пересечения кривой вязкости с осью температур.

Исходя из принципа соответственных состояний, Шоу обнаружил, что при характеристической температуре и давлении наблюдается подобное поведение веществ определенных классов. В этом случае цель исследования физических и химических свойств расплавов сводится к отысканию универсальных констант, описывающих поведение определенного класса веществ. Исследуя зависимость $\lg \eta$ от $1/T$ для силикатных бинарных жидкостей и различных синтетических систем с числом компонентов 2–6, Шоу заметил, что они показывают некоторое систематическое поведение, выражающееся в том, что при определенной ха-

рактической температуре кривые вязкости сходятся в пучок и пересекаются с кривой вязкости SiO_2 .

Для построения модели расчета Шюу сделал два допущения. Первое состоит в том, что допускается некоторое среднее поведение многокомпонентной жидкости. Кривая вязкости каждой жидкости пересекается с кривой вязкости жидкого SiO_2 при характеристической температуре. Координаты пересечения: $C_\eta = -6,4$ и $C_\tau = 1,5$ (рис. 28). После этого допущения уравнение вязкости записывается следующим образом:

$$\lg \eta = S (10^4 / T) - C_\tau S + C_\eta$$

где S — характеристический тангенс угла наклона для данной многокомпонентной системы.

Второе допущение состоит в том, что значение энергии активации многокомпонентных смесей определяется как средняя характеристическая парциальная молярная энергия активации SiO_2 в псевдобинарных смесях без рассмотрения вкладов парциально-молярных энергий активации добавляемых оксидов. Это допущение показано на рис. 29, где пересечение при $x = 1$ — характеристическая бинарная величина наклона пересечений, обозначенная S^0 . Значения наклона линий пересечения S_i^0 и эквивалентной парциальной молярной энергии активации E даны в табл. 5.

Разработанная модель расчета была проверена Шюу на большинстве имеющихся экспериментальных данных и дала хорошую сходимость расчета и эксперимента.

На основе экспериментальных данных для различных расплавов показано, что пересечения кривых вязкости различных расплавов зафиксированы при различных температурах. Координаты пересечений кривых оксидов щелочных металлов лежат

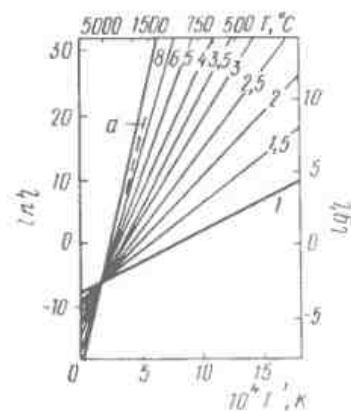


Рис. 28. Обобщенный график экспоненциальных кривых вязкости, пересекающихся в принятой точке при соответствующих состояниях (α — вязкость расплава кремнезема; цифры на кривых — составы)

Таблица 5. Значения наклона линий пересечения S_i^0 и эквивалентной молярной энергии активации SiO_2

Оксид металла в расплаве силиката	Наклон у пересечения S_i^0	Эквивалентная парциальная энергия активации, кДж/моль
H_2O	2	109
$\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$	2,8	236
MgO, FeO	3,4	286
CaO, TiO_2	4,5	373
Al_2O_3	6,7	563

Примечание. Для расчета необходимо перевести данные химического анализа в молярные доли; умножить значение S_i^0 на молярные доли SiO_2 ; эту величину умножить на полные молярные доли оксидов S_i^0 каждой категории; суммировав результат и разделив его на $(1-x \text{ SiO}_2)$, можно получить значение наклона S ; после этого подставить значение в уравнение $\lg \eta = (S \cdot 10^4 / T) - C_\tau S + C_\eta$ при значениях $C_\tau = 1,5$; $C_\eta = -6,4$.

выше, чем щелочно-земельных. Анализ показывает, что различия в определении величин C_η и C_τ больше. В то же время эти величины вносят большой вклад в определение расчетной величины вязкости по эмпирической модели. Поскольку эти величины получены при большой экстраполяции, то к точному их определению нужно относиться осторожно.

Модель Бокриса. При изучении структур жидких силикатов Бокрис [53] и др. построили модель структуры бинарных расплавов, в которых при содержании 12% Me_2O происходит разрушение трехмерной силикатной сетки. Согласно этой модели один моль силиката содержит $(1-N) N_0$ атомов Si, где N — молярная доля Me_2O в бинарном силикатном расплаве, N_0 — число Авогадро. Каждый атом Si имеет половину доли от четырех мостиков Si—O—Si. Число мостиков для 1 моля расплава перед добавлением Me_2O составляет $2(1-N) N_0$; число разорванных мости-

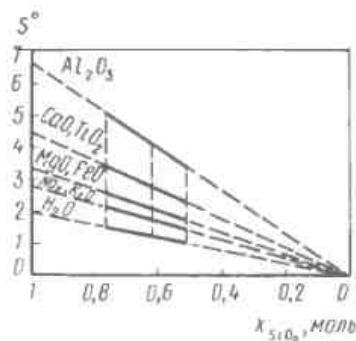


Рис. 29. Зависимость угла наклона S^0 от состава $x \text{ SiO}_2$

ков при добавлении Me_2O равно NN_0 ; число оставшихся неразорванных мостиков равно:

$$2(1-N)N_0 - \text{NN}_0 = (2-3N)N_0.$$

Следовательно, отношение числа разорванных мостиков к числу неразорванных мостиков равно $N/(2-3N)$, тогда при $N=12$ отношение $N/(2-3N)=1/14$.

Бокрис и др. оценивают для состава, содержащего 12% Me_2O , количество разорванных мостиков, равное $1/15$, или 6,7%. В соответствии с этим была разработана модель, в которой: 1) при содержании от 0 до 12% Me_2O существует непрерывная трехмерная сетка с постепенным ее разрушением; 2) при содержании около 12% Me_2O разрыв непрерывной силикатной сетки до формы дискретных анионов; 3) при содержании 12–33% Me_2O существует смесь дискретных анионов, общая формула которых $(\text{Si}_n\text{O}_{2n+3})^{6-}$, при содержании 33–50% Me_2O смесь колец $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ с кольцами $(\text{Si}_6\text{O}_{15})^{6-}$, при содержании 50–66% Me_2O состав расплава соответствует формуле $(\text{Si}_n\text{O}_{3n+1})^{(2n+2)-}$.

По этой модели была сделана оценка размера островка SiO_2 (условно принятой сферической формы). При этом предполагалось, что n_0 — число ионов O^{2-} на поверхности каждого островка SiO_2 , $n\text{SiO}_2$ — число единиц SiO_2 в данном островке, N — молярная доля Me_2O во всей системе, тогда

$$n_0 = 2N/(1-N)n\text{SiO}_2.$$

Если R — радиус сферы островка, то поверхность островка $4\pi R^2$ должна быть пропорциональна n_0 . Следовательно, $4\pi R^2 = n_0/\sigma$, где $\sigma = \text{const}$, значение которой найдено эмпирическим путем с помощью модельной конструкции, $3,65 \cdot 10^{-5} \text{ нм}^2$. Тогда

$$4/3 \pi R^3 = n\text{SiO}_2 V\text{SiO}_2 + n_0 - P(1/4/2)^3$$

где $0,14 \text{ нм}$ — радиус иона O^{2-} ; $P=5,7$ — фактор упаковки (принятой плотнейшей) ионов O^{2-} на поверхности сферы. Тогда $V\text{SiO}_2 = (27,3 \cdot 10^{-24}) / (6,023 \cdot 10^{22}) \text{ нм}^3$ — объем единицы SiO_2 . Значение радиуса островка соответственно равно:

$$R = 0,11 [22,7(1-N/N) + 7,8].$$

Согласно расчетам Бокриса и др. для составов, содержащих 12 мол. % Me_2O , $2R=3,8 \text{ нм}$, для 33 мол. % Me_2O $2R=1,3 \text{ нм}$. По заключению авторов подобная величина эквивалентна радиусу модели дискретного аниона данного состава. Альтернативную модель Бокрис и др. рассматривают на основе несмешиваемости основной массы и катионной пленки толщиной в несколько атомных слоев, отделяющих области, богатые SiO_2 . Эти области могут рассматриваться как острова стеклообразного SiO_2 . Обе модели являются следствием постоянства парциально-молярного объема SiO_2 .

Общий вывод, который делают Бокрис и др., заключается в том, что структура расплава может рассматриваться как микронеоднородная и, следовательно, процесс скольжения при вязком течении может осуществляться между островками и ионной пленкой без включения энергии активации, необходимой для разрыва связи $\text{Si}-\text{O}$ (аналогично скольжению в кристаллах).

4. НОМОГРАФИЯ ВЯЗКОСТИ СТЕКЛА

Для определения температур промышленных силикатных стекол в интервале вязкости $10^2 - 10^{12} \text{ Па}\cdot\text{с}$ М.В.Охотин [54] предложил формулу

$$t = ax + by + cz + d, \quad (19)$$

где t — температура, $^\circ\text{C}$; x — содержание Na_2O , % по массе; y — содержание $\text{CaO} + \text{MgO}$, % по массе; z — содержание Al_2O_3 , % по массе; a, b, c, d — коэффициенты, приведенные в табл. 6.

Таблица 6. Значения коэффициентов a, b, c, d в формуле (19)

Вязкость, Па·с	a	b	c	d
10^2	-22,87	-16,1	+6,5	+1700,4
10^3	-17,49	-9,95	+5,9	+1381,4
10^4	-15,37	-6,25	+5	+1194,27
10^5	-12,19	-2,19	+4,58	+980,72
10^6	-10,36	-1,18	+4,35	+910,96
10^7	-8,71	+0,47	+4,24	+835,89
10^8	-2,05	+2,3	+4,6	+656,75
10^9	-8,61	+2,64	+3,56	+715,46
10^{10}	-7,99	+3,34	+3,09	+669,41
10^{11}	-7,43	+3,2	+3,52	+637,27
10^{12}	-6,14	+3,15	+3,78	+598,03

Если стекло содержит 3% MgO , то температуру рассчитывают по формуле (19) без поправок. При содержании в стекле MgO более или менее 3% расчет производят с поправкой на содержание MgO . М.В.Охотин на основании опытных данных установил температурные поправки при взаимной замене в стекле CaO на MgO .

Охотин на основании формулы Френкеля, выражающей зависимость вязкости от температуры

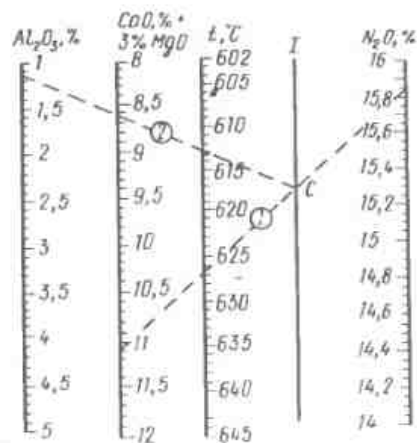


Рис. 30. Номограмма для определения температуры по заданному составу стекла при вязкости 10^9 Па·с

$$\eta = Ae^{n/Rt}$$

и путем обработки экспериментальных данных предложил формулу для расчета температуры при вязкости $10^5, 10^6, 10^7, 10^8, 10^9, 10^{10}, 10^{11}$ и 10^{12} Па·с для натрийкальциймагнийалюмосиликатных стекол

$$\lg \eta = A + (B/t),$$

где A и B — постоянные. В данных стеклах содержание Na_2O может колебаться от 14 до 16%, CaO — от 5 до 9%, MgO — от 0 до 5%, Al_2O_3 — от 1 до 5%. Значения A и B для силикатных стекол определенного химического состава, содержащих 3% MgO , можно рассчитывать по формулам:

$$A = ax + by + cz + d;$$

$$B = \alpha x + \beta y + \gamma z + \delta,$$

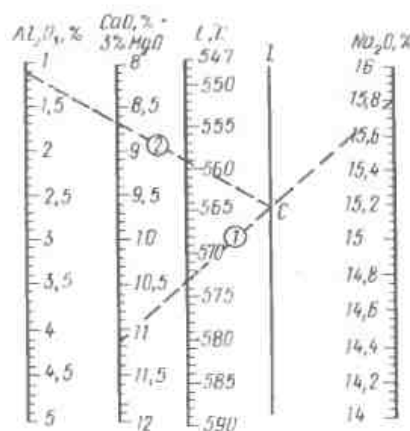
где $a, b, c, d, \alpha, \beta, \gamma, \delta$ — постоянные; x — содержание Na_2O , % по массе; y — содержание $CaO + 3MgO$, % по массе; z — содержание Al_2O_3 , % по массе.

Для ускорения расчета можно пользоваться номограммами (рис. 30, 31), предложенными Охотиным и построенными по формуле (19). На каждой номограмме четыре шкалы: шкала Al_2O_3 , шкала $CaO + 3\% MgO$, шкала Na_2O , шкала температуры (t) и вспомогательная линия I .

5. ВЯЗКОСТЬ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ И ЕЕ СВЯЗЬ С НЕКОТОРЫМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Определение (эвтектической) температуры появления расплава в двухкомпонентных системах как основы для проведения аналогичных расчетов по многокомпонентным системам, осу-

Рис. 31. Номограмма для определения температуры по заданному составу стекла при вязкости 10^{11} Па·с



ществляют по методу Хауленда [55], включающего два варианта расчета — по числу атомов в молекуле и с использованием энтропии материала. Этот метод может быть использован при условии, что между компонентами системы не происходит химического взаимодействия, и они не образуют твердых растворов. Более предпочтительным представляется вариант расчета по числу атомов в молекуле. В этом случае определение температуры эвтектики в двухкомпонентной системе сводится к построению кривой ликвидуса для каждого из компонентов. Точка пересечения этих кривых соответствует составу эвтектики, температуру плавления которой легко определить из графика.

Точки для построения кривых ликвидуса получают расчетным путем по формуле

$$T_i = T / [1 - (\ln x_i / N_i)],$$

где T_i — температура плавления смеси при любой задаваемой концентрации i -го компонента; x_i — молярная доля i -го компонента; T — температура плавления i -го компонента; N_i — число атомов в молекуле i -го компонента.

Расчет можно производить на основе использования энтропии (ΔS_i) плавления компонентов (особенно в случае сложной химической формулы), учитывая, что $\Delta S_i = N_i / R$. Отклонения значений эвтектической температуры при использовании этого метода от установленных экспериментальным способом колеблются от 3 до 15%. Применительно к режимам обжига керамических материалов, характеризующихся неравновесным состоянием спекаемых материалов, метод Хауленда позволяет получить вполне приемлемые для технологических расчетов данные.

В табл. 7 приведены исходные данные для расчетов, в табл. 8 — эвтектические температуры в некоторых двухкомпонентных системах.

Анализ расчетных данных, полученных с использованием метода Хауленда (при любом из вариантов расчета: по числу атомов или энтропии плавления), и их сравнение с литературными данными показывают применимость этого метода с целью получения сравнительных оценок, вполне достоверных для целей разработки составов новых керамических материалов.

Расчетная оценка температурной границы субсолидусного состояния многокомпонентных (трех и более) систем осу-

Т а б л и ц а 7. Исходные данные для расчетов температуры эвтектики

Соединение	Химическая формула	Число атомов в молекуле	Температура плавления, К	Энтропия плавления, Дж/(моль·град)
Апатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	21	1903	241,9
Спелумен	$\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	10	1696	88,1 (90,3)
Эвкрипит	LiAlSiO_4	7	1603	—
Флюорит	CaF_2	3	1651	68,8
Оксид алюминия	Al_2O_3	5	2323	51,114
Оксид бора	B_2O_3	5	731	54,222
Фторид кальция	CaF_2	3	1692	69,132
Оксид кальция	CaO	2	2898	39,9
Оксид железа	FeO	2	1548	57,708
Трехоксид железа	Fe_2O_3	5	1893	90,3
Оксид калия	K_2O	3	1154	96,6
Оксид лития	Li_2O	3	1843	38,22
Оксид натрия	Na_2O	3	1405	73,08
Оксид фосфора	P_2O_5	7	853	140,7
Диоксид кремния	SiO_2	3	1986	42,252

Т а б л и ц а 8. Расчетные эвтектические температуры некоторых бинарных смесей минералов и оксидов

Бинарные смеси	Эвтектические температуры, К
Апатит-спелумен	1693 (1680)
Апатит-эвкрипит	1593
Апатит-флюорит	1640 (1633)
Флюорит-спелумен	1528 (1550)
Флюорит-эвкрипит	1450
$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$	1360 (1308)
$\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$	730 (728)
$\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}$	730 (763)
$\text{B}_2\text{O}_3-\text{FeO}$	730 (728)
$\text{B}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$	720 (1029)
$\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$	730
$\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$	730 (995)
$\text{FeO}-\text{P}_2\text{O}_5$	850
$\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$	1150
$\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$	1170 (1408)
$\text{CaF}_2-\text{Na}_2\text{O}$	1380 (1533)
$\text{CaF}_2-\text{P}_2\text{O}_5$	850 (833)
$\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$	830 (886)
$\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$	850
$\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$	850 (823)
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	1080 (1066)
$\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$	680 (623)
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$	1370 (1330)

П р и м е ч а н и е. В скобках приведены значения эвтектических температур, рассчитанные с использованием энтропии плавления материалов.

существляется с использованием метода А.С.Бережного [56]. Результаты расчетов температур эвтектик в некоторых трех-, четырех-, пятикомпонентных системах приведены в табл. 9. При этом допускается, что системы неаномальные, а получен-

Таблица 9. Расчетные минимальные эвтектические температуры в трех-, четырех- и пятикомпонентных системах

Система	Температура, К	Система	Температура, К
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$	1156	$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$	723
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$	1111	$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$	723
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--FeO--Fe}_2\text{O}_3$	1551	$\text{CaF}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$	731
$\text{CaF}_2\text{--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$	837	$\text{CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$	938
$\text{CaF}_2\text{--SiO}_2\text{--K}_2\text{O}$	870	$\text{CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O}$	833
$\text{CaF}_2\text{--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$	723	$\text{CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$	830
$\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$	726	$\text{CaF}_2\text{--Na}_2\text{O--P}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$	550
$\text{CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$	1589	$\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$	742
$\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$	777	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--P}_2\text{O}_5\text{--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$	576
$\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O}$	891	$\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$	582
$\text{SiO}_2\text{--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$	723	$\text{CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$	723
$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O}$	1126	$\text{CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$	723
$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$	723	$\text{CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$	723
$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaF}_2$	1516		
$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--FeO}$	1288		
$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$	1600		
$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O}$	1299		
$\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--Li}_2\text{O}$	914		
$\text{SiO}_2\text{--K}_2\text{O--Li}_2\text{O}$	888		

ные оценочные данные должны рассматриваться без учета образования новых соединений. Расчет минимальной эвтектической температуры производится по формуле

$$T_n(n) = T_m(T_m / T_{m-1})^{(m-1)(1-m/n)}$$

где T_n — минимальная эвтектическая температура в n -компонентной системе, К; n — число компонентов в исследуемой системе; T_m, T_{m-1} — минимальные эвтектические температуры в системах с меньшим, чем в исследуемой системе, числом компонентов, $2 \leq m \leq (n-1)$.

Расчеты состава эвтектик в многокомпонентных системах, а также количества образующегося расплава могут быть выполнены лишь при наличии специальных программ применительно к ЭВМ либо при помощи методов, описанных в работах Сусарева, Куколева и др. [57, 58]. Так, в частности способ расчета состава тройных эвтектик основан на использовании минимума исходных данных, характеризующих компоненты и бинарные эвтектики. Этот метод может быть применен к многофазовым равновесиям в системах расплав — твердые фазы, позволяя выявить состав, отвечающий экстремуму существования фаз тройной системы. Однако наряду с проведением соответствующих расчетов необходимость построения графиков делает этот метод менее приемлемым для определения состава тройных эвтектик по сравнению с методом, описанным Куколевым [58]. Последний основан на определении количества расплава с использованием правила рычага при наличии изотерм в исследуемых областях системы. В процессе равновесных изменений силикатных систем приходится иметь дело с разложением одной фазы на две фазы иного состава или, наоборот, образованием новой фазы из двух. Поэтому важно установить зависимость между количествами исчезающих и образующихся фаз. Эта зависимость устанавливается правилом рычага.

Пусть исходная фаза состава (концентрации) m (рис. 32) содержит $b\%$ компонента В и взятая в количестве n_2 разлагается на две фазы: а) фазу состава m_1 , содержащую $a\%$ компонента В, и массой K ; б) фазу состава m_2 , содержащую $c\%$ компонента В, и массой P . Тогда $n = K + P$.

Суммарное количество вещества не изменяется при превращении. В этом случае действительны правила:

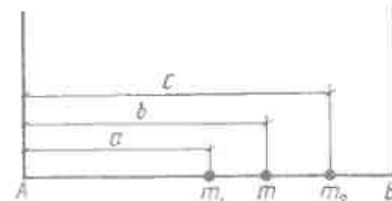


Рис. 32. К выводу правила рычага

1. Точки, изображающие составы полученных фаз m_1 и m_2 , лежат на одной прямой (оси концентрации x) по обе стороны от точки состава m исходной фазы. То же применимо для случая образования фазы состава m из двух фаз состава m_1 и состава m_2 . Тогда точка m должна лежать между точками m_1 и m_2 исходных фаз.

2. Правило рычага устанавливает соотношение между количествами полученных фаз состава m_1 и m_2 и расстояниями между точками, изображающими их состав, и точкой m , изображающей состав исходной смеси

$$\frac{P}{K} = \frac{b-a}{c-b} = \frac{\text{отрезок } m_1 m}{\text{отрезок } m m_2}$$

Правило рычага применяют для определения количественного соотношения фаз с помощью диаграммы состояния. Пусть исходная жидкая фаза состава m_1 охлаждена до температуры t'_2 (рис. 33). Этому состоянию соответствует коннода $m'_2 t'_2$ и изображающая на ней точка состава исходной смеси P_1 . При этой температуре смесь P_1 разлагается на две фазы, жидкую состава m'_2 и твердую B (изображающую ее точку t'_2).

$$\frac{\text{Количество жидкой фазы состава } m'_2}{\text{Количество твердой фазы } B} = \frac{t'_2 P_1}{P_1 m'_2}$$

Для определения содержания какой-либо фазы в смеси, например жидкой, берут производную пропорцию от предыдущей: содержание жидкой фазы P состава m'_2 будет:

$$P = g \frac{\text{отрезок } t'_2 P_1}{\text{коннода } m'_2 t'_2},$$

где g — количество исходной смеси, % по массе.

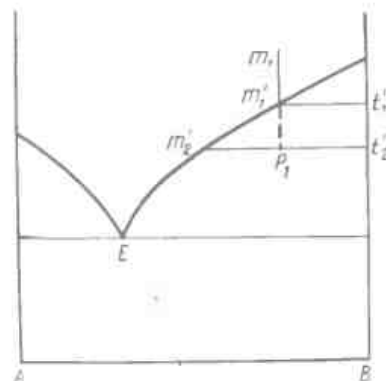


Рис. 33. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы А-В с эвтектикой

Если принять $q = 100$, то искомый результат будет выражен в процентах. Содержание твердого вещества B (% по массе) определяют аналогичным образом

$$B = \frac{\text{Отрезок } P_1 m'_2}{\text{Коннода } m'_2 t'_2} \cdot 100.$$

Пример. Заданный состав расплава содержит 70% Al_2O_3 и 30% SiO_2 (рис. 34). Расплав охлажден до перитектической температуры $1810^\circ C$. Определить количество расплава и твердой фазы при заданной температуре до наступления перитектической реакции и после ее завершения.

Решение 1. До наступления перитектической реакции на горизонтальной Hf находим точку n'' , отвечающую заданному составу исходной смеси. Количество расплава при этом будет:

$$P = (n''f / Hf) \cdot 100 = 69,5\%.$$

Количество твердой фазы Al_2O_3 составит: $100 - 69,5 = 30,5\%$.

2. По окончании реакции твердая фаза будет представлена муллитом Al_2SiO_5 ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), так как все количество Al_2O_3 израсходуется при реакции с жидкостью состава H . На той же конноде Hf точка l отвечает составу муллита. Количество расплава при этом будет $P = (n''l / Hl) \cdot 100 = 17\%$. Количество твердой фазы Al_2SiO_5 составит: $100 - 17 = 83\%$.

Состав расплавов силикатов, образующихся при обжиге керамических материалов, отличается значительной сложностью, поэтому для получения общих закономерностей изменения вязкости от состава целесообразно рассмотреть данные, относящиеся к простым бинарным системам, в которых постепенно изменялось содержание кремнезема и других оксидов.

Зависимость вязкости расплава кремнезема от температуры (рис. 35) показывает, что она сильно превышает вязкость силикатных расплавов сложного состава. Результаты

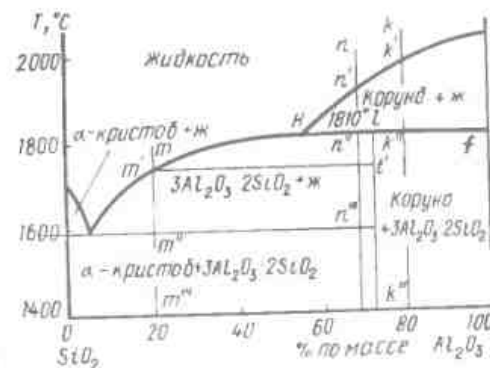


Рис. 34. Диаграмма состояния системы $Al_2O_3-SiO_2$

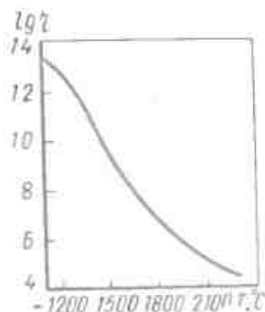


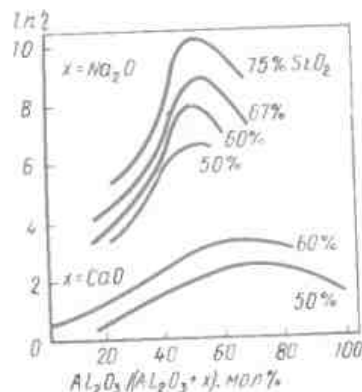
Рис. 35. Зависимость вязкости кремнезема от температуры

определения вязкости расплавленного кремнезема и вязкости кварцевого стекла в области размягчения укладываются на одной и той же кривой. На основании многочисленных экспериментальных исследований физических свойств и структуры кварцевого стекла установлено, что расплав кремнезема представляет собой сплошную пространственную решетку, состоящую из тетраэдров SiO_4 , и что не существует принципиальных отличий между структурой расплавленного кремнезема и кремнезема в застывшем состоянии. В соответствии с этими представлениями в расплаве кремнезема должны существовать агрегаты (SiO_2); подобные агрегаты, но большего размера, должны сохраняться в застывшем кварцевом стекле. На основании экспериментальных и теоретических данных Н.В. Соломин [59] оценил число молекул в агрегате.

С уменьшением содержания кремнезема вязкость расплава уменьшается. При добавлении глинозема к кремнезему вязкость двойных алюмосиликатных расплавов снижается. В этом случае алюминий не изоморфен с кремнием и находится в шестерной координации. При добавлении его к расплаву кремнезема, очевидно, происходят разрывы в кремнекислородной сетке. В расплавах тройных систем $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ алюминий ведет себя двойственно. При фиксированном содержании кремнезема увеличение содержания глинозема приводит к снижению вязкости. Однако при эквимолярном количестве $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ или CaO вязкость расплава возрастает до определенного предела (рис. 36). Такой ход кривых вязкости, по-видимому, связан со сменой координации у ионов алюминия.

Вязкость чистого расплава глинозема при 2150°C равна $0,6 \cdot 10^4$ Па·с, вязкость же расплава, содержащего 50% Al_2O_3 и 50% SiO_2 возрастает примерно в 3 раза ($0,2 \cdot 10^4$ Па·с). Вязкость чистого расплава кремнезема при 2060°C равна $0,2 \cdot 10^4$ Па·с при 2000°C — $0,2 \cdot 10^4$ Па·с. Таким образом, линейная зависимость вязкости силикатных расплавов от температуры показывает, что не существует принципиальных разли-

Рис. 36. Зависимость вязкости стекол в системах $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ и $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ от содержания Al_2O_3



чий в агрегатном состоянии между расплавом и стеклом того же состава, как это было показано для кремнезема. Вязкость гомогенных расплавов силикатов подчиняется линейной зависимости от температуры в соответствии с уравнением

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T}$$

Для частично закристаллизованных расплавов наблюдаются значительные отличия от линейной температурной зависимости вязкости. Наличие в расплаве кристаллов превращает гомогенную ньютоновскую жидкость в суспензию, для которой можно говорить лишь о кажущейся вязкости. Для исследования влияния кристаллов на вязкость силикатных расплавов и горных пород использовали два подхода: со стороны жидкости и со стороны твердого тела. При первом подходе использовали жидкости с различной степенью закристаллизованности. Измерение вязкости проводили при охлаждении расплава горной породы ступенчатым микроскопическим определением количества кристаллов.

При подходе со стороны твердого тела рассматривали два варианта: в первом использовали стеклообразную горную породу; во втором — естественную кристаллическую породу. Это позволяло при подходе со стороны жидкости рассматривать частично закристаллизованные расплавы, содержащие примерно 25–30% кристаллов. При подходе со стороны твердой кристаллической породы при ее частичном плавлении можно было судить о вязкости породы при содержании в ней примерно 5–10% жидкости. Установлено, что при вязком течении переплавленных образцов породы в области размягчения или частичного плавления происходит значительное изменение вязкости.

Еще Левинсон-Лессинг [60] пытался установить связь между кривыми вязкости и молекулярными объемами силикатов. Левинсон-Лессинг показал, что полевые шпаты, лейцит, нефелин отличаются большим молекулярным объемом по сравнению с суммой молекулярных объемов составляющих их оксидов, тогда как для оливинов и пироксенов отмечена противоположная особенность — их молекулярные объемы меньше суммы молекулярных объемов отдельных оксидов.

Эти особенности автор объясняет различным поведением указанных сложных силикатов при плавлении и диссоциации на отдельные оксиды: у одних при этом происходит сжатие (полевой шпат и полевошпатыды), у других — расширение (оливин и пироксен). Если допустить справедливость таких рассуждений, отмечает Левинсон-Лессинг, то ход кривых вязкости можно объяснить разным поведением силикатов при плавлении.

М.М. Скорняков [61], сопоставляя графики вязкости с диаграммами состояния, показал, что прямолинейная зависимость вязкости от температуры наблюдается только выше температуры ликвидуса, ниже которой зафиксированы отклонения от прямой. Эти различия объяснены образованием и ростом кристаллов вблизи температуры ликвидуса.

По К.Г. Куманину и др. [62] ход кривых изотерм вязкости в силикатных системах определяется наличием в расплаве симбиотических групп, отвечающих первой кристаллической фазе данного состава и преобладающих в структуре расплава.

Известно, что с момента появления первых пластических деформаций вплоть до 975°C вязкость огнеупорной часов-ярской глины изменяется по закону прямой линии; в интервале от 975 до 1030°C на кривой вязкости расположен горизонтальный участок, от 1150° до 1250°C наблюдается увеличение вязкости, в этом интервале температур на кривой вязкости латненской глины отмечаются два максимума: при 1030° и 1300°C; температура минимума на кривой вязкости соответствует началу появления кристаллических новообразований, при температуре максимума этот процесс заканчивается. Появление максимума на кривой вязкости объясняется процессами, связанными с разрушением кристаллической решетки глинистых минералов и образованием высокотемпературных кристаллических фаз.

На кривых вязкости легкоплавких глин, построенных в полупрологических координатах, как правило, отмечаются три участка: два из них прямолинейные, один — аномальный, он соответствует формированию структуры материала. Аномалии на таких кривых характеризуются максимумами или "площадками" в определенном температурном интервале.

С увеличением содержания в смесях: $KAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8$ (ортотлаз-альбит) натриевого полевого шпата и уменьшением содержания калиевого вязкость смеси понижается [63]. На изотермах "вязкость — состав" шлаков системы $CaO - Al_2O_3 -$

$-SiO_2$ обнаружены прерывности по отношению к составам, соответствующим изменению фаз, а также минимум в системе $CaO - SiO_2$, соответствующий составу $CaSiO_3$. Наиболее текучие шлаки с отношением

$$(SiO_2 - Al_2O_3) / CaO \approx 1.$$

Увеличение вязкости шлаков легкоплавких глин по мере повышения температуры объясняют процессами кристаллизации или растворения в расплаве компонентов, повышающих вязкость жидкой фазы. Изгибы температурной кривой вязкости фиксируют процессы плавления отдельных компонентов. Прямолинейное падение кривой вязкости с температурой указывает на постоянство состава жидкой фазы.

На кривой температурной зависимости вязкости ситаллизирующихся стекол можно выделить область понижения вязкости, как у обычного стекла, и область кристаллизации, которая характеризуется экстремальным изменением вязкости. Образование кристаллической фазы наблюдается в области температур, соответствующих первому минимуму, образование каждой новой кристаллической фазы происходит при строго определенном температурном максимуме. Аналогичный характер носит кривая вязкости шлакоситаллов.

Вязкость силикатных расплавов различного состава зависит от энергии взаимодействия (а также от прочности связи) частиц и концентрации компонентов. Если энергия связи E_{AA} частиц компонента A меньше, чем E_{BB} компонента B , то вязкость расплава будет повышаться с увеличением содержания компонента B . Характер изотерм вязкости расплава будет определяться взаимодействием частиц A и B . Как и для растворов, здесь возможен ряд случаев. Когда $E_{AB} < E_{BB}$, то на изотерме можно ожидать максимум, если $E_{AB} > E_{BB}$, то — минимум. Если отклонения E_{AB} от E_{AA} и E_{BB} невелики, то вместо кривых с экстремумами кривые будут выпуклыми или вогнутыми к оси абсцисс или близкими к прямым линиям (рис. 37). При взаимодействии A и B с образованием химического соединения необходимо учитывать энергии связей E_{AB-A} , E_{AB-B} , E_{AB-B} .

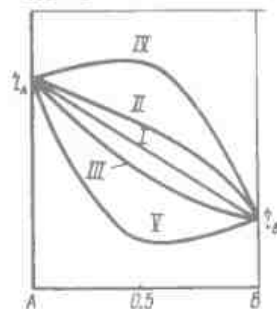
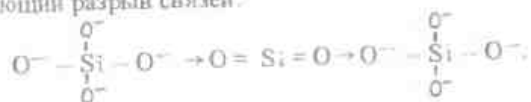


Рис. 37. Зависимость изотерм вязкости от состава, $T = const$
 I—III — отклонения небольшие, IV — $E_{AB} > E_{AA}$,
 $V - E_{AB} < E_{AA}$

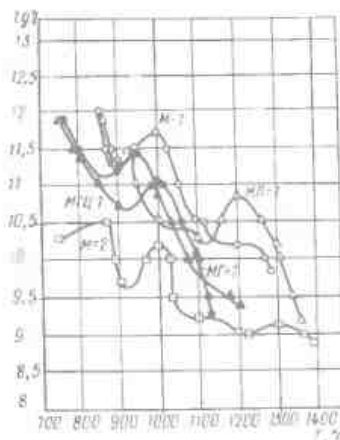
Основная часть энергии вязкого течения силикатных расплавов определяется силами кремнекислородной связи $\text{Si}-\text{O}$. Это подтверждается высокими значениями вязкости и энергии активации вязкого течения расплавленного кремнезема, а также тем, что связи $\text{Si}-\text{O}$ остаются достаточно прочными и в силикатной жидкости. Разрыв связей при вязком течении кремнезема сопровождается образованием наименьшей из возможных группировок атомов Si и O вида SiO_2 . При вязком течении происходит следующий разрыв связей:



Повышение температуры приводит к увеличению числа разорванных связей $\text{Si}-\text{O}$ и снижению энергии активации вязкого течения. Добавление оксидов металлов к расплаву кремнезема приводит к разрыву кремнекислородных связей $\text{Si}-\text{O}$ и замене их на связи $\text{O}-\text{Si}-\text{Me}$, энергия которых слабо зависит от расстояния, что уменьшает энергию перемещения частиц или энергию активации течения. Если бы такие разрывы сетки располагались беспорядочно, то происходило бы монотонное понижение энергии активации вязкого течения с повышением концентрации MeO . При определенном содержании MeO падение энергии активации E_η резко замедляется, что связано, по-видимому, с разрывом трехмерной сетки SiO_2 на отдельные небольшие участки. Постепенное уменьшение энергии активации E_η указывает на небольшие и постоянные изменения в структуре анионов. В расплавах, содержащих 10 (20) до 50% MeO , анионы представляют собой постепенно уменьшающиеся "комочки" с общей формулой $(\text{Si}_n\text{O}_{2n+3})^{6-}$. При добавлении к SiO_2 11–12% Me_2O образуются наиболее крупные "комочки" при $n = 7$ $(\text{Si}_{21}\text{O}_{45})^{6-}$ и при $n = 8$ $(\text{Si}_{24}\text{O}_{51})^{6-}$. При 20% MeO и $n = 4$ состав анионов соответствует формуле $(\text{Si}_{12}\text{O}_{27})^{6-}$. Дальнейшее увеличение содержания MeO приводит к уменьшению "комочков" до прочных трехчленных колец $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ при непрерывном и слабом падении энергии активации E_η . При содержании Me_2O , составляющем 50%, наблюдалось быстрое падение энергии активации вязкого течения, связанное с появлением простейших анионов типа $(\text{SiO}_4)^{4-}$.

Вязкость образующегося расплава и его количество обуславливают весьма важные технологические и технические свойства керамических материалов. Вязкость является одним из параметров процесса спекания керамических масс, обуславливая также склонность изделий к деформации и одно из важнейших технологических свойств — интервал спекшегося состояния, который характеризуется отсутствием кажущейся пористости и признаков недожога или пережога. В связи с этим представляет интерес изучение характера изменения вязкости в зависимости от темпе-

Рис. 38. Зависимость логарифма кажущейся вязкости фарфоровых масс от температуры.



ратуры и влияние скорости этого процесса на спекание керамических масс. При этом речь может идти только об изменении кажущейся (структурной) вязкости.

Вязкость керамических масс наиболее успешно исследована на основе использования метода закручивания образца под действием постоянной нагрузки в условиях непрерывного повышения температуры с заданной скоростью [64–66]. Автором [67] исследована вязкость фарфоровых масс, в которых в качестве плавнеобразующего вещества использован пегматит, а также нетрадиционный сырьевой материал — риолит, представляющий собой полевошпатовую горную породу с тонкораспределенным в ней кварцем. Шихтовый состав исходной массы, % по массе: каолин — 47, глина — 11, кварцевый песок — 22, пегматит — 20. В опытных массах содержание щелочных оксидов было постоянным. В опытной массе M-2 содержание риолита составляло 28%. На кривой вязкости фарфоровых материалов M-1 и M-2 отмечена аномалия, выраженная минимумами и максимумами в интервале температур 850–1000°C (рис. 38). Кривая вязкости снижается прямолинейно в области температур 850–880°C, максимум вязкости соответствует температуре 1000°C.

Температурный интервал аномалии вязкости фарфоровых материалов совпадает с первым экзотермическим пиком на кривой ДТА глинистых материалов. Это служит основанием для предположения о том, что максимум на кривой вязкости и экзотермический пик на кривой ДТА обусловлены одним и тем же процессом. Температура минимума на кривой вязкости соответствует началу появления кристаллических новообразований, при температуре максимума этот процесс заканчивается. Появление максимума на кривой вязкости объясняется процессами, связанными с разрушением кристаллической решетки глинистых ми-

нералов и образованием высокотемпературных кристаллических фаз. Изменение вязкости фарфоровых материалов различно на участке температур 1280–1380°C. Наиболее быстрое снижение вязкости наблюдается для материала М-1. вязкость материала М-4 снижается несколько медленнее, что свидетельствует о начавшемся растворении тугоплавких компонентов.

Полученные данные позволяют предположить большую степень растворения кварца в полевошпатовом расплаве, образованном на основе риолита по сравнению с пегматитом, что согласуется с данными петрографического и рентгенографического анализов.

Введение добавок минерализаторов в состав фарфоровых масс резко интенсифицирует процесс спекания материала, способствует повышению свойств фарфора. Для исследования влияния добавок на вязкость фарфоровых материалов были изготовлены массы на основе риолита (28%), в состав которых вводили добавки Li_2O , MgO и комплексную добавку $\text{MgO} + \text{ZnO}$ (1% по массе) каждого оксида, фарфоровые массы М-1, МЛ-1, МГ-1, МГЦ-1.

Резкое снижение вязкости массы МЛ-1 наблюдалось от начала скручивания до 1120°C (см. рис. 38), максимум вязкости аномального эффекта зафиксирован при температуре 1200°C. Можно отметить, что введение литийсодержащего материала приводит к быстрому нарастанию количества расплава пониженной вязкости с повышением температуры. Температурная область аномального эффекта практически совпадает с интервалом спекшегося состояния фарфоровой массы МЛ-1, что обусловлено повышением вязкости в указанной области.

Определение температурной зависимости вязкости фарфоровых масс МГ-1 и МГЦ-1 показало значительный сдвиг (~100°C) начала скручивания в область температур 750–760°C по сравнению с интервалом 850–870°C для масс без добавок. Максимум вязкости аномального эффекта переходит в область температур 985 и 950°C, что совпадает с данными ДТА о смещении экзотермического пика в область указанных температур (табл. 8). При этом вязкость массы МГЦ-1 после максимума снижается более резко по сравнению с массами МЛ-1, МГ-1.

Учитывая [64], что абсолютное значение кажущейся вязкости однозначно не определяет ширину интервала спекания и на величину последнего в большей степени влияет значение градиента вязкости, можно объяснить различие интервалов спекания фарфоровых материалов. Влияние градиента вязкости на интервал спекания фарфоровых масс представлено в табл. 9.

Из данных табл. 9 следует, что градиент изменения вязкости с изменением температуры в указанном интервале носит различный характер в зависимости от состава стекловидной фазы: резкое падение (большой градиент) вязкости масс, изготовленных с введением магнии и литийсодержащих добавок, и более

Т а б л и ц а 8. Интервал аномалий вязкости фарфоровых масс

Ма- те- ри- ал	Деформация						Экзотермический пик	
	начало		минимум		максимум		интервал, $T, ^\circ\text{C}$	максимум $T, ^\circ\text{C}$
	$T, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$		
М-1	855	10^{11}	880	$1,6\cdot 10^{10}$	1000	$5,2\cdot 10^{10}$	950–1040	1000
М-2	870	$3,1\cdot 10^9$	900	$4,8\cdot 10^9$	1000	$1,5\cdot 10^9$	960–1040	1000
МЛ-1	850	10^{11}	1125	$1,7\cdot 10^9$	1200	$6,5\cdot 10^9$	920–1010	970
МГЦ-1	760	$8\cdot 10^{10}$	850	$1,4\cdot 10^{10}$	950	$2,7\cdot 10^{10}$	910–1000	950
МГ-1	770	$8\cdot 10^{10}$	900	$4,5\cdot 10^9$	985	$8\cdot 10^9$	910–1000	960

Т а б л и ц а 9. Связь интервала спекания с градиентом вязкости фарфоровых масс

Материал	Интервал спекания, $^\circ\text{C}$	Градиент вязкости на температурном участке	
		$\text{Па}\cdot\text{с}$	$T, ^\circ\text{C}$
М-1	60–80	$0,04\cdot 10^{-2}$	1180–1280
М-2	80–100	$0,02\cdot 10^{-2}$	1250–1350
МЛ-1	50–60	$0,06\cdot 10^{-2}$	1200–1300
МГ-1	60–80	$0,04\cdot 10^{-2}$	1100–1200

плавное изменение (малый градиент) вязкости масс на основе риолита. Таким образом, введение риолита взамен пегматита увеличивает вязкость образующегося при обжиге расплава, снижает градиент вязкости, что позволяет уменьшить скорость и расширить интервал спекания фарфора, получить материал, стойкий к деформации в области температур обжига. Введение добавок минерализаторов в состав фарфоровых масс обеспечивает снижение температуры образования расплава, понижает вязкость расплава, повышает температурный градиент вязкости, спекание происходит с большей скоростью при сравнительно низких температурах обжига в узком интервале температур.

Расплав, образующийся при обжиге фарфоровых масс, отличается значительно большей вязкостью по сравнению с вязкостью расплава стеатитовых и кордиеритовых масс. Однако экспериментальные результаты [64] свидетельствуют о несущественном различии вязкости фарфоровых и стеатитовых

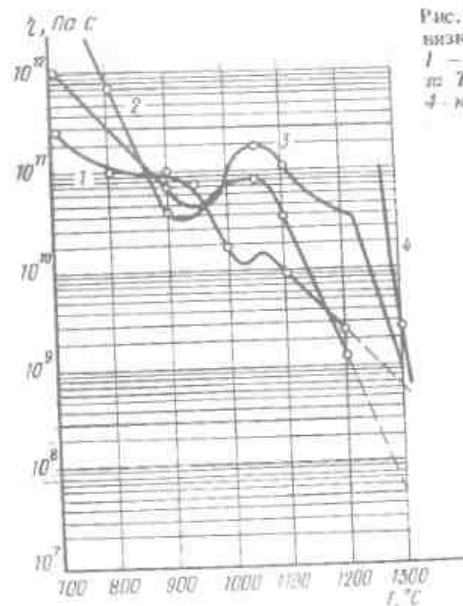


Рис. 39. Зависимость кажущейся вязкости от температуры
1 — фарфора М-23; 2 — стеатита ТК-21; 3 — стеатита СПК-2; 4 — кордиерита К-2

масс: в интервале температур 1000–1300°C вязкость фарфоровых и стеатитовых масс отличается не более чем на один порядок.

Характер изменения вязкости в зависимости от температуры стеатитовых и фарфоровых масс весьма близок: на температурных кривых вязкости зафиксированы минимум и максимум значений $\eta = f(t)$ (рис. 39).

Графики зависимости логарифма вязкости от температуры кордиеритовых материалов, отличающихся, как известно, самым узким интервалом спекшегося состояния, представляют собой почти прямые линии. Это обусловлено наличием в кордиеритовых материалах магнезильной жидкой фазы, вязкость которой с увеличением температуры резко снижается. И так, с увеличением абсолютного значения вязкости интервал спекшегося состояния керамического материала возрастает. Однако показано, что интервал спекания стеатита ТК-21, отличающегося наибольшей абсолютной вязкостью (10^2 Па·с) при температуре спекания, более узок по сравнению с интервалом спекания стеатита СПК-2 и фарфора М-23, которые характеризуются самыми низкими значениями вязкости (см. рис. 39). Это согласуется с работой [43], отмечающей, что более вязкие стекла твердеют быстрее, чем менее вязкие.

Можно констатировать, что керамические материалы, например высоковольтный фарфор, для которого соотношение

Таблица 10. Химический состав электрокерамических материалов

Материал	Содержание оксидов, % по массе			
	RO ₂	R ₂ O ₃	RO	R ₂ O
Фарфор М-23	68,3	25,96	0,44	5,3
Стеатит ТК-21	59,07	6,77	33,65	0,51
Стеатит СПК-2	63,52	7,55	28,22	0,65
Кордиерит К-2	51,36	40,42	7,23	0,99

$\frac{RO_2 + R_2O_3}{O} \gg 1$ (см. табл. 10), отличаются широким интервалом спекшегося состояния. Если соотношение $\frac{RO_2 + R_2O_3}{RO}$ нем-

ного больше 1, например для стеатита, то при обжиге материала образуется маловязкая стеклофаза, что обуславливает сравнительно узкий интервал спекшегося состояния. При дальнейшем увеличении количества RO соотношение $\frac{RO_2 + R_2O_3}{RO}$ составляет 4–5, например для кордиерита, текучесть стеклофазы возрастает, и интервал спекшегося состояния материала практически сводится к минимуму.

Исследования показывают, что интервал спекшегося состояния керамических материалов в значительной мере определяется также дисперсностью исходных компонентов. На примере фарфоровых и стеатитовых материалов экспериментально подтверждено, что при увеличении дисперсности керамических масс возрастает их реакционная способность, возрастает количество образующейся жидкой фазы, расширяется температурный интервал ее существования и снижаются температуры образования расплава и спекания материалов [67–69].

Установлено, что в интервале 1120–1190°C вязкость волластонитового концентрата снижается, при дальнейшем повышении температуры возрастает, достигая при 1300°C значения порядка 10^{11} Па·с (рис. 40). Полученные данные согласуются с предположением о начавшемся образовании псевдоволластонита, высказанным на основе анализа результатов петрографического и рентгеноструктурного исследований.

Определение температурной зависимости кажущейся вязкости волластонитовых масс, изготовленных на основе исходного и измельченного до различной дисперсности концентрата, показало (см. рис. 40) резкое падение вязкости всех опытных масс с повышением температуры (в интервале от начала скручивания 900–1000° до 1050°C). Можно полагать, что состав образующейся жидкой фазы не связан с дисперсностью концентрата и при повышении температуры происходит только снижение ее вязкости при отсутствии процессов растворения кристаллов или кристаллизации. Однако градиент изменения вязкости с температурой в указанном интервале носит различный характер в за-

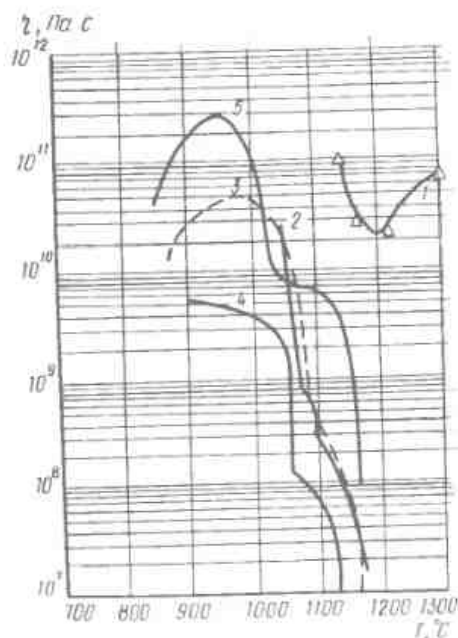


Рис. 40. Температурные кривые кажущейся вязкости чистого метасиликата кальция (1), природного концентрата (2) и масс на основе волластонитового концентрата: 3 — исходного (немолотого); 4 — измельченного в течение 2 ч; 5 — измельченного в течение 4 ч

висимости от дисперсности волластонита, а именно: резкое падение (большой градиент) вязкости масс, изготовленных на основе немолотого и измельченного лишь в течение 2 ч концентрата, и более плавное изменение (малый градиент) вязкости масс, изготовленных на основе концентрата высокой дисперсности. Эти данные подтверждают вывод о том, что волластонитовая масса, изготовленная на основе грубодисперсного концентрата, практически не имеет интервала спекшегося состояния.

Далее для волластонитовых масс отмечается замедление падения и остановка на кривой вязкости с повышением температуры (в интервале 1050–1100 °C), которые говорят о начинающемся растворении тугоплавких компонентов, увеличивающих вязкость жидкой фазы.

Резкое снижение вязкости массы, изготовленной на основе грубодисперсного концентрата, наблюдается от начала скручивания образцов практически во всем исследованном температурном интервале; вязкость масс, изготовленных с применением тонкодисперсного концентрата, характеризуется незначительным ростом в интервале 900–1000 °C, обусловленным, по-видимому, началом процессов растворения тугоплавких компонентов и кристаллизации.

Согласно [70], температурная зависимость вязкости метасиликата кальция характеризуется четырьмя аномальными эффектами при 840°, 1020°, 1130° и 1290 °C. При нагревании волластонитового стекла до 830 °C наблюдается монотонное снижение вязкости, сменяющееся резким возрастанием с максимумом при 930–980 °C, затем начинается последующее уменьшение вязкости, прерывающееся вновь аномальным эффектом при 1180 °C. По завершению последнего уменьшения вязкости продолжается.

При исследовании образцов стекла, состав которых отвечал метасиликату кальция, нагретых до 850 °C, зафиксированы дифракционные максимумы, относящиеся к низкотемпературной β-форме метасиликата кальция — волластониту. Можно предполагать, что образующийся из стекла кристаллический каркас препятствует деформации керамического материала, вследствие чего вязкость повышается, несмотря на рост температуры.

Согласно диаграмме состояния системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ [71], известны две модификации $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ — волластонит (β) и псевдоволластонит (α), температура модификационного перехода составляет 1125 °C. В области температур ниже или выше 1125 °C на этой диаграмме состояния каких-либо структурных изменений не зафиксировано. Однако есть сведения, позволяющие говорить о четырех модификационных формах волластонита. Установлены также близкие свойства двух низкотемпературных модификаций (волластонита и параволластонита), затрудняющие их распознавание. В то же время совершенно отсутствуют данные о температурных границах существования этих модификаций.

Вторая аномалия на вискозиграфме CaSiO_3 связана с переходом волластонита в параволластонит, третья вызывается модификационным превращением в следующую форму — псевдоволластонит. Превращение $\beta = \text{CaSiO}_3$ в параволластонит, судя по началу развития аномального эффекта, происходит при 1030 °C. Причина появления четвертой аномалии при 1290 °C на кривой вязкости в настоящее время достоверно не установлена. Достоверных оснований для объяснения этой аномалии существованием четвертой модификации — протоволластонитом пока не имеется.

Волластонитовая масса оптимального состава на основе тонкодисперсного вибромолотого в течение четырех часов концентрата характеризуется интервалом спекшегося состояния равным 30 °C. При увеличении дисперсности волластонитового концентрата (увеличение продолжительности помола от 2 до 4 ч) незначительно снижается температура спекания материалов (от 1190° до 1180 °C) и расширяется интервал спекшегося состояния от 20 до 30 °C. Следует отметить, что образцы имеют вполне удовлетворительную макроструктуру, трещин и пор в изломах не наблюдается.

Для масс оптимальной дисперсности отмечено также заметное изменение в ходе кривой температурной зависимости вязкости. Оно выражается в площадке на кривой вязкости в определенном температурном интервале. Можно полагать, что такой характер изменения вязкости способствует расширению интервала спекшегося состояния керамического материала.

Используя данные о расчетном количестве жидкой фазы, образующейся в часов-ярской глине, для температур 1350–1400°C, установлена прямая пропорциональность между логарифмом кажущейся вязкости и отношением количества твердой фазы к жидкой. Сравнение вязкости огнеупорных материалов с разным содержанием глинозема (39, 56 и 72%) показало, что порядок значения кажущейся вязкости при 1450°C один и тот же (10^{10} Па·с), несмотря на различное содержание твердой фазы ($V_{\text{тв.ф.}} : V_{\text{ж.ф.}} = 0,54 : 0,98$ соответственно), а значение вязкости образующейся в них жидкой фазы — $10,5 \cdot 10^3$ и 10 Па·с [72].

Исходя из предположения, что $\eta_{\text{каж}} = K \frac{V_{\text{тв.ф.}}}{V_{\text{ж.ф.}}} - \eta_{\text{жф}}$

были определены значения K названных выше огнеупорных материалов с разным содержанием глинозема, которые оказались равными $0,37 \cdot 10^6$; $0,1 \cdot 10^8$; $0,9 \cdot 10^8$ Па·с соответственно. Установлено, что $\lg K$ линейно возрастает по мере увеличения объема твердой фазы. Температура начала деформации огнеупоров под нагрузкой, равной 0,2 МПа, соответствует вязкости порядка 10^{10} Па·с.

От момента начала скручивания, когда количество жидкой фазы составляет примерно 10–20%, до завершения процесса спекания, при котором содержание жидкой фазы в огнеупорных материалах возрастает до 30–50%, изменение отношения содержания твердой фазы к жидкой несущественно по сравнению с изменениями вязкости жидкой фазы. Следовательно, $\eta_{\text{каж}} = K' \eta_{\text{ж.ф.}}$, где $K' = K (V_{\text{тв.ф.}} / V_{\text{ж.ф.}})$.

Анализ кривых изменения вязкости керамических материалов при их термической обработке дает возможность выявить температурные интервалы, в которых происходят физико-химические процессы и процессы структурообразования керамического материала. Ход кривой изменения вязкости керамических материалов разных типов можно приблизительно оценить, располагая сведениями о вязкости стекол соответствующих составов.

Можно констатировать, что в интервале температур спекания вязкость керамических материалов меняется в широких пределах. Отклонение от простейшей зависимости тем сильнее, чем больше ассоциирована жидкость (стекловидная фаза). Резкое снижение вязкости при повышении температуры вызывается либо ассоциацией комплексных анионов, либо изменением характера связи внутри комплексных анионов (т.е. соотно-

шением доли ионной и ковалентной связи). В значительной степени вязкость керамических материалов в термопластическом состоянии определяется также вязкостью основной кристаллической фазы (метасиликат магния, кордиерит и др.).

6. ИНТЕРВАЛ СПЕКШЕГОСЯ СОСТОЯНИЯ И ВЛИЯНИЕ НА НЕГО СОСТАВА СТЕКЛОВИДНОЙ ФАЗЫ

Многие исследователи уделяли большое внимание изучению состава стеклофазы и взаимосвязи его со свойствами (самой) стеклофазы и (свойствами) керамических материалов. Прежде чем рассмотреть эти вопросы, необходимо уделить некоторое внимание современным представлениям о составе и строении стекла, зависимости свойств стекол (в частности, диэлектрических потерь) от их химического состава и строения.

В соответствии с современной теорией строения стекол к оксидам-стеклообразователям относят SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 и др., к нестеклообразующим — оксиды одно- и двухвалентных элементов Na_2O , K_2O , CaO , MgO , BaO , SrO , ZnO , FeO и др. Ионы кремния в кварцевом стекле подвержены в известных условиях изоморфному замещению ионами Al^{3+} и Fe^{3+} в четверной координации. В этом случае ионы Al^{4+} и Fe^{4+} являются стеклообразователями. Такому изоморфному замещению, возможность которого определяется кислородным балансом структурной решетки стекла, способствует наличие оксидов Na_2O , K_2O , BaO . Некоторые оксиды, например MgO , препятствуют этому замещению и тогда Al_2O_3 и Fe_2O_3 являются нестеклообразующими оксидами и находятся в стекле в шестерной координации. Таким образом, ионы алюминия и железа с учетом наличия в стекловидной фазе оксидов, способствующих или тормозящих изоморфное замещение кремния, могут находиться как в четверной, так и в шестерной координации и в соответствии с этим являться оксидами стеклообразующими и нестеклообразующими.

Известно, что внедрение в решетку кварцевого стекла нестеклообразующих оксидов одновалентных элементов (R_2O) приводит к разрыву связи типа $\text{Si} - \text{O}$ в структурном элементе SiO_4 . Когда в решетку кварцевого стекла попадают оксиды двухвалентных элементов (RO), вместо связи $\text{Si} - \text{O}$ возникает связь типа $\text{Si} - \text{O} - \text{R}$ или $\text{Si} - \text{O} - \text{R}$, в результате чего сохраняется непрерывность валентных связей. При этом решетка стекла уплотняется, так как междоузльные расстояния $\text{Si} - \text{O}$ в структурном элементе $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ больше, чем в структурном элементе $\text{Si} - \text{O} - \text{R}$.

О влиянии состава на свойства стекол существует ряд точек зрения. Остановимся на некоторых из них.

А.А.Аппен [73] приводит метод расчета свойств алюмосиликатных стекол путем определения соотношения числа атомов кремния к числу атомов кислорода $\varphi_{Si} = n_{Si} / n_O$. Величина φ_{Si} отражает степень связности кремнекислородного скелета стекла, от которой в значительной мере зависит его свойства. Понятие структурного коэффициента, как величины, дающей численную характеристику элементарной группе, образуемой отдельными оксидами, входящими в состав стекла, приведено в работе Л.И.Демкиной [74]. Структурные коэффициенты отражают природу оксидов в стеклообразном состоянии при наличии в качестве соседей других оксидов, т.е. особенности строения оксидов в стекле, и при расчете свойств стекол должны заменить собой молекулярную массу этих оксидов.

Н.В.Соломин [75] связывает изменение свойств стекол со структурным параметром $N = M/P$, где M — число молекул оксидов металла (оксидов основного характера); P — число мономерных молекул оксидов, образующих полидры. Кроме величины N на изменение свойств стекол прямо или косвенно влияют строение и свойства атомов: число электронов или заряд ядра, характер внешнего электронного слоя, размер ионов.

Для установления зависимости между составом стекловидной фазы и диэлектрическими свойствами стеатитовых материалов П.П. Будниковым, В.Г.Аветиковым и Э.И. Зинько [76] предложен коэффициент молекулярного соотношения (КМС) нестеклообразующих оксидов к оксидам-стеклообразователям в составе стекловидной фазы. Этот коэффициент рассчитывают по следующей формуле:

$$KMC = \frac{R_2O + RO + 0,5 R_2O_3}{RO_2 + 0,5 R_2O_3} = \frac{a + RO}{b + RO_2};$$

$$a = R_2O + b; b = 0,5 R_2O_3.$$

Л.И.Шенудяковым [77] предложено оценивать структуру гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов коэффициентом структуры анионов (КСА), представляющим собой отношение числа содержащихся в системе ионов кислорода к числу ионов-сеткообразователей, способных изоморфно замещать друг друга в структуре анионов.

Из сказанного следует, что для определения любого структурного параметра стекла (φ_{Si} , КМС, N , КСА) необходимо произвести твердое разграничение оксидов, образующих структурную сетку — стеклообразователей и оксидов — модификаторов. Как считает большинство исследователей, к стеклообразователям следует относить оксиды, катионы которых обладают большими зарядами и ионными радиусами и высоким координационным числом. К стеклообразователям следует относить SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 .

Выяснение роли оксида Al в стекле — наиболее сложно. Как уже говорилось, оксид алюминия при вхождении в силикатные стекла претерпевает глубокие изменения: Al^{3+} , окруженный четырьмя ионами кислорода, изоморфно замещает ион Si^{4+} в непрерывном кремнекислородном скелете. Способность алюминия к переходу из одной координации в другую можно определить по формуле А.А.Аппена [73]:

$$(a R_2O + a RO) / a Al_2O_3 = \varphi_{Al}.$$

где a — число молей соответствующих оксидов.

При $\varphi_{Al} \geq 1$ Al находится в четверной координации. Многие перечисленные работы посвящены установлению зависимости между свойствами и составом различных стекол. Возникает вопрос, в какой степени применимы найденные закономерности к стекловидной фазе керамических материалов и какая зависимость существует между предложенными параметрами и свойствами стекловидной фазы? В работе П.П.Будникова, Г.А.Видрика, Р.Г.Орловой [78] предпринята попытка установить зависимость между составом стекловидной фазы стеатита и некоторыми ее свойствами.

Стеатитовая керамика состоит из двух основных фаз: кристаллической, представленной метасиликатом магния (обычно в форме протоэнстатита, и реже — в виде клиноэнстатита), и стекловидной. Различные стеатитовые материалы отличаются в основном только составом и количеством стеклофазы. Исследовались стеатитовые материалы, в состав которых вводили кальциевый и полевошпатовый плавлен, изготовленные на основе тальков различных месторождений, а также энстатитовые породы.

Так как в настоящее время отсутствуют методы, позволяющие экспериментальным путем установить состав стекловидной фазы стеатитовых материалов, то его оценивали расчетным путем. Состав стекол был рассчитан на основании полного химического анализа стеатитовых материалов и фазового состава стеатита, определенного петрографическим методом. Полученные при этом объемные соотношения фаз пересчитывали на массовые с учетом плотности стеатита и метасиликата магния. Структурные параметры исследованных стекол были найдены по указанным выше методам. Параметры рассчитывали согласно приведенным формулам. Расчет параметра по методу А.Винтер-Клайн [79] производили с учетом координации Al^{3+} . Стеклофазы стеатитов, в состав которых вводили кальциевый плавлен,

характеризуются соотношением $\frac{R_2O + RO}{Al_2O_3} > 1$, поэтому Al^{3+} присутствует в них в четверной координации.

Для этой серии стекол $N = (R_2O + RO) / (RO_2 + R_2O_3)$. Стеклофазы стеатитов, в состав которых вводили полевошпато-

вый пламень, — "инвертные". Они характеризуются соотношением $\frac{R_2O + RO}{Al_2O_3} < 1$ ($\sim 0,5$). Таким образом, было принято, что

одна половина ионов Al^{3+} присутствует в стеклофазе в шестерной координации и относится к ионам-стекломодификаторам, другая половина находится в четверной координации и относится к ионам-стеклообразователям. Для этой серии стекол

$$N = (R_2O + RO + 0,5 R_2O_3) / (RO_2 + 0,5 R_2O_3).$$

Коэффициент молекулярного соотношения таких стекол аналогичен значениям подобного показателя, рассмотренного в работе П.П.Будникова, В.Г. Аветикова и др. [76].

Показатель преломления и плотность стекла закономерно возрастают с увеличением структурного параметра и КМС. Как указывалось, в структурном элементе $Si - O - Me$ ($Si - O - R$) расстояние $Si - O$ меньше, чем в элементе $Si - O - Si$, поэтому увеличение содержания оксидов металлов приводит к некоторому искажению тетраэдров SiO_4 в сторону их уплотнения. С ростом значений КМС и N , которые показывают, насколько модифицирована решетка стекла, наблюдается рост его плотности и, следовательно, рост показателя преломления. Увеличение плотности и показателя преломления стекла в зависимости от уменьшения структурного коэффициента объясняется теми же причинами, поскольку структурный коэффициент в отличие от КМС и N возрастает с увеличением содержания SiO_2 . Показатель преломления различных стекол стеатитовых материалов находится практически в прямо пропорциональной зависимости от плотности стекла. В результате исследований показана приемлемость предложенного косвенного метода расчета плотности стекловидных фаз стеатитовых материалов.

В соответствии с теоретическими представлениями о природе возникновения диэлектрических потерь в стеклах следует указать на следующие основные положения. Диэлектрические потери стекла уменьшаются при увеличении прочности связи между элементами структурной решетки стекла и увеличении плотности ее упаковки, так как в этом случае ионы менее подвержены колебаниям в поле высокой частоты. Уменьшению колебаний ионов также способствует увеличение ионного радиуса и атомной массы элементов.

Наибольший эффект по снижению тангенса угла диэлектрических потерь стекол может быть достигнут при введении в их состав оксидов двухвалентных элементов с большим ионным радиусом и атомной массой. Введение оксидов одновалентных элементов, как правило, повышает $tg \delta$ из-за уменьшения прочности связи ионов в структурной решетке стекла и плотности их упаковки. Поэтому увеличивается возможность возникновения больших релаксационных потерь при их колебаниях в поле высокой частоты. В данном случае сохраняется та же, что и у оксидов двухвалентных элементов, закономерность в отношении

влияния на свойства ионных радиусов и атомных масс одновалентных элементов. Ионы K^+ в меньшей степени повышают диэлектрические потери стекол, чем ионы Na^+ . Это связано с большим радиусом иона калия (0,133 нм) по сравнению с ионами натрия (0,095 нм) и большей атомной массой калия (39,1 у.е.) по сравнению с атомной массой натрия (22,99 у.е.).

Зависимость свойств стеатитовых материалов от состава стекла подчиняется этим основным положениям. Увеличение отношения $R_2O : SiO_2$ в стекле приводит к росту $tg \delta$ стеатитовых материалов, увеличение отношения $RO : SiO_2$ снижает $tg \delta$.

Тангенс угла диэлектрических потерь стеатита уменьшается с ростом КМС стеклофазы при условии увеличения отношения $RO : SiO_2$ и постоянного содержания в стеклофазе R_2O и R_2O_3 . Увеличение в составе стеклофазы стеатита содержания нестеклообразующих оксидов двухвалентных элементов, таких, как CaO и BaO , и уменьшение содержания кремнезема выражается в возрастании КМС и обуславливает улучшение диэлектрических свойств стеатита (снижение $tg \delta$). Это является результатом увеличения плотности упаковки ионов в решетке стекла за счет уменьшения междоузльных расстояний $Si - O$ при введении нестеклообразующих двухвалентных катионов.

Количество стекловидной фазы оказывает меньшее влияние на $tg \delta$ стеатитовых материалов, чем ее состав. Это подтверждается тем, что, несмотря на увеличение в некоторых стеатитовых материалах количества стеклофазы при введении различных добавок (по расчетным данным и результатам петрографического исследования), на величину $tg \delta$ больше влияет состав стеклофазы, чем ее количество. Таким образом, абсолютное значение КМС стеклофазы и ее изменение позволяют предопределивать характер изменений тангенса угла диэлектрических потерь.

Механическая прочность стеатитовых материалов снижается, как правило, при наличии в стеклофазе стеатитовых материалов большого количества оксидов одновалентных элементов R_2O . Стеатитовые материалы, содержащие в стеклофазе оксиды двухвалентных элементов RO (Ca , Mg , Zn , Sr , Ba), имеют более высокую механическую прочность, особенно в случае одновременного содержания нескольких оксидов RO , что, вероятно, связано с разрывом связей между кремнием и кислородом при внедрении в кремнеземистое стекло оксидов одновалентных элементов, в то время как при обогащении стекла оксидами двухвалентных элементов не нарушается целостность валентных связей, только вместо связей одного типа ($Si - O$) возникают связи типа $Si - O - R - O - Si$. Однако зависимости механической прочности стеатита от КМС стеклофазы и ее количества в материале не установлено.

Как указывалось, Л.Н. Мелудяковым [77] для алюмосиликатных расплавов предложен параметр, в некоторой степени аналогичный КМС — коэффициент структуры анионов, представляющий собой отношение числа ионов кислорода к числу ионов стеклообразователей, способных изоморфно замещать друг друга в структурах анионов. Однако в отношении координации Al^{3+} он придерживается несколько иной точки зрения. На основании данных [80] по изучению вязкости гомогенных алюмосиликатных расплавов системы $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ установлено, что в них $3/4$ ионов Al^{3+} , находящихся в тетраэдрической координации по кислороду, образуют алюмосиликатные тетраэдры $(AlO_4)^{4-}$, изоморфно замещающие кремнекислородные тетраэдры $(SiO_4)^{4-}$ в кремнекислородных анионах с образованием кремнеалюмоокислородных анионов, а $1/4$ ионов Al^{3+} имеет октаэдрическую координацию и вместе с другими ионами-модификаторами находится в промежутках между кремнеалюмоокислородными анионами, компенсируя положительными зарядами отрицательные. Для алюмосиликатных расплавов предлагается следующая зависимость, характеризующая КСА:

$$КСА = \Sigma O / (Si + 0,75 Al).$$

Для десяти синтезированных в работе [81] составов стекол системы $CaO - MgO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2$ КСА находится в пределах 3,06 — 3,81; φ_{Si} — 0,554 — 0,757. С увеличением значения КСА и уменьшением φ_{Si} температуры максимума экзотермических эффектов понижаются плотность, микротвердость и температура размягчения.

Для шести стеатитовых масс (ТКП, СПК-2, СПК-5, ТК-21, СК-1 и СНЦ) были рассчитаны КМС, КСА и N (табл. 11) и построена зависимость $tg \delta'$ стеатитовых материалов от этих параметров стекла (рис. 41). Как видно из графика, $tg \delta'$ изменяется обратно пропорционально всем трем параметрам. Наиболее точным, по-видимому, является структурный параметр N, который для каждого материала учитывает координации Al^{3+} .

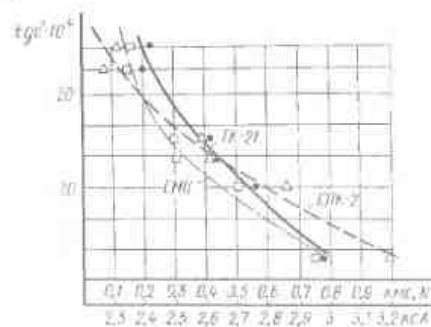


Рис. 41. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь стеатитовых материалов от KSA (ТК-21), KMS (СПК-2); N (СНЦ)

Таблица 11. Расчетные структурные параметры стеклофазы стеатитовых материалов

Масса	Химический состав стеклофазы, % по массе										KMS	КСА	N	$tg \delta' \cdot 10^4$
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	ZnO	BaO	Na_2O	K_2O						
ТКП	71,81	16,4	0,88	9,9			0,62	0,39	0,221	2,31	0,145	25		
СПК-2	70,43	19,3	2,42	5,78			0,75	1,32	0,195	2,27	0,151	20-25		
ТК-21	60,18	17,6	2,52	19,3			0,31	0,19	0,41	2,59	0,3	15		
СПК-5	54,5	19,6	2,38	6,3	15,2		0,71	1,31	0,439	2,61	0,305	12-13		
СК-1	39,46	3,49	2,68			54,26		0,11	0,56	2,86	0,504	10		
СНЦ	37,33	4,44	2,92	0,52	17,2	37	0,13	0,26	0,767	3,19	0,755	2-3		
Состав стеклофазы в мольных долях														
	0,539	0,038	0,016	0,008	0,183	0,289	0,003	0,004						

$$KMS = 0,003 + 0,004 + 0,008 + 0,183 + 0,209 + 0,5(0,038 + 0,016) = 0,767;$$

$$0,539 + 0,5(0,038 + 0,016)$$

Пример дан для стеатитового материала СНЦ.

$$KCA = \frac{\Sigma O}{Si + 0,5 Al}; \Sigma O = \frac{2}{3} RO_2 + \frac{3}{5} R_2O_3 + \frac{1}{2} RO + \frac{1}{3} R_2O;$$

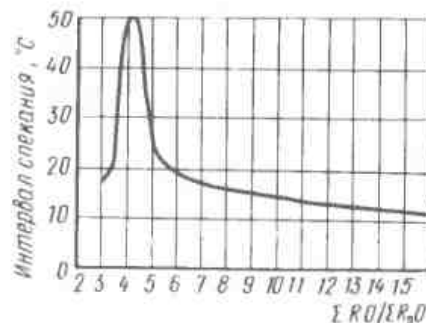
$$Si = \frac{1}{3} SiO_2; Al = \frac{2}{3} Al_2O_3, \text{ где } RO_2; R_2O_3, RO; R_2O - \text{содержание оксидов в мольных долях};$$

$$KCA = \frac{0,36 + 0,023 + 0,01 + 0,004 + 0,092 + 0,105 + 0,002}{0,179 + 0,5 \cdot 0,015} = \frac{0,596}{0,187} = 3,19;$$

$$\varphi_{Al} = \frac{R_2O + RO}{Al_2O_3} = \frac{0,008 + 0,183 + 0,209 + 0,003 + 0,004}{0,038} = 1,773 > 1;$$

$$N = \frac{R_2O + RO}{RO_2 + R_2O_3} = \frac{0,008 + 0,183 + 0,209 + 0,003 + 0,004}{0,539 + 0,038 + 0,016} = 0,775.$$

Рис. 42. Зависимость величины интервала спекшегося состояния стеатитовых масс от расчетного соотношения $\Sigma RO / \Sigma R_2O$



Однако возможна и оценка свойств стеклофазы с помощью КСА, которая рассчитывается наиболее просто.

Таким образом, с помощью расчетных параметров стеклофазы можно предопределить характер изменений тангенса угла диэлектрических потерь стеатита. Для других свойств стеатитовых материалов, таких, как механическая прочность, интервал спекшегося состояния и т.д., пока еще не выявлено четкой зависимости между ними и расчетными параметрами стеклофазы.

Установлена зависимость [82] процесса спекания и свойств керамических широконийсодержащих масс от соотношения $\Sigma RO : \Sigma R_2O$ особенностей структуры и свойств расплава. При определенном значении $\Sigma RO : \Sigma R_2O$, которое, по-видимому, считается оптимальным для образования в расплаве сиботаксических групп, являющихся центрами кристаллизации при сравнительно низких температурах обжига, происходит интенсификация процесса спекания, выражающаяся в снижении температуры и расширении интервала спекания, а также возрастание механической прочности керамики.

На рис. 42 приведена зависимость интервала спекшегося состояния для некоторых стеатитовых материалов от расчетного соотношения $\Sigma RO : \Sigma R_2O$. При $\frac{\Sigma RO}{\Sigma R_2O} \approx 3,8 - 4,3$ интервал спекания достигает 40–50°C, т.е. своего наибольшего значения.

7. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ И РАСЧЕТЫ ВЯЗКОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКОМ ПРЕССОВАНИИ

Термопластическое или горячее прессование широко применяют для оформления изделий из неэластичных керамических порошков, в частности из оксидов различных металлов, карбидов, нитридов и др.

Практика применения горячего прессования позволяет утверждать, что процесс следует проводить быстро — в течение

нескольких минут от начала нагрева до завершения уплотнения. Для этого порошок необходимо нагреть под давлением, которое в начале процесса не должно превышать 10 МПа, а затем при появлении усадки резко повысить до 20–25 МПа.

Для анализа процесса спекания при горячем прессовании, согласно [83], целесообразно воспользоваться цилиндрической системой координат, приняв за ось OZ — ось прессования. В плоскости, перпендикулярной оси OZ, обозначим координаты r и Q ; V — скорость усадки (течения частиц материала); P — давление; τ — касательное напряжение, направление которого в каждой точке будем полагать совпадающим с направлением пластического течения частиц прессуемого материала; η — коэффициент вязкости; U — скорость деформации.

На основании принятых условий координатные скорости $V_r = V_\theta = 0$, нормальные давления $P_z = P_r = P_Q$, а $V = V_r$ — функция только r . Отсюда следует, что применительно к рассматриваемой задаче

$$\tau_k = \tau_s + \eta U = \tau_s + \eta (dV / dr).$$

Рассмотрим элементарный объем материала в пресс-форме — криволинейный параллелепипед с высотой dZ и четырехугольником в основании, длины сторон которого соответственно равны dr , $r d\theta$ и $(r + dr) d\theta$. Условие равновесия элементарного объема при проектировании на ось OZ может быть представлено в виде

$$d\tau_k / dr + \tau_k / r = dP / dZ. \quad (20)$$

Подставив значение τ_k в (20), получим

$$\eta (d^2 v / dr^2) + (\tau_s / r) + (\eta dv / r dr) = (dP / dZ). \quad (21)$$

Из принятого ранее условия, что $V_r = V_\theta = 0$ следует, что

$$dP / dZ = 2 \tau_k / R. \quad (22)$$

Подставив значение dP / dZ из уравнения (22) в уравнение (21) получим

$$dV / dr = -\frac{1}{\eta} [\tau_k (r / R) - \tau_s], \quad (23)$$

где τ_k — касательное напряжение на контакте поверхности материала с формой.

Уравнение (23) показывает, что по мере удаления от стенок матрицы скорость течения частиц возрастает по параболическому закону. Тогда уравнение, позволяющее определить количество материала, протекающего в единицу времени через условную полость, секущую форму в направлении, перпендикулярном оси OZ, будет следующим:

$$Q = 2 \pi \int_0^R r V dr + 2 \pi V_{\max} \int_0^R r dr = \frac{\pi}{\eta} \left[\frac{1}{8} \frac{dP}{dZ} (R^4 - r_0^4) - \frac{\tau_s}{3} (R^3 - r_0^3) \right], \quad (24)$$

где r_0 — радиус, до которого распространяются деформации

При значении τ_s и $r_0 = 0$ уравнение (24) приводится к известному уравнению Пуазейля для течения вязкой жидкости

$$Q = (\pi R^4 / 8 \eta) (d\sigma / dz),$$

где dP / dz — напряжение сдвига.

Это показывает, что пластическое течение чистых оксидов при горячем прессовании с известной степенью точности может быть описано уравнениями течения вязкой жидкости, выражающими условия равновесия и условия неразрывности. С увеличением давления прессования скорость усадки возрастает. Это равнозначно снижению температуры начала усадки, что соответствует опубликованным экспериментальным данным.

Сделаем допущение о том, что при спекании пористое тело представляет собой систему, состоящую из несжимаемой конденсированной фазы и пустоты, которая принята абсолютно сжимаемой, по уравнениям (23) и (24) под давлением сил внешнего давления и капиллярного давления внутри пор находили значения объемной вязкости для различных температур и времени спекания

$$4 \eta \frac{(1-2n) \frac{dn}{n(3-n)dt}}{\frac{\varphi}{2} \frac{dn}{dt}} = -P \frac{4 \sigma (1-n)^{1/3}}{d_1 n^{1/3}}; \quad \frac{\varphi}{2} \frac{dn}{dt} = -\frac{3 \sigma}{r_0} (1-n)^3,$$

где η — коэффициент сдвигов ламинарной вязкости компактного материала; n — коэффициент, равный отношению объема пор в материале к полному объему спекаемого материала; P — приложенное внешнее давление; σ — поверхностное натяжение; d_1 — диаметр частиц спекаемого материала; φ — объемная вязкость; r_0 — средний радиус частиц.

Размер частиц определялся микроскопическим просмотром шлифов образцов, изготовленных при соответствующих температурах и времени экспозиции.

Из экспериментально полученных кривых (рис. 43, 44) можно определить среднюю скорость уменьшения пористости dn / dt материалов из оксидов алюминия, магния и циркония каждого интервала времени при различных температурах спекания.

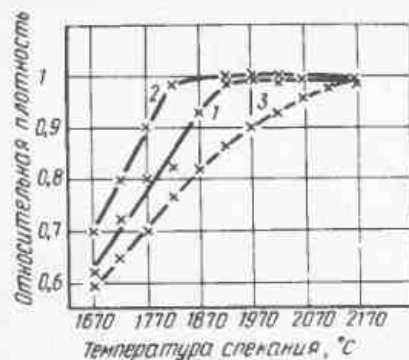


Рис. 43. Зависимости плотности горячепрессованных образцов из оксида алюминия от температуры и времени спекания под давлением 672 МПа при выдержке 15 мин (1); 30 мин (2); 5 мин (3)

Поверхностная энергия твердого оксида алюминия принималась при 1600°C, равной 925 мДж/м², для оксида магния — 1100 мДж/м²; для ZrO₂ — 800 мДж/м², что соответствует весьма приближенным значениям, приводимым в литературе.

Температурный коэффициент поверхностной энергии не учитывался из-за его малости, что не вносит существенных погрешностей. Так, для оксида алюминия он равен 0,1 мДж/(м²·град), что в расчете на исследованный интервал температур 1500 — 1700°C составляет всего 30 мДж/м², т.е. менее 5% абсолютной величины. Зная объемную вязкость, по известным соотношениям рассчитывали коэффициент сдвиговой вязкости

$$\eta = \varphi n (3 - n) / 4 (1 - n) (1 - 2n).$$

Результаты расчета объемной и сдвиговой вязкости для различных температур и времени спекания при горячем прессовании оксидов алюминия, магния и циркония приведены в табл. 12.

Обработка данных эксперимента значительно упрощается при использовании уравнения скорости уплотнения при горячем прессовании Шаттлворса-Маккензи

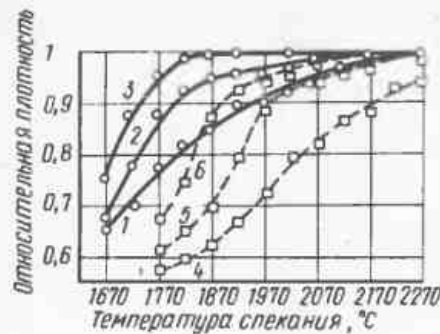


Рис. 44. Зависимость плотности горячепрессованных образцов из MgO (1-3) и ZrO₂ (4-6) от температуры и времени спекания под давлением 672 МПа при выдержке 5 мин (1; 4); 15 мин (2; 5); 30 мин (3; 6)

Таблица 12. Объемная (φ) и сдвиговая (η) вязкость чистых оксидов при горячем прессовании, 10^{-6} Па·с

Температура, К	Длительность экспозиции, мин	Al ₂ O ₃		MgO		ZrO ₂		Размер зерен Г ₀ , мкм			
		φ	η	φ	η	φ	η	Al ₂ O ₃	MgO	ZrO ₂	
1770	10	1,7	0,71	2,07	0,45	0,72	1,57	3	5	6	
	15	1,31	0,38	1,87	0,32	0,48	0,8	6	9	10	
	20	1	0,22	1,51	0,22	0,67	1	9	12	15	
	25	0,85	0,12	1,3	0,15	0,3	0,38	9	15	18	
1870	30	0,75	0,08	0,8	0,06	0,18	0,17	15	18	24	
	10	1,3	0,17	1,86	0,32	0,29	0,3	6	6	10	
	15	1	0,07	0,9	0,09	0,3	0,24	9	9	15	
	20	0,88	0,04	0,82	0,06	0,25	0,15	15	18	21	
1970	25	0,86	0,02	0,79	0,03	0,1	0,03	24	30	24	
	30	0,76	0,01	0,5	0,01	0,08	0,01	27	36	40	
	10	0,78	0,08	0,98	0,07	0,42	0,12	12	15	10	
	15	0,53	0,02	0,99	0,04	0,32	0,05	15	24	15	
	20	0,47	0,01	0,83	0,02	0,18	0,04	24	30	36	
	25	—	—	0,75	0,01	0,15	0,01	—	36	36	
	30	—	—	—	—	—	0,01	—	—	45	

$$\lg(1 - \rho) = (3P / 3\eta) \tau + \lg(1 - \rho_0), \quad (25)$$

где ρ_0 — относительная плотность при $\tau = 0$; ρ — плотность в момент времени τ ; η — вязкость; P — давление прессования.

Из уравнения следует, что в логарифмических координатах зависимость плотности от времени изотермического спекания выражается прямой линией

$$\lg(1 - \rho) = KP\tau + \lg(1 - \rho_0). \quad (26)$$

Значения K и $(1 - \rho_0)$ в уравнении (26) могут быть найдены из двух опытов, проведенных при постоянных температурах и давлении, но с различной выдержкой приложенного давления.

Экспериментально полученные значения плотности и рассчитанные по уравнению (25) очень близки между собой: максимальное отклонение составляет 0,04 [84].

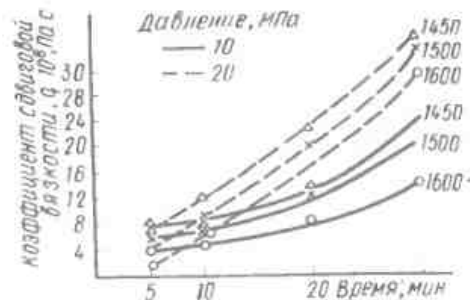
Вязкость при температуре 1870 К массы из измельченного до 0,40 мкм и обожженного при 1720 К глинозема, составляет: $0,75 \cdot 10^8$, при 1970 К — $0,4 \cdot 10^8$, при 2070 К — $0,1 \cdot 10^8$ Па·с, т.е. в интервале 1870–2070 К порядок значения вязкости корунда не меняется.

Из приведенных в табл. 12 данных видно, что объемная и сдвиговая вязкости керамических материалов из чистых Al_2O_3 , MgO и ZrO_2 зависят от температуры спекания и от экспозиции: увеличение температуры горячего прессования и экспозиции вызывают снижение объемной вязкости, характеризующей диссипацию энергии (возрастание энтропии), что свидетельствует о сокращении длительности релаксации. Это согласуется с основными положениями феноменологической теории спекания, по которой работа внешних сил приравнивается к работе диссипативных сил внутреннего трения.

Полученных данных недостаточно для объяснения увеличения объемной вязкости ZrO_2 при повышении температуры до 1970 К. Возможно, оно является следствием экспериментальных погрешностей в определениях пористости и размера зерен, рекристаллизующихся в результате твердофазового спекания. Степень рекристаллизации (отношение размеров зерен исходного порошка и спекленного при определенной температуре) резко возрастает с ростом температуры и длительности экспозиции.

С повышением температуры при одинаковой выдержке скорость уплотнения и плотность образцов при горячем прессовании закономерно увеличиваются. Это говорит о том, что с повышением температуры горячего прессования возрастает текучесть материала и снижается его вязкость. В связи с этим для последующей обработки результатов исследования была использована теория объемного вязкого течения пористых тел и методика, описанная в работе [85].

Рис. 45. Зависимость коэффициента сдвиговой вязкости от времени



Полученные зависимости сдвиговой вязкости от времени представлены на рис. 45. Зависимость вязкости от времени горячего прессования, согласно этому рисунку, подчиняется параболическому закону: $\eta = \eta_0 (1 + \beta t^2)$, где β — постоянная. Это указывает на зависимость

$$\Delta\Phi_{\tau, n} = (P / \eta_0) [1 / (1 + \beta t)],$$

которую можно преобразовать к виду

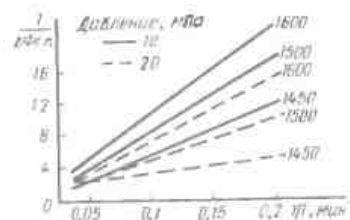
$$1 / \Delta\Phi_{\tau, n} = (\eta_0 / P t) + \beta.$$

Таким образом, устанавливается линейная зависимость обратного значения $\Delta\Phi_{\tau, n}$ от обратного значения времени. Последняя зависимость действительно имеет линейный характер (рис. 46).

Известно, что $\eta_0 = (\text{const} / T) \exp U / RT$. Здесь U — энергия активации процесса вязкого течения, поэтому по его значениям были определены вязкость η_0 оксида иттрия при горячем прессовании соответственно для давлений 10 и 20 МПа.

На рис. 47 представлена зависимость $\ln \eta_0 / T$ от $1 / T$. Энергия активации при переходе от давления 10 МПа к давлению 20 МПа практически не изменяется и составляет 251 кДж/моль. То, что эта величина остается постоянной с изменением давления, указывает на отсутствие поперечного скольжения дислокаций при горячем прессовании. В то же время низкое значение энергии активации соответствует механизму активиро-

Рис. 46. Зависимость $1/\Delta\Phi_{\tau, n}$ от обратного значения времени



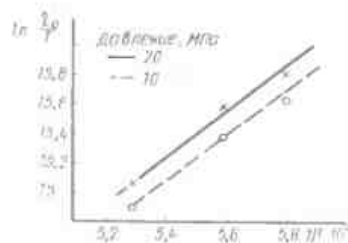


Рис. 47. Зависимость $\ln \eta_0/T$ от обратного значения температуры

ванного скопления дислокаций. В этом кроется причина резкого возрастания скорости уплотнения при горячем прессовании по сравнению с уплотнением порошка при обычном спекании, в основе которого лежат диффузионные процессы течения материала.

Глава четвертая. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Характерной особенностью развития современной техники является стремление сократить (или полностью исключить) дорогостоящие экспериментальные исследования за счет применения различных расчетных методов. В частности, многие проблемы физико-химии силикатов и технологии керамики могут быть решены при помощи термодинамических расчетов.

Физические и физико-химические свойства силикатов — синтезированных керамических материалов определяются, в конечном счете, характером межатомного взаимодействия, энергией связи и обусловленными ими структурными отношениями. Анализируя экспериментальные данные о термодинамических величинах, энергии связи, энтропии, теплоемкости, а также о константах, связанных с термодинамическими свойствами, можно получить информацию, проливающую свет на природу химической связи в силикатах. Реализация возможности количественного определения энергии межатомной связи, теплоты атомизации и образования соединений из твердых компонентов имеет практическое и научное значение.

В последнее время большое внимание уделяется термодинамике химических реакций, протекающих при повышенных температурах, хотя практическое определение термодинамических констант при высоких температурах затруднительно. Поэтому на практике все большее внимание приобретают методы расчета термодинамических свойств соединений и систем, исходя из известных в настоящее время экспериментальных данных о тер-

модинамических свойствах различных веществ и термодинамических параметрах химических реакций [86, 87].

В качестве критерия, позволяющего определить направление процесса, используют химическое сродство, т.е. величину, характеризующую способность веществ к химическому взаимодействию. Поскольку большинство технологических процессов в производстве силикатных материалов осуществляют при постоянном давлении, то в физической химии силикатов в качестве такого критерия используют изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG , называемого энергией Гиббса. Убыль изобарно-изотермического потенциала равна максимально полезной работе обратимого процесса, $A_{\max} = -\Delta G$, т.е. энергия Гиббса характеризует работоспособность системы. При любом процессе, протекающем самопроизвольно при постоянных P и T , энергия Гиббса уменьшается; когда "свободная энергия системы" будет исчерпана и наступит химическое равновесие, величина ΔG приобретает минимальное значение. Следовательно, условием протекания химической реакции служит неравенство $\Delta G < 0$, условием химического равновесия — равенство $\Delta G = 0$.

Отсюда следует, что не может самопроизвольно протекать химическая реакция, для которой $\Delta G > 0$.

Для расчета величины ΔG пользуются формулой

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

и, в частности, $\Delta G_{x,p} = \Delta H_{x,p} - T \Delta S_{x,p}$,

где $\Delta G_{x,p}$ — энергия Гиббса химической реакции.

Располагая значениями стандартной энергии Гиббса ΔG_{298}^0 каждого реагента (эти величины приведены в справочниках физико-химических величин, как и значения ΔH_{298}^0 и S_{298}^0) можно воспользоваться уравнением

$$(\Delta G_{298}^0)_{x,p} = \sum (\Delta G_{298}^0) \text{ продуктов реакции} -$$

$$\sum (\Delta G_{298}^0) \text{ исходных веществ.}$$

Величина $(\Delta G_{298}^0)_{x,p}$ характеризует нормальное (стандартное) химическое сродство и соответствует энергии Гиббса, сопровождающей процесс при температуре 298 К и при условии, что концентрации каждого реагента равны единице. Если величина ΔG соответствует энергии Гиббса при переходе от чистых исходных к чистым конечным веществам, а знак ΔG при данной температуре будет определять направление реакции, то реакция будет идти до конца в направлении, которое соответствует отрицательному значению ΔG .

1. ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ СИЛИКАТОВ И ЭНЕРГЕТИКА ПРОЦЕССОВ СИЛИКАТООБРАЗОВАНИЯ

Энергетическая модель процесса кристаллизации наряду с исходным химическим составом и термодинамическими условиями должна объяснять как последовательность кристаллизации стеклофазы в керамике, так и образование кристаллических фаз в шлаках, стеклах и других искусственных и природных материалах.

Между положением элементов в периодической системе Д.И. Менделеева, энергией решетки соединений, теплотой их образования и скоростями процессов, обусловленных перемещением атомов, существует качественно определенная связь. С уменьшением энергии решетки уменьшается теплота образования соединения, диссоциации, гидратации, плавления, активации при диффузии, ионной электропроводности, диэлектрических потерь, теплота активации при образовании ионных вакансий, температура плавления, механическая и электрическая прочность твердого тела, стойкость к действию химических агентов.

Энергия, выделенная при образовании кристаллической структуры, обычно называется энергией кристаллической решетки. Энергию решетки выбирают в качестве характеристики для установления корреляции между различными свойствами ионных соединений. В теории твердого тела она выражается через ионные радиусы и заряды ионов и, следовательно, связывается с микроскопической структурой и химическим составом соединений [88]. Энергия кристаллической решетки соединений разного типа, промежуточных по характеру химической связи, является сложной величиной, которая подсчитывается на основе так называемого кругового процесса Борна-Габера. Для соединений, структуры которых неизвестны, предложены различные варианты такого расчета (А. Ланда, А. Капустинский, В. Соболев и др.).

Схема энергетических уровней электронов в кристаллах, с одной стороны, связана с параметрами решетки, ее энергетической структурой, с другой — с электронной структурой атома. Валентные электроны атомов имеют несколько дозволенных уровней, поэтому в кристалле образуются, вообще говоря, несколько зон с разрешенными значениями энергии электронов, разделенных зонами запрещенных значений энергии. С уменьшением энергии решетки ширина разрешенных энергетических зон растет, запрещенных — сокращается.

Поглощенная в результате внешнего воздействия на тело энергия частично аккумулируется в образовавшихся устойчивых дефектах. Последние и определяют изменение структурно-чувствительных свойств тела, повышают конфигурационную

энтропию тела. Наличие дефектов структуры изменяет энергетический спектр электронов в кристаллической решетке.

В настоящее время широко известны разнообразные способы энергетических расчетов процесса силикаатообразования для определения последовательности выделения силикатов [89, 90]. При этом в качестве показателя последовательности выделения наиболее часто используется энергия кристаллической решетки.

Идея определения энергоемкости катионов силикатов принадлежит А.Е. Ферсману. Под энергией решетки комплексного соединения А.Е. Ферсман понимал энергию, которую нужно затратить, чтобы разложить кристаллы на устойчивые в природных условиях простые катионы и комплексные анионы. По Ферсману, энергия кристаллической решетки в первом приближении является аддитивной величиной, складывающейся из энергий, вносимых каждым ионом при кристаллизации, последовательность протекания которой в ряде случаев соответствует понижению энергии решетки.

Ферсман обозначил эту величину символом $ЭК$ (энергетическая константа иона). Она также характерна для каждого иона, как его радиус или поляризационные свойства. С помощью ряда допущений Ферсман вычислил $ЭК$ большинства ионов, благодаря чему стало возможным практическое использование развитой им теории. Значения $ЭК$ выражаются в условных единицах (1 усл. ед. $ЭК = 1,64 \cdot 10^{-2}$ кДж).

Ферсман ввел еще одно понятие — валентный энергетический коэффициент или $ВЭК$. $ЭК$ определяет собой энергию иона в целом, а между тем каждый заряженный ион обладает зарядом, который определяет его валентность. Поэтому важно знать не только суммарную энергию иона, но и отдельно энергию его валентности, тогда можно сравнивать между собой ионы различной валентности. Вычисленные Ферсманом значения $ЭК$ позволяют оценивать энергию кристаллической решетки.

В.С. Соболев сделал попытку уточнить вывод уравнения энергии решетки при помощи энергетических коэффициентов Ферсмана путем введения поправочных коэффициентов.

Расчеты энергии кристаллической решетки с использованием $ЭК$ применимы только к решеткам с ионной связью, что существенно ограничивает возможность пользования этим простым приемом расчета. Принципиальная неточность этого метода в применении к решеткам с ионной связью, как отмечает В.И. Лебедев, заключается в том, что каждому иону, вне зависимости от особенностей сочетания с любыми другими ионами, всегда приписывается строго определенный пай энергии. По Соболеву, суммарная энергия кристаллической решетки

$$U = U_1 + U_2$$

где U_1 — функция значения ионных радиусов; U_2 — член, зависящий только от типа ионов, входящих в соединение.

В этом случае общую энергию кристаллической решетки можно представить как $U = m \text{ЭК}_A + n \text{ЭК}_B + c + a + b + U_2$. Добавочный член a представляет собой разность энергии кристаллической решетки полиморфных модификаций. Он обычно мал по сравнению с остальными, и как считает Соболев, им в ряде случаев можно пренебречь. Добавочный член b — это разность между энергией кристаллической решетки, полученной экспериментально (по круговому процессу Борна-Габера для соединений с ионами типа благородного газа), и величиной, вычисленной по формуле А.Ф.Капустинского.

Так как этот член обычно положительный и возрастает главным образом с увеличением радиуса аниона и с уменьшением радиуса и увеличением валентности катиона, то его Соболев рассматривает как показатель поляризации ионов в кристаллической решетке. Величина b очень мала для одно- и двухвалентных катионов и заметна при возрастании валентности. Исходя из формулы энергии решетки Ферсмана, энергию кристаллической решетки соединения типа $A_m B_n$ Соболев представляет в виде $U_K = \text{ЭК}_A n + \text{ЭК}_B m + c$, где величина c может быть положительной или отрицательной и будет равна нулю лишь для того соединения, из которого получены ЭК, т.е. для которого она и принята равной нулю. Однако в большинстве случаев с малой по сравнению с U_K , исходя из этого и следует пользоваться ЭК.

Теоретический (электростатический) метод определения энергии кристаллических решеток — главный для ионных решеток. Он основывается на рассмотрении взаимодействия сил притяжения и отталкивания двух разноименно заряженных частиц. Этот момент был предложен М.Борном и А.Ланде для решеток простых бинарных соединений типа $A_m B_n$, исходя из приложения закона Кулона. Конечная формула для расчета энергии кристаллической решетки имеет вид

$$U = a \frac{w_1 w_2 e^2 N}{R} \left(1 - \frac{1}{m}\right), \quad (27)$$

где a — коэффициент Маделунга (поправка на способ пространственного расположения ионов); w_1, w_2 — валентности катиона и аниона; $e^2 N$ — произведение числа Авогадро на квадрат заряда электрона; R — кратчайшее расстояние между двумя разноименно заряженными ионами, определяемое рентгенометрически, т.е. сумма радиусов катиона и аниона, выраженная в Å ; m — коэффициент отталкивания электронных оболочек атома, приближенно вычисляемый по формуле

$$\gamma = 9 R / (m - 1) \text{Ne}^2 w_1 w_2,$$

где γ — величина сжатия кристалла, определяемая экспериментально.

Значение m изменяется от 4 до 12, но в среднем оно равно 9, и эту величину Борн считал универсальной.

Расчет коэффициента Маделунга для многих химических соединений, а особенно сложных, практически невозможен. Таким образом, сколько-нибудь широкое использование формулы энергии кристаллической решетки Борна-Ланде для расчетов силикатов затруднено. Эти трудности были преодолены А.Ф.Капустинским, который преобразовал формулу (27) в более простую и универсальную, пригодную для расчетов.

Капустинский обратил внимание на пропорциональность коэффициента Маделунга и числа ионов в химической молекуле кристаллической решетки, т.е. числа структурных единиц; на универсальность величины m ; на возможность замены величины R величиной $R_K + R_A$, т.е. суммой ионных радиусов катиона и аниона.

Обозначив через Σn число ионов в рассматриваемой кристаллической решетке и приняв коэффициент Маделунга для решетки в расчете на один ион равным 0,874, коэффициент отталкивания равным средней величине 9 и величину Ne^2 , равной 1385,0 кДж, Капустинский пришел к уравнению энергии кристаллической решетки, в котором все числовые константы сведены в одну и которое позволяет, пользуясь известными уже (стандартными) величинами радиусов ионов, вычислить энергию кристаллической решетки

$$U = 256,1 (\Sigma n w_1 w_2 / R_K + R_A), \quad (28)$$

где Σn — число структурных единиц.

Позднее Капустинский уточнил формулу (28) и представил ее в следующем виде:

$$U = 287,2 \frac{\Sigma n w_K w_A}{R_K + R_A} \left(1 - \frac{0,345}{R_K + R_A}\right). \quad (29)$$

Формула Капустинского, обладая в большинстве случаев несколько меньшей точностью по сравнению с формулой Борна-Ланде, имеет сравнительно с ней более широкое применение, так как позволяет вычислять энергию кристаллической решетки даже таких соединений, структуры которых еще неизвестны.

Более точным способом определения энергии кристаллических решеток, хотя менее универсальным, чем формула Ферсмана, является метод кристаллохимических электроотрицательностей Капустинского, предложившего следующую формулу:

$$U = \Sigma (\gamma_K + \gamma_A), \quad (30)$$

где γ_K и γ_A — кристаллохимические электроотрицательности катиона и аниона, рассчитанные на одну связь; Σ — количество связей.

Величины γ имеют не только размерность энергии, но и характеризуют также энергию присоединения электрона к иону,

выражающую тенденцию перехода ионов из ионного состояния в атомное.

Капустинский рассчитал числовые значения кристаллохимической электроотрицательности отдельных ионов, исходя из экспериментальных величин энергий решеток. Этот метод, как и метод Ферсмана, применим только к ионным решеткам, но значительно менее универсален.

Расчетные данные по энергиям кристаллических решеток силикатов часто противоречат наблюдаемым на практике и не согласуются с известной последовательностью выделения силикатных минералов. Поэтому поиски новых энергетических показателей не прекращаются, например, в качестве таковых предлагались энергия активации образования кристалла и относительная энергоемкость минерала. Вместо ЭК используют также потенциал ионизации катионов. В самом деле, теплота образования катионов складывается из энергии полной ионизации и энергии сублимации, которой можно из-за малости пренебречь; тогда доля энергии отдельного катиона определяется лишь энергией ионизации, пропорциональной потенциалу ионизации, а суммарная ионизация катионов в минерале или в силикатной породе названа относительной энергоемкостью минерала или породы. Определять относительную энергоемкость силикатов предлагается по данным конкретных химических анализов, так как расчет по стехиометрическим формулам неверен в принципе (не учитываются действительные соотношения ионов в решетке).

Сравнение суммарных энергий решеток отдельных силикатных минералов посредством долей энергии, приходящейся на единицу скелета, т.е. на один атом кремния или алюминия, неправомерно, поскольку имеет место энергетическая несоизмеримость из-за структурной неравнозначности. Предлагалось в качестве критерия сравнительной оценки энергетической устойчивости силикатов использовать ту долю энергии решетки, которая приходится на один атом кислорода кремнекислородных тетраэдров силикатов на основе формулы (29). Тогда, наименьшей энергетической устойчивостью характеризуются ортосиликаты, в которых связь между кремнекислородными тетраэдрами осуществляется через катионы металлов. Связи $Me-O$, как правило, энергетически менее выгодны, чем $Si-O$. Энергетическая устойчивость связей кислорода максимальна для кварца, в структуре которого каждый атом кислорода любого тетраэдра входит в состав другого кремнекислородного тетраэдра, благодаря чему во всех направлениях энергетические связи атомов кислорода наиболее выгодны.

Однако и такие энергетические показатели не снимают всех противоречий и не позволяют удовлетворительно решить вопрос о последовательности выделения силикатов. Основной их недостаток, как и критерия энергии кристаллической решетки,

— возможность сопоставления лишь близких по типу соединений, поэтому даже в пределах одного класса силикатов с помощью названных показателей не может быть удовлетворительно объяснено выделение многих из известных сложных соединений (роговая обманка, оливин, плагиоклаз, ортоклаз).

Предпринимались попытки объяснить последовательность кристаллизации минералов и с помощью других характеристик (например, параген А.Ф. Ферсмана). Принципиальная неудача всех таких попыток заключается в том, что в основу их положено ошибочное предположение о последовательности выделения минералов в том или ином процессе, определяемого внутренними энергетическими свойствами этих минералов. При этом не учитывается, что в процессе минералообразования кроме самих минералов, участвует и минералообразующая среда (расплав), состав которой и термодинамические параметры процесса в не меньшей степени, чем энергетические свойства минералов, определяют порядок выделения последних.

Для возникновения какой-либо силикатной кристаллической структуры необходимо прежде всего наличие соответствующих катионов и комплексных анионов, которые при благоприятных условиях вступили бы во взаимодействие. Значения энергии кристаллической решетки, полученные большей частью расчетным путем, пытаются использовать для суждения о времени выделения силикатных минералов. Однако расчет энергии кристаллической решетки любого силиката всегда сложен из-за невозможности точного учета энергии, выделяющейся при образовании комплексного аниона, в котором, несомненно, большое значение имеют ковалентные связи; связи же катионов с комплексными анионами силикатов являются преимущественно ионными. Поэтому выводы о последовательности выделения силикатов в соответствии с энергией кристаллических решеток весьма противоречивы. Наряду с широко известным мнением Ферсмана о том, что при кристаллизации силикатов в начале выделяются минералы с большими значениями энергии кристаллической решетки, известны и другие, диаметрально противоположные точки зрения.

Метод "минус-зарядного потенциала кислорода", предложенный В.И. Лебедевым [90], позволяет вести расчет как по стандартным формулам минералов, так и по кристаллохимическим формулам, полученным непосредственно из конкретного химического анализа.

С уменьшением координационного числа (к.ч.) данного катиона обычно отмечается уменьшение его заряда: заряд магния при переходе от периклаза (к.ч. $Mg = 4$) уменьшается от 1,01 до 0,7; также уменьшается заряд алюминия при переходе от корунда, берилла и шпинели (к.ч. $Al = 6$) к ортоклазу и анортиту (к.ч. $Al = 4$). Таким образом, предположение, что заряд ионов

учитывать значительные изменения объема и энтропии газовой фазы с изменением температуры и давления, т.е. непостоянство отношения $\Delta S : \Delta V$. При расчетах принимают, что приращение объема в указанных реакциях равно объему газовой фазы, а изменением объема твердых фаз в ходе реакции можно пренебречь. Если предположить также, что к газовой фазе применимо уравнение состояния идеальных газов и что ΔH реакции постоянна, то ко всем моновариантным кривым применимо уравнение Клаузиуса–Клапейрона, которое может быть выведено из дифференциального уравнения

$$dG = -SdT + VdP.$$

Принимая во внимание, что для всякого обратимого моновариантного превращения фаз обязательно условие равенства потенциала в начальном и конечном состояниях системы $G_1 = G_2$ и условия равенства приращений $dG_1 = dG_2$, то при изменении внешних условий находим, что

$$dG_2 - dG_1 = -(S_2 - S_1) dT + (V_2 - V_1) dP = 0.$$

Обозначив $S_2 - S_1 = \Delta S$ и $V_2 - V_1 = \Delta V$, получаем $SdT = -VdP$. Так как для идеального газа $VP = RT$, то $\Delta SdT = -RT / P \ln P$ и при $dP / P = d \ln P$ получаем

$$d \ln P = (\Delta S / RT) dT.$$

Когда в процессе диссоциации устанавливается равновесие, то

$$\Delta S = \Delta H / T \text{ и } d \ln P = \frac{\Delta H}{RT^2} dT.$$

Интегрируя это выражение в пределах от $P_1 = 1$ атм до искомого давления и соответственно от температуры T_1 (отвечающей давлению P_1) до температуры T_2 и считая ΔH величиной постоянной, получаем

$$\int_{P_1}^P d \ln P = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} T^{-2} dT,$$

т.е.

$$\ln P = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

или, подставляя значение R и приводя к десятичным логарифмам, получим

$$\lg P = \frac{\Delta H (T_2 - T_1)}{4,576 T_1 T_2}. \quad (31)$$

Уравнение (31) используют для приближенного вычисления кривых равновесия в реакциях декарбонизации. Так, реакция разложения магнезита $MgCO_3 \rightleftharpoons MgO + CO_2$ протекает равновесно при давлении CO_2 1 атм и температуре $410^\circ C$ [94, 95].

Величину $\Delta H_{\text{реакц}}$ можно определить по значениям ΔH_{298} реагирующих фаз, используя данные [94]

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \Delta H_{MgO}^\circ + \Delta H_{CO_2}^\circ - \Delta H_{MgCO_3}^\circ = -602,7 -$$

$$-394,0 + 1114,5 = 117,8 \text{ кДж/моль.}$$

Следовательно,

$$\lg P_{CO_2} = 28110 (T - 683) / 4,576 \cdot 683 \cdot T.$$

Для облегчения вычислений это уравнение логарифмируют

$$\lg \lg P_{CO_2} = \lg 28110 + \lg (T - 683) - \lg 4,576 - \lg 683 - \lg T =$$

$$= 0,3318 + \lg (T - 683) - \lg T$$

и все промежуточные выкладки для удобства располагают, как показано в табл. 13. По рассчитанным значениям давлений CO_2 построена кривая диссоциации доломита $MgCO_3 \rightleftharpoons MgO + CO_2$ (рис. 49). На рис. 49 нанесена также кривая, построенная по экспериментальным данным работы [96].

Таблица 13. Зависимость P_{CO_2} от температуры

T, K	$T - T_1$	$\lg T$	$\lg (T - T_1)$	$\lg \lg P_{CO_2}$	$\lg P_{CO_2}$	P_{CO_2}
773	90	2,8882	1,9542	0,0201	1,0474	11
873	190	2,941	2,2788	0,2918	1,9579	91
973	290	2,9881	2,4624	0,4283	2,6813	480
1073	390	3,0306	2,5911	0,5145	3,2698	1860

Отклонения расчетной кривой от экспериментальной становятся существенными в области высоких температур и давлений, при которых начинают играть факторы, не учтенные в приближенном расчете кривой (отклонение CO_2 от идеальности, изменение объемов фаз.).

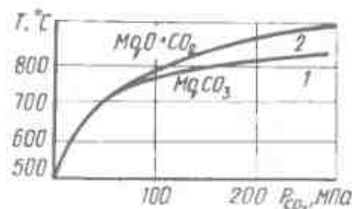


Рис. 49. Кривые диссоциации магнезита
Расчетная: 1 — по уравнению Клаузиуса–Клапейрона; 2 — по экспериментальным данным

Неизвестную для реакции разложения кальцита величину T_1 можно определить приближенно по соотношению

$$\Delta H_{\text{реакц}} = T_1 \Delta S_{\text{реакц}}$$

При этом $\Delta H_{\text{реакц}}$ и $\Delta S_{\text{реакц}}$ вычисляют по табличным значениям ΔH_{298} и ΔS_{298} реагирующих фаз

$$\Delta H_{\text{реакц}} = \Delta H_{\text{CaO}}^0 + \Delta H_{\text{CO}_2}^0 - \Delta H_{\text{CaCO}_3}^0 = 636,5 + 394,1 + 1208,6 = 178 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{\text{реакц}} = S_{\text{CaO}}^0 + S_{\text{CO}_2}^0 - S_{\text{CaCO}_3}^0 = 9,5 + 51,1 - 22,2 = 38,4 \text{ э.е.}$$

Следовательно, $T_1 = 42\,500 / 38,4 = 1109 \text{ К}$. Таким образом,

$$\lg P_{\text{CO}_2} = 42\,500 (T - 1109) / (4,576 \cdot 1109 T).$$

Логарифмируя это уравнение, получают: $\lg \lg P_{\text{CO}_2} = \lg 42\,500 + \lg (T - 1109) - \lg 4,575 - \lg 1109 - \lg T = 0,92307 + \lg (T - 1109) - \lg T$.

Произведя все промежуточные арифметические действия (как и в случае расчета диссоциации магнезита), было установлено, что при 750 и 800°C давление паров P_{CO_2} для кальцита близко к нулю, при 1000°C составляет 2,9; при 1100°C — 12, при 1250°C — 41, при 1400°C — 17. На рис. 50 нанесена кривая диссоциации кальцита, построенная по рассчитанным значениям давлений CO_2 в сравнении с экспериментальными данными [96].

Для реакции разложения дикарбонатного карбоната — доломита



при 500, 600, 700 и 800°C величину ΔG реакции для требуемых температур можно определить с помощью уравнения

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 (T - 298).$$

Величины ΔG_{298}^0 и ΔS_{298}^0 реакции находят по справочным значениям ΔG_{298}^0 и S_{298}^0 реагирующих фаз

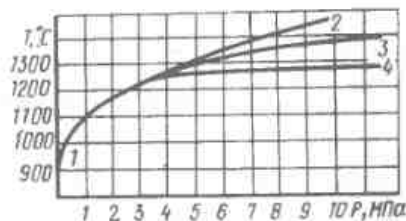


Рис. 50. Кривые диссоциации кальцита
Расчетная: 1 — по уравнению Клаузиуса-Клайперона; 2 — по экспериментальным данным Харкера и Туттла; 3 — по данным Бейкера; 4 — по данным Смита и Адамса

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta G_{\text{CaCO}_3}^0 + \Delta G_{\text{MgO}}^0 + \Delta G_{\text{CO}_2}^0 - \Delta G_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}^0 = 72,1 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{298}^0 = S_{\text{CaCO}_3}^0 + S_{\text{MgO}}^0 + S_{\text{CO}_2}^0 - S_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}^0 = 22,2 + 6,4 + 51,06 - 37,9 = 41,76 \text{ э.е.}$$

Следовательно, $\Delta G_T^0 = 17\,200 - 41,76 (T - 298)$.

Порядок вычислений и полученные результаты приведены в табл. 14.

Таблица 14. Зависимость ΔG_T^0 доломита от температуры

T, К	T-298, К	$\Delta S (T - 298)$	ΔG_T^0 кДж/моль
773	475	19 800	-10,9
873	575	24 000	-28,45
973	675	28 200	-45,95
1073	775	32 350	-63,31

Полученные значения ΔG_T^0 реакции используют для вычисления равновесных давлений CO_2 для соответствующих температур по уравнению $\Delta G_T^0 = -RT \ln P = -4,575 T \lg P_{\text{CO}_2}$. Отсюда

$$\lg P_{\text{CO}_2} = - \frac{\Delta G_T^0}{4,75 T}$$

Для облегчения расчетов это равенство логарифмируют

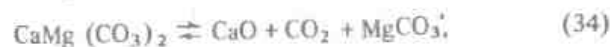
$$\lg \lg P_{\text{CO}_2} = \lg (-\Delta G_T^0) - \lg 4,75 - \lg T.$$

Порядок вычислений и полученный результат P_{CO_2} доломита в зависимости от температуры приведены в табл. 15. На рис. 51 нанесены расчетная кривая, построенная по значениям P_{CO_2} , а также кривая, полученная по экспериментальным данным [96, 97].

Таблица 15. Температурная зависимость давления CO_2

T, К	$\lg(-\Delta G_T)$	$\lg T$	$\lg \lg P_{\text{CO}_2}$	$\lg P_{\text{CO}_2}$	P_{CO_2}
773	3,4150	2,8882	1,8664	0,7352	5,5
873	3,8325	2,941	0,2311	1,7026	50
973	4,0414	2,9881	0,3929	2,4711	295
1073	4,1804	3,0306	0,4894	3,0861	1220

Для анализа термодинамических условий разложения доломита в работе [97] исследованы четыре возможных варианта протекания этого процесса:



На основании известных термодинамических данных рассчитанные величины ΔG для названных выше четырех реакций диссоциации доломита в температурном интервале 800–1400 К приведены на рис. 52.

Анализ характера изменения ΔG_T° показывает, что из четырех возможных реакций в указанном интервале наиболее предпочтительны реакции с образованием MgO , CO_2 и CaCO_3 [см. (33)] и реакции разложения доломита на оксиды выше 1200 К CaO , MgO и CO_2 [см. (32)]. При сравнении энергии Гиббса химических реакций образования оксидов тех же элементов оказывается, что на 1 моль образующегося оксида получают следующие значения энергии (при $T = 1600^\circ\text{C}$), кДж: $\text{Ca} - 431$; $\text{Mg} - 369,6$; $\text{Mn} - 245,5$; $\text{Fe} - 147,9$. Энергия связей металла с O_2 уменьшается в той же последовательности, что и температуры диссоциации соответствующих карбонатов. Установлены следующие значения тепловых эффектов реакций разложения карбонатов (кДж): $\text{Li}_2\text{CO}_3 = \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 230,03$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 324,9$; $\text{K}_2\text{CO}_3 = \text{K}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 426,8$.

Для перерасчета давления диссоциации карбонатов можно воспользоваться уравнением зависимости константы равновесия от температуры следующего вида:

$$\lg K_{\text{CO}_2} = -\frac{\Delta H_{298}}{4,576 T} + 3,5 \lg T + 3,2.$$

С увеличением теплового эффекта процесса разложения карбонатов возрастает их устойчивость: наименее устойчив LiCO_3 , наиболее — K_2CO_3 (карбонаты цезия, натрия и рубидия занимают промежуточное положение) [98, 99].

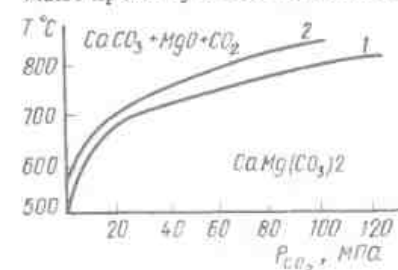
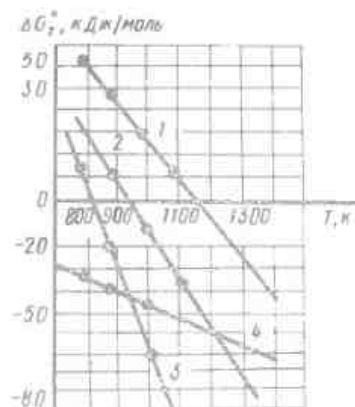


Рис. 51. Кривые диссоциации доломита
1 — расчетная; 2 — по экспериментальным данным Графа и Гольдшмита; Харкера и Туттла

Рис. 52. Зависимость энергии Гиббса реакции диссоциации доломита от температуры в интервале 800–1400 К; кривые 1–4 соответствуют уравнениям реакции (32)–(35)



3. ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ БРУСИТА

Гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в технологии керамики известен как исходное сырье для получения чистого оксида магния, а также как один из компонентов талькошамотной (кордиеритовой) керамики. Большие отечественные запасы природного гидроксида магния — брусита, весьма чистого и почти отвечающего формуле $\text{Mg}(\text{OH})_2$, делают его весьма ценным сырьем для получения плавленого оксида магния (периклаза), который находит широкое применение для изготовления огнеупоров и порошков изоляции для электронагревательных приборов (например, кабелей, ТЭН и др.).

Термографическими исследованиями установлено, что при нагревании брусита имеют место два экзотермических эффекта с максимумами при 410 и 750°C . Первый эффект, протекающий в интервале температур 360– 540°C , обусловлен дегидратацией минерала, потери при прокаливании при этом составляют 20,3%. В процессе нагревания до 870°C , материал претерпевает расширение, связанное с разрыхлением, достигающим максимальной величины 2,1% при температуре 540°C . Довольно размытый экзотермический эффект в пределах температур 587– 750°C по всей вероятности обусловлен декарбонизацией карбоната магния, образующегося в результате длительного хранения брусита, ППП, составляющие к концу эффекта 30,79%, подтверждают это предположение. После 800°C ППП не меняются.

Энергия Гиббса ΔG_T° реакции разложения брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ при стандартных условиях, рассчитанная с помощью табличных [100] значений ΔG_{298}° реагирующих фаз, составляет:

$$\Delta G_{\text{реакц}}^\circ = \Delta G_{\text{MgO}}^\circ + \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \Delta G_{\text{Mg}(\text{OH})_2}^\circ = -570 + (-229) - [-835,8] = 35,7 \text{ кДж/моль}.$$

Для определения ΔG_T реакции при высоких температурах можно использовать уравнения зависимости теплоемкостей от температуры:

$$(c_p)_{\text{Mg(OH)}_2} = 10,40 + 27,0 \cdot 10^{-3} T; \quad (36)$$

$$(c_p)_{\text{MgO}} = 10,18 + 1,74 \cdot 10^{-3} T - 1,48 \cdot 10^5 T^{-2}; \quad (37)$$

$$(c_p)_{\text{H}_2\text{O}} = 7,20 + 2,70 \cdot 10^{-3} T. \quad (38)$$

Отсюда Δc_p на основании уравнений (36–38) будет $\Delta c_p = (10,18 + 7,2 - 10,4) + (1,74 + 2,7 - 27) \cdot 10^{-3} T - 1,48 \cdot 10^5 T^{-2}$, где $\Delta a = 6,98$; $\Delta b = -22,56 \cdot 10^{-3}$; $\Delta c = -1,48 \cdot 10^5$.

Известно, что если Δc_p описывается формулой $\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT - \Delta cT^2$, то величина ΔG реакции при высоких температурах определяется по уравнению $\Delta G_T = \Delta H_0 - \Delta aT \ln T - (\Delta b/2) T^2 + \Delta c T$. Полученные данные приведены в табл. 16.

Таблица 16. Энергия Гиббса реакции разложения брусита

T, K	ΔG_T , кДж/моль
673	-4 600
773	-7 830
873	-10 930
973	-13 870

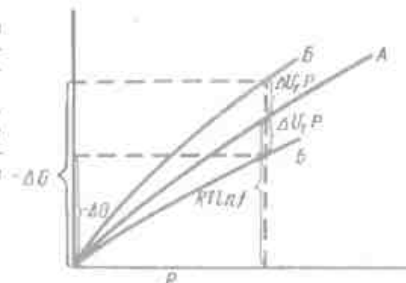
При таком расчете не приняты во внимание отклонения водяного пара от идеальности и изменения объемов реагирующих твердых фаз. Чтобы устранить ошибку, связанную с отклонением газовой фазы от идеальности, используют уравнение Клаузиуса–Клапейрона, то в форме, учитывающей значительные изменения объема и энтропии газовой фазы с изменением T и P. Общее изменение объема можно представить в виде суммы $\Delta V_{\text{конд}} + \Delta V_{\text{газ}}$, откуда

$$(\Delta G_T)_{P=1} + \int_1^P \Delta V_{\text{конд}} dP + \int_1^P \Delta V_{\text{газ}} dP = 0. \quad (39)$$

При этом ΔV в этом уравнении определяет изменение объема твердых фаз в ходе реакции $\Delta V_T = V_{\text{MgO}} - V_{\text{Mg(OH)}_2}$.

Так V_{MgO} и $V_{\text{Mg(OH)}_2}$ – молярные объемы соединений, которые рассчитывают по формуле $V = M/\gamma$, где M – молекулярная масса; γ – плотность; $\Delta V_T = V_{\text{MgO}} - V_{\text{Mg(OH)}_2} = (11,23 - 24,31) \cdot 10^{-6} = -13,08 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$.

Рис. 53. Схема учета изменения объема твердых фаз при расчете равновесия реакций с участием газовой фазы. а – основная кривая зависимости энергии Гиббса газовой фазы от давления; б – вспомогательные кривые (расположенные выше и ниже значения ΔV)



Считая $\Delta V_{\text{конд}}$ в реакции разложения брусита величиной постоянной и заменяя $(P - 1)$ на P (что практически не отразится на результате вычислений), получают

$$\int_1^P \Delta V_T dP = \Delta V_T P = -1,33 P \text{ Дж/моль}.$$

Тогда окончательно имеем $\Delta G = - \int_1^P \Delta V_{\text{газ}} dP + 1,33 P$ или $\Delta G_T = -4,575 T \lg f + 1,33 P$ (где f – летучесть H_2O). Для упрощения решения этого уравнения относительно P целесообразно воспользоваться следующим приемом. На кривой зависимости энергии Гиббса H_2O от давления при разных температурах, наряду с имеющейся кривой для данной температуры, строят вспомогательную кривую таким образом, чтобы для каждого значения давления ордината точки на вспомогательной кривой отличалась от ординаты основной кривой на величину $\Delta V_T P$ (рис. 53) (кривая зависимости $\Delta G = f(P)$ для водяного пара приведена на рис. 54). Тогда вспомогательная кривая будет давать решения (39). Поскольку в случае разложения брусита ΔV_T имеет отрицательный знак (величина $\Delta V_T P$ противоположна по знаку величине $RT \ln f$) вспомогательная кривая будет

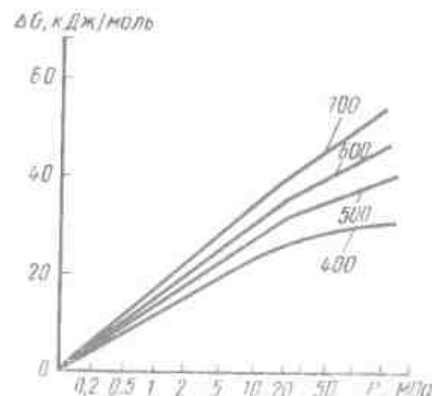


Рис. 54. Зависимость энергии Гиббса водяного пара от давления (цифры на кривых – $T^\circ\text{C}$)

располагаться на диаграмме ниже основной кривой (см. рис. 53).

С помощью вспомогательных кривых для температур 400–700°C непосредственно определяют P_{H_2O} . Результаты расчета приведены в табл. 17.

Таблица 17. Расчетные давления водяного пара

$T, ^\circ C$	$\Delta G_T^0, \text{кДж/моль}$	$P_{H_2O}, \text{МПа}$
400	-4 600	3,3
500	-7 830	20
600	-10 930	103
700	-13 870	295

Кривая, построенная по полученным величинам P_{H_2O} , приведена на рис. 55. Здесь же приведена кривая, построенная по экспериментальным данным. Как видно из сравнения обеих кривых, в данном случае наблюдается вполне удовлетворительное согласие экспериментальных и теоретически рассчитанных значений P_{H_2O} . Кривая, характеризующая изменение с температурой энергии Гиббса дегидратации брусита $Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$, определяется на графике $\Delta G = f(T)$ соответствующими кривыми, относящимися к веществам – участникам реакции.

Как видно из рис. 56, энергия Гиббса образования H_2O и оксида магния с повышением температуры возрастает медленнее энергии Гиббса образования гидроксида магния – брусита. Эти соотношения типичны для реакций дегидратации, вследствие чего во всех случаях $\Delta G_{\text{реакции}} = (\Delta G_{H_2O} + \Delta G_{\text{безводн}}) - \Delta G_{\text{водн}}$ с ростом температуры уменьшается, так как энтропия дегидратации $\Delta S_{\text{реакции}}$ имеет положительное значение.

Таким образом, с помощью термодинамического метода представляется возможным провести расчеты изменений объе-

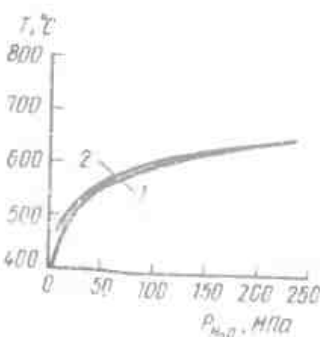
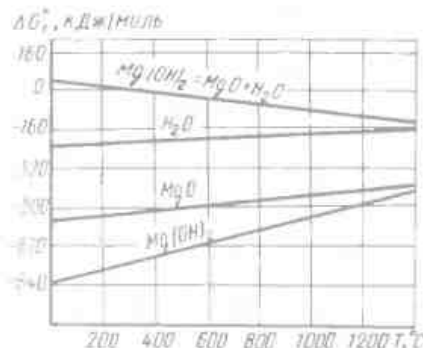


Рис. 55. Кривые равновесной реакции разложения брусита
1 – расчетная; 2 – экспериментальная

Рис. 56. Зависимость энергии Гиббса от температуры оксида магния, брусита, воды и реакции между ними при стандартном давлении



мов реагирующих твердых фаз в зависимости от температуры, что весьма важно в технологии керамики (реакции дегидратации, декарбонизации и др.).

4. АНАЛИЗ ПОВЕДЕНИЯ ОКСИДОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Оксиды щелочно-земельных металлов находят широкое применение в технологии керамики. В качестве компонентов шихты они входят в состав стекол, глазурей, ситаллов, керамических и огнеупорных материалов. Оксид магния, получаемый из карбонатов, гидроксида (брусита) или других соединений, как отмечалось в п.3, применяют в качестве электроизоляционного и огнеупорного материала, оксиды кальция, стронция, бария (в виде различных соединений) используют в технологии анортитовых, цельзиановых и других керамических материалов, для получения цементов со специальными свойствами, стекол, глазурей, эмалей и т.п. В связи с этим оценка поведения оксидов щелочно-земельных металлов при повышенных температурах представляет несомненный интерес.

Кристалл MeX , в котором Me – металл, а X – электроотрицательный элемент, при данном давлении и температуре образует структуру, отвечающую минимуму свободной энергии. В общем случае имеем:

$$G = H - TS,$$

где G – энергия Гиббса; H – энтальпия; T – абсолютная температура; S – энтропия.

При $T = 0$ и $G = H$ кристалл MeX полностью упорядочен. Следовательно, все атомы Me и X при $T = 0$ располагаются в соответствующих узлах кристаллической решетки. Однако при $T > 0$ энтропийный член приобретает все большее значе-

ние и состояние с наименьшей энергией соответствует кристалл с определенной степенью разупорядочивания, при котором атомы Me и X занимают несвойственные им места в решетке или уходят из кристалла, образуя вакантные узлы.

Оксиды щелочно-земельных металлов относительно тугоплавки и обладают малым значением давления пара. Они испаряются и разлагаются при повышенной температуре



где подстрочные индексы обозначают фазовое состояние

Значения парциального давления компонентов Me и X связаны между собой константой равновесия реакции, т.е.

$$K_p = P_{\text{Me}} P_{\text{X}_2}^{1/2}$$

Общее давление пара над твердым соединением в предположении, что газовая фаза содержит в значительных концентрациях только одноатомные молекулы металла и двухатомные молекулы кислорода, равно

$$P_{\text{общ}} = P_{\text{Me}} + P_{\text{X}_2}$$

В такой системе [101] при любой определенной температуре T должно устанавливаться некоторое минимальное общее давление ($P_{\text{мин}}$), которое соответствует условию

$$P = 2 P_{\text{X}_2} = 2^{1/3} K_p^{1/3} \quad (40)$$

Из условия (40) следует, что в точке минимума давления состав пара и твердой фазы одинаков. С изменением состава паровой фазы и температуры изменяется и состав твердой фазы.

Высокотемпературный обжиг оксидов щелочно-земельных металлов приводит к изменению состава твердой и газовой фаз

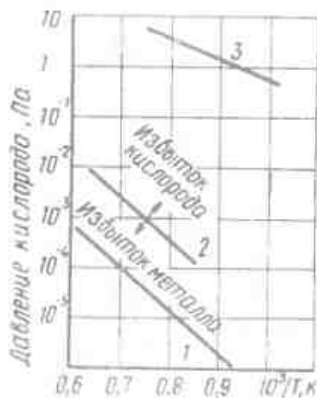
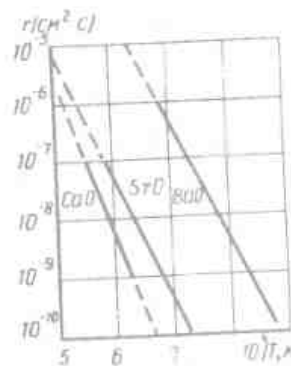


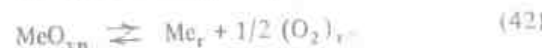
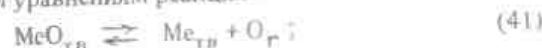
Рис. 57. Зависимость давления кислорода, соответствующего стехиометрическому составу оксидов щелочно-земельных металлов, от температуры

1 - SrO; 2 - BaO; 3 - (Ba, Sr)O

Рис. 58. Зависимости скорости испарения оксидов щелочно-земельных металлов от температуры



до тех пор, пока их составы не станут идентичными, а в твердой фазе не накопится соответствующий избыток щелочно-земельного металла (недостаток кислорода). Действительно, прокаливание оксида бария при достаточно высокой температуре формирует нестехиометрическое соединение с избытком металла уже в первые минуты прокаливания [102], предельная концентрация избыточного металла увеличивается с температурой. На рис. 57 показана зависимость давления кислорода, соответствующего оксидам щелочно-земельных металлов стехиометрического состава. Выше этих кривых лежат области с избытком кислорода и твердой фазы (дырочный проводник), ниже - с избытком металла (электронный проводник). На рис. 57 видно, что оксиды стехиометрического состава существуют при достаточно высоких давлениях кислорода ($10^{-8} - 10^{-3}$ кПа) и соответственно низких давлениях бария ($10^{-13} - 10^{-15}$ кПа). Стационарные давления диссоциации оксидов металлов II группы соответствуют давлениям, рассчитанным по двум возможным уравнениям реакции:



Результаты расчетов показали, что термическая устойчивость максимальна для оксида кальция, примерно одинакова для оксидов стронция, бария: значения давления пара металла, вычисленные по уравнениям (41) и (42), мало отличаются. На рис. 58 показаны зависимости скорости испарения оксидов бария, стронция и кальция от температуры. Аналитические выражения этих зависимостей приведены в табл. 18. В табл. 19 приведены параметры процесса взаимодействия карбонатов с оксидами алюминия, кремния и железа, наиболее часто применяемыми в технологии керамики и огнеупоров. По данным комплексных термографических исследований определены температурные

Таблица 18. Скорость испарения, г/см²·с, и давление пара, МПа, оксидов щелочно-земельных металлов

Оксид	$\lg W$	$\lg P$	Температура испарения, К	Интервал температур, К
CaO	8,16 T	12,35 T	323	1500-1750
SrO	7,3 T	10,62 T	410	1400-1650
BaO	7,7 T	11,72 T	383,5	1100-1500

Таблица 19. Кинетические параметры процесса взаимодействия карбонатов кальция, стронция, бария с оксидами алюминия, кремния и железа

Смесь	Температурный интервал, °C	Температура максимальной скорости реакции, °C	Порядок реакции	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
CaCO ₃ ·Al ₂ O ₃	580-900	870	0,2	154,8
SrCO ₃ ·Al ₂ O ₃	700-1060	1010	0,8	109,2
BaCO ₃ ·Al ₂ O ₃	720-1100	-	-	108,3
CaCO ₃ ·SiO ₂	580-920	870	0,1	154,8
SrCO ₃ ·SiO ₂	620-1100	-	-	123,5
CaCO ₃ ·Fe ₂ O ₃	620-1100	-	-	126
SrCO ₃ ·Fe ₂ O ₃	580-900	860	0,2	201
BaCO ₃ ·Fe ₂ O ₃	680-1050	880	0,5	210
BaCO ₃ ·Fe ₂ O ₃	700-1100	960	-	165

интервалы эффектом в расчетах энергии активации взаимодействия.

В смесях карбоната кальция с оксидами алюминия происходит собственно термическое разложение CaCO₃. В смеси оксидов с карбонатами бария и стронция подобного разложения отсутствует: на этой основе составлен следующий ряд реакционной способности оксидов [103, 104]



Исследование термической стабильности оксидов щелочно-земельных металлов и их смесей с оксидами алюминия, железа и кремния представляется необходимым при изучении кинетики твердофазовых реакций, при обосновании выбора необходимых компонентов для изготовления керамических материалов, изделия из которых предназначены к эксплуатации в условиях глубокого вакуума и высоких температур. С помощью термодинамического расчета может быть проведен предварительный выбор оксидов, наиболее предпочтительных с точки зрения термостабильности в таких условиях.

5. РАСЧЕТЫ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МУЛЛИТА

Один из основных кристаллообразующих минералов в составе керамических материалов — муллит. Он образуется при обжиге глины и каолинов, а также керамических масс, содержащих глинистые компоненты. Состав муллита был предметом многочисленных исследований, в результате которых установлено его изменение от 3 Al₂O₃·2 SiO₂ до 2 Al₂O₃·SiO₂. Состав муллита исследователи определяли различными методами, в том числе выделяли муллит из керамического материала химическим способом, а также исследовали кристаллическую структуру муллита. Были также предприняты многочисленные попытки обосновать состав муллита термодинамическими расчетами.

В работе [105] термодинамическим анализом реакций синтеза муллита состава 3 Al₂O₃·2 SiO₂ при соотношении оксидов, равном 1:1, установлен предпочтительность образования муллита указанного состава при низких температурах и повышение термодинамической вероятности получения силлиманита состава Al₂O₃·SiO₂ при высоких. Одновременно показано, что при соотношении оксидов, равном 3:2, во всем интервале температур наиболее вероятно образование муллита состава 3 Al₂O₃·2 SiO₂.

Проведен [106] термодинамический анализ реакций синтеза муллита составов 3 Al₂O₃·2 SiO₂ и 2 Al₂O₃·SiO₂, а также силлиманита при соотношениях оксидов Al₂O₃·SiO₂, имеющих место при обжиге различных силикатных материалов (3:2, 2:1, 1:1). Исходные термодинамические данные (табл. 20) в основ-

Таблица 20. Исходные термодинамические данные соединений системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Соединение	S_{298}° , Дж/моль × град.	ΔH_{298}° , кДж/ моль	ΔG_{298}° , кДж/ моль	Коэффициенты уравнения			Интервал температур, К
				a/4,19	b/4,19 × 10 ³	c/4,19 × 10 ⁵	
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	113,4	-2730	-2560	42,24	6	-12,1	298 - 1700
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	252	-7560	-7190	84,22	20	-25,0	—
$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	151,2	-4620	-4375	73,15	11,6	-23,75	—
Al_2O_3	50,4	-1680	-1584	27,43	3,06	-8,47	298 - 1800
SiO_2	41,9	-840	-798	11,22	8,2	-2,7	298 - 848

ном взяты из справочных таблиц [100]: для соединения $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ энтропия, энтальпия и ΔG рассчитаны по методу сравнения.

При соотношении оксидов, равном 3:2, возможны следующие реакции:



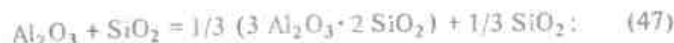
Для этих реакций установлены уравнения зависимости энергии Гиббса от температуры, по которым рассчитаны значения ΔG_T° в интервале температур от 1000 до 2000 К (табл. 21).

Таблица 21. Значения ΔG_T° , кДж/моль, реакций для соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 3 : 2$

Уравнения реакций	Температура, К					
	1000	1200	1400	1600	1800	2000
(43)	-800	-785	-755	-724	-700	-664
(44)	-410	-414	-425	-427	-436	-440
(45)	-392	-396	-400	-405	-410	-414

При соотношении исходных оксидов, равном 3:2, реакция образования муллита состава $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ наиболее предпочтительна, так как характеризуется наибольшим отрицательным значением ΔG_T° .

При соотношении оксидов, равным 1:1, можно предположить реакции, описываемые следующими уравнениями:



Для этих реакций значений ΔG_T° приведены в табл. 22.

Таблица 22. Значения ΔG_T° , кДж, реакций для соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1$

Уравнения реакций	Температура, К					
	1000	1200	1400	1600	1800	2000
(46)	-213	-221	-225	-234	-242	-247
(47)	-280	-276	-273	-271	-267	-266
(48)	-210	-211	-212	-225	-234	-246

Реакция образования муллита состава $3 \text{Al}_2\text{O}_3 : 2 \text{SiO}_2$ при соотношении исходных оксидов, равном 1:1, характеризуется наибольшим отрицательным значением ΔG . Однако разница в величинах ΔG всех трех реакций значительно меньше, чем при соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 3:2$. Следовательно, в рассматриваемом случае характер синтезируемого материала может зависеть от дисперсности исходных компонентов, вида сырьевых материалов, режима обжига и других факторов.

При соотношении Al_2O_3 и SiO_2 , равном 2:1, возможные реакции описываются следующими уравнениями:



Значения ΔG этих реакций приведены в табл. 23.

Т а б л и ц а 23. Значения ΔG_T^0 , кДж/реакций для соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 2:1$

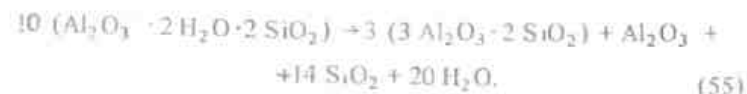
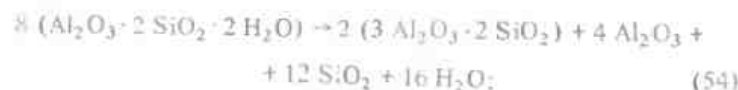
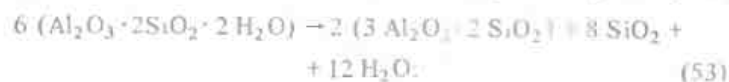
Уравнение реакции	Температура, К					
	1000	1200	1400	1600	1800	2000
(49)	-414	-418	-425	-427	-436	-445
(50)	-213	-218	-221	-230	-238	-247
(51)	-382	-373	-360	-350	-326	-300

При соотношении оксидов, равном 2:1, реакция образования муллита состава $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ характеризуется максимальным отрицательным значением ΔG во всем интервале рассмотренных температур. Следовательно, возможность образования такого соединения вполне вероятна.

Таким образом, проведенные термодинамические расчеты подтверждают возможность образования в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ муллита двух составов: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Наличие в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ кристаллических фаз двух составов осложняет их идентификацию в поликристаллических системах, однако возможность их существования следует учитывать при анализе структуры многих керамических материалов.

А.Х.Исмаилов [107] провел расчет энергии Гиббса реакций образования муллита из каолинита в температурном интервале 298–1700 К и определил условия образования стабильных форм муллита.

При синтезе муллита из каолинита протекают следующие реакции:



Для расчета значений ΔG_T^0 по методике [87] получены следующие уравнения зависимости $\Delta G = f(T)$ для реакций (52)–(55):

$$\Delta G_T^0 = -7592 + 2,7 T \ln T + 28,6 \cdot 10^{-3} T^2 + 12 \cdot 10^5 T^{-1} - 50,3 T;$$

$$\Delta G_T^0 = -15184 + 5,4 T \ln T + 57,2 \cdot 10^{-3} T^2 + 24 \cdot 10^5 T^{-1} - 101 T;$$

$$\Delta G_T^0 = -83075 - 131 T \ln T + 54,2 \cdot 10^{-3} T^2 + 66,3 \cdot 10^5 T^{-1} - 409 T;$$

$$\Delta G_T^0 = -56587 - 108 T \ln T + 75,2 \cdot 10^{-3} T^2 + 39,2 \cdot 10^5 T^{-1} + 613 T.$$

В табл. 24 приведены значения ΔG_T^0 этих реакций при различной температуре. Как видно из таблицы, по величине изменения энергии Гиббса наиболее благоприятны реакции (54) и (55), так как они отличаются максимально высокими отрицательными значениями во всем интервале рассматриваемых температур. Высокие отрицательные значения ΔG_T^0 реакций (54) и (55) свидетельствуют также об окончательном формировании одной из двух элементарных ячеек муллита $2(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$, что подтверждается теоретическим обоснованием механизма образования муллита состава $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Т а б л и ц а 24. Энергия Гиббса реакций синтеза муллита при различных температурах

Уравнение реакции	ΔG_T^0 реакций, кДж/моль, при температуре, К							
	298	500	700	900	1100	1130	1150	1170
(52)	-62,7	-92	-117	-137	-113	-104	-103	-82
(53)	-125	-183	-234	-266	-225	-205	-204	-165
(54)	-1530	-2870	-4160	-5600	-9400	-12100	-14600	-18000
(55)	-117	-246	-450	-935	-1480	-4300	-5430	-7200

В.Ф. Павловым и В.С. Митрохиным [108] была предпринята попытка термодинамического обоснования образования муллита составов 3:2 и 2:1 из метакаолинита, а также возможности их взаимных переходов. Были рассмотрены следующие реакции:

образование муллита состава 3:2 из метакаолинита:



образование муллита состава 2:1 из метакаолинита:



переход муллита состава 2:1 в состав 3:2 по реакции



переход муллита состава 2:1 в состав 3:2 по реакции



Исходные термодинамические данные, необходимые для расчета, заимствованы из литературы [109] (по муллитовому составу 2:1 рассчитаны авторами [108] и представлены в табл. 25. Энтропия S_{298}° муллита состава 2:1 была рассчитана по уравнению множественной регрессии для расчета энтропии минералов с учетом того, что муллит относится к цепочечным силикатам (см. табл. 25). Уравнение $c_p = f(T)$ муллита состава 2:1 было рассчитано по методике Ландля [110].

Результаты расчетов изменения энергии Гиббса реакций с повышением температуры обжига (область высоких температур) сведены в табл. 26.

Проведенные термодинамические расчеты показали, что при температуре обжига 1366 К наиболее предпочтительным будет образование из метакаолинита муллита состава 2:1, при дальнейшем повышении температуры обжига возрастает термодинамическая вероятность образования муллита состава 3:2.

Авторы [108] высказали предположение, что при обжиге каолинитсодержащих масс формирование муллита из метакаолинита начинается от состава $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ или, по крайней мере, от состава с большим содержанием Al_2O_3 , чем в муллите состава $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. С повышением температуры обжига происходит упорядочение структуры муллита через

Таблица 26. Энергия Гиббса реакций (56) – (59) при различных температурах

Уравнения реакции	ΔG_T° , кДж/моль, при температуре, К						
	798	998	1198	1398	1598	1798	1998
(56)	-171	-174	-177	-181	-183	-188	-192
(57)	-177	-179	-179,5	-180	-180	-180	-180
(58)	7,1	5,6	3,4	0,58	2,7	-6,3	-10,2
(59)	6,6	4,7	2,2	-1,01	-4,6	-8,6	-12,7

Таблица 25. Исходные термодинамические данные

Соединение	$-\Delta H_{298}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta C_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , э.е.	$c_p = a + bT + cT^2$			Интервал температур, К
				a/4,19	$b \cdot 10^3/4,19$	$c \cdot 10^{-5}/4,19$	
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ метаксаолинит	3310	3100	32,78	55,3	8	-15,32	298–1573
$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ корунд	1650	1570	12,18	27,49	2,82	-8,32	298–1800
$3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ муллит	6700	6400	64,43	111,29	13,06	-33,12	298–2000
$2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ муллит	4250	4000	38,3	52,59	13,62	2,28	298–2000
SiO_2 – стекло	900	850	11,33	13,38	3,68	-3,45	298–2000
$\alpha - \text{SiO}_2$ – кварц	900	860	8,872	14,41	1,94		898–2000

метастабильные формы с большим содержанием Al_2O_3 к составу, приближающемуся к 3:2, как более термодинамически устойчивому.

6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА КОРДИЕРИТА

Согласно [86], в системе $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ существуют двойные соединения: $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$, $MgO \cdot Al_2O_3$, $MgO \cdot SiO_2$, $2 MgO \cdot SiO_2$ и тройное соединение $2 MgO \cdot 2 Al_2O_3 \cdot 5 SiO_2$.

Кордиеритовая керамика находит широкое применение в технике. Это объясняется удачным сочетанием в ней важнейших свойств — термической стойкости, дуговой стойкости и достаточно высокой механической прочностью. К тому же сравнительно проста технология изготовления из нее изделий.

При изучении химических реакций, протекающих при обжиге глины с добавками карбоната магния, с целью установления предпочтительности одних реакций перед другими и с целью определения термодинамической устойчивости кристаллизующихся фаз проведен термодинамический анализ реакций, предположительно протекающий в этих массах [111]. Для оценки возможности протекания реакций и определения их направленности была рассмотрена зависимость энергии Гиббса реакций от типа исходных материалов.

Термодинамический расчет образования кордиерита из чистых оксидов, приведенный в табл. 27 [112, 113], показывает теоретическую возможность образования в первую очередь кордиерита, затем муллита, шпиннеля, форстерита и эвстатита. Для вычисления энергии Гиббса было использовано уравнение

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ.$$

Петрографическое исследование показало, что, вначале образуется гексагональная форма кордиерита — индиалит и при повышении температуры до $1300^\circ C$ переходит в ромбический кордиерит. Образование кордиерита в массах на основе талька происходит с участием жидкой фазы, формирующейся за счет примесей в сырьевых материалах и способствующей получению плотного материала. В массах на основе магнезита кордиерит образуется в виде гексагональной формы — индиалита — из оксидов, полученных при разложении сырьевых материалов, и через промежуточное соединение — муллит. Интенсивное образование кордиерита во всех массах происходит в интервале температур $1300-1400^\circ C$ независимо от вида сырьевых материалов.

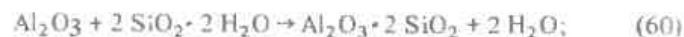
Поскольку глина представлена каолинитом и кварцем, то массы на основе глины с добавками магнезита можно условно рассматривать как систему $MgCO_3$ — каолинит — кварц; выше температуры начала разложения магнезита и каолинита как сис-

Таблица 27. Энергия Гиббса реакций образования некоторых соединений при различных температурах

Соединение	ΔG_T° , кДж/моль, при температурах, К									
	1373	1473	1573	1623	1673	1723	1773			
$Mg_2Al_4Si_6O_{18}$ кордиерит	-9160	-9170	-9175	-9178	-9180	-9185	-9192			
$Al_6Si_2O_{14}$ муллит	-7110	-7180	-7200	-7220	-7240	-7250	-7280			
$MgAl_2O_4$ шпинель	-2400	-2410	-2418	-2423	-2430	-2440	-2450			
Mg_2SiO_4 форстерит	-2300	-2310	-2320	-2325	-2330	-2335	-2340			
$Mg_2Si_2O_6$ эвстатит	-1630	-1637	-1642	-1653	-1658	-1661	-1665			

тему MgCO_3 — метаксаолинит-кварц. В этих системах были рассмотрены следующие реакции:

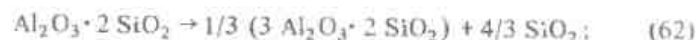
разложение каолинита:



разложение магнезита



синтез муллита из метаксаолинита:



синтез шпинели из метаксаолинита и периклаза:



синтез метасиликата магния из оксидов:



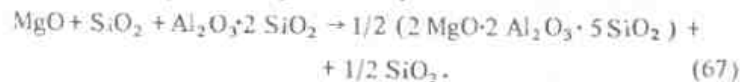
синтез ортосиликата магния из оксидов:



синтез шпинели из оксидов:



синтез кордиерита из периклаза, кремнезема и метаксаолинита:



Исходные термодинамические данные, необходимые для термодинамических расчетов, были заимствованы из [100, 109] и представлены в табл. 28. Для каждой реакции были выведены уравнения энергии Гиббса и построены графики (рис. 59) зависимости $\Delta G_T^\circ = f(T)$ [11]. Проведен анализ значения ΔG_T° реакций при соотношении MgO : кварц + метаксаолинит, равном 1:1:1.

На основе данных табл. 28 для реакций (60) — (67) были соответственно составлены уравнения зависимости энергии Гиббса от температуры

$$\Delta G_T^\circ = 57100 - 8,7 T \ln T + 11,14 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,65 \cdot 10^5 T^{-1} - 22,6 T; \quad (60 \text{ а})$$

$$\Delta G_T^\circ = 28136 - 2,11 T \ln T + 4,95 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,32 \cdot 10^5 T^{-1} - 31,14 T; \quad (61 \text{ а})$$

Таблица 28. Исходные термодинамические данные

Соединение	$-\Delta H_{298}^\circ$ кДж/моль	$-\Delta G_{298}^\circ$ кДж/моль	$c_p = a + bT + cT^2$			Температурный интервал, К
			$a/4,19$	$b \cdot 10^3 / 4,19$	$c \cdot 10^{-5} / 4,19$	
MgO	600	570	10,18	1,74	-1,48	298–2100
CO_2	394	395	10,57	2,10	-2,06	298–2500
α -кварц	900	860	14,41	1,94	—	848–2000
Шпинель	2310	2180	36,8	6,4	-9,78	298–1800
MgCO_3	1120	1030	18,62	13,8	-4,16	298–750
Метаксаолинит	3310	3100	55,3	8	-15,32	298–1573
Муллит	6700	6400	111,29	13,06	-33,12	298–2000
Клиноэвстатит	1550	1450	24,55	4,74	-6,28	298–1600
Форстерит	2190	2060	35,81	6,54	-8,52	298–1800
Кордиерит	9180	8670	443,83	25,8	-38,6	298–1650
Эвстатит	1550	1465	20,59	12,00	-4,06	298–800

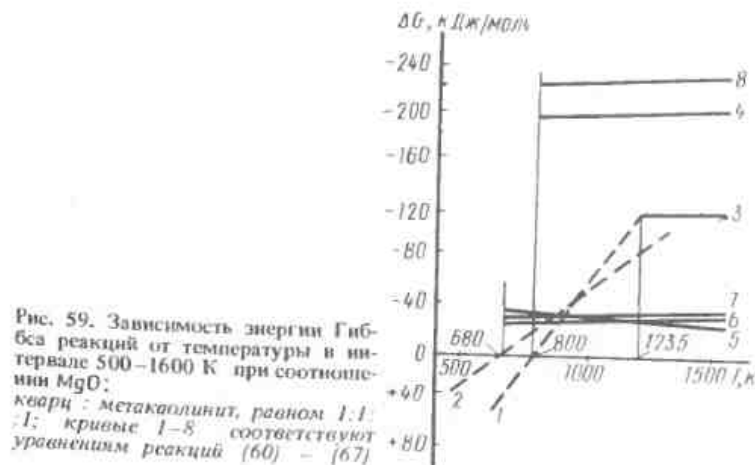


Рис. 59. Зависимость энергии Гиббса реакций от температуры в интервале 500–1600 К при соотношении MgO : кварц + метаксаолинит, равном 1:1:1; кривые 1–8 соответствуют уравнениям реакций (60) — (67)

$$\Delta G_T^0 = -31435 + 3,33 T \ln T - 4,76 \cdot 10^{-3} T^2 + 5,5 \cdot 10^5 T^{-1} - 16,55 T; \quad (62 \text{ а})$$

$$\Delta G_T^0 = -47290 + 1,92 T \ln T - 2,01 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,06 \cdot 10^5 T^{-1} - 13,77 T; \quad (63 \text{ а})$$

$$\Delta G_T^0 = -11284 - 3,14 T \ln T + 1,66 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,4 \cdot 10^5 T^{-1} + 23,25 T; \quad (64 \text{ а})$$

$$\Delta G_T^0 = -9025 - 0,52 T \ln T - 0,28 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,39 \cdot 10^5 T^{-1} + 4,77 T; \quad (65 \text{ а})$$

$$\Delta G_T^0 = -8688 + 0,87 T \ln T - 0,92 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,04 \cdot 10^5 T^{-1} - 5,28 T; \quad (66 \text{ а})$$

$$\Delta G_T^0 = -52409 + 0,77 T \ln T - 1,09 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,25 \cdot 10^5 T^{-1} - 8,15 T. \quad (67 \text{ а})$$

По установленным уравнениям были рассчитаны значения энергии Гиббса реакций в температурном интервале 900–1600 К, которые сведены в табл. 29 и представлены графически на рис. 59.

Для выявления взаимной устойчивости образующихся соединений был проведен анализ по составам для соотношения MgO: кварц: метакриолит, равном 1:1:1, в области температур от 680 К (начало разложения магнезита) до 1600 К [112]. Результаты анализа приведены в табл. 30.

Таблица 29. Энергия Гиббса реакций (60) – (67) при различных температурах

Уравнения реакций	ΔG_T^0 , кДж/моль, при температуре, К				
	900	1100	1300	1500	1600
(60)	-32,5	-86	-	-	-
(61)	-37	-68	-	-	-
(62)	-122	-122	-123,5	-126	-127
(63)	-207	-209	-212	-214	-216
(64)	-32,8	-31,4	-30	-28,3	-27,4
(65)	-37	-37,2	-37	-38,2	-38,5
(66)	-33,1	-33,3	-33,5	-33,9	-34
(67)	-236	-236	-240	-245	-246

Таблица 30. Термодинамическая последовательность устойчивости соединений системы MgO – кварц – метакриолит при соотношении соответственно 1:1:1

Термодинамические ряды устойчивости, начиная с максимально устойчивого соединения при температуре, К			
680–800	800–1000	1000–1235	1235–1600
MgSiO ₃	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈
Mg ₂ SiO ₄	MgAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄
	MgSiO ₃	Mg ₂ SiO ₄	3 Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂
	Mg ₂ SiO ₄	MgSiO ₃	Mg ₂ SiO ₄
			MgSiO ₃

В соответствии с проведенными расчетами в системе MgO – кварц – метакриолит при соотношении исходных компонентов, равном 1:1:1, к термодинамически наиболее устойчивым соединениям (конечным продуктам) в области температур 680–800 К относится метасиликат магнезия, выше 800 К – Mg₂Al₄Si₅O₁₈.

Осуществление той или иной реакции зависит не только от значения ΔG , но и от факторов кинетического порядка, главные из которых – энергия активации и скорость осуществления данного процесса. Поскольку твердофазовые процессы в силикатных системах протекают при высоких температурах, то влиянием активационных барьеров можно пренебречь.

В смесях оксидов MgO и SiO₂ всегда первичным продуктом реакции является ортосиликат магнезия Mg₂SiO₄, что может быть прежде всего результатом действия кинетических факторов. Образование же наиболее термодинамически устойчивого соединения MgSiO₃ возможно по реакции

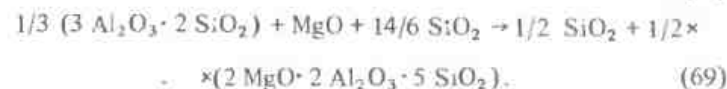
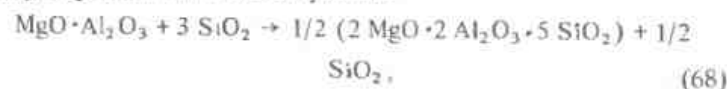


Из рассмотренных выше реакций в области температур выше 800 К термодинамически предпочтительной оказывается реакция (67).

Для протекания реакций в многокомпонентных системах существенное значение имеет вероятность одновременного контакта всех участвующих в реакции фаз (или компонентов) особенно в твердом состоянии. Отношение вероятности P_n к вероятности контакта двух фаз P_2 выражается отношением $P_{\text{отн}} = P_n / P_2 = 2 / n$ и при $n = 2$ $P_n = 1$. Для трехфазного объекта относительная вероятность одновременного контакта фаз $P_{\text{отн}}$ равняется 0,33, т.е. в три раза меньше, чем для двухфазного объекта.

Исходя из сказанного, следует ожидать, что факторы кинетического порядка для двухфазного объекта будут выше, чем для

трехфазного. Таким образом, в выборе последовательности протекания реакций авторы [111] приходят к известному правилу ступеней Оствальда, согласно которому первоначально должна протекать реакция образования шпинели (63), а не более термодинамически предпочтительная реакция образования кордиерита (67). Авторы [111] рассматривают реакции образования кордиерита из шпинели и муллита:



Для этих реакций были соответственно составлены уравнения изменения энергии Гиббса в зависимости от температуры (ΔG):

$$\Delta G_T^0 = -2883 + 0,91 T \ln T - 0,825 \cdot 10^{-3} T^2 + 4,76 \cdot 10^5 T^{-1} - 8,38 T; \quad (68 \text{ а})$$

$$\Delta G_T^0 = -12\,961 + 1,779 T \ln T - 1,635 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,39 \cdot 10^5 T^{-1} - 11,55 T \quad (69 \text{ а})$$

и рассчитаны значения ΔG в интервале температур 900–1600 К (табл. 31).

Из приведенных данных видно, что термодинамически возможно образование кордиерита через шпинель и муллит. Таким образом, в системе периклаз – кварц – метакаолинит при соотношении компонентов 1:1:1 первичные продукты реакции представлены форстеритом и шпинелью, конечный продукт при температуре, превышающей 800 К, представлен кордиеритом, образующимся в основном, из шпинели и кремнезема.

Таблица 31. Энергия Гиббса реакций (68) – (69) при различных температурах

Уравнения реакции	ΔG_T^0 , кДж/моль, при температурах, К				
	900	1100	1300	1500	1600
(68)	-209	-238	-266	-294	-308
(69)	-564	-570	-584	-595	-605

7. ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

В этой системе можно отметить поля кристаллизации соединений, лежащих в областях фазовых равновесий двойной системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$, тройной – $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и четверной $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Материалы, составы которых относятся к системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$, исследованы прежде всего с точки зрения их использования для изготовления стеклокристаллических продуктов. Представляют интерес свойства материалов на основе моноалюмината лития $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Для синтеза этого соединения в качестве исходных литийсодержащих сырьевых материалов могут быть использованы LiOH , Li_2CO_3 или Li_2O . С целью теоретического обоснования выбора наиболее энергетически выгодного процесса выполнены расчеты значений ΔG_T^0 реакций, которые описываются уравнениями, приведенными в табл. 32. При расчетах были использованы стандартные значения термодинамических функций исходных веществ [100], те же значения продуктов реакции были рассчитаны методом сравнения [114]. Уравнения зависимости теплоемкости от температуры для исходных оксидов были найдены из справочных таблиц, для продуктов реакций – расчетным путем [110].

Данные табл. 32 показывают, что процесс синтеза моноалюмината лития сопровождается уменьшением ΔG_T^0 с повышением температуры для всех рассмотренных реакций. В технологическом отношении наиболее просто синтезировать моноалюминат лития из карбоната лития и технического глинозема, так как они практически нерастворимы в воде.

Керамика на основе моноалюмината лития характеризуется сравнительно большим коэффициентом термического расширения, величина которого мало меняется с ростом температуры.

Таблица 32. Энергия Гиббса реакций синтеза моноалюмината лития при различных температурах

Уравнения реакций	ΔG_T^0 , кДж/моль, при температуре, К			
	1000	1200	1400	1600
$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$	20,9	13	-16,8	-42
$2 \text{LiOH} + 2 \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$	-29,4	-46,2	-63	-75,6
$\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-29,4	-20,9	-12,6	-63

Можно полагать, что материалы такого типа могут представлять интерес для изготовления конструкций, состоящих из керамических и металлических деталей, предназначенных в специфическим условиям эксплуатации.

Для тройной системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ рассмотрим процессы синтеза керамических материалов, кристаллическая фаза которых представлена β -эвкрипитом и β -сподуменом. В качестве исходного литийсодержащего сырья использовали карбонат лития, оксид лития или моноалюминат лития; диоксид кремния вводили кварцевым песком или каолином, оксид алюминия — техническим глиноземом, каолином или моноалюминатом лития.

Значения ΔG_T° реакций образования β -эвкрипитита и β -сподумена приведены в табл. 33, 34.

Результаты термодинамического анализа позволяют констатировать, что процессы синтеза литийсодержащей керамики, кристаллическая фаза которой представлена β -эвкрипитом и β -сподуменом, при использовании в качестве исходных компонентов карбоната лития и каолина характеризуются наибольшими отрицательными значениями ΔG_T° .

Итак, результаты термодинамического анализа подтвердили возможность синтеза в материалах этой системы кристаллических фаз, которые характеризуются отрицательным значением коэффициента термического расширения, а следовательно, и исключительно высокой термостойкостью. Однако низкие значения механической прочности такой керамики обуславливают необходимость поиска путей повышения этого свойства [115—

Т а б л и ц а 33. Энергия Гиббса реакций синтеза β -эвкрипитита

Уравнения реакций	Значения ΔG_T° , кДж/моль, при температуре, К			
	1000	1200	1400	1600
$\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2 = \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$	-177,2	-158,2	-136,9	-136,9
$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2 = \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	-217,9	-244,4	-267,1	-299,5
$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 + \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-392,7	-483,8	-563,2	-659,4
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2 = \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$	-124,3	-105	-64,3	-57,4

Т а б л и ц а 34. Энергия Гиббса реакций синтеза β -сподумена при различных температурах

Уравнения реакций	Значения ΔG_T° , кДж/моль, при температуре, К			
	1000	1200	1400	1600
$\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{SiO}_2 = \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$	-323,4	-310,8	-300,4	-289,8
$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{SiO}_2 = \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	-323,5	-348,6	-363,3	-386,4
$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2 [\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}] = \text{CO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$	-862,3	-1075,2	-1276,8	-1503,6
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{SiO}_2 = \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$	-270,1	260,4	-239,4	-224,3

117]. С этой целью были исследованы некоторые свойства материалов четверной системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

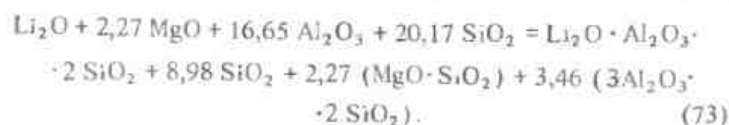
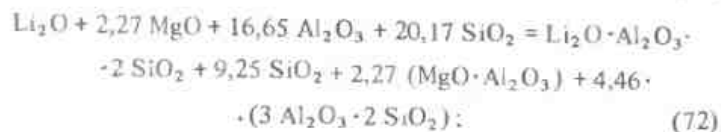
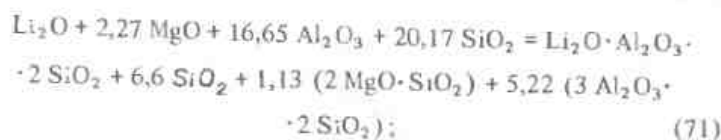
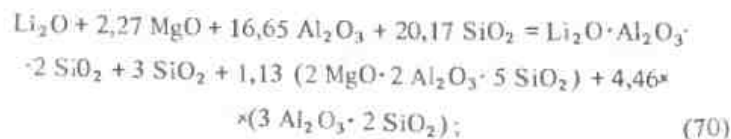
Представлялось целесообразным исследовать возможность получения материала с оптимальными свойствами путем сочетания в кристаллической фазе керамики таких минералов, как эвкрипитит, муллит, кордиерит, шпинель. Были исследованы материалы, в которых преобладают определенные кристаллические фазы. Фазово-минералогический состав керамических материалов названной выше четверной системы, рассчитанный на основании химического анализа с учетом минералогического состава исходных сырьевых компонентов, дан в табл. 35.

Т а б л и ц а 35. Расчетный фазово-минералогический состав литийсодержащих керамических материалов

Материал	Содержание минералов, %						
	эвкрипитит	кордиерит	муллит	шпинель	периклаз	глинозем	кварц
M-1	8,4	21,9	62,4	—	—	—	7,3
M-2	16,8	29	50,6	—	—	—	3,6
M-3	15,2	36	38,8	—	—	—	—
M-4	33,6	43,6	8,8	—	—	14	—
M-5	42	40,9	—	4,6	—	12,5	—
M-6	50,04	31,1	—	8,6	—	9,9	—
M-7	58,8	23,3	—	11,6	—	6,3	—
M-8	68,4	15,3	—	13,5	2,6	—	—

Из данных табл. 35 следует, что в опытных материалах преобладали определенные кристаллические фазы, в соответствии с содержанием которых их можно было разделить на два типа: а) муллит-кордиеритовые (М-1 — М-4); б) эвкрипито-кордиеритовые (М-5 — М-8). Для теоретического обоснования возможности образования вышеуказанных минералов использовали термодинамический метод анализа. При этом были рассчитаны значения ΔG_T^0 реакций, вероятность протекания которых можно было предположить при обжиге керамических масс М-1, М-4, М-8. В соответствии с составом этих масс при термической обработке могут образовываться β -эвкрипит, кордиерит, муллит, метасиликат магния, ортосиликат магния.

Соотношение исходных оксидов в опытных массах при условии, что число молей Li_2O принято за единицу, приведено в табл. 36. Для этих материалов были рассмотрены варианты реакций, в результате которых можно было ожидать образование тех или иных минералов. Предпочтительность протекания реакций устанавливали по значению ΔG_T^0 . Ниже приведены результаты термодинамических расчетов применительно к материалу М-1. При термической обработке массы М-1 можно было предположить протекание реакций по следующим уравнениям:



Для этих реакций установлены уравнения зависимости ΔG_T^0 от температуры, на основании которых проведен ее расчет для различных температур в интервале 1000–1700 К. Полученные данные сведены в табл. 37.

Таблица 36. Соотношение оксидов в исследованных массах

Масса	Соотношение			
	Li_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2
М-1	1	2,27	16,65	20,17
М-2	1	1,14	3,71	5,04
М-8	1	1,25	1,53	2,48

Таблица 37. Энергия Гиббса реакций (70) — (73) при различных температурах

Уравнения реакции	Значения ΔG_T^0 , кДж/моль, при температуре, К				
	1000	1200	1400	1600	1700
(70)	-3582,6	-3498,6	-3465	-3290	-3218
(71)	-436,8	-428,4	-403,2	-394,8	-386,4
(72)	-1743	-1058,8	-441	344,4	667,8
(73)	903	1092	1302	1512	1638

Согласно данным табл. 37, наиболее предпочтительны реакции (70) и (71). Следовательно, можно полагать, что при обжиге массы М-1 образуется кристаллическая фаза, представленная β -эвкрипитом, муллитом, кордиеритом и небольшим количеством диоксида кремния. Результаты термодинамического анализа реакций, протекающих при синтезе керамических материалов системы $Li_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ позволяют отметить, что образующаяся в процессе обжига кристаллическая фаза представляет собою в основном сочетание в различных соотношениях муллита, кордиерита и β -эвкрипитита.

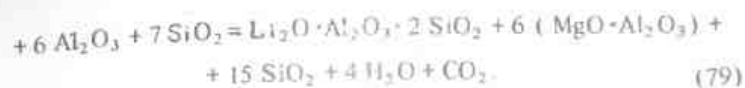
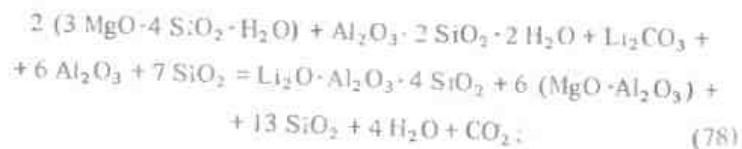
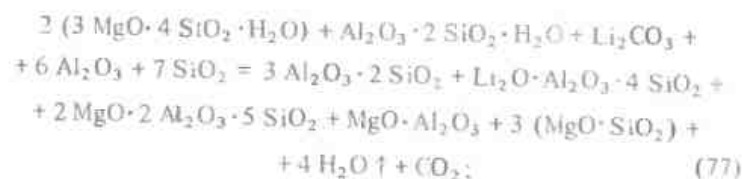
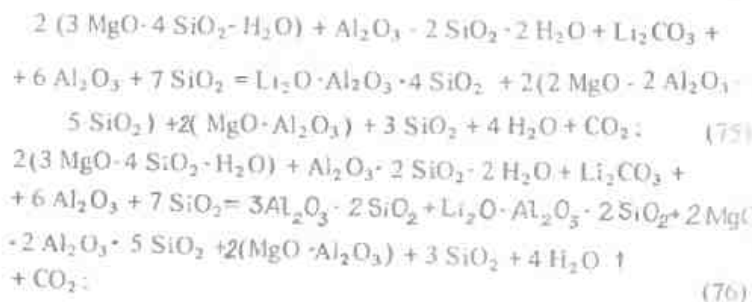
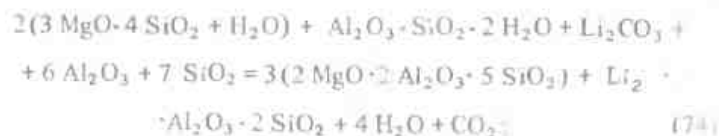
Для материалов М-1–М-8 были определены некоторые свойства на образцах, обожженных при оптимальной температуре, которая составляет для масс М-1 — М-7 1300°C, для массы М-8 1250°C. По полученным данным установлено, что для кордиерито-муллитовых материалов (массы М-1 — М-4) характерно снижение температуры спекания с увеличением содержания кордиерита: предел прочности при статическом изгибе и коэффициент термического расширения существенно не изменяются. Последнее, по-видимому, можно объяснить тем, что составляющие кристаллическую фазу минералы — кордиерит и муллит — обладают близкими значениями механической прочности и коэффициента термического расширения.

С увеличением содержания β -эвкрипитита в кордиеритовых материалах (массы М-5 — М-8) повышается открытая пористость и снижается механическая прочность, что обусловлено, по-видимому, возникновением напряжений за счет разницы в значениях коэффициентов термического расширения кордиерита и эвкрипитита. При этом следует отметить понижение коэффициента термического расширения с ростом содержания эвк-

риптита; материалы, в которых содержание β -эвкрипитита превышает 50%, характеризуются отрицательным значением коэффициента термического расширения.

Предполагается, что соотношением кристаллических фаз в керамических материалах можно регулировать их свойства. Исследованы материалы, в которых содержание оксидов было рассчитано таким образом, чтобы кристаллическая фаза керамики была представлена кордиеритом и β -эвкрипитом при соотношении, равном 1:4, 1:1 и 4:1.

Для подтверждения возможности образования в опытных материалах минералов различных типов был проведен термодинамический расчет значений ΔG_T^0 некоторых реакций, протекание которых возможно при термической обработке керамических масс:



Значения энергии Гиббса при различных температурах рассмотренных реакций приведены в табл. 38.

Т а б л и ц а 38. Энергия Гиббса реакций (74) — (79) при различных температурах

Уравнение реакции	Минерал	ΔG_T^0 , кДж/моль, при температуре, К			
		1000	1200	1400	1600
(74)	Кордиерит, β -эвкрипит	-1135	-1470	-1780	-2110
(75)	β -сподумен, кордиерит, шпинель	-1100	-1430	-1770	-2090
(76)	Муллит, β -эвкрипит, кордиерит, шпинель	-1570	-1960	-2370	-2800
(77)	Муллит, β -сподумен, кордиерит, шпинель	-1595	-1730	-1940	-2160
(78)	β -сподумен, шпинель	-385	-560	-755	-950
(79)	β -эвкрипит, шпинель	-254	-456	-645	-1085

Данные табл. 38 позволяют отметить предпочтительность реакций (74) — (77), которые характерны при синтезе керамики эвкрипито-кордиеритового состава по одностадийной технологии.

Возможные уравнения реакций между эвкрипитом и кордиеритом при двухстадийной технологии:

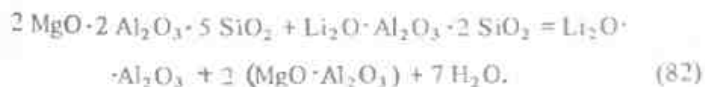
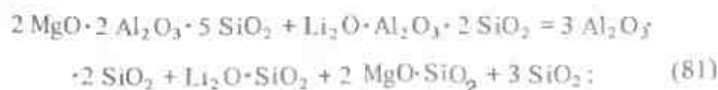
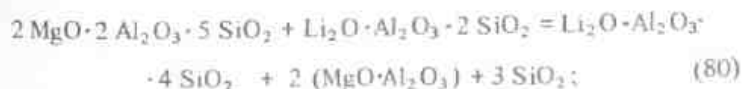


Таблица 39. Энергия Гиббса реакций (80) – (82) при различных температурах

Уравнения реакций	ΔG_T° , кДж/моль, при температуре, К			
	1000	1200	1400	1600
(80)	1136	285	346	414
(81)	-285	-208	-125	-50,5
(82)	545	625	690	736

Значения ΔG_T° этих реакций представлены в табл. 39.

Как видно, реакции между эвкрипитом и кордиеритом характеризуются положительными или небольшими отрицательными значениями энергии Гиббса, поэтому их протекание с позиций термодинамики мало вероятно.

Проведенные исследования по синтезу керамических материалов эвкрипито-кордиеритового состава показали [117], что их кристаллическая фаза представлена несколькими минералами, которые образуются при термической обработке исходных сырьевых компонентов. Оптимальными свойствами обладает керамика, содержащая 80% эвкрипитита и 20% кордиерита. Образцы из этой керамики, обожженные при 1300°C, характеризуются водопоглощением 0,5%, пределом прочности при статическом изгибе 55 МПа, температурным коэффициентом линейного расширения $-4,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Изделия из такой керамики можно успешно эксплуатировать в условиях воздействия резких перепадов температур.

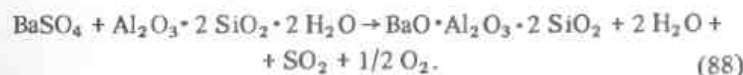
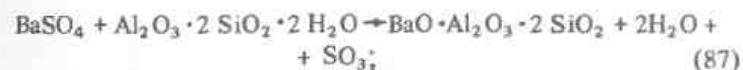
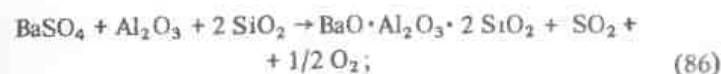
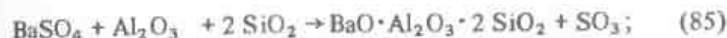
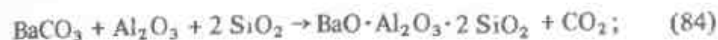
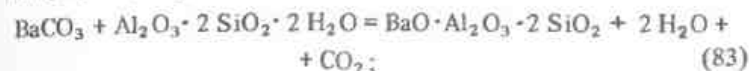
8. ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

В работе [118] термодинамическим методом оценена последовательность твердофазовых реакций в двойной системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Показано, что все соединения, образующиеся в системе, являются термодинамически устойчивыми. Исключение составляет только моноалюминат бария, который при температуре порядка 1700°C должен разлагаться на трехбариевый алюминат и оксид алюминия. При избыточном содержании в исходной смеси одного из компонентов конечными продуктами реакции могут быть трехбариевый алюминат или гексаалюминат бария, что согласуется с результатами экспериментов.

В системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в области высококремнеземистых составов установлено поле кристаллизации цельзиана $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$, который относится к группе полевошпатовых минералов. Синтез цельзиановой керамики осуществляются на основе различных исходных компонентов. При этом керамические материалы характеризуются определенными свойствами в зависимости от фазового состава и модификационной формы цельзиана.

Цельзиановая вакуумпечная керамика (ЦМ-4, БАС-1, БАС-2 и др.), синтезируемая на основе алюмосиликата бария ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$), находит применение в тех случаях, когда к изделиям предъявляют требования низких диэлектрических потерь и сравнительно высокой термической устойчивости. Алюмосиликаты бария представляют интерес благодаря высокой огнеупорности и другим весьма ценным техническим свойствам.

На основе термодинамического расчета оценено значение энергии Гиббса реакций образования цельзиана из различных исходных компонентов. Для реакций, описываемых уравнениями (83) – (88), установлены зависимости ΔG от температуры



При разложении сульфата бария могут образовываться SO_3 и SO_2 , поэтому были рассчитаны значения ΔG_T° реакции при условии выделения этих газов [см. (83) – (88) и табл. 36].

$$\Delta G_T^\circ = 81\,542 - 0,54 T \ln T + 6,65 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,72 \cdot 10^5 T^{-1} - 135 T; \quad (83 \text{ а})$$

$$\Delta G_T^\circ = 71\,027 - 28,112 T \ln T + 50,415 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,455 \cdot 10^5 T^{-1} - 6,66 T; \quad (84 \text{ а})$$

$$\Delta G_T^\circ = 104\,600 + 6,08 T \ln T - 2,37 \cdot 10^{-3} T^2 - 8,25 \cdot 10^5 T^{-1} - 103 T; \quad (85 \text{ а})$$

$$\Delta G_T^\circ = 128\,720 + 5,64 T \ln T - 0,63 \cdot 10^{-3} T^2 - 8,78 \cdot 10^5 T^{-1} - 128,5 T; \quad (86 \text{ а})$$

$$\Delta G_T^0 = 140\,586 - 0,66 \cdot 6,9 \, T \ln T + 2,99 \cdot 10^{-3} \, T^2 - 5,12 \cdot 10^5 \, T^{-1} - 141,4 \, T; \quad (87 \text{ а})$$

$$\Delta G_T^0 = 164\,140 - 1,1 \, T \ln T + 3,73 \cdot 10^{-3} \, T^2 - 5,25 \cdot 10^5 \, T^{-1} - 167 \, T; \quad (88 \text{ а})$$

Для реакции образования целльзиана из различных исходных компонентов рассчитаны значения энергии Гиббса при различных температурах в интервале 1000–2000 К. Полученные данные представлены на рис. 60. Реакция образования целльзиана из карбоната бария и каолина сопровождается большим отрицательным значением энергии Гиббса в использованном интервале температур, чем реакция между карбонатом бария, глиноземом и кварцевым песком.

Сопоставление данных петрографического, рентгенофазового и химического анализов синтезированных материалов, а также ΔG_T реакций синтеза целльзиана позволяет отметить, что образование целльзиана из карбоната бария и каолина протекает при более низкой температуре, чем из глинозема, кварцевого песка и карбоната бария. Это подтверждает целесообразность синтеза целльзиана из каолина и карбоната бария.

Исследования показали, что реакция синтеза целльзиана при использовании сульфата бария протекает при более высоких температурах по сравнению с температурой реакции, в которой в качестве исходного компонента выступает карбонат бария.

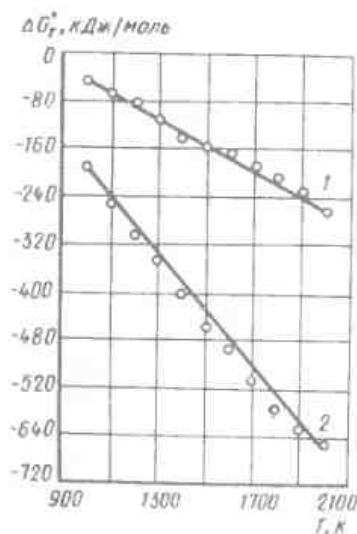


Рис. 60. Зависимость энергии Гиббса реакций синтеза целльзиана от температуры
1 — из карбоната бария и каолина; 2 — из карбоната бария, глинозема и кварцевого песка.

Таблица 40. Значения энергии Гиббса реакций (83) — (88) при различных температурах

Уравнения реакций	ΔG_T^0 , кДж/моль, при температуре, К		
	1000	1500	2000
(83)	-212	-473	-710
(84)	-150,2	-151	-291
(85)	-168	+44	-78,9
(86)	+158	-142	-192
(87)	-84	-302	-588
(88)	-303	-388	-715

Если при использовании карбоната бария синтез целльзиана целесообразно осуществлять с добавлением глинозема и кварцевого песка, то применение последних при изготовлении массы на основе сульфата бария нежелательно. Замена карбоната бария сульфатом бария существенно снижает отрицательное значение энергии Гиббса реакции при относительно низких температурах. При повышении температуры обжига величины энергии Гиббса процессов синтеза целльзиана из различных исходных компонентов выравниваются.

Синтез целльзиановой керамики на основе сульфата бария в комбинации с техническим глиноземом и кварцевым песком нельзя считать целесообразным, как и использование карбоната бария с этими компонентами, поскольку соответствующие реакции (83) — (88) характеризуются малыми отрицательными и даже положительными значениями энергии Гиббса (табл. 40).

Исследования системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ свидетельствуют о перспективности ее дальнейшего изучения для разработки керамических материалов высокой огнеупорности [118 — 120].

9. РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

В последние годы разработаны высокочастотные керамические материалы на основе обогащенного волластонитового концентрата, свойства которых превышают свойства стеатита [121]. Так, диэлектрическая проницаемость керамики на основе отечественного волластонитового сырья различного состава колеблется в пределах 4,4 — 6,8; тангенс угла диэлектрических потерь в нормальных условиях составляет $(1-7) \cdot 10^{-4}$, предел прочности при статическом изгибе 90–150 МПа. По сопротивлению тепловому удару волластонитовая керамика занимает промежуточное положение между вакуумплотными глиноземистыми и стеатитовыми материалами. Характерной

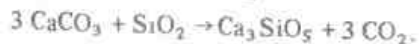
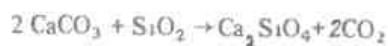
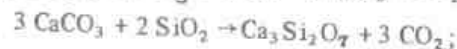
особенностью керамики на основе волластонита является узкий интервал спекшегося состояния, который в результате исследований последних лет расширен до 20–40°C. Это дает возможность проводить обжиг изделий из волластонитовой керамики в промышленных печах при температурах, не превышающих 1200–1250°C, поскольку в этом интервале протекает практически необратимое превращение волластонита в псевдоволластонит, связанное со структурным расширением [122].

Термодинамический анализ позволяет оценить стабильность метасиликата кальция и его модификаций при нагревании. Проведен термодинамический расчет основных реакций, связанных с образованием волластонита. Известно, что при стандартных условиях ($P = 1$ атм, $T = 25^\circ\text{C}$) для реакции образования волластонита



$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta G_{\text{CaSiO}_3}^\circ + \Delta G_{\text{CO}_2}^\circ - \Delta G_{\text{CaCO}_3}^\circ - \Delta G_{\text{SiO}_2}^\circ = -1490 + (-3950) - 1130 - 807 = 9720 \text{ кДж/моль.}$$

В системе $\text{CaCO}_3 - \text{SiO}_2$ возможно протекание следующих основных реакций: $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$;



Для этих реакций были рассчитаны значения энергии Гиббса при различных температурах в интервале 298–1160 К (табл. 41). Результаты расчетов показали, что реакция образования волластонита начинается с 575 К, реакция образования Ca_2SiO_4 — с 715 К, реакция образования $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ — с 735 К и, наконец, реакция образования Ca_3SiO_5 — с 890 К.

Таблица 41. Энергия Гиббса реакции синтеза волластонита при различных температурах

ΔG_T° , кДж/моль, при температуре, К									
298	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800
-84,9	-77,8	-75,5	-75	-75	-73	-71,3	-71,1	-69,1	-68

В табл. 42 приведены значения энергии Гиббса реакций (89) при различных температурах, рассчитанные с учетом зависи-

Таблица 42. Зависимость энергии Гиббса реакции (89) от температуры

T, К	ΔG_T° , кДж/моль	P_{CO_2}
773	-33,4	180
873	-48,0	770
973	-62,8	2000
1073	-78	3000

мости теплоемкости от температуры. В работе [123] предложено уточненное уравнение зависимости энергии Гиббса от температуры для равновесия кальцит — волластонит

$$\Delta G_T^\circ = 21\,216 - 0,99 \ln T - 3,84 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,17 \cdot 10^5 T^{-1} - 34,2 T. \quad (90)$$

Если реагирующие вещества не образуют твердых растворов и находятся в конденсированных фазах, то на основании данных работы [123] можно вывести уравнение зависимости равновесного давления от температуры реакции образования волластонита из кальцита и кварцевого песка в интервале от 273 до 1770 К.

$$\lg P_{\text{CO}_2} = 7,48 - 4636 \cdot T^{-1} + 0,498 \lg T - 0,84 \cdot 10^{-3} T - 0,037 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (91)$$

В интервале температур от 273 до 848 К последняя температура — верхний предел превращения α -кварца в β -кварц, при нормальном давлении $T_{\text{пр}} = 575^\circ\text{C}$. При 848 К P_{CO_2} составляет около 50 МПа и не может влиять на температуру превращения. Согласно уравнению Клаузиуса-Клапейрона, $dT/dP = +0,0125^\circ\text{C}$ на 0,1 МПа и поэтому $T_{\text{пр}}$ при 50 МПа составляет 625°C . Выше этой точки превращения и вплоть до 1030°C аналогичное вычисление приводит к уравнению

$$\lg P_{\text{CO}_2} = 11,61 - 4603 T^{-1} - 1,107 \lg T - 0,155 \cdot 10^{-3} T - 0,258 \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (92)$$

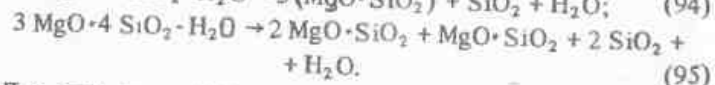
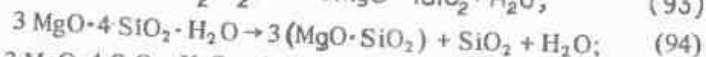
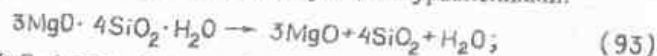
По уравнениям теплоемкостей реагирующих фаз была определена величина ΔC_p реакции синтеза волластонита CaSiO_3 согласно уравнению (89)

$$\Delta C_p = (26,64 + 10,55 - 24,98 - 14,98) + (3,60 + 2,16 - 5,24 - 1,95) \cdot 10^{-3} T - (6,52 + 2,04 - 6,20 - 4,29) \cdot 10^5 T^{-2} = -2,77 - 1,43 \cdot 10^{-3} T + 1,93 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$\Delta a = -2,77; \Delta b = -1,43 \cdot 10^{-3}; \Delta c = 1,93 \cdot 10^5.$$

Для температур 773, 873, 973 и 1073 К значения энергии Гиббса этой реакции приведены в табл. 42.

Для оценки направленности процесса синтеза метасиликата магния путем определения значения энергии Гиббса некоторых реакций, которые предположительно могут протекать при обжиге стеатитовой керамики, был проведен расчет этой величины. Эти реакции описываются следующими уравнениями:



Для этих реакций были рассчитаны значения энергии Гиббса при различных температурах. Установлены следующие уравнения зависимости энергии Гиббса от температуры ΔG_T° для реакций (93) – (95):

$$\Delta G_T^\circ = 86\,000 + 0,47 T \ln T - 5,28 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,41 \cdot 10^5 T^{-1} - 11,0 T; \quad (96)$$

$$\Delta G_T^\circ = 55\,000 - 10,02 T \ln T + 2,5 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,73 \cdot 10^5 T^{-1} + 19 T; \quad (97)$$

$$\Delta G_T^\circ = 57\,350 - 7,9 T \ln T - 10 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,1 \cdot 10^5 T^{-1} + 33 T. \quad (98)$$

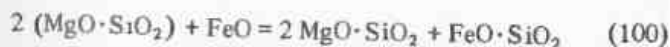
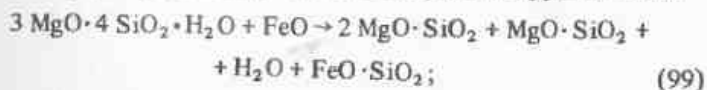
Рассчитанные по приведенным уравнениям значения энергии Гиббса указанных реакций приведены в табл. 43. Данные этой таблицы показывают, что только реакция (94) характеризуется отрицательным значением ΔG_T° , что подтверждает распад талька на метасиликат магния и кварц с выделением воды в интервале рассмотренных температур.

Т а б л и ц а 43. Энергия Гиббса реакций (93) – (95), (99) при различных температурах

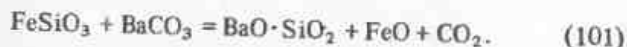
Уравнения реакций	Значение ΔG_T° реакций, кДж/моль, при температуре, К				
	1000	1200	1400	1600	1800
(93)	107	94,5	80	41,8	12,5
(94)	16,7	-44	-84	-125	-167
(95)	304	301	296	285	288
(99)	-225	-294	-344	-292	-435
(100)	11,8	254	394	27,2	25
(101)	-63	-104	-140	-187	-209

Многочисленные исследования структуры керамики, изготовленной на основе онотского талька, показывают, что кристаллическая фаза этого материала представлена метасиликатом магния MgSiO_3 . Однако в керамике, при изготовлении которой был использован железистый тальк, наряду с метасиликатом магния было зафиксировано образование ортосиликата – форстерита $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. В связи с этим можно предположить, что оксиды железа влияют на процесс формирования кристаллической фазы стеатитовой керамики.

В случае использования железистого талька процесс образования форстерита можно описать следующими уравнениями:



Значения энергии Гиббса этих реакций при различных температурах приведены в табл. 43. Из предполагаемых двух реакций образования форстерита возможна только реакция (99), которая характеризуется отрицательным значением энергии Гиббса, во всем исследованном интервале температур. Поскольку в качестве кристаллической фазы метасиликат железа петрографическими исследованиями не был установлен, авторы [124] предположили, что FeSiO_3 , являясь промежуточным соединением, взаимодействует с карбонатом бария по следующему уравнению реакции:



Наличие силиката бария в качестве кристаллической фазы установлено петрографическим анализом в обожженных стеатитовых образцах. Отрицательные значения энергии Гиббса реакции (101) указывают на возможность ее протекания.

Таким образом, можно отметить, что образование форстерита в отсутствие оксида железа теоретически невозможно, на что указывают результаты расчета значения энергии Гиббса реакции (100). Проведенные исследования позволяют считать, что образование форстерита в стеатитовых материалах, изготовленных с использованием железистого талька, происходит вследствие взаимодействия талька с оксидом железа и возникновением при этом промежуточного соединения FeSiO_3 . Реагируя с карбонатом бария, FeSiO_3 образует FeO и BaSiO_3 , наличие которого установлено в обожженных образцах петрографическим методом.

Глава пятая. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
С АГРЕССИВНЫМИ СРЕДАМИ

Термодинамические расчеты позволяют устанавливать условия устойчивости химических соединений и минералов в зависимости от активности агрессивных растворов и определять химическую устойчивость одних соединений по сравнению с другими. Термодинамический анализ находит применение при разработке новых керамических материалов, позволяя обоснованно подойти к выбору составов с учетом эксплуатации изделий в условиях воздействия агрессивных сред.

Для поиска предпочтительных областей составов керамических материалов, устойчивых к воздействию кислот и основных растворов, проведены термодинамические расчеты реакций взаимодействия основных фаз, составляющих керамические материалы, с агрессивными средами. К таким фазам относят муллит, кристаллический кварц, глинозем, циркон, кварцевое стекло и щелочесиликатное стекло.

1. РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С АГРЕССИВНЫМИ СРЕДАМИ

Термодинамические расчеты реакций взаимодействия кристаллических фаз керамических материалов с агрессивными средами проводят по следующей методике, описанной Киреевым В.А. [125] и Карапетьянцем М.Х. [126]:

а) по известным значениям ΔH_{298}^0 и ΔG_{298}^0 продуктов реакции и исходных веществ определяют ΔH_{298} и ΔG_{298}^0 каждой реакции;

б) из соотношения $\Delta G = -456 \cdot 4,187 T \lg K_T$ (102) находят $\lg K_{298}$;

в) пользуясь соотношением

$$\lg K_T = \lg K_{298} - \frac{\Delta H_{298}^0}{4,576 \cdot 4,187} \left(\frac{1}{T} - 0,00336 \right),$$

определяют значения $\lg K_T$ и K_T для различных температур;

г) вычисляют ΔG по уравнению (102);

д) из зависимости

$$\frac{\Delta H_{298}^0}{298,15} - \frac{\Delta H_T^0}{T} = 4,576 \cdot 4,187 (\lg K_{298} - \lg K_T)$$

находят ΔH_T^0 реакции.

Т а б л и ц а 44. Термодинамические параметры реакций взаимодействия некоторых фаз керамических материалов с растворами HCl, NaOH, HF

Уравнение реакций	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	$\lg K_{298}$	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
$\text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4$	+5,99 ± 3,48	+21,19 ± 13,15	-3,71 ± -2,30	+5,99 ± 3,48	+23,95 ± 16,16
$1,5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 9 \text{HCl} \rightleftharpoons 3 \text{AlCl}_3 + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2,5 \text{H}_2\text{O}$	+630,65	+621,43	-108,92	-91,45	+629,52
$0,167 \text{K}_2\text{O} \cdot 0,167 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 1,336 \text{HCl} + 1,332 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 0,334 \text{KCl} + 0,334 \text{AlCl}_3 + \text{H}_4\text{SiO}_4$	+50,62	+14,82	-2,59	-1,19	+50,24
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl} \rightleftharpoons 2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$	+409,32	+394,82	-69,15	-57,83	+407,90
$\text{SiO}_2 + 2 \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+7,75 ± 1,8	-11,85 ± 19,89	+2,07 ± 3,47	+2,09 ± 3,42	+9 ± 1,8
$1,5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{NaOH} + 3,5 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3 \text{Al(OH)}_3$	-8,67	+15,87	-2,77	-3,01	-8,67
					+20,4

Уравнение реакции	ΔH_{298}° , кДж/моль	G_{298}° , кДж/моль	$\lg K_{298}$	$\lg K_{353}$	H_{353}° , кДж/моль	G_{353}° , кДж/моль
$0,167 K_2O + 0,167 Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 1,666 NaOH \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 0,167 K_2SiO_3 + 0,334 Al(OH)_3 + 0,833 Na_2SiO_3 +$ $+ 0,33 H_2O$		-32,67	+5,71	-5,96	+8,86	-40,39
$Al_2O_3 + 3 H_2O \rightleftharpoons NaOH \rightleftharpoons 2 Al(OH)_3$		-18,21	-2,24	-2,75	-18,21	+18,57
$SiO_2 + 4 HF \rightleftharpoons SiF_4 + 2 H_2$		$\frac{HF (m=1)}{+107,89 + 98,38 + 71,04 =}$ $+46,46$	-9,54	-6,55	$\frac{-147,93}{+134,87}$	$\frac{-44,34}{+36,55}$
$1,5 Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 13 HF \rightleftharpoons 3 AlF_3 +$ $+ SiF_4 + 0,5 H_2O$		-213,33	+46,19	-40,28	-292,66	-272,4

Этот метод расчета позволяет оценивать термодинамические характеристики реакций с достаточной точностью. В табл. 44 приведены результаты термодинамических расчетов реакций взаимодействия некоторых фаз керамических материалов с растворами



т.е. с различными по природе средами [127]. Так, соляная кислота является сильным электрофильным агентом, едкий натр-нуклеофильным, фтористоводородная кислота — одновременно оказывает сильное электрофильное и нуклеофильное действие.

Данные табл. 44 показывают высокую кислотоустойчивость рассмотренных фаз в HCl, так как значения энергии Гиббса реакций положительны. Для реакции с растворами показан интервал изменений параметров процессов для различных модификаций SiO_2 .

Первое число показывает параметры взаимодействия с β-кварцем, второе — со стеклообразным SiO_2 .

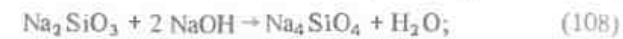
Согласно расчетам, в щелочном растворе малой химической устойчивостью обладает полевошпатовое стекло, с повышением температуры вероятно растворение SiO_2 .

Термодинамически неустойчивы в растворе HF все рассмотренные фазы. Несколько неожиданной оказывается малая величина (ΔG_{298}°) реакции взаимодействия муллита с HF и положительное значение ΔG_{298}° реакции SiO_2 с HF, что противоречит опубликованным экспериментальным данным, показывающим высокую устойчивость муллита в растворе HF и большую растворимость SiO_2 . По-видимому, на основе аналогичных расчетов П.П.Будников и Ф.Я.Харитонов [128] пришли к выводу о термодинамической неустойчивости муллита. Возможно, что незначительная растворимость муллита и большая растворимость SiO_2 в HF вызываются кинетическими факторами, что требует дополнительного изучения.

В соответствии с расчетами с повышением температуры практически не изменяются параметры реакций взаимодействия фаз с HCl, однако они незначительно возрастают для реакций взаимодействия NaOH и HF (в пределах температур 20–80°C). Выбор указанного интервала температур обусловлен тем, что в этом интервале в наибольшей степени исключается влияние посторонних факторов на протекание химической реакции (турбулентное перемешивание при кипении, изменение термодинамических характеристик раствора и др.), а также удобством постановки экспериментального изучения процесса.

Расплавленный едкий натр применяют в качестве электролита в ряде технологических процессов, например в электролитической очистке стальных отливок от окислов и пригара. При взаимодействии диоксида кремния (SiO_2) с расплавом NaOH,

образуется моносиликат натрия. Одновременно могут протекать реакции, описываемые следующими уравнениями:



Энергию Гиббса этих реакций можно рассчитать по формуле

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - T (\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2).$$

Термодинамические свойства веществ, участвующих в реакциях (103) – (110), были заимствованы из литературных источников или были вычислены по методу Ландия. При этом принималось, что NaOH во всех реакциях находится в жидком состоянии, SiO₂ – в виде β-кварца. Результаты термодинамических расчетов реакций (103) – (110) приведены в табл. 45. По этим данным можно судить о более вероятных химических реакциях, протекающих при определенных температурах.

Таблица 45. Энергия Гиббса реакций (103) – (110) при различных температурах

Уравнения реакции	ΔG _T ⁰ , кДж/моль, при температуре, К				
	600	700	800	900	1000
(103)	101,7	111,5	111,9	125	127,2
(104)	111,9	127,5	135,2	140,5	146,5
(105)	121,5	128	132,2	147,5	148,5
(106)	140,1	140,2	164	177,5	183,5
(107)	215,5	228	248	262,2	267,5
(108)	71,8	78,5	82,8	87,2	88,6
(109)	32,7	39,2	44,6	49,2	52,8
(110)	162	178,5	194,6	212	218,6

Проведена термодинамическая оценка возможности использования оксидов, получивших наибольшее распространение в керамической технологии, для синтеза фтороустойчивых материалов.

Результаты расчетов приведены в табл. 46 [127]. Из данных табл. 46 следует, что только реакция P₂O₅ с HF характеризуется положительным значением энергии Гиббса.

Сравнительно большим отрицательным значением энергии Гиббса отличаются реакции с оксидами кальция и бария. С возрастанием температуры до 800°C термодинамические характеристики реакций взаимодействия оксидов с плавиковой кислотой меняются незначительно.

Таблица 46. Термодинамические параметры реакций взаимодействия некоторых оксидов с раствором HF (P₂=1)

Уравнение реакции	ΔH ₂₉₈ ⁰ , кДж/моль	ΔG ₂₉₈ ⁰ , кДж/моль	lg K ₂₉₈	lg K ₃₅₃	ΔH ₃₅₃ ⁰ , кДж/моль	ΔG ₃₅₃ ⁰ , кДж/моль
CaO + HF ⇌	-206,84	-205,53	+36,06	30,33	-283,76	-205,13
CaF ₂ + H ₂ O						
ZrO ₂ + 4HF ⇌	-66,03	-63,14	+11,05	+9,22	-90,52	-62,36
ZrF ₄ + 2H ₂ O						
BaO + 2HF ⇌	-266,49	-261,74	+45,81	+38,43	-365,33	-259,93
BaF ₂ + H ₂ O						
MgO + 2HF ⇌	-129,05	-127,96	+22,37	+18,8	-176,92	-127,13
MgF ₂ + H ₂ O						
P ₂ O ₅ + 10HF ⇌	+167,6	+74,54	-13,05	-8,41	+229,77	56,88
2PF ₅ + 5H ₂ O						

Для поиска основы получения материалов, устойчивых к воздействию плавиковой кислоты, представляется интересным провести оценку реакций взаимодействия HF с другими оксидами и бескислородными соединениями

2. УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКЛОВИДНЫХ ФАЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

Экспериментальные результаты показывают, что наиболее слабым звеном в структуре керамического материала является стекловидная фаза. Установлено, что в процессе взаимодействия с агрессивной средой разрушение керамического материала происходит по стекловидной фазе. В связи с этим исследователи предприняли попытки при создании химически стойких керамических материалов упрочнить стекловидную

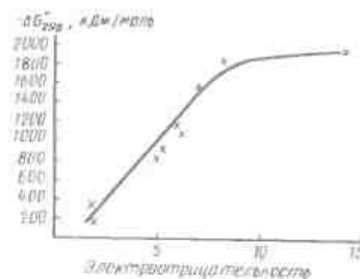


Рис. 61. Зависимость энергии Гиббса от разности электроотрицательности кислорода и катиона в оксидах

фазу путем создания в ней химических связей с повышенной долей ковалентности (величина, обратная степени ионности связи).

Оценку степени ионности связей производят на основе принципа электроотрицательностей, предложенного Паулингом. Согласно Паулингу, степень ионности связи растет с увеличением разности электроотрицательностей взаимодействующих ионов. Используя эти представления, И.М.Миронов [127] предложил метод расчета термодинамических параметров силикатных стекол.

Таблица 47. Разность электроотрицательностей и энергии Гиббса некоторых оксидов

Оксид	Σx_O	Σx_K	$\Sigma x_O - \Sigma x_K$	ΔG_{298}° , кДж/моль
Li ₂ O	3,5	2	1,5	561,89
Na ₂ O	3,5	1,8	1,7	376,83
K ₂ O	3,5	1,6	1,9	193,44
MgO	3,5	1,2	2,3	569,98
CaO	3,5	1	2,5	604,6
SrO	3,5	1	2,5	581,16
BaO	3,5	0,9	2,6	528,82
TiO ₂	7	0,6	5,4	889,95
ZrO ₂	7	1,5	5,5	1101,35
SiO ₂	7	1,9	5,1	837,29
Y ₂ O ₃	10,5	2,4	8,1	1902,78
Al ₂ O ₃	10,5	3,2	7,3	1583,52
Cr ₂ O ₃	10,5	4,4	6,1	1060,15
Th ₂ O ₅	17,5	1,7	14,1	1913,88

В табл. 47 приведены расчетные значения разности электроотрицательностей кислорода и катионов некоторых оксидов, применяемых в керамической технологии, на рис. 61 показана зависимость энергии Гиббса оксидов от этой разности. В табл. 48 приведены термодинамические характеристики сте-

кол, рассчитанные И.М.Мироновым и другими авторами. Для удобства сравнения термодинамических характеристик составы стекол выражены в условных структурных единицах. При этом коэффициенты перед символом оксида обозначают количество молей оксида, приходящееся на 1 моль SiO₂.

Зависимости величин $(-\Delta H_{298}^\circ) \text{ SiO}_2$ и $(-\Delta G_{298}^\circ) \text{ SiO}_2$ стекол, приведенных к 1 структурной единице, от величины $(\Sigma x_O - \Sigma x_K)$ имеют линейный характер и могут быть выражены формулой

$$A = B (\Sigma x_O - \Sigma x_K) + C, \quad (111)$$

где A — термодинамический параметр. Значения коэффициентов B и C приведены в табл. 49.

В пределах указанных составов для каждой системы характерно постоянное значение изменения термодинамического параметра, приходящееся на единицу электроотрицательности. Предложена формула (112) для расчета условных термодинамических параметров SiO₂ в стеклах $(\Delta H_{298}^\circ) \text{ SiO}_2$ и $(\Delta G_{298}^\circ) \text{ SiO}_2$

$$\frac{A'_{\text{SiO}_2} - A_{\text{SiO}_2}}{\Sigma x_{O, \text{ст}} - \Sigma x_{K, \text{ст}}} = B \ln \frac{\Sigma x_{K, \text{ст}} - 1,9}{\Sigma n_K - 1} - \ln \frac{\Sigma x_M}{\Sigma x_S} + C, \quad (112)$$

где A'_{SiO_2} — условный термодинамический параметр для стекла; $A_{\text{SiO}_2, \text{ст}}$ — термодинамический параметр стеклообразного кремнезема; Σx_O — сумма электроотрицательностей кислорода в стекле; $\Sigma x_{K, \text{ст}}$ — сумма электроотрицательностей катионов в стекле; Σn_K — сумма молярных долей катионов в стекле; Σx_M — сумма электроотрицательностей катионов-модификаторов в стекле; Σx_S — сумма электроотрицательностей ионов-стеклообразователей в стекле; B и C — коэффициенты, значения которых приняты для расчета:

$$(\Delta H_{298}^\circ) \text{ SiO}_2 \quad B = 209,35; \quad C = 66,99;$$

$$(\Delta G_{298}^\circ) \text{ SiO}_2 \quad B = 176,31; \quad C = 112,84.$$

К модификаторам отнесены катионы первой и второй групп периодической таблицы, к стеклообразователям — все остальные катионы.

Расчет Σx_M и Σx_S произведен по формулам (113) и (114):

$$\Sigma x_M = \Sigma x_I + \Sigma x_{II} n_{II} K_{II}, \quad (113)$$

где Σx_I — сумма электроотрицательности катиона I группы, n_I — содержание оксида в молярных долях в одной структурной единице стекла; Σx_{II} — сумма электроотрицательности катиона II группы; n_{II} — содержание оксида в молярных долях в одной структурной единице стекла; K_{II} — коэффициент ионности, который определяется по таблице ионности связи в зависимости от значения электроотрицательности X_{II} , приведенной Бацановым в [92].

Таблица 48. Термодинамические

Состав стекла		Значения термодинамических					
мольные доли	структурная единица	по литературным данным		пересчет литературных данных на 1 структурную единицу		расчет по правилу аддитивности	
		$-\Delta H_{298}^{\circ}$	$-\Delta G_{298}^{\circ}$	$-\Delta H_{298}^{\circ}$	$-\Delta G_{298}^{\circ}$	$-\Delta H_{298}^{\circ}$	$-\Delta G_{298}^{\circ}$
2Na ₂ O	2Na ₂ O	2094,55	1968,77	2094,55	1968,77	1734,59	1602,91
SiO ₂	SiO ₂						
Na ₂ O	Na ₂ O	1520,13	1429,23	1520,61	1429,23	1318,40	1226,08
SiO ₂	SiO ₂						
Na ₂ O	0,5Na ₂ O	2446,67	2305,24	1223,36	1152,64	1110,31	1037,66
2SiO ₂	SiO ₂						
Na ₂ O	0,33Na ₂ O	3356,93	3164,37	1118,98	1054,79	1040,93	974,854
3SiO ₂	SiO ₂						
K ₂ O	K ₂ O	1551,28	1460,38	1551,28	1460,38	1263,97	1042,69
SiO ₂	SiO ₂						
K ₂ O	0,5K ₂ O	2472,42	2331,82	1236,21	1169,91	1083,09	945,97
2SiO ₂	SiO ₂						

$$\sum x_s = 5,1 + \sum X_{\Pi} n_{\Pi} K_{\Pi}, \quad (114)$$

где X_{Π} — разность электроотрицательности кислорода и катиона стеклообразователя в оксиде; n_{Π} — содержание оксида в мольных долях в одной структурной единице стекла; K_{Π} — коэффициент новности, определяемый аналогично K_{Hf} .

Проведенные расчеты показывают, что термодинамические характеристики силикатных стекол отличаются от параметров, аналогичных по составу кристаллических соединений, и не могут быть рассчитаны по правилу аддитивности.

На основании термодинамических расчетов установлено, что по возрастанию значения энергии Гиббса реакций с агрессивными растворами фазы керамических материалов можно расположить в ряд: реакции с HCl и NaOH — полевошпатовое стекло < кварцевое стекло < кварц < корунд < муллит; реакции с HF — муллит < корунд < полевошпатовое стекло < кварцевое стекло < кварц. Проведенные расчеты дают основание сделать некоторые предварительные предположения о предпочтительных областях составов для разработки керамических материалов с заданной химической устойчивостью.

характеристики силикатных стекол

параметров, кДж/моль

значения условных термодинамических параметров		рассчитанные значения термодинамических параметров		Отклонение от экспериментальных данных, %	
$(-\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{SiO}_2}$	$(-\Delta G_{298}^{\circ})_{\text{SiO}_2}$	$-\Delta H_{298}^{\circ}$	$-\Delta G_{298}^{\circ}$	$-\Delta H_{298}^{\circ}$	$-\Delta G_{298}^{\circ}$
1262,17	1215,109	1992,72	2012,06	-4,86	+2,19
1103,94	1052,40	1473,41	1452,55	-3,07	+1,6
1015,26	964,22	1200,62	1161,68	-1,86	+0,78
980,26	929,18	1105,45	1062,49	-1,2	+0,73
1189,53	1266,94	1478,68	1330,71	-4,58	+8,8
1055,33	1069,19	1221,14	1115,84	-1,2	-4,29

Таблица 49. Значения коэффициентов B и C в уравнении (111)

Система	Значения коэффициентов			
	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, кДж/моль		$-\Delta G_{298}^{\circ}$, кДж/моль	
	B	C	B	C
Na ₂ O — SiO ₂	118,66	297,03	123,52	211,44
K ₂ O — SiO ₂	161,16	80,22	230,29	326,59
Li ₂ O — SiO ₂	40,36	696,38	41,62	636,42
Na ₂ O — CaO — SiO ₂	64,81	571,65	86,25	828,31
K ₂ O — Al ₂ O ₃ — SiO ₂	29,64	751,06	—	—

Кислотоустойчивые керамические материалы могут быть получены на основе высококремнеземистых и высокоглиноземистых кристаллических и стекловидных фаз. Щелочаемо-силикатное стекло с повышением температуры показывает

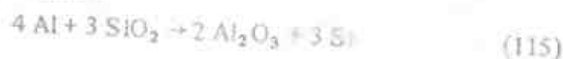
тенденцию к снижению термодинамической стабильности, что свидетельствует о необходимости его упрочнения. Такое упрочнение можно осуществить путем введения компонентов, вносящих различные химические связи с повышенной долей ковалентности. В этом отношении представляет интерес следующие оксиды: Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Y_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 .

Для получения шелочустойчивых материалов перспективным использование кристаллических и стекловидных фаз, обогащенных Al_2O_3 . Щелочное алюмосиликатное стекло, как и при воздействии кислоты, является наименее устойчивой фазой. В этом случае интересно изучить упрочняющее влияние вышесказанных добавок.

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ С РАСПЛАВОМ АЛЮМИНИЯ И ЕГО ПАРОМ

В ряде технологических процессов, связанных с получением чистого алюминия и его сплавов, используют изделия из технической керамики. Известно, что достаточно высокой стойкостью к действию расплава алюминия характеризуются огнеупоры из алюмосиликатов бария, магния и кальция, цирконовые, высокоглиноземистые и глиноземкарборундовые огнеупоры. Устойчивы к действию расплава алюминия при температурах до 1000°C оксиды алюминия, бериллия, тория и циркония, до 1200°C графит.

Согласно [128], реакция между кремнеземом и алюминием описывается уравнением



Стандартные термодинамические данные исходных веществ и продуктов этой реакции приведены в табл. 50.

Расчеты производятся в следующем порядке:

1. Определяют изменение энтальпии реакции при температуре 298 К

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \Delta H_{298}^0_{\text{прод}} - \sum \Delta H_{298}^0_{\text{исх}} = 2 \Delta H_{298}^0_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 3 \Delta H_{298}^0_{\text{Si}} - 3 \Delta H_{298}^0_{\text{SiO}_2} - 4 \Delta H_{298}^0_{\text{Al}} = -745 \text{ кДж/моль}. \quad (116)$$

2. Определяют изменение энтропии при 298 К

$$\Delta S_{298}^0 = \sum S_{298}^0_{\text{прод}} - \sum S_{298}^0_{\text{исх}} = -80 \text{ Дж/моль}. \quad (117)$$

3. Устанавливают уравнение изменения теплоемкости в зависимости от температуры реакции

$$\Delta c_p = \sum c_{p\text{прод}} - \sum c_{p\text{исх}} \quad (118)$$

Таблица 50. Термические свойства исходных компонентов и продуктов взаимодействия [129, 130]

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·град	Фаза	Температура плавления (превращения, К)	ΔH превращения, кДж/моль	$c_p = a + bT - cT^{-2}$		
						a	b·10 ³	c·10 ⁵
SiO_2	-865	42,09	тв(α) тв(β)	856 1383	-0,625 -8,6	11,22 14,41	8,2 1,94	-2,7
Si	0	18,7	тв	1683	-	5,7	1,02	-1,06
Al_2O_3	-1670,4	52,5	"	2300	-	26,12	4,39	-7,27
Al	0	28,4	"	932	-10,6	4,94	2,96	-

$$\int_0^T \Delta c_p dT = 25,92 - 24,6 \cdot 10^{-3} T - 9,62 \cdot 10^{-6} T^{-2} = 15,92 T - 12,3 \cdot 10^{-3} T^{-2} - 9,62 \cdot 10^{-5} T^{-1}. \quad (119)$$

4. Определяют изменение энтропии в интервале 0 – 298 К

$$\int_0^T \frac{\Delta c_p}{T} dT = 15,92 T - 24,6 \cdot 10^{-3} T + 4,81 \cdot 10^{-5} T^{-2}; \quad (120)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 - \int_0^{298} \frac{\Delta c_p}{T} dT = -470 \text{ Дж/моль·град}. \quad (121)$$

5. Определяют изменение энтальпии в интервале 0 – 298 К

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 - \int_0^{298} \Delta c_p dT = -827 400 \text{ Дж/моль}. \quad (122)$$

6. Определяют энергию Гиббса

$$\Delta G_T^0 = -827 400 + 25,92 T + 12,3 \cdot 10^{-3} T^2 + 4,81 \cdot 10^{-5} T^{-1} - 15,92 T \ln T. \quad (123)$$

Полученная расчетная зависимость изменения теплоемкости от температуры действительна в ограниченной области температур в связи с тем, что функция $\Delta c_p = f(T)$ не является непрерывной: точки разрыва функции при $T_1 = 856 \text{ К}$ – полиморфное превращение α-кварц → β-кварц, при $T_2 = 932 \text{ К}$ – температура плавления алюминия.

Рассмотрим полиморфное превращение кварца как реакцию типа



Расчет энергии Гиббса этой реакции осуществляют по формуле

$$\Delta G_T^0 = 1412 + 17,81 T + 3,15 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,35 \cdot 10^5 T^{-1} - 4,2 T \ln T. \quad (124)$$

Энергию Гиббса реакции $4 \text{ Al}_{\text{тв}} \rightleftharpoons 4 \text{ Al}_{\text{ж}}$ рассчитывают по уравнению

$$\Delta G_T^0 = -12615 + 64,33 T + 5,92 \cdot 10^{-3} T^2 - 8,24 T \ln T. \quad (125)$$

Энергию Гиббса в интервале температур 933–1683 К рассчитывают по уравнению

$$\Delta G_T^0 = -210912 + 210,3 T + 21,4 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,46 \cdot 10^5 T^{-1} - 28,36 T \ln T. \quad (126)$$

Тогда для температуры 1000 К $\Delta G_{1000}^0 = -730$ кДж/моль.

Большое отрицательное значение энергии Гиббса свидетельствует о том, что реакция при этой температуре идет энергично вправо. По приведенной выше схеме рассчитаны значения энергии Гиббса для других систем (табл. 51).

Таблица 51. Коэффициенты уравнения (127) и термодинамические потенциалы реакций

Уравнения реакций	Δa	Δb	Δc	Δd	Δe	Интервал температур, К	ΔG_{1000}^0 кДж/моль
$3 \text{ SiO}_2 + 4 \text{ Al} \rightleftharpoons 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Si}$	-210910	210,34	21,4	3,45	-28,36	933–1683	-731,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{ Al} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{ Fe}$	-209900	143,9	27,9	3,21	-23,1	933–1050	-830,2
$3 \text{ MgO} + 2 \text{ Al} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Mg}$	-17171	-395,5	-0,43	0,3	-3,54	933–1393	137,3
$3 \text{ ZrO}_2 + 4 \text{ Al} \rightleftharpoons 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Zr}$	-30157	75,6	-7,95	1,49	-13,3	933–1393	512,9
$3 \text{ CaO} + 2 \text{ Al} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Ca}$	49439	-19,36	-0,23	0,01	2,16	933–1123	184
$3 \text{ BeO} + 2 \text{ Al} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Be}$	23671	17,4	1,43	0,67	1,26	933–1556	142

В общем виде зависимость энергии Гиббса от температуры может быть записана с помощью выражения

$$\Delta G_T^0 = \Delta a + \Delta b T - \Delta c \cdot 10^{-3} T^2 + \Delta d \cdot 10^5 T^{-1} + \Delta e T \ln T, \quad (127)$$

в котором Δa — численное значение коэффициента при T^0 , Δb — при T^1 , Δc при T^2 и т.д.

Результаты расчетов измерений энергии Гиббса взаимодействия в системе $\text{Me}_n\text{O}_m - \text{Al}$ при различных температурах с использованием табличных данных показаны на рис. 62. Так как восстановление приведенных на рис. 62 оксидов является эндотермическим процессом, то в соответствии с принципом Ле-Шателье повышение температуры приводит к уменьшению абсолютной величины ΔG_T^0 , а следовательно, и к снижению восстановимости оксидов алюминия. В точках плавления компонентов наклон кривой $\Delta G_T^0(T)$ претерпевает изменение, определяемое величиной $\Delta S = \frac{d(\Delta G_T^0)}{dT}$. При плавлении $\Delta S > 0$, вследствие чего плавление реагентов вызывает возрастание наклона кривой $\Delta G_T^0(T)$, в точках плавления продуктов реакции наклон кривой уменьшается.

Кривые на рис. 62 показывают, что фазовые превращения вносят небольшие изменения в зависимость значения ΔG_T^0 от температуры, поэтому с достаточной для практических расчетов точностью можно пренебречь изломом этих кривых и рекомендовать следующие уравнения температурной зависимости энергии Гиббса реакций восстановления оксидов металлов, протекающих в конденсированных фазах в интервале температур 298–2700 К (в скобках показана максимальная погрешность, вызываемая допущением о прямолинейном характере функции $\Delta G_T(T)$):

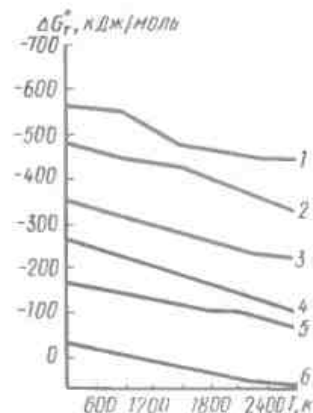
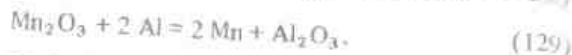


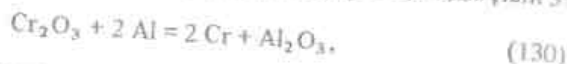
Рис. 62. Зависимость энергии Гиббса взаимодействия систем $\text{Me}_n\text{O}_m - \text{Al}$ от температуры. Кривые 1–6 соответствуют уравнениям (128)–(133).



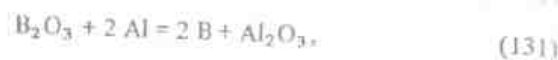
$$\Delta G_T^\circ = -579,4 + 0,050 T \text{ кДж/моль } \text{O}_2 (\pm 13,4 \text{ кДж, или } 3\%)$$



$$\Delta G_T^\circ = -471,4 + 0,050 T \text{ кДж/моль } \text{O}_2 (\pm 12,6 \text{ кДж, или } 3\%)$$



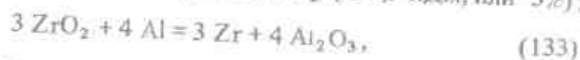
$$\Delta G_T^\circ = -362,6 + 0,03 T \text{ кДж/моль } \text{O}_2 (\pm 6,3 \text{ кДж, или } 2\%)$$



$$\Delta G_T^\circ = -276,3 + 0,059 T \text{ кДж/моль } \text{O}_2 (\pm 8,8 \text{ кДж, или } 7\%)$$



$$\Delta G_T^\circ = -179,2 + 0,038 T \text{ кДж/моль } \text{O}_2 (\pm 2,9 \text{ кДж, или } 3\%)$$



$$\Delta G_T^\circ = -29,7 + 0,029 T \text{ кДж/моль } \text{O}_2 (\pm 5,4 \text{ кДж, или } 12\%)$$

Характерной особенностью реакции восстановления алюминием большинства оксидов металлов является сравнительно малая величина коэффициента при температурном члене уравнений (128) – (133), что является следствием значительного превышения величины ΔH° над энтропийным членом $T \Delta S$. Это обстоятельство приводит к незначительному влиянию температуры на равновесные концентрации Me и Me_xO_y в широком интервале температур. Анализ расчетных данных изменения энергии Гиббса показывает, что в системах, содержащих значительное количество оксидов циркония, лантана, гафния, магния, бериллия, кальция можно ожидать получения материала, устойчивого к действию расплава алюминия.

Термодинамический анализ показывает, что восстановление алюминием таких легковосстанавливаемых оксидов, как Fe_2O_3 и Mn_2O_3 , должно протекать практически полностью.

Проведенные испытания на стойкость в парах алюминия различных электрокерамических материалов (ширкона, высоковольтного фарфора, ультрафарфора, стеатита, глиноземистой керамики: 22ХС и ГБ-7, а также микролита) в испарительной системе вакуумно-напылительной машины "Ульвак" (Япония) при вакууме $2,6 \cdot 10^{-5}$ кПа, напряжении 6 В, силе тока 1450 А, показали, что наилучшими результатами характеризуются изделия из чистого корунда (мелкокристаллического микроли-

та) с небольшими количествами спекающей добавки (MgO), а также изделия из цирконовых керамических материалов.

4. АГРЕССИВНОЕ ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОВ РЯДА ТИТАНА НА ТЕХНИЧЕСКУЮ КЕРАМИКУ

Для реализации процесса электролиза с целью получения и рафинирования титана необходимы керамические материалы для электролизеров, устойчивые к воздействию расплавов хлоридов титана (TiCl_2) и (TiCl_3).

Для оценки возможности использования различных керамических материалов при изготовлении названных электролизеров Ф.Я.Харитонов и др. [130] использовали термодинамический метод расчета критерия направленности возможного процесса – изменения энергии Гиббса. Расчеты были проведены методом комбинации равновесий, для которых известна величина энергии Гиббса в достаточно большом интервале температур. Для оценки взаимодействия SiO_2 с металлами были рассмотрены два основных варианта процесса: восстановление SiO_2 до элемента и до SiO с образованием всех возможных оксидов металлов, вступивших в реакцию

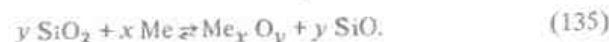
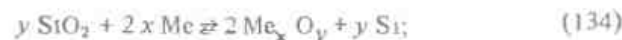
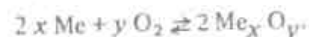
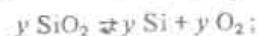
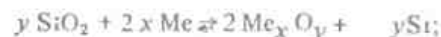
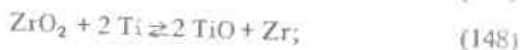
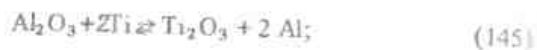
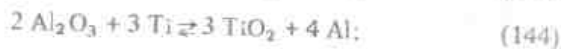
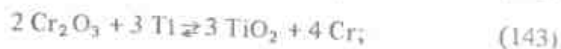
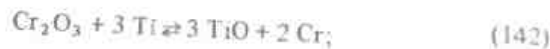
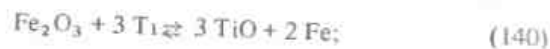


Схема расчета заключается в следующем:



В дальнейшем основное внимание было уделено взаимодействиям низкотемпературной β -модификации кварца с металлами до образования наиболее устойчивых оксидов металлов, за исключением специально оговоренных случаев. К основным реакциям между оксидами, входящими в состав большинства керамических материалов, и металлическим титаном можно отнести следующие:





Изменение энергии Гиббса некоторых реакций (136) – (151) с повышением температуры показано на рис. 63.

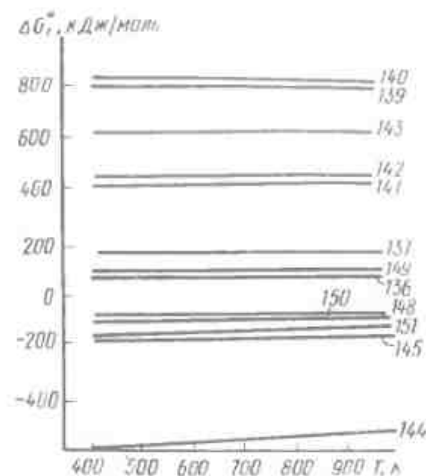
Исходя из термодинамических расчетов, в интервале 298–1200 К вероятность взаимодействия установлена для оксидов $\text{SiO}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 и TiO_2 . Для оксидов Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO и CaO эта вероятность очень мала. Наиболее возможны реакции с образованием монооксида титана TiO . Литературные данные подтверждают результаты термодинамических расчетов, однако они относятся обычно к высоким температурам, как правило, превышающим точку плавления титана.

Термодинамический анализ и анализ экспериментальных данных, характеризующих поведение огнеупорных оксидов в эксплуатации, позволяют расположить их по убывающей устойчивости к воздействию титана в следующий ряд:

ThO_2 , CaO , BeO , ZrO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , Cr_2O_3 , SiO_2 .

Применение диоксида тория и оксида бериллия ограничено из-за высокой стоимости, токсичности и отсутствия достаточных сырьевых ресурсов. Оксид кальция не нашел применения, так как он образует легкоплавкие соединения с другими оксидами, а в нормальных атмосферных условиях легко образует гидраты и карбонаты. Наибольшее применение при литье титановых сплавов нашли электрокорунд, магнезит и диоксид циркония.

Рис. 63. Зависимость энергии Гиббса реакции (136), (137), (139) – (145), (148), (151) от температуры



Интенсивное взаимодействие титана с материалом, содержащим SiO_2 , объясняется возможностью протекания реакции



В свою очередь, диоксид титана взаимодействует с оксидами алюминия и кремния с образованием тройной эвтектики, температура которой составляет 1470°C.

Титан может взаимодействовать с чистым оксидом алюминия, однако такое взаимодействие значительно слабее, чем в присутствии примесей SiO_2 , так как в системе не образуется газообразной фазы и легкоплавкой эвтектики. При плавлении титана в тиглях из оксидов магния и кальция на стенках водоохлаждаемой вакуумной камеры образуется налет, состоящий в основном из металлического магния и кальция. Это объясняется низкой температурой кипения магния (1104°C) и кальция (1492°C), что при высоких температурах в вакууме приводит к сдвигу равновесий



в сторону восстановления оксида и окисления титана и вызывает интенсивное взаимодействие материала тигля с жидким титаном. Титан взаимодействует также с диоксидом тория, хотя температура кипения тория очень высокая. Это объясняется растворением продуктов реакции (тория и кислорода) в металлическом титане.

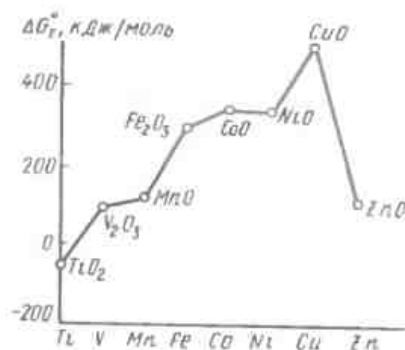


Рис. 64. Энергии Гиббса реакций SiO_2 с металлами

На основании результатов термодинамических расчетов следует ожидать образования на границе подложка-титан переходного слоя монооксида титана на оксидах SiO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и TiO_2 . Исследование поперечных шлифов титановых покрытий, полученных на материале из оксида алюминия, показало [131], что при 500–900°C в большинстве случаев заметный переходный слой между металлом и керамикой практически отсутствует или он весьма незначителен, наблюдается лишь проникание титана между отдельными кристаллами оксида.

На образцах из диоксида циркония и оксида магния взаимодействие титанового покрытия с материалом подложки выражается в проникании титана между кристаллами ZrO_2 и MgO , разьединении краев кристаллов на границе покрытия с керамикой.

У образцов магниевой шпинели на границе с титановым покрытием наблюдается значительный переходный слой. На границе с титановым покрытием видна взаимная диффузия титана и керамики, причем проникание титана в керамику более интенсивно. Титан проникает в кристаллы, а также заполняет пространство между кристаллами и трещинами.

Анализ характера изотерм энергии Гиббса реакций SiO_2 с металлами (рис. 64) показывает, что вероятность этого взаимодействия в ряду титана уменьшается в соответствии с уменьшением сродства к кислороду. Вероятность восстановления SiO_2 с ростом температуры не уменьшается, а возрастает, несмотря на то, что устойчивость оксидов металлов уменьшается. Это связано с β - α -переходом кварца (573°C), высокотемпературная модификация которого менее термодинамически устойчива. Поэтому при 1500 К возможно взаимодействие SiO_2 не только с Ti, но и с остальными членами ряда. Промежуточное взаимодействие с восстановлением SiO_2 до SiO термодинамически возможно для всех перечисленных металлов даже при комнатной температуре.

Анализ значений энергии Гиббса реакций восстановления SiO_2 до кремния, а также Mo и W с образованием наиболее

характерных оксидов металлов показывает их "совместимость" с SiO_2 при комнатной температуре, хотя при повышении температуры возможность окислительно-восстановительного взаимодействия не исключена.

5. УСТОЙЧИВОСТЬ ТЕХНИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ К ДЕЙСТВИЮ РАСПЛАВА ОЛОВА И ЕГО ОКСИДОВ

В ряде технологических процессов используют изделия из технической керамики, устойчивые к действию расплава олова и его оксидов. При высоких температурах олово характеризуется чрезвычайной подвижностью: вязкость при 800°C составляет порядка 0,9 Па·с, давление пара при 940°C — 0,4·10⁻⁵ Па. По сравнению с другими металлами олово обладает высоким поверхностным натяжением. Расплав олова оказывает корродирующее действие на большинство огнеупорных и керамических материалов уже при 1000°C.

Среди большого количества испытанных материалов устойчивыми в вакууме к расплаву олова в интервале 800–2000°C оказались спеченный корунд и графит, в условиях строго защитной атмосферы при 800–1400°C огнеупорные материалы — корунд, муллит-корунд, периклаз, шпинель, стабилизированный диоксид циркония с кажущейся пористостью в пределах 0,08–0,86%, шпинель с кажущейся пористостью порядка 4,2%, а также плавленый кварц. По результатам испытаний различных промышленных огнеупоров в статических и динамических условиях для службы в расплаве олова при 1000°C рекомендуют высокоглиноземистые материалы корундового, корундо-муллитового и силлиманитового типов [132–134]. Ф.Я.Харитонов и З.В.Круглякова [134] рассчитали энергию Гиббса реакций взаимодействия олова с наиболее распространенными в практике керамического производства оксидами в интервале температур 800–2000 К.

Величина ΔG_T° реакций взаимодействия оксидов Al_2O_3 , BeO , CaO , SiO_2 , MgO , ZrO_2 с оловом имеет положительное значение во всем исследованном интервале температур, что указывает на невозможность их протекания. По уменьшению ΔG_T° в интервале до 2000 К рассмотренные оксиды располагаются в следующем порядке:



Термодинамический расчет взаимодействия тугоплавких оксидов с оловом не учитывает кинетических факторов. Известно, что характер и степень взаимодействия агрессивных сред во многом определяется длительностью контактирования, структурой керамического материала, скоростью и другими факторами.

ми. Установлено, что наибольшей устойчивостью в расплаве олова при температуре 1200°C в течение 1000 ч в статических условиях характеризуются материалы на основе оксида алюминия с мелкокристаллической структурой (0,2 и 0,6% по массе добавки MgO).

Устойчивы к действию расплава олова материалы из спеченного диоксида циркония, стабилизированного оксидами редкоземельных элементов — неодима и диспрозия. Однако более перспективно использование плотных керамических материалов на основе циркония, которые наряду с высокой устойчивостью к действию расплавленного олова отличаются также высокой термической стойкостью.

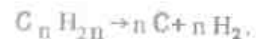
8. АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА С ГАЗОВОЙ СРЕДОЙ ПРИ ОБЖИГЕ ФАРФОРА

Термодинамические расчеты реакций взаимодействия оксидов железа, входящих в состав исходных компонентов фарфоровой массы, с газовой средой при обжиге позволяют получить информацию о возможности образования различных фаз в материале и в связи с этим предложить обоснованные рекомендации к разработке температурно-газового режима. При этом весьма важно рассмотреть взаимодействие элементарного железа и его соединений с кислородом, оксидом углерода и сернистым газом в присутствии восстановителей. Наличие в газовой среде тонкодисперсного углерода (сажи), взвешенного в дымовых газах, а также продуктов неполного сгорания топлива — углеводородов и оксида углерода — является причиной науглероживания пористого керамического материала.

С целью исключения осаждения на фарфоровых изделиях углерода, на протяжении всего периода прожурки (150–300°C), а также следующего за ним быстрого подъема температуры (до 900°C) в печах поддерживают среду с содержанием в дымовых газах 8–9% кислорода [135–139].

Восстановительный период (1050–1150°C при наличии 2–7% CO) имеет специфическое значение для обжига фарфора. В этот период под действием CO оксид железа Fe_2O_3 раскисляется с переходом в FeO, которая реагирует с кремнеземом, образуя легкоплавкий фаялит. Наряду с этим происходит частичное оплавление контуров зерен полевого шпата, начальная муллитизация глинистых веществ и в результате этих реакций — значительная усадка фарфора. Углеводороды и оксид углерода легко проникают в глубь пористого керамического материала, где при 300–600°C разлагаются с выделением газообразных продуктов (CO_2 и H_2) и отложением твердого углерода. При этом оксид углерода переходит в CO_2 по реакции: $2 CO = CO_2 +$

$+C$, а разложение углеводородов (предельных и непредельных) происходит соответственно по реакциям:



Реакции окисления углерода и восстановления оксидов должны быть по возможности закончены до развития процесса образования жидкой фазы в материале. Определенное влияние оказывает сернистый газ, который может быть продуктом разложения сульфатов, образующихся на начальных этапах обжига при взаимодействии соединений щелочно-земельных металлов из сырья с сернистым газом (от сгорания топлива, содержащего сернистые соединения) и кислородом воздуха, а также в результате термического разложения сульфатов, сопутствующих исходному сырью в качестве примесей (тип и пр.).

Основные реакции, протекание которых возможно предположить в процессе обжига фарфора, можно классифицировать по следующим группам: 1) взаимодействие примесного железа с оксидом углерода; 2) окисление железа и его оксидов; 3) взаимодействие оксидов железа с углеродом и оксидом углерода; 4) взаимодействие железа и его оксидов с серой и сернистым газом.

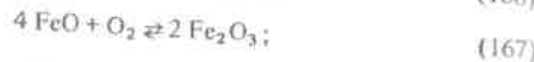
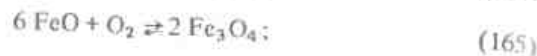
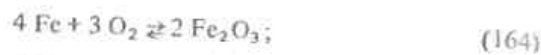
Реакции первых трех групп описываются следующими уравнениями:

первая группа

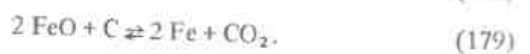
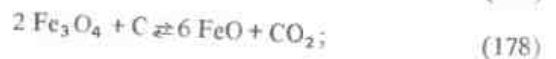
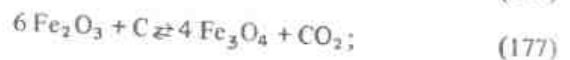
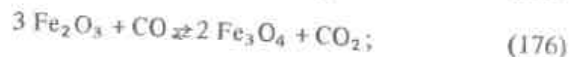
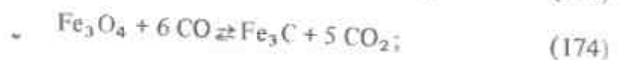
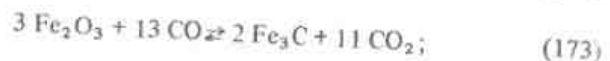
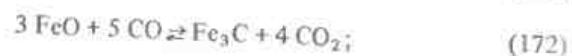
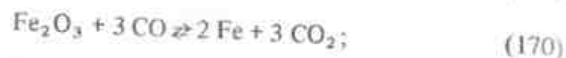


вторая группа





третья группа



Значения ΔG_T° могут быть вычислены по известному уравнению

$$2,3 K \lg K_p = -\frac{\Delta H_0^\circ}{T} + \Delta G^\circ,$$

где ΔH_0° — изменение энтальпии, равное разности сумм энтальпий конечных и исходных веществ в стандартном состоянии; ΔG° — изменение приведенной энергии Гиббса, равное разности приведенных значений энергии Гиббса конечных и исходных веществ.

Энергию Гиббса каждого компонента реакции

$$G^\circ = (G^\circ - \Delta H_0^\circ) / T$$

вычисляют методами статической термодинамики по молекулярным данным для газообразных веществ и результатам калориметрических измерений теплоемкостей твердых и жидких веществ.

Установлено, что железо взаимодействует с оксидом углерода в основном по реакции (162) с образованием Fe_2O_3 , что подтверждается опытом производства строительной керамики. Следует отметить, что с ростом температуры степень превращения железа по реакции (162) уменьшается. Оксидация железа с образованием Fe_2O_3 [реакция (166)] характеризуется довольно большим отрицательным значением энергии Гиббса, которое несколько увеличивается при возрастании температуры.

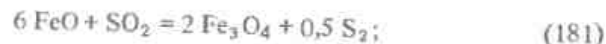
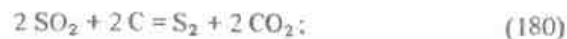
Остальные реакции третьей группы, хотя и возможны с термодинамической точки зрения, могут рассматриваться в реальном процессе как неосуществимые ввиду незначительного содержания в реальных исходных материалах оксидов FeO и Fe_3O_4 .

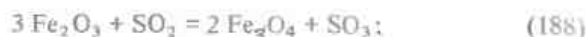
Термодинамическая возможность превращения оксидов железа под действием оксида углерода незначительна. Поскольку в реальных условиях процесса обжига образуется лишь оксид Fe_2O_3 , можно с большим приближением допустить, что из реакций третьей группы протекает лишь реакция (173).

Таким образом, наиболее вероятны реакции $3 \text{ Fe} + 2 \text{ CO} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2$; $4 \text{ Fe} + 3 \text{ O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$; $3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 13 \text{ CO} \rightleftharpoons 2 \text{ Fe}_3\text{C} + 11 \text{ CO}_2$.

При температурах ниже 600°C возможен распад вюстита [реакция (168)] с образованием железа, которое будет восстанавливаться по реакциям третьей группы.

Реакции четвертой группы описывают уравнениями:





Термодинамический расчет этих реакций показал, что в системе $\text{Fe} - \text{SO}_2$ будут в основном осуществляться реакции (181) и (182) при температуре ниже 600°C возможен распад вюстита [реакция (168)] с образованием железа.

Для последней реакции характерно значительное отрицательное значение энергии Гиббса, указывающее на возможность ее осуществления в рассматриваемых условиях.

Термодинамический расчет реакций взаимодействия оксидов железа, входящих в состав исходных компонентов керамических масс, позволяет обоснованно подходить к выбору режимов термообработки изделий, а именно режимов нагрева и охлаждения, газовой среды и т.п.

Приведенные примеры показывают, что применение термодинамического метода анализа позволяет: а) определить возможность и направление протекания реакций; б) провести расчет тепловых балансов процессов; в) оценить устойчивость образующихся соединений и термодинамическую последовательность реакций; г) определить максимальные равновесные концентрации продуктов реакций и предельный их выход; д) определить оптимальные режимы протекания реакций (температура, давление, концентрация и т.д.); е) определить устойчивость соединений в различных агрессивных средах (газовых, жидкостных и жидкометаллических и т.д.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белов Н.В. Кристаллохимия и структурные особенности минералов. Л., 1950.
- Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ. М.—Л., 1950.
- Матвеев А.А., Матвеев Г.М., Френкель Б.М. Расчеты по химии и технологии стекла. Справ. пособие. М., 1972.
- Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я. Основы расчета составов масс и глазурей в электрокерамике. М., 1978.
- Справочник по фарфоро-фаянсовой промышленности, т. 2, М., 1980.
- Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я., Дамир Д.А. Методика и некоторые результаты определения размера и распределения пор в пористой керамике. — Электротехническая промышленность, 1970, вып. 345.
- Фигуровский Н.А. Седиментометрический анализ. М.—Л., 1948.
- Рейбиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур. М., 1966.
- Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. Ч. I, Киев, 1975.

- Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. Ч. 2, Киев, 1976.
- Каoliniны Украины. Справочник под ред. Овчаренко Ф.Д., Киев, 1982.
- Куколев Г.В. Коллоидно-химические свойства и регулирование показателей пластического потока глинистых суспензий. — В кн. Физико-химические основы керамики. М., 1956.
- Воларович М.П. Исследование реологических свойств дисперсных систем. — Коллоидный журн. 1954, т. 16, вып. 3.
- Ничипоренко С.П. Основные вопросы теории пластической обработки и формования керамических масс. Киев, 1960.
- Михайлов П.В., Рейбиндер П.А. О структурно-механических свойствах дисперсных и высокомолекулярных систем. — Коллоидный журн. 1955, т. 17, вып. 2.
- Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев, 1961.
- Горькова И.М. Физико-химические исследования дисперсных осадочных пород в строительных целях. М., 1975.
- Фадеева В.С. Формуемость пластичных дисперсных масс. М., 1961.
- Ничипоренко С.П. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики. Киев, 1968.
- Комская М.С., Ничипоренко С.П. Применение методов физико-химической механики для анализа работы оборудования фарфоровых заводов. — Стекло и керамика, 1962, № 4.
- Попова И.А., Матусов И.А. Влияние свойств глинистого сырья на технологические потери при выпуске изоляторов из глиноземистого фарфора. — Стекло и керамика, 1978, № 8.
- Белостоцкая Н.С., Фурса Н.И. Применение реологических методов для оценки качества фарфоровых литейных масс. — Стекло и керамика, 1982, № 1.
- Технология электрокерамики. Под ред. Масленниковой Г.Н. М., 1974.
- Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. М., 1974.
- Евстропьев К.С., Торопов Н.А. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., 1956.
- Глестон С., Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., 1948.
- Мюллер Р.П. Валентная теория вязкости и текучести в критической области температур для тугоплавких стеклообразующих веществ. М., 1948.
- Безбородов М.А. Вязкость силикатных стекол. Минск, 1975.
- Исаева Л.В. Вязкость многокомпонентных силикатных стекол. Автореф. дисс. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. Саратов, 1970.
- Славянский В.Т. Вязкость расплавов оптических и цветных стекол. Л., Автореф. дисс. на соиск. учен. степ. д-ра техн. наук. М., 1960.
- Тыкацкий И.Д. Проектирование и синтез стекол и спаллов с заданными свойствами. М., 1977.
- Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. М., 1970.
- Аппен А.А. Химия стекла, Л., 1974.
- Weyl W.A., Marboe E.C. Structural changes the melting of crustals and glasses. — J. Soc. Glass. Techn. 1959, v. 43, 215.
- Weyl W.A. Atomistic interpretation of the meltings of simple compounds. — J. Phys. Chem, 1955, v. 59, № 2.
- Бобкова Н.М. Взаимосвязь между синтезом и структурой силикатных стекол. — В кн.: Стекло, силикаты и силикатные материалы. Минск, 1970, вып. 1.

37. Паулинг Л. Природа химической связи. (Пер. с англ.) М., 1977.
38. Рашин Г.А. Использование в стекловом производстве недефицитных материалов. — В кн.: Петрохимический метод выбора новых составов плавящихся силикатных материалов. М., 1971.
39. Рашин Г.А., Четвериков С.Д. Петрохимический метод оценки сырья для каменного литья. Изд. высших учебных заведений. Сер. Геология и разведка, 1964, № 9.
40. Четвериков С.Д. Руководство к петрохимическим пересчетам химических анализов горных пород и определению их химических типов. М., 1956.
41. Вольдан Я. Исследование процесса плавления и кристаллизации горных пород типа базальтов. — В кн.: Проблемы каменного литья, Киев, 1963.
42. Рашин Г.А., Черемухин Е.П. К вопросу о роли условий гомогенизации расплавов при производстве технических силикатных камней. — Стекло и керамика, 1965, № 10.
43. Физико-химические основы производства оптического стекла. Под ред. Демкиной Л.И. Л., 1976.
44. Немилон С.В. Вязкость и структура стекла. — В кн.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1965.
45. Есин О.А. Электролитическая природа жидких шлаков. Свердловск, 1946.
46. Есин О.А. Природа расплавленных металлургических шлаков. — Журн. ВХО им. Д.И.Менделеева, 1971, т. 16, № 5.
47. Есин О.А. Электрохимия и расплавы. М., 1974.
48. Цылев Л.М. Восстановление и шлакообразование в доменном процессе. М., 1970.
49. Масленикова Г.Н., Харитонов Ф.Я. Некоторые эмпирические модели расчета вязкости силикатных расплавов. — Электронная техника. Сер. 6, Материалы, 1981, вып. 5.
50. Воларович М.П., Корсескин Л.И. Связь между вязкостью расплавленных горных пород и коэффициентом кислотности по Ф.Ю.Льюисону-Лессингу. — Доклады АН СССР, 1937, т. 17, № 6.
51. Botting J., Weill D.F. The viscosity of magmatic silicate liquids. A model for calculation. — Am. J. Sci., 1972, v. 271, № 5.
52. Shaw H.R. Viscosities of magmatic silicate liquids and empirical method of prediction. — Am. J. Sci., 1973, v. 272, № 11.
53. Bocris J.O.M., Lowe D.C. Viscosity and the structure of molten silicates. — Proc. Roy Soc., 1954, v. 22.
54. Охотин М.В. Определение вязкости промышленных силикатных стекол по номограммам. — Стекло и керамика, 1954, № 1.
55. Epstein L.F., Howland W.H. Binary mixtures of CO_2 and other oxides. — J. Am. Ceram. Soc., 1953, v. 36, № 10.
56. Бережной А.С. Оценка температурной границы субсолидного состояния многокомпонентных систем. — Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1970, т. 6, № 8.
57. Сусарев М.П., Мартынова М.С., Сусарева Т.М. Единый способ расчета состава тройных эвтектик и азеотропов по бинарным данным. — Журн. прикладной химии, 1979, т. 52, вып. 3.
58. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., 1966.
59. Соломин Н.В. Материалы на основе стеклообразного диоксида кремния. — Журн. ВХО им. Д.И.Менделеева, 1982, т. 28, № 5.
60. Loewinson-Lessing E. J. Über eine mögliche Beziehung zwischen Viskositätskurven und Molikularvolumina bei Sil-

katen. — Zentralblatt of Mineralogie, Geologie, Paläontologie. 1906, № 1.

61. Скорняков М.М. О вязкости стекол выше и ниже температуры ликвидуса. — В кн.: Строение стекла. М.—Л., 1955.
62. Куманин К.Т., Жиженко В.В., Зеленин Б.Я. О вязкости промышленных стекол. — В кн.: Вязкость жидкостей и коллоидных растворов. М.—Л., 1941, вып. 1.
63. Roichi K. Viscosity phenomenon of the system $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ and of perite at high temperatures. — Bull. Am. Ceram. Soc., 1944, v. 23, № 10.
64. Связь интервала спекания керамических изоляционных материалов с вязкостью при температуре обжига / Т.М. Смирнова, Н.С. Костюков, Ф.Я. Харитонов, А.Ю. Борисова. — Электронная техника. Сер. 14, Материалы, 1967, вып. 1.
65. Харитонов Ф.Я., Светлова И.А. Изменения вязкости при спекании корднеритовых масс. — В кн.: Новое в электрокерамике. М., 1969.
66. Залкинд И.Я., Троякин Ю.В. Огнеупоры и шлаки в металлургии. М., 1964.
67. Платов Ю.Т. Исследование влияния новых сырьевых материалов на структуру и свойства бытового фарфора (на примере дальневосточного сырья). Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. М., 1977.
68. Влияние дисперсности кварца и полевого шпата на основные свойства электротехнического фарфора / Г.Н. Воронков, А.А. Звягинский, Г.Н. Масленикова, А.В. Смоля. Труды / ГИЭКИ. М., 1958, вып. 3.
69. Заседателева Н.А., Харитонов Ф.Я. Исследование волластонитового сырья и электрокерамики на его основе. — Электротехническая промышленность. Сер. электротехнические мат-лы. М., 1975, вып. 4.
70. Изменение вязкости поликристаллических материалов и стекол, соответствующих по составу метасиликату кальция кушину и меллиту, при нагревании. / Л.И. Глуховский, М.Б. Эпельбаум, Л.А. Владимиров, Ф.Х. Цинерманис. — Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1973, т. 9, № 5.
71. Торопов Н.А., Барзаковский В.П. Диаграммы состояния силикатных систем. Л., 1969.
72. Орлова И.Г. О пластической деформации алюмосиликатных огнеупоров. — Науч. тр. / УНУ. М., 1963, вып. 7.
73. Аппен А.А. О состоянии и свойствах кремнезема в силикатных стеклах. — Журнал прикладной химии, 1951, т. 24, № 9.
74. Демкина Л.И. Исследование зависимости свойств стекол от их состава. М., 1958.
75. Соломин Н.В. Структурные параметры и свойства стекол. — Стекло и керамика, 1964, № 6.
76. Аветиков В.Г., Зинько Э.И. Магнезиальная электротехническая керамика. М., 1973.
77. Шелудяков Л.Н. О взаимосвязи между составом, строением и вязкостью гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов. Вестник АН Каз. ССР. Сер. Химические науки, 1966, № 8.
78. Будников П.П., Выдрик Г.А., Орлова Р.Г. Зависимость некоторых физических свойств стекла театитовых материалов от их состава. — Стекло и керамика, 1967, № 5.
79. Винтер-Клайн А. Структура и физические свойства стекла. Труды 4-го Всесоюзного совещания по стеклообразному состоянию. М., 1965.
80. Гультий И.И. Влияние глинозема на вязкость шлаковых систем окисл. кальция — окисл. магния — кремнезема. — Металлургия и топливо, 1962, № 5.

81. Мазуренко В.Д. О взаимосвязи свойств и некоторых структурных параметров шлаковых стекол. — В кн.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1979, вып. 8.
82. Кушель М.И. Разработка плотных цирконийсодержащих керамических конструкционных материалов для химической промышленности. Автореф. дисс. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. Рига, 1981.
83. Харитонов Ф.Я. Экспериментальное определение вязкости при горячем прессовании чистых оксидов. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1972, вып. 6.
84. Будников П.П., Харитонов Ф.Я. Особенности технологии изготовления плотных изделий из чистых оксидов горячим прессованием и их свойства. — Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1967, т. 3, вып. 3.
85. Ковальченко М.С., Петрыкина Р.Я., Самсонов Г.В. Исследование процесса уплотнения илловитового порошка при горячем прессовании. — Порошковая металлургия, 1969, № 9.
86. Бережной А.С. Многокомпонентные системы оксидов. Киев, 1970.
87. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М., 1972.
88. Харитонов Ф.Я. Энергия кристаллической решетки силикатов и энергетика процессов силикатообразования. — В кн.: Действие радиации на изоляционные материалы. Ташкент, 1977.
89. Физико-химические свойства элементов. Справочник под ред. Самсонова Г.В. Киев, 1965.
90. Лебедев В.Н. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Л., 1957.
91. Повзрений А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, 1966.
92. Бацапов С.С. Электроотрицательность и эффективные заряды атомов. М., 1971.
93. Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгеноспектральное определение зарядов в молекулах. М., 1966.
94. Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений. М., 1969.
95. Булах А.Г., Булах К.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л., 1978.
96. Harker R.J., Tuttle O.F. Studies in the system $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{CO}_2$. Part I. The thermal dissociation of calcite, dolomite and magnesite. — Am. J. Sci., 1955, № 4.
97. Харитонов Ф.Я., Шеронова О.А. О термической диссоциации карбонатов. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1980, вып. 1.
98. Верятин У.Д., Рябцев Н.Г. Термодинамические свойства неорганических веществ. М., 1965.
99. Герасимов Я.Н., Крестовников А.Н., Шахов А.С. Химическая термодинамика в цветной металлургии. М., 1966.
100. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., 1968.
101. Крейгер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М., 1969.
102. Никонов Б.П., Ковтушенко П.В. Термическая диссоциация халькогенидов щелочно-земельных металлов и срок службы оксидных катодов. — Радиотехника и электроника, 1965, т. 10, № 7.
103. Фотиев А.А., Мочалов В.В. Оценка величины кажущейся энергии активации с помощью дифференциальной термогравиметрии. Журнал неорганической химии, 1968, т. 13, вып. 12.
104. Никонов Б.П., Отмахова Н.Г. Испарение халькогенидов щелочно-земельных металлов. — Журнал физической химии, 1961, т. 35, вып. 7.
105. Августиник А.И., Мчедлов-Петросян О.П. К термодинамике муллитообразования. — Журнал прикладной химии, 1952, т. 25, № 2.
106. Маслениникова Г.Н., Фомина Н.П. Термодинамический анализ реакции образования муллита. — Электротехническая промышленность. Сер. Электротехнические материалы, 1976, вып. 4.
107. Исмаилов А.Х. Термодинамический анализ образования муллита из каолинита. — Стекло и керамика, 1981, № 7.
108. Павлов В.Ф., Митрохин В.С. Формирование муллита при обжиге глины и связь его со свойствами изделий. В кн.: — Исследование по созданию и внедрению в производство высококачественных керамических изделий. М., 1979.
109. Карпор И.К., Киселев А.Н., Летников Ф.А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Иркутск, 1971.
110. Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. Тбилиси, 1962.
111. Павлов В.Ф., Митрохин В.С. Исследование влияния добавок магнезита на фазообразование в каолиновых глинах. В кн.: Научные исследования по повышению качества строительной керамики. М., 1979.
112. Балкевич В.Л., Харитонов Ф.Я., Светлова И.А. Оценка вероятности образования кордиерита из чистых оксидов термодинамическим расчетом. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1975, вып. 7.
113. Образование кордиерита и свойства кордиеритовой керамики, полученной из различных сырьевых материалов / И.А. Светлова, Э.П. Зельцер, Г.П. Гриб и др. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1974, вып. 5.
114. Карапетьянц М.Х. Введение в теорию химических процессов. М., 1975.
115. Маслениникова Г.Н., Фомина Н.П. Термодинамический анализ некоторых реакций в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. — Изв. высших учебных заведений. Сер. Химия и химическая технология, т. 26. М., 1973, вып. 4.
116. Свойства керамики системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и термодинамическое обоснование процессов ее синтеза / Г.Н. Маслениникова, Ф.Я. Харитонов, Н.П. Фомина и др. — Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1983, т. 19, № 1.
117. Маслениникова Г.Н., Харитонов Ф.Я., Фомина Н.П. и др. Синтез и свойства эвкриптито-кордиеритовых масс. — Стекло и керамика, 1980, № 10.
118. Гребенщиков Р.Г. Термические исследования силикатов и алюмосиликатов бария в системе $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. — В кн.: Силикаты и оксиды в химии высоких температур. М., 1963.
119. Маслениникова Г.Н., Фомина Н.П., Найденкова Г.А. Синтез цельноановой керамики. — Стекло и керамика, 1973, № 9.
120. Маслениникова Г.Н., Фомина Н.П., Харитонов Ф.Я., Найденкова Г.А. Использование сульфата бария для синтеза цельноановой керамики. — Стекло и керамика, 1974, № 12.
121. Харитонов Ф.Я. К вопросу синтеза волластонита из чистых оксидов. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1976, вып. 8.
122. Аветикова В.Г., Зинько Э.И., Заседателова Н.А. Высококачественная керамика на основе волластонита. — Стекло и керамика, 1970, № 3.
123. Harker R.J., Tuttle O.F. Experimental data on the Pco_2 -T curve for the reaction: calcite + quartz = wollastonite, carbon dioxide. — Am. J. Sci., 1956, v. 254, № 4.
124. Маслениникова Г.Н., Фомина Н.П., Соколина Э.А. Роль оксидов железа в формировании кристаллической фазы стеатитовой керамики. — Стекло и керамика, 1976, № 9.
125. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., 1970.
126. Карапетьянц М.Х. Методы сравнительного расчета физических свойств. М., 1965.

127. Миронов И.М. Химически устойчивые конструкционные керамические материалы и основы технологии их производства. Автореф. дисс. на соиск. учен. степ. д-ра техн. наук. Л., 1979.
128. Будников П.П., Харитонов Ф.Я. Керамические материалы для агрессивных сред. М., 1971.
129. Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф. Восстановление окислов металлов алюминием. М., 1967.
130. Харитонов Ф.Я., Горьковенко О.В. О взаимодействии металлов ряда титана с некоторыми электрокерамическими материалами. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1980, вып. 2.
131. Гопиенко В.Г. Контактное взаимодействие металлического титана с оксидными огнеупорными материалами. — Огнеупоры, № 6, 1971.
132. Read E.L. Stability of refractories in liquid metals. — J. Am. Ceram. Soc., 1954, v. 37, № 3.
133. Огнеупорные материалы, устойчивые к олову и его окислам / Т.С. Игнатова, Т.И. Назарова, Т.Н. Кудрявцева, Л.П. Судакова. Тр. / Восточный институт огнеупоров. Свердловск, 1969, вып. 9.
134. Харитонов Ф.Я., Круглякова З.В. Электрокерамические материалы, устойчивые к расплаву олова и его окислам. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1981, вып. 2.
135. Августиник А.И. Керамика, Л., 1975.
136. Будников П.П., Геворкян Х.О. Обжиг фарфора. М., 1972.
137. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. М., 1977.
138. Матвеев А.М., Харитонов Ф.Я., Матвеев Г.М. Влияние окислов железа на науглероживание и сульфидирование керамических материалов при обжиге. — Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1967, т. 3, вып. 8.
139. Харитонов Ф.Я., Шаров В.И., Жмур В.В. О взаимодействии железа и его окислов с газовой средой при обжиге фарфора. — Электронная техника. Сер. Материалы, 1981, вып. 5.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава первая. Расчеты составов и показателей свойств керамических материалов	4
1. Физико-химические свойства порошкообразных твердых тел	4
2. Расчет плотности упаковки частиц	9
3. Определение насыпной плотности, объема единицы массы и объема пустот порошка	15
4. Расчет содержания вещества, влажности материалов и керамических масс	16
5. Расчет распределения пор	18
Глава вторая. Определение показателей структурно-механических свойств керамических масс	23
1. Образование структур	23
2. Механизм деформации коагуляционных структур	25
3. Структурно-механические свойства пластичных керамических масс	31
4. Влияние химических реагентов на структурно-механические свойства пластичных керамических масс	39
5. Влияние добавок на текучесть шликеров	41
6. Влияние химических добавок на дисперсный состав керамических суспензий	44
7. Влажность дисперсных систем	51
Глава третья. Расчеты показателей некоторых термопластичных свойств керамических масс	53
1. Влияние химической природы ионов на температуру плавления и вязкость стекол и глазурей	55
2. Петрохимические расчеты	62
3. Некоторые эмпирические модели расчета вязкости силикатных расплавов	68
4. Номотафия вязкости стекла	77
5. Вязкость силикатных расплавов и ее связь с некоторыми технологическими свойствами керамических материалов	78
6. Интервал спекшегося состояния и влияние на него состава стекловидной фазы	99
7. Экспериментальное определение и расчеты вязкости керамических материалов при термопластичном прессовании	107
Глава четвертая. Термодинамические расчеты в технологии керамических материалов	114
1. Энергия кристаллической решетки силикатов и энергетика процессов силикатообразования	116
2. Расчеты процесса термической диссоциации карбонатов	123
3. Термическая диссоциация брусита	129
4. Анализ поведения оксидов щелочно-земельных металлов при повышенных температурах	133
5. Расчеты реакций образования муллита	137
6. Закономерности синтеза кордиерита	144
7. Образование кристаллических фаз в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	151
8. Реакции образования кристаллических фаз в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	158
9. Реакции образования метасиликатов кальция и магния	161

Глава пятая. Термодинамические расчеты взаимодействия керамических материалов с агрессивными средами	166
1. Реакции взаимодействия кристаллических фаз керамических материалов с агрессивными средами	166
2. Устойчивость стекловидных фаз керамических материалов в агрессивных средах	171
3. Взаимодействие технической керамики с расплавом алюминия и его паром	176
4. Агрессивное влияние металлов ряда титана на техническую керамику	181
5. Устойчивость технической керамики к действию расплава олова и его оксидов	185
6. Анализ взаимодействия оксидов железа с газовой средой при обжиге фарфора	186
Список литературы	190

Галина Николаевна Масленникова
Фридрих Яковлевич Харитонов
Игорь Васильевич Дубов

РАСЧЕТЫ В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ

Редакция литературы по строительным
материалам и конструкциям

Зав. редакцией П.И. Филимонов
Редактор З.П. Злобина
Технические редактор Е.Н. Ненарокова
Корректор В.И. Галюзова
ИБ № 3521

Подписано в печать 15.02.84 Т-06712 Формат 84х108/32
Бумага офсетная № 2 Набор машинописный Печать офсетная
Усл. печ. л. 10,50 Усл. кр.-отт. 10,82 Учиздл. 11,39 Тираж 1486 экз.
Изд. № АУШ-559 Заказ № 665 Цена 1р. 70 к. Заказная

Стройиздат, 101442, Москва, Калужская, 23а

Тульская типография Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам издательства,
полиграфии и книжной торговли

г.Тула, проспект Ленина, 109.