

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-
СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра технологии строительных материалов, изделий и
конструкций

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Методические указания
к практическим занятиям для студентов
направления подготовки 08.04.01 «Строительство»,
профиль «Ресурсосберегающие технологии стеновых, отделочных и изоляционных
материалов и изделий»

часть 2

Казань

2017

УДК 621.315

ББК 38.3

Ж54

Ж54 Методы исследования керамических материалов: Методические указания к практическим занятиям для студентов направления подготовки 08.04.01 «Строительство», профиль «Ресурсосберегающие технологии стеновых, отделочных и изоляционных материалов и изделий» часть 2. / Сост. И.А. Женжурист. – Казань: Изд-во Казанск. гос. архитектур.-строит. ун-та, 2017. - 41 с.

Методические указания к практическим занятиям по дисциплине «Методы исследования керамических материалов» предназначены для студентов Института Строительных Технологий и Инженерно-Экологических Систем. Содержат описание к занятиям по тематике дисциплины.

Рецензент

Кандидат технических наук, доцент МВТМ КГЭУ

Т.Б. Татаринцева

© Казанский государственный
архитектурно-строительный
университет, 2017

© Женжурист И.А., 2017

Практическая работа № 9

Анализ технологических характеристик керамических масс (разжижение шликера электролитом и расчет влажности)

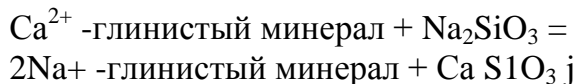
Шликерное литье является одним из наиболее распространенных и передовых способов получения керамических материалов, благодаря которому можно производить изделия сложной формы широкого назначения.

Шликерные массы представляют собой концентрированные суспензии с объемным соотношением дисперсной фазы к дисперсионной среде от 9.5 до 2.5, содержащие в своем составе твердый наполнитель (Т), временную связку (Ж) и технологические добавок.

Под разжижением керамического шликера принято понимать физикохимические способы воздействия на систему, обеспечивающие снижение ее водоудерживающей способности. Сущность этих способов заключается в введении некоторых водорастворимых добавок в дисперсную среду, что позволяет не только уменьшить водоудерживаемую способность шликера, но и улучшить (стабилизировать) его реологические свойства (снизить тиксотропию).

Методы разжижения глинистых шликеров опираются на закономерности коллоидной химии, описывающие ионообменные и адсорбционные явления, протекающие на поверхности частиц дисперсной фазы.

Разжижение суспензий из каолина и глины основано на том, что обменные ионы кальция и частично магния замещаются ионами натрия. Типичная реакция разжижения глинистого минерала протекает согласно уравнению:



Введение в систему глина-вода одновалентных катионов Na^+ способствует утолщению диффузионного слоя, повышению стабильности системы. Вытесненный из сорбированного комплекса Ca^{2+} мигрирует за пределы диффузного слоя, и встретив анион SiO_3^- , образует соединение CaSiO_3 , выпадающее в осадок. При этом освободившаяся гидратная оболочка обуславливает увеличение количества свободной воды, благодаря чему суспензия разжижается при неизменной влажности.

Избыточная концентрация электролита вызывает критическое уменьшение диффузионного слоя. Глинистые частицы начинают слипаться в агрегаты и происходит коагуляция шликера.

В качестве разжижителей обычно используют водорастворимые химические добавки двух видов: электролиты (жидкое стекло, соду) и ПАВ.

При определении влажности керамических шликеров можно использовать различные методы. Наиболее точным и простым является определение влажности по потере массы шликера при его высушивании. Недостатком метода является продолжительность испытаний до 3-5 часов, иногда более. Ускоренные методы высушивания (радиационный, карбидный) позволяют сократить время эксперимента, однако требуют использования специальных приборов.

Часто влажность керамических шликеров устанавливают по их плотности. Этот метод определения содержания воды в шликере основан на том, что плотность входящих в шликер минеральных веществ, а следовательно и композиций из них заранее известна. Кроме того, принимается, что керамическая суспензия является системой, не содержащей газовой фазы (воздушных пузырьков).

Объем определенного количества шликера можно выразить с одной стороны, через его плотность.

$$W_{\text{шл}} = \frac{\rho_{\text{м}} - \rho_{\text{шл}}}{[\rho_{\text{шл}}(\rho_{\text{м}} - 1)]100}, \% \quad (1), \text{ где}$$

$\rho_{\text{шл}}$ – плотность шликера, г/см^3 ,

$\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, г/см^3 ,

$\rho_{\text{м}}$ – истинная плотность минерального вещества, г/см^3 .

С другой стороны влажность можно представить как сумму объемов воды и сухого вещества.

Для обычных глинистых масс, используемых в производстве фарфора, фаянса и некоторых видов строительной керамики, можно принять $\rho_m = 2.65 \text{ г/см}^3$.

Для определения плотности шликера можно использовать денсиметр, однако в суспензиях, содержащих большое количество каолина, денсиметрическая плотность может отличаться от пикнометрической. В этом случае величину плотности шликера нужно определять только с помощью пикнометра.

Решая вышеприведенное уравнение относительно $\rho_{\text{шл}}$, можно находить значение плотности шликера, зная его влажность.

Таблица 1

Плотность шликера в зависимости от добавки ПАВ ($\rho_m = 2.65 \text{ г/см}^3$)

Плотность шликера, г/см^3	Содержание ПАВ- Na_2CO_3 , %	Плотность шликера, г/см^3	Содержание ПАВ ж.стекло %	Плотность шликера, г/см^3	Содержание ПАВ- K_2CO_3 , %	Плотность шликера, г/см^3	Содержание ПАВ- K_2SO_4 , %
1.25	0.88	1.39	0.94	1.53	0.36	1.67	0,35
1.27	0.85	1.41	1.30	1.55	1.01	1.69	0,34
1.29	0.89	1.43	1.71	1.57	1.69	1.71	0,33
1.31	0.99	1.45	2.16	1.59	2.40	1.73	0,32
1.33	1.15	1.47	2.65	1.61	3.15	1.75	0,31
1.35	1.36	1.49	3.18	1.63	3.92	1.77	0,30
1.37	1.62	1.51	3.75	1.65	4.73	1.79	0,29

Задание

Рассчитать влажность шликера и построить зависимость влажности шликера от количества и вида вводимого ПАВ по табл. 1. Сделать выводы по влиянию вида ПАВ на влажность шликера.

Практическая работа № 10

Анализ технологических характеристик масс при термообработке

Расчет плавкости глазури

Согласованность керамики с глазурью, образование надежного промежуточного слоя, вид глазурного слоя (матовый - недоплавленный при слишком тугоплавких глазурах, сухой - частично всосавшаяся в керамическую основу легкоплавкая глазурь) свидетельствует о большом значении правильно подобранной плавкости глазури.

По А.А. Аппену, плавкость - практическая величина, характеризующая скорость размягчения стекла при различных температурах. Плавкость представляет сложную функцию вязкости, поверхностной энергии на границе фаз, кристаллизационной способности, температуры начала кристаллизации и плотности расплава, однако решающую роль при этом принадлежит вязкости.

Для получения ориентировочных данных, температуру расплава глазури рассчитывают по эмпирической формуле с определением числа плавкости:

$$K = \frac{a_1 \cdot n_1 + a_2 \cdot n_2 + \dots + a_i \cdot n_i}{b_1 \cdot m_1 + b_2 \cdot m_2 + \dots + b_i \cdot m_i} \quad (1)$$

Где a_1, a_2, a_i - константы плавкости для соответствующих легкоплавких оксидов (таблица 1);

n_1, n_2, n_i - содержание легкоплавких оксидов, мас. %;

b_1, b_2, b_i - константы плавкости для соответствующих тугоплавких оксидов; m_1, m_2, m_i -

содержание тугоплавких оксидов, мас. %.

По полученному числу плавкости находят соответствующую температуру плавления глазури (таблица 2).

Константы плавкости оксидов

Таблица 1

Для легкоплавких оксидов				Для тугоплавких оксидов	
оксиды	коэффициент, <i>a</i>	оксиды	коэффициент, <i>a</i>	оксиды	коэффициент, <i>b</i>
NaF	1,3	Fe ₂ O ₃	0,8	Al ₂ O ₃ (более 3 %)	1,2
B ₂ O ₃	1,25	CaO	0,8	SiO ₂	1
Na ₂ O	1	NiO	0,8	P ₂ O ₅	1,9
K ₂ O	1	Mn ₂ O ₃	0,8	SnO ₂	1,67
CaF ₂	1	CuO	0,8		
ZnO	1	Na ₂ SbO ₃	0,65		
BaO	1	MgO	0,6		
PbO	0,8	Sb ₂ O ₃	0,6		
AlF ₃	0,8	CF ₂ O ₃	0,6		
Na ₂ SiF ₆	0,8	CaO	0,5		
FeO	0,8	Al ₂ O ₃ (менее 3 %)	0,3		

Температура плавления, соответствующая числу плавкости глазури

Таблица 2

Число плавкости	Температура, °С	Число плавкости	Температура, °С	Число плавкости	Температура, °С
2	750	1,3	759	0,6	905
1,9	751	1,2	765	0,5	1025
1,8	753	1,1	771	0,4	1100
1,7	754	1,0	778	0,3	1200
1,6	755	0,9	800	0,2	1300
1,5	756	0,8	829	0,1	1450
1,4	758	0,7	861		

Пример:

А) Определить температуру плавления легкоплавкой глазури следующего химического состава (таблица 3):

Химический состав керамической глазури

Таблица 3

<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>BaO</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>B₂O₃</i>	<i>K₂O</i>	<i>Na₂O</i>
55,2	10,8	11,56	5,45	0,03	8,51	3,84	4,61

Решение

1) Рассчитываем число плавкости (по формуле 1):

$$\frac{0,5 \cdot 5,45CaO + 1 \cdot 11,56 BaO + 0,6 \cdot 0,03MgO + 1,25 \cdot 8,51 B_2O_3 + 1 \cdot 3,84K_2O + 1 \cdot 4,61 Na_2O}{1 \cdot 55,2 SiO_2 + 1,2 \cdot 10,8 Al_2O_3} =$$

$$\frac{0,5 \cdot 5,45 + 1 \cdot 11,56 + 0,6 \cdot 0,03 + 1,25 \cdot 8,51 + 1 \cdot 3,84 + 1 \cdot 4,61}{1 \cdot 55,2 + 1,2 \cdot 10,8} = 0,5$$

По таблице 2 находим, что числу плавкости 0,5 соответствует температура плавления глазури 1025 °С.

Задание

Рассчитать число плавкости глазури для составов в таблице 4. Построить график зависимости числа плавкости от содержания в составе *Al₂O₃*. Сделать вывод по работе.

Химический состав керамической глазури

Таблица 4

<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>BaO</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>B₂O₃</i>	<i>K₂O</i>	<i>Na₂O</i>
54,1	11,03	11,02	5,56	0,42	9,42	3,84	4,61
56,2	9,18	10,83	4,89	0,53	9,38	4,41	4,58
58,8	8,56	10,15	4,28	0,28	9,26	4,62	4,05

Литература

1. Августиник А.И. Керамика. Ленинград. Стройиздат. - 1975. - 592 с.
2. Булавин И.А., Августиник А.И., Жуков А.С. и др. Технология фарфорового и фаянсового производства. Москва. Легкая индустрия. - 1975. - 448 с.
3. Крупа А.А., Городов В.С. Химическая технология керамических материалов. Киев. Высшая школа. - 1990. - 399 с.
4. Химическая технология керамики : учебное пособие для вузов /Под редакцией И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с.

Практическая работа №11.

Дифференциально-термический анализ различных компонентов керамических масс.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) основан на регистрации разности температур исследуемого вещества и инертного образца сравнения при их одновременном нагревании или охлаждении. При изменении температуры в образце могут протекать процессы с изменением энтальпии, как например, плавление, перестройка кристаллической структуры, испарение, реакции дегидратации, диссоциации или разложения, окисление или восстановление. Такие превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла, благодаря чему температура образца и эталона начинают различаться. Этим методом удается зафиксировать даже малые изменения температуры образца, благодаря конструкции прибора, а именно тому, что регистрирующие термопары от образца и эталона соединены навстречу друг другу. Повышенная чувствительность дифференциального метода позволяет

исследовать образцы малого веса (до нескольких мг).

Площадь пика кривой ДТА пропорциональна изменению энтальпии при различных процессах в образце и его массе. Таким образом, ДТА может использоваться как полуколичественный или количественный метод определения теплоты реакции или другого процесса в образце.

С помощью метода ДТА можно проводить термодинамические и кинетические исследования (таблица 1). Непосредственно данным методом измеряются теплоты химических и фазовых превращений, а также теплоемкости веществ.

Термогравиметрия (ТГ) - метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры. .

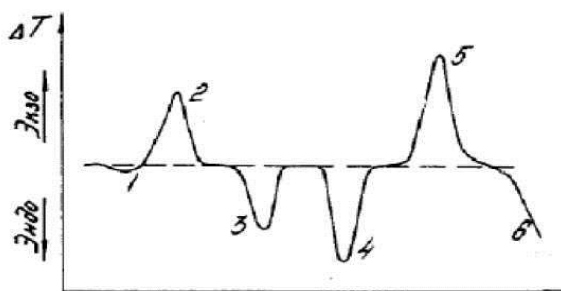


Рис. 1.Схематическая кривая ДТА разложения твердого вещества 1 - стеклование; 2 - кристаллизация (окисление); 3 - дегидратация; 4 - плавление (переход кристалл-кристалл); 5 - окисление; 6 - деструкция.

Термические эффекты обусловленные физическими и химическими превращениями

Таблица 1

Вид процесса	Эндотермический	Экзотермический
Физические		
Абсорбция	-	+
Адсорбция	-	+
Полиморфное превращение	+	+
Укрупнение кристаллов	-	+
Десорбция	+	-
Плавление	+	-
Переход из аморфного состояния в кристаллическое (расстекловывание)	-	+
Сублимация	+	-
Испарение	+	-
Химический		
Хемосорбция	-	+
Реакция разложения	+	-
Дегидратация		-
Десольвация	+	-
Окисление в среде газа	-	+
Реакции окисления, сопровождающиеся уменьшением молекул	+	+
Реакции окисления и восстановления	+	+
Восстановление в среде газа	+	+
Реакции в твердой фазе	+	+
Реакции соединения и взаимодействия	-	+
Изомеризация	-	+

Если при нагревании (охлаждении) образца в нем протекают эндотермические процессы, то он будет нагреваться медленнее окружающего печного пространства, и на термограмме будет наблюдаться отклонение кривой от ее первоначального направления в сторону оси абсцисс. В случае экзотермических реакций происходит суммирование теплоты подводимой и выделяемой самим веществом. При этом на термограмме наблюдается увеличение угла наклона кривой. Принято, что при эндотермических процессах дифференциальная кривая отклоняется от нулевой линии вниз, а при экзотермических — вверх.

Пример расшифровки кривых ДТА Диопсидовая порода

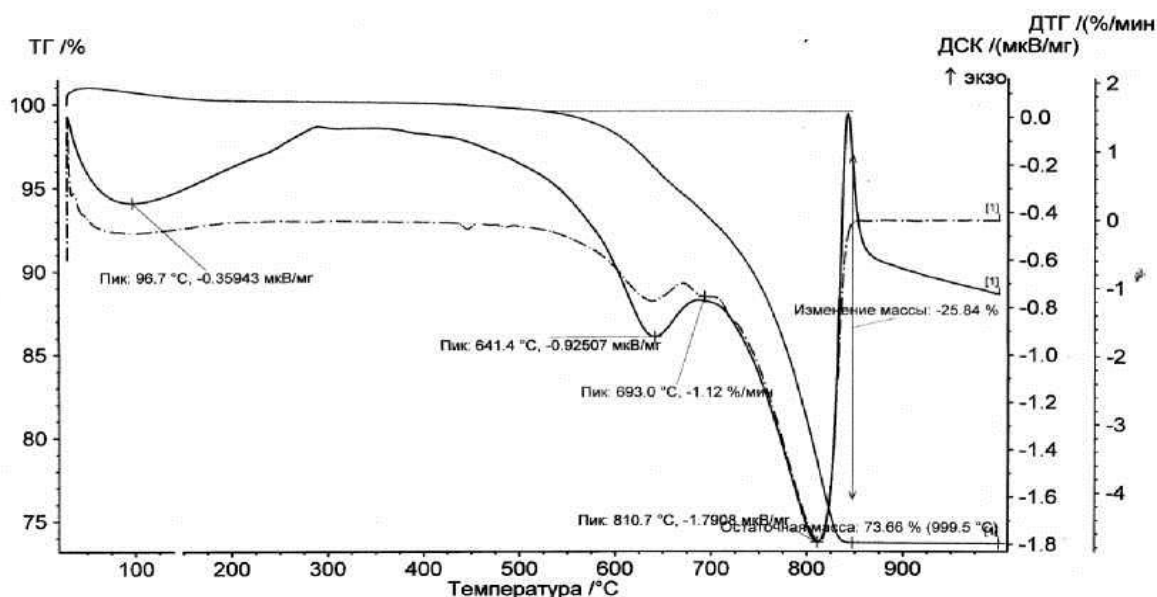


Рис. 2. Термограмма диопсидовой породы

По данным ДТА диопсида (рис. 2) отмечают три эндоэффекта. Первый эндоэффект при температуре 96,7 °C связан с потерей адсорбционной воды. При температуре 641,4 °C наблюдается распад карбоната магния ($MgCO_3$). Эндоэффект при температуре 810,7 °C связан с разложением карбоната кальция ($CaCO_3$). При его разложении образуется оксид кальция и оксид углерода. Оксид кальция способствует образованию жидкой фазы и вступает во взаимодействие с другими оксидами, образуя новые минералы, а CO_2 частично остается, создавая в структуре материала пористость.

Пример расшифровки глины

На рис. 3 приведена ДТА кривая глинистого сырья.

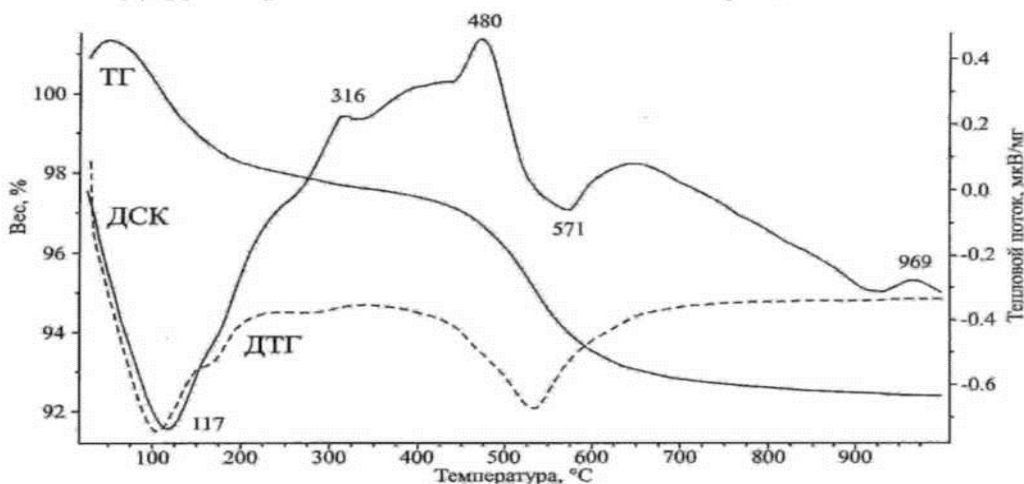


Рис. 3. Термограмма глины.

При снятии термограмм с глины (рис. 3) на дифференциально-сканирующей кривой (ДСК) отмечается два эндотермических эффекта с максимумами при 117°С и 571°С и три незначительных экзотермических эффекта с минимумами при температурах 316, 480 и 969°С.

Первый эндотермический эффект с максимумами при 117°С обусловлен выходом адсорбционной воды, который происходит до 260°С и обуславливает потерю веса 3,43%. Слабый эндоэффект с максимумом при 320°С связан с удалением межплоскостной воды монтмориллонита. Эндотермический эффект с максимумом при 571°С является отражением процесса разложения каолинита, сопровождающийся потерей массы в количестве 4,07%.

Экзотермический эффект с максимумом 480°С в большей степени отражает выгорание примесей и в меньшей степени обусловлен модификационным превращением оксида железа. Второй экзотермический эффект с максимумом при 969°С является результатом начала кристаллизации продуктов распада каолинита, сопровождающийся потерей массы в количестве 0,09%.

Задание

Расшифруйте приведенные на рис. 4 ДТА кривые керамической массы.

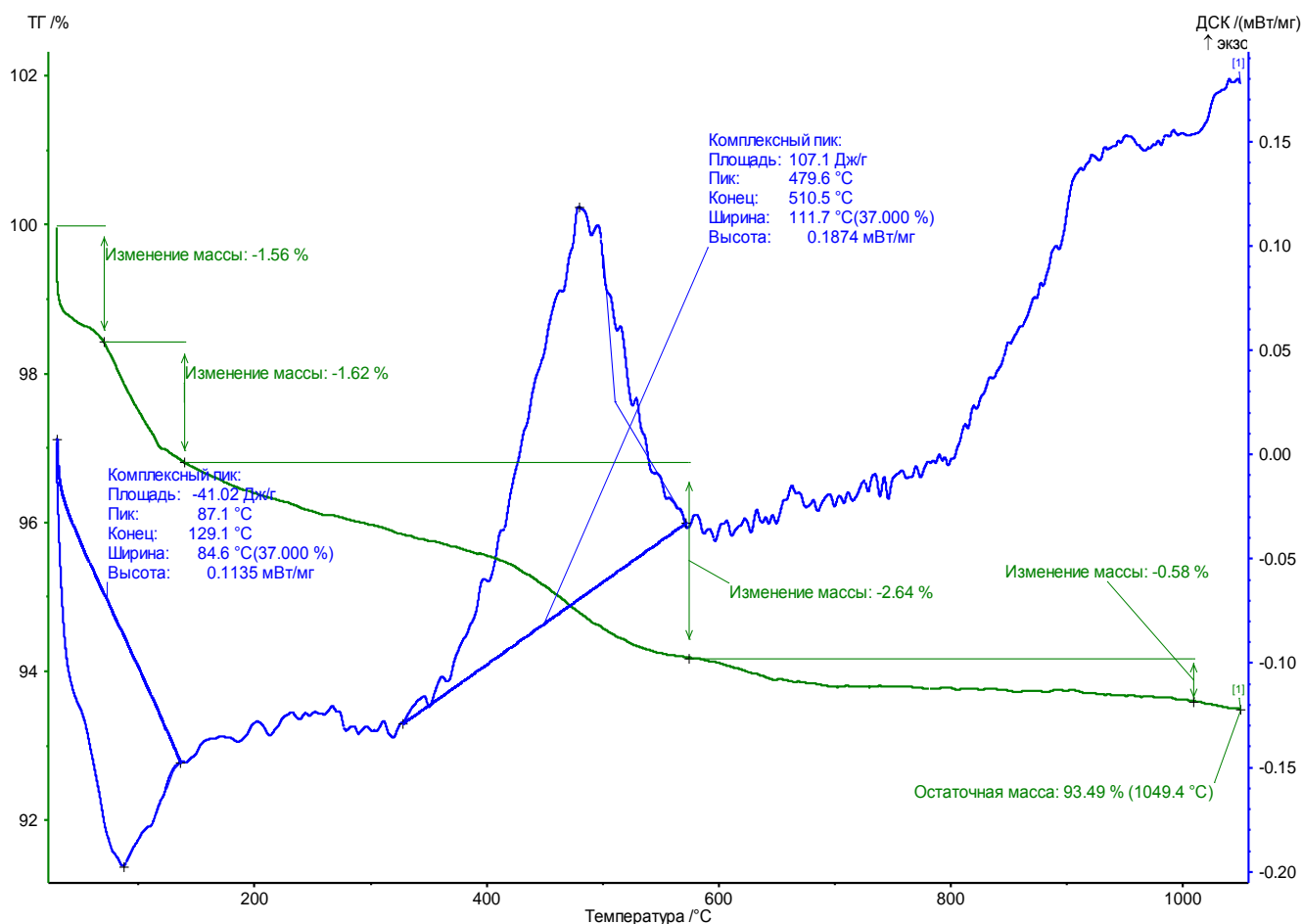


Рис.4. ДТА кривые легкоплавкого суглинка.

Литература

1. Макарова И.А., Лохова Н.А. Физико-химические методы исследования строительных материалов : учеб. пособие.- 2-е изд. перераб. и доп.- Братск : Изд-во БрГУ, 2011. - 139 с.
2. Современные химические методы исследования свойств строительных материалов: Учеб. пособие / В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин, Ю.А. Соколова.- М.: Из-во. АСВ, 2003. - 240 с.
3. Современные методы исследования свойств строительных материалов: Учеб. пособие / В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин, Ю.А. Соколова - М.: Из- во. АСВ, 2003. - 240 с
4. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих

веществ: учеб. пособие. - М.: Высш. Школа, 1981. - 335 с.

5. Кузнецова Г.А. Качественный рентгенофазовый анализ: Методические указания ГОУ ВПО ИГУ(кафедра физики) 2005 г. - 28 с.

Практическая работа № 12.

Рентгенофазовый анализ. Анализ дифрактограмм основных компонентов керамических масс.

Рентгенографический анализ основан на методах исследования, в которых используется рентгеновское излучение. Рентгеновские методы анализа широко применяются для изучения структуры, состава и свойств различных материалов. Этот вид анализа широко применяют для исследования минералогического состава сырья и готовой продукции, изучения фазовых превращений в материалах на разных стадиях их переработки в конечный продукт и в процессе эксплуатации, а также для определения параметров структуры кристаллических решеток. Метод рентгенографического анализа, используемый для изучения параметров элементарной ячейки вещества, называют *рентгеноструктурным*. Метод, предназначенный для исследования фазовых превращений и минералогического состава объектов, называют *рентгенофазовым*.

Методы рентгенофазового анализа (РФА) получили наибольшее распространение в практике исследования минеральных строительных материалов.

Рентгенография поликристаллических образцов позволяет:

- определять состояния твердого тела (кристаллическое, аморфное, аморфное с кристаллическими включениями);
- определять параметры элементарной ячейки неизвестного вещества;
- производить структурный анализ несложных структур - определять координаты атомов в элементарной ячейке;
- исследовать фазовые переходы;
- исследовать фазовый состав вещества (выполнять качественный и количественный анализы).

Соотношение интенсивностей присутствующих в конкретном образце кристаллических фаз пропорционально содержанию фаз в нем. Для получения рентгеновского излучения в рентгеновских трубках используют столкновение электронов, ускоренных под действием высокого напряжения с металлическим антикатодом (анодом).

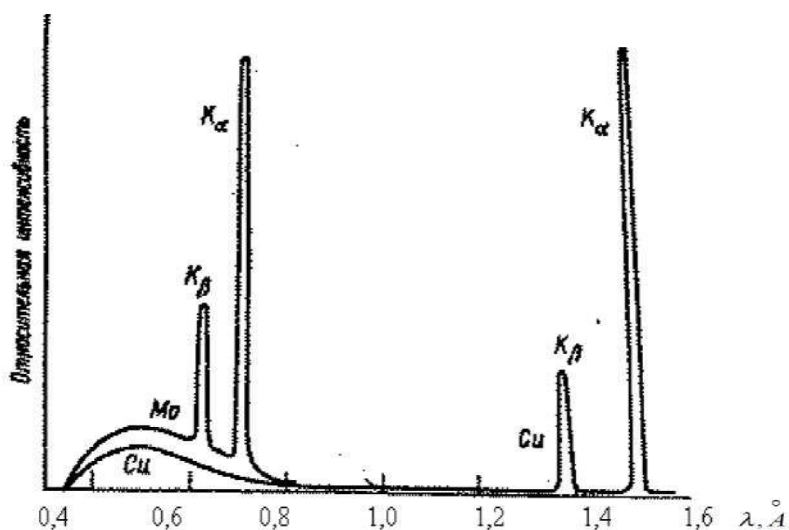


Рис. 1. Сплошной характеристический спектры рентгеновского излучения

Сущность рентгеновских методов анализа как раз и заключается в изучении дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями в структуры кристаллов.

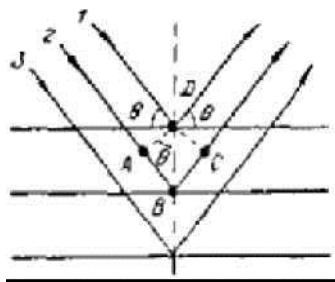


Рис. 2. Схема «отражения» рентгеновских лучей от атомных плоскостей
Схема работы дифрактометра

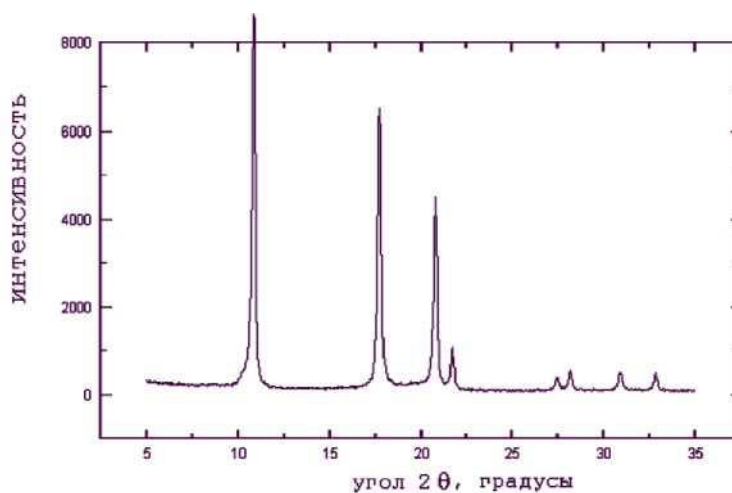


Рис. 3. Фрагмент рентгенограммы поликристаллического образца
Обработка рентгенограммы

Типичный вид рентгеновской дифрактограммы представляет собой набор пиков различной интенсивности при разных значениях угла отражения θ (2θ). Обработка рентгеновских дифрактограмм сводится к определению положения пика, т.е. 2θ , и его интенсивности. По значениям 2θ известной длине волны λ рентгеновского излучения проводят расчеты межплоскостных расстояний по формуле Вульфа-Брегга $n\lambda = 2d \sin \theta$ (величин n - порядок отражения, принимается в этом случае равной 1) или чаще по соответствующим таблицам, в которых для различных длин волн рентгеновского излучения приведены значения d в зависимости от θ . Интенсивность пика определяется его высотой или площадью.

Каждая кристаллическая фаза дает индивидуальную дифракционную картину, которая определяется положением пиков и их интенсивностью. Рентгенограмма смеси нескольких фаз является результатом наложения рентгенограмм каждой из них.

Задача качественного рентгенофазового анализа - определение природы кристаллических фаз, содержащихся в исследуемом материале. Анализ основан на том, что каждое индивидуальное кристаллическое соединение дает специфическую рентгенограмму с определенным набором линий (дифракционных максимумов) и их интенсивностью.

Примеры дифрактограмм

Глина

В качестве непластичных соединений отмечается присутствие кварца, полевого шпата, в основном в виде ортоклаза и незначительное количество гематита (рис. 4).

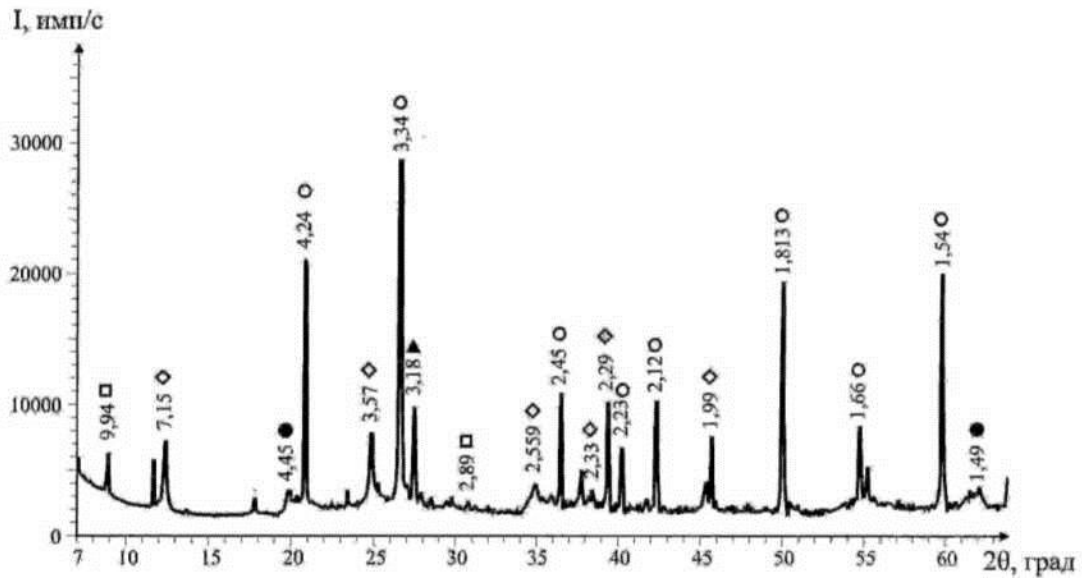


Рис. 4. Рентгеновая дифрактограмма глины

О - кварц; А - ортоклаз; ○ - каолинит; ▲ - монтмориллонит; □ - гидромусковит

Задание

Провести сравнительный анализ дифрактограмм приведенных диопсидовых пород.

Рентгеноструктурный анализ исследуемой породы диопсида (рис. 5, б) показал, что она содержит диопсид, кварц и кальцит. Примеси содержатся в незначительном количестве.

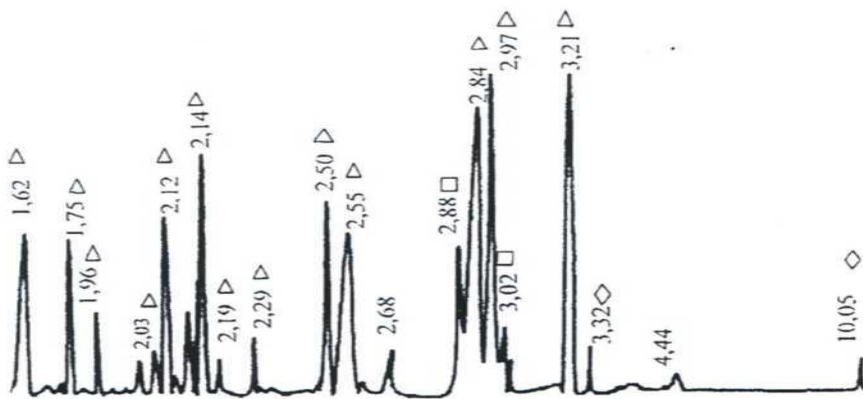


Рис. 5. Рентгеновая дифрактограмма диопсидовой породы

△ - диопсид, ○ - кварц, □ - кальцит

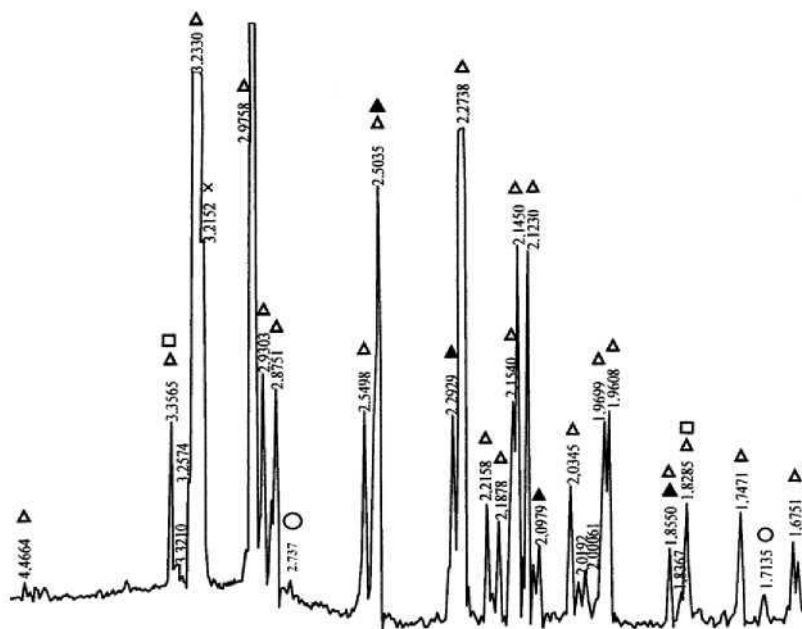


Рис. 6 - Рентгеновская дифрактограмма диопсидовой породы

д - диопсид; ◻ - кварц; ▲ - кальцит; о - карбонат магния.

Литература

1. Меньшикова В.К. Фасадная керамика на основе грубодисперсного диопсидового сырья. Красноярск, СФУ, 2016, - 165 с.

Практическая работа № 13.

Анализ структурных и механических характеристик материала

Многофазные материалы представляют собой смесь двух и более фаз. Под фазой понимают однородную (гомогенную) составную часть системы, имеющую одинаковые структурные характеристики и свойства и отделенную от других составных частей границей (поверхностью) раздела. Свойства многофазных материалов в большей степени зависят от структуры. Для упрощения рассуждений будут рассматриваться преимущественно двухфазные структуры, хотя в различных материалах могут присутствовать несколько равновесных фаз и, кроме того, ряд неравновесных фаз.

Многофазные материалы могут быть получены как путем механического смешивания, например, при введении наполнителей в пластики, минеральные вяжущие, глинистые суспензии, стекла (рис. 1), так и в результате фазовых превращений во время термообработки.

Анализ как многофазных, так и кристаллических структур лучше всего проводить на основании геометрических соотношений, определяя количество, размеры, форму, ориентировку и распределение отдельных фаз или зерен.

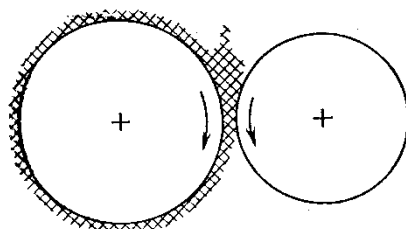


Рис. 1. Смеситель с вальками, движущимися с неодинаковыми линейными скоростями (бегуны)

Обычно измельчение каждого компонента механической смеси осуществляется отдельно, поэтому размер частиц каждой составляющей структуры зависит от выбранных исходных материалов шихты. На размер частиц отдельных фаз в структуре материала сильно влияют режимы термообработки (рис. 2). Структура с более крупными выделениями имеет меньшую прочность и твердость.

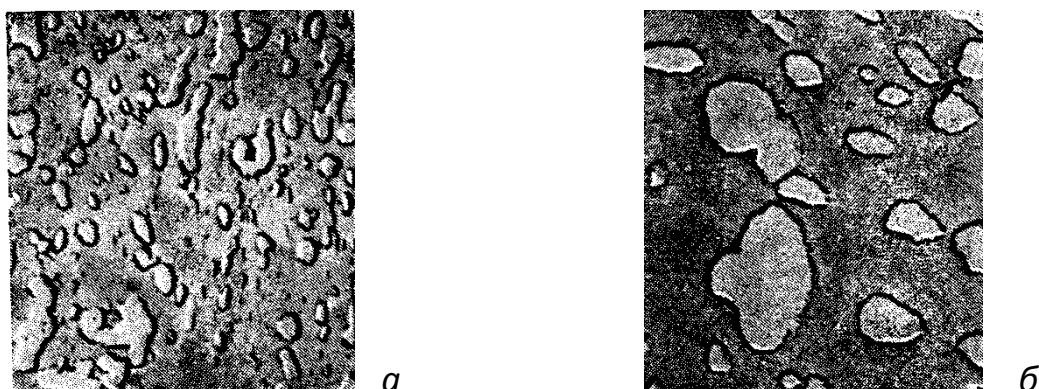


Рис. 2. Размер фазовых составляющих структуры (стекло- и кристаллическая фазы в композите), $\times 11000$.

Оба композита имеют одинаковый состав.

Частицы второй фазы могут быть равновесными или иметь вид пластин или волокон. В первом случае размеры по трем координатным осям примерно одинаковы; во втором случае один размер заметно меньше двух других; в третьем случае размер по одной оси намного больше, чем по другим осям (рис. 3).

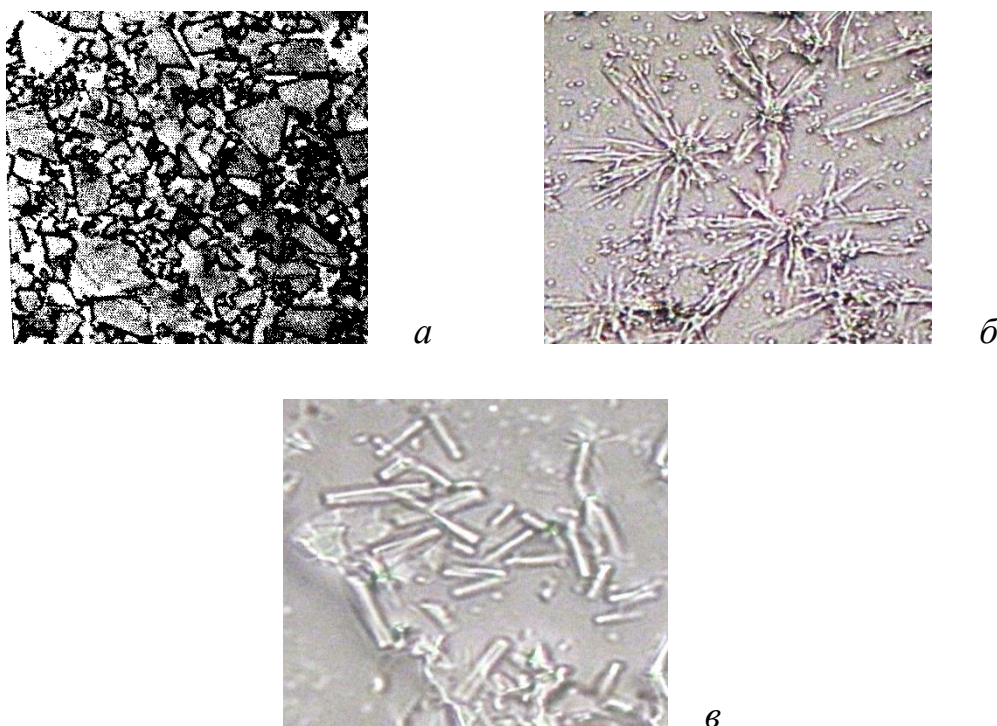


Рис. 3. Форма фазовых составляющих структуры:

a - равновесные зерна (спеченный карбид), $\times 1500$;

б - хлопьевидные выделения (огнеупорная глина с алюмозолом), $\times 1000$;

в - волокна (бентонитовая глина с алюмозолом), $\times 1000$.

Получение произвольно выбранного характера структуры материала из этих трех предельных вариантов может быть осуществлено лишь в редких случаях. В каолините выделения муллита могут иметь вид не только хлопьев, но и мелких изолированных включений волокнистой формы. Изменяя режим термообработки, можно получать разнообразную структуру материала.

Частицы второй фазы, имеющие форму волокон, например карбида кремния, оксида циркона и бора, асбеста, часто используют в качестве армирующего материала. Подобные двухфазные структуры обычно служат основой для создания композиционных материалов, таких как керамика, состоящих из разных, но дополняющих друг друга компонентов.

Часто армированные материалы характеризуются ориентированным расположением волокон. Аналогично этому структуры эвтектических материалов могут состоять из чередующихся слоев двух различных фаз, возникших в результате направленной кристаллизации (рис. 4), где *a* – дисперсная составляющая, *б* – волокнистая однонаправленная, *в* – волокнистая хаотично расположенная.

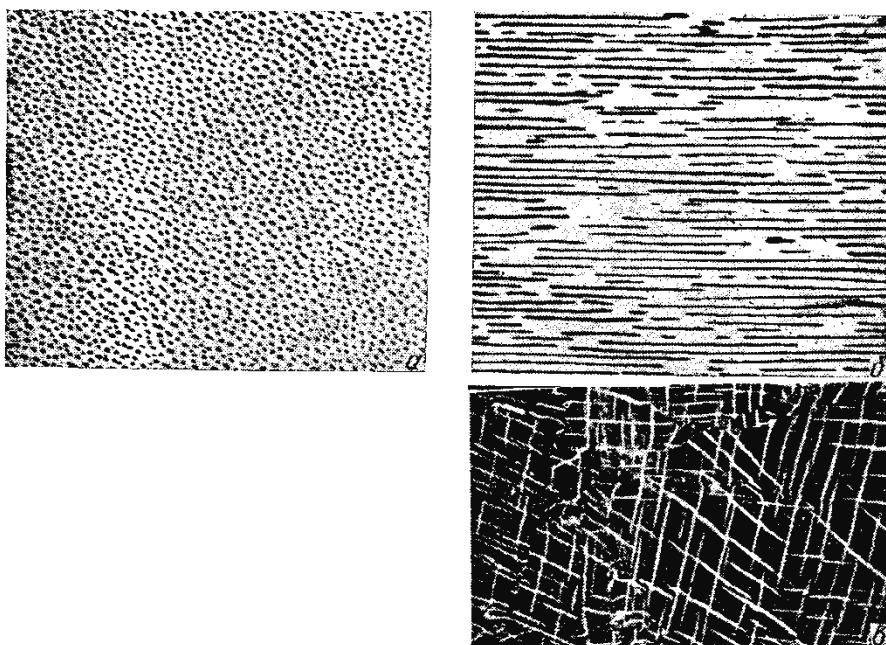


Рис. 4. Ориентировка фазовых составляющих

Реакции идут в направлении установления фазового равновесия и уменьшения свободной энергии системы. Сочетания фаз с наименьшей общей свободной энергией являются наиболее стабильными и отличаются повышенной прочностью.

Геометрическое равновесие возникает в связи с аналогичным стремлением системы к уменьшению энергии поверхностей раздела. Это и есть та «движущая сила», которая порождает новые изменения структуры, направленные к достижению геометрических размеров, соответствующих меньшей энергии. Как и в случае равновесия фаз, время, необходимое для достижения геометрического равновесия, может быть очень большим.

Укрупнение частиц. Рис. 2 можно рассматривать как аналогию росту зерен применительно к случаю двухфазной структуры. Если предположить, что зерна имеют сферическую форму, то можно вычислить энергию межфазовых границ для единицы объема частицы второй фазы Γ из соотношения

$$\Gamma = 3 \cdot 4\pi r^2 \gamma / 4\pi r^3 = 3 \gamma / r, \quad (1)$$

где γ – энергия единицы площади поверхности межфазовой границы между зернами радиусом r , которая вычисляется по формуле

$$\gamma_{\alpha/\alpha} = 2 \gamma_{\alpha/\beta} \cos(\theta/2), \quad (2)$$

а θ – двугранный угол между границами зерен (рис. 5).

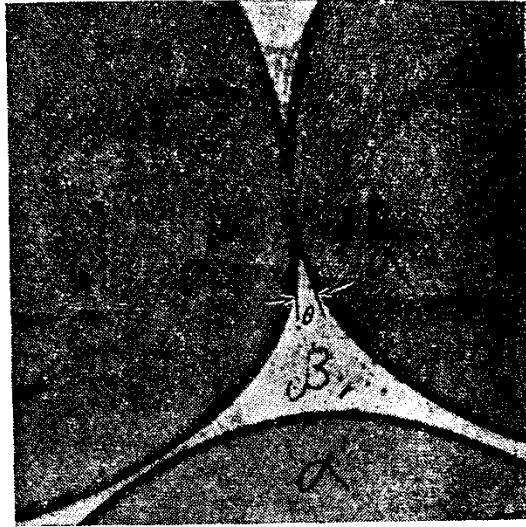


Рис. 5. Двугранные углы (8 % W – 10 % Ni – 5 % Fe), $\times 800$.
При температуре 1460 °С жидкая фаза Fe – Ni проникает между зернами вольфрама, образуя двугранный угол 15°

Таким образом, при меньшем числе более крупных частиц суммарная поверхностная энергия уменьшается. Скорость укрупнения частиц определяется главным образом скоростью диффузии в матрице. На скорость укрупнения частиц также влияют расстояние между частицами, различие размеров частиц и энергия межфазовой границы. Во время процесса спекания частиц порошка вместо двух поверхностей раздела возникает одна общая граница между зернами, что ведет к уменьшению полной энергии системы.

Равновесная форма частиц. Поскольку сфера характеризуется минимальной площадью поверхности на единицу объема, то представляется естественной тенденция к сфероизации частиц второй фазы. Таким образом, сферические частицы на рис. 4 а обладают более высокой геометрической стабильностью, чем пластинчатые выделения в структуре на рис. 4 б. Пластинчатые выделения образуются в результате быстрого направленного роста, а не в процессе достижения полностью равновесного состояния.

Две фазы никогда не обладают совершенно одинаковой совокупностью свойств, так как имеют разную структуру. Средняя плотность и теплоемкость определяются относительным объемным содержанием фаз, причем вклад одной фазы не зависит от вклада другой присутствующей фазы.

Структурно нечувствительные свойства могут быть определены путем вычисления соответствующих средневзвешенных значений для каждой из присутствующих фаз. Таким аддитивным свойством является, например, плотность:

$$\rho_{\text{материала}} = f_1 \rho_1 + f_2 \rho_2 + f_3 \rho_3 + \dots \quad (3)$$

В случае двухфазного материала плотность линейно зависит от объемной доли f каждой присутствующей фазы.

Распределение второй фазы существенно влияет на такие свойства материала, как пластичность, особенно в том случае, когда расположенная по границам зерен вторая фаза

является хрупкой, т.е. возникает возможность непрерывного распространения трещины в материале.

Свойства, зависящие от структуры. Свойства материала, определяющиеся градиентом какого-либо параметра, зависят от геометрии структуры. В простейшем случае эта зависимость связана с разными способами передачи энергии. В других случаях поведение каждой фазы зависит от характеристик смежных фаз или зерен.

Теплопроводность, а также электропроводность многофазных материалов подчиняются *правилу смесей*. Однако способ нахождения необходимых средневзвешенных характеристик зависит от формы и распределения каждой фазовой составляющей. Упрощенные типичные модели структуры представлены для случая теплопроводности на рис. 6.

В первой модели имеет место параллельная проводимость, поэтому

$$k_{\text{материала}} = f_1 k_1 + f_2 k_2 + \dots \quad (4)$$

и средняя теплопроводность материала $k_{\text{материала}}$ представляет собой сумму составляющих, пропорциональных объему или площади поперечного сечения отдельных фаз.

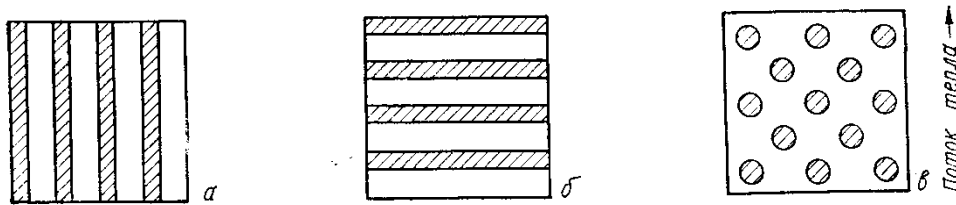


Рис. 6. Зависимость теплопроводности от распределения фаз (модели структуры):

где a – параллельное распределение фаз; b – последовательное распределение фаз; c – матрица с диспергированной фазой

Во второй модели применимо представление о последовательной проводимости, поэтому

$$1 / k_{\text{материала}} = f_A / k_A + f_B / k_B + \dots \quad (5)$$

или в случае двухфазной структуры

$$k_{\text{материала}} = k_A k_B / f_A k_B + f_B k_A. \quad (6)$$

В этом случае теплопроводность материала с аналогичной структурой оказывается меньше полученной путем линейной интерполяции теплопроводности фаз в соответствии с их относительным объемом.

Если одна фаза диспергирована в матрице другой фазы, то более сложная интерполяция приводит к соотношению

$$k_{\text{материала}} = k_M \cdot \frac{1 + 2f_D \left(\frac{1 - k_M / k_D}{2k_M / k_{D+1}} \right)}{1 - f_D \left(\frac{1 - k_M / k_D}{2k_M / k_{D+1}} \right)}. \quad (7)$$

Здесь индекс «м» относится к матричной фазе, а индекс «д», – к диспергированной фазе. Величина модуля упругости E также зависит от типа структуры и может быть найдена путем анализа ее на основе рис. 7. В примере 5 показано, что уравнение (6) может быть использовано при последовательном расположении фаз, если величину теплопроводности k заменить значением модуля упругости E . Аналогично уравнение (4) может быть использовано для

определения модуля упругости идеализированной структуры с параллельным расположением фаз.

. Порядок выполнения работы:

1. Получить у преподавателя номера задач.
2. Записать текст каждой задачи и провести необходимые расчеты.
3. Результаты расчетов записать в табл. 1.

Таблица 1

Ответы к задачам

Номер задачи	Значение искомого параметра
--------------	-----------------------------

Задачи:

1. Чему равно максимальное отношение энергии фазовой границы к энергии границы зерна, если дополнительная фаза располагается вдоль ребер зерна, а максимальный двугранный угол θ между зернами равен 60° ?

2. К боросиликатному стеклу плотностью $\rho = 2,55 \text{ г/см}^3$ добавляется в качестве наполнителя 50 вес. % пудры SiO_2 (очень мелкого порошка кварца) плотностью $\rho = 1,3 \text{ г/см}^3$. Чему равна плотность полученного материала?

3. Твердосплавный материал изготовлен путем пропитки жидким сплавом плотностью $\rho = 8,9 \text{ г/см}^3$ брикета из порошка карбида титана плотностью $\rho = 4,5 \text{ г/см}^3$. Перед пропиткой плотность брикета из карбида титана составляла $3,7 \text{ г/см}^3$. Определите весовую долю сплава в готовом твердосплавном материале и плотность этого материала.

4. На основании данных задачи 2.2.2. определите теплопроводность смеси из 50 % кварцевой пудры и 50 % боросиликатного стекла, если $k_{\text{кварцевой пудры}} = 0,03 \text{ кал}\cdot\text{см}/(\text{С}\cdot\text{см}\cdot\text{с})$, а стекла $k_{\text{стекла}} = 0,04 \text{ кал}\cdot\text{см}/(\text{С}\cdot\text{см}\cdot\text{с})$.

5. «Взрывоопасное» стекло обычно состоит из множества чередующихся слоев стекла и наполнителя. В каком направлении – параллельном или поперечном модуль упругости E будет иметь большее значение? При параллельном нагружении слои деформируются совместно, значит $\varepsilon_1 = \varepsilon = \varepsilon_2$. При поперечном нагружении $\sigma_1 = \sigma = \sigma_2$.

6. Порошковый брикет для керамического магнита имеет пористость 27 %. Пористость готового магнита после спекания составляет 3 %. Каким должен быть диаметр прессованного брикета D , чтобы получить магнит диаметром $d = 50 \text{ мм}$? За основу решения задачи можно принять сторону воображаемого кубика равную диаметру готового магнита.

7. Вычислить концентрацию свободных электронов в кристалле кварца, если известно, что плотность кварца $2,65 \text{ г/см}^3$. При расчете полагать, что на каждый атом кристаллической решетки приходится один электрон.

Литература

1. Ван Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение. М.: Автоматиздат, 1975. 567 с.

Практическая работа №14.

Изучение свойства материала при высоких температурах.

Изменение свойств керамической массы при спекании.

Процесс спекания образцов, полученных из двухкомпонентной композиции, в которой содержание наполнителя изменялось в пределах 80-95%, глины в пределах 5-20%. Полученные результаты свойств образцов после обжига на разные температуры представлены в таблице 1.

Свойства обожженных образцов из двухкомпонентной системы

Таблица 1

Наименование характеристики	Температура обжига, °С	Обозначение керамической массы			
		М1	М2	М3	М4
1	2	3	4	5	6
Усадка, %	950	0,1	0,6	0,3	0,5
Водопоглощение, %		20,97	19,54	16,98	12,79
Прочность, МПа		1,65	2,55	4,90	6,52
Усадка, %	1000	0,1	0,2	0,3	0,6
Водопоглощение, %		20,88	19,37	17,02	12,80
Прочность, МПа		1,77	2,75	5,20	7,00
Усадка, %	1050	0,1	0,2	0,3	0,6
Водопоглощение, %		20,70	19,30	16,95	12,87
Прочность, МПа		2,00	3,00	5,79	7,50
Усадка, %	1100	0,1	0,1	0,3	0,6
Водопоглощение, %		20,61	19,05	16,50	12,87
Прочность, МПа		2,58	3,82	6,29	8,00
Усадка, %	1150	0,1	0,1	0,4	0,6
Водопоглощение, %		20,17	18,50	16,06	12,53
Прочность, МПа		4,00	5,00	7,00	9,00
Усадка, %	1200	0,1	0,2	0,7	0,9
Водопоглощение, %		18,60	17,50	15,00	11,41
Прочность, МПа		5,80	7,00	8,34	9,90
Усадка, %	1250	0,4	0,5	1,2	1,3
Водопоглощение, %		16,68	15,50	13,71	9,52
Прочность, МПа		7,80	9,00	10,73	11,50

Задание

Постройте графики зависимости усадки, водопоглощения, прочности материала от температуры обжига.

Литература

1. Меньшикова В.К. Фасадная керамика на основе грубодисперсного диоксидового сырья. Красноярск, СФУ, 2016, - 165 с.

Практическая работа № 15.

Знакомство с методами электронной, атомно-силовой, сканирующей. туннельной микроскопией по снимкам

Электронная микроскопия - совокупность методов исследования с помощью электронных микроскопов (ЭМ) микроструктуры и их локального состава. Эта задача в полной мере решается на современных приборах, когда просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) совмещают с растровым (РЭМ).

Для наблюдения используется электронная оптика - совокупность приборов и методов исследования, основанная на формировании потоков электронов и управлении ими с помощью электрических и магнитных полей.

Растровая (сканирующая) электронная микроскопия

Этот метод основан на зондировании поверхности изучаемого образца электронным зондом. Сущность метода состоит в том, что поверхность массивного образца облучается тонко сфокусированным (диаметром до 5-10 нм) пучком электронов - так называемым электронным зондом. Пучок электронов совершает возвратнопоступательное движение по линии или разворачивается в растр - совокупность близко расположенных параллельных линий, вдоль которых пучок электронов обегает выбранный для исследования участок поверхности.

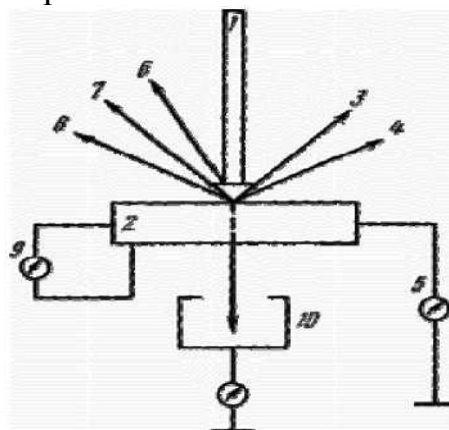


Рис. 1. Эффекты, возникающие при взаимодействии пучка электронов с веществом: 1 - электронный пучок; 2 - образец; 3 - отраженные электроны; 4 - вторичные электроны; 5 - ток поглощенных электронов; 6 - катодоллюминесценция; 7 - рентгеновское излучение; 8 - Оже-электроны; 9 - наведенный ток; 10 - прошедшие электроны.

В каждой точке облучаемой поверхности происходит взаимодействие электронов пучка 1 с веществом, в результате чего возникает ряд эффектов: образуются отраженные электроны 3, вторичные электроны 4, рентгеновское 7 и другие.

При этом каждой точке на поверхности образца 2 соответствует определенная точка на экране электронно-лучевой трубки. Яркость каждой точки на экране определяется интенсивностью сигнала из соответствующей точки образца.

Метод растровой электронной микроскопии позволяет изучать микротопографию (шероховатость) различных поверхностей материалов изделий.

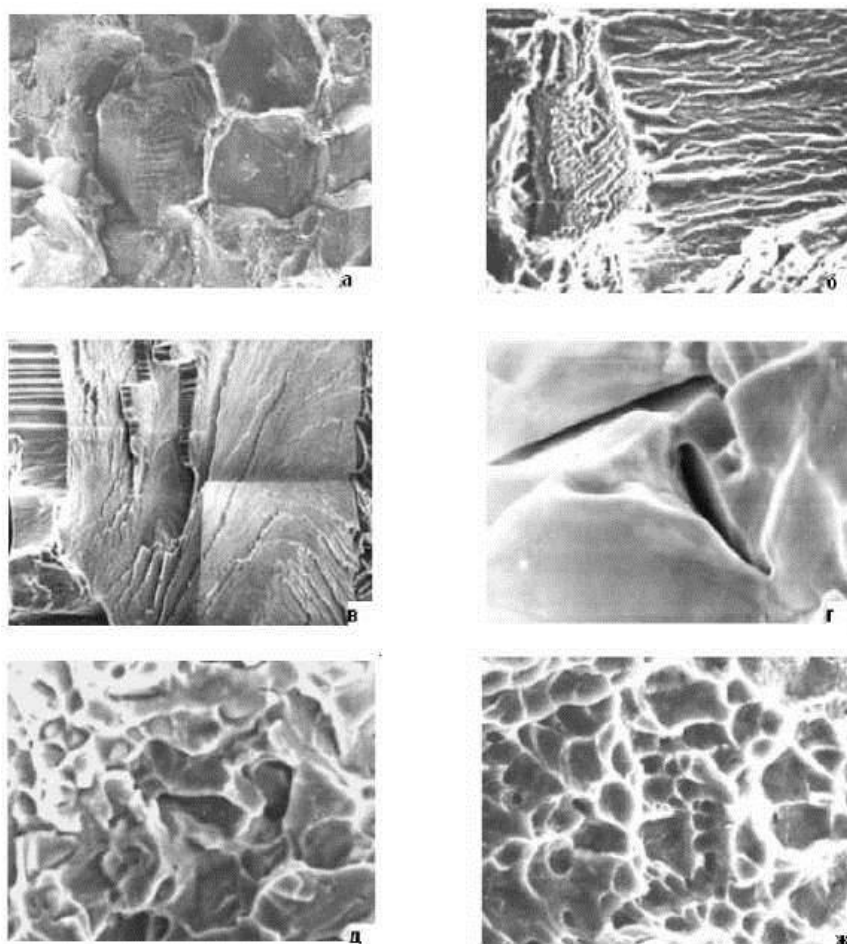


Рис. 2. Изображения изломов при межзеренном хрупком (а) и вязком (б) разрушении; скол (в), микроскол (г), квазискол (д), чашечный (ж) излом при внутрзеренном разрушениях 3000.

И, наконец, область долома (рис. 3, в), соответствующая быстрому квазистатическому разрушению заключительной части образца, где механизм усталостного разрушения дополняется механизмом однократного квазистатического разрушения.

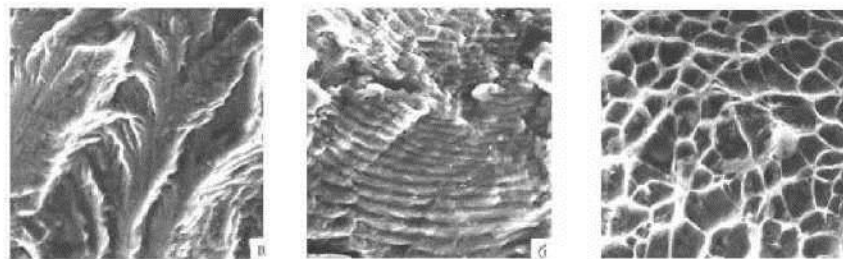


Рис. 3. Изображение изломов при усталостном разрушении с основными зонами: зарождения (а); полей усталостных бороздок (б); квазистатического долома (в).

Просвечивающий электронный микроскоп дает возможность «заглянуть» во внутренний мир строения материала изделия, наблюдать очень мелкие частицы включений, несовершенства кристаллического строения - субзерна, дислокации, которые невозможно разглядеть с помощью светового оптического микроскопа.

Общее увеличение электронного микроскопа может достигать 100 000 раз.

Рис. 4. Схема получения электронно-микроскопических препаратов (реплик): а - исходный образец.

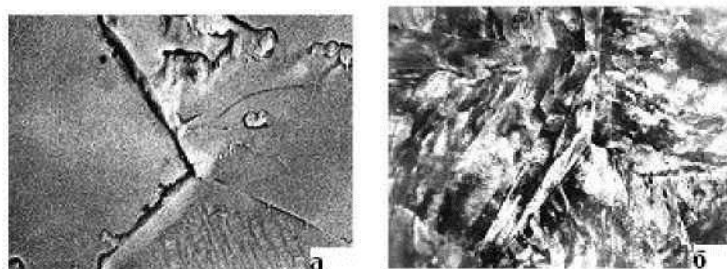


Рис. 4. Изображения стыка трех зерен, полученные с помощью ПЭМ на двухступенчатой реплике (а) и на фольге (б)

Наибольшую информацию о структуре материала дает прямой метод электронно-микроскопического исследования, когда объектом исследования служит тонкая металлическая фольга (рис. 4, б).

Метод просвечивающей электронной микроскопии позволяет изучать внутреннюю структуру исследуемых материалов.

Если растровая электронная микроскопия может объяснить, **как** произошло разрушение в исследуемом материале изделия, то просвечивающая электронная микроскопия может объяснить, **почему** это происходит, как этому способствует структурно-фазовое состояние материала.

Задание

Опишите снимки керамических материалов:

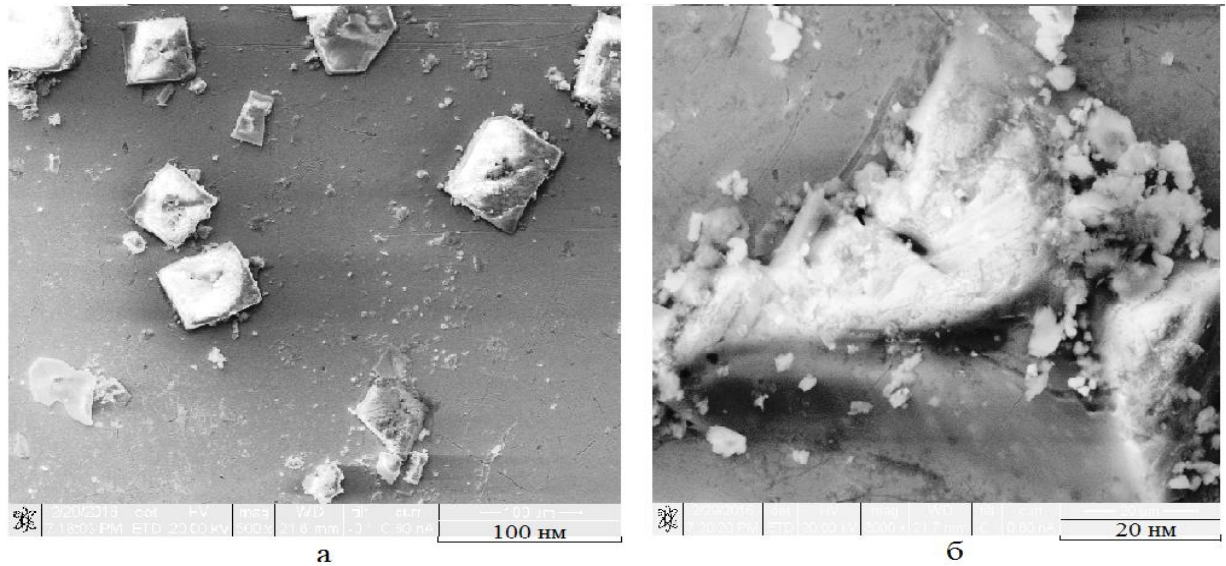


Рис. 5. Структура водного золя бентонитовой глины с солевой добавкой.

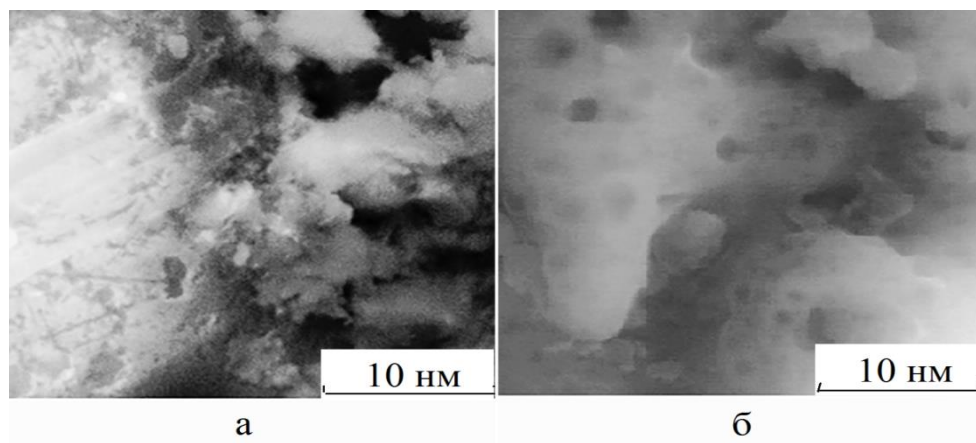


Рис. 6. Структура водных зольей: а – бентонита с солевой добавкой; б – диатомита с солевой добавкой.

Литература

1. Машков Ю.К., Полещенко К.Н., Агафонов А.Л., Байбарицкая М.Ю. Физические методы анализа материалов. Учебное пособие. Сиб АДИ, 2003.- 112 с.

Практическая работа № 16.

Знакомство с методами аналитического центрифугирования, эмиссионной и фотоэлектронной микроскопией, ИК-спектроскопией.

Подготовку вещества к анализу можно проводить методом аналитического центрифугирования, который применяется для изучения чистых или практически чистых препаратов макромолекул или частиц. В

данном случае используется небольшое количество материала, а седиментация исследуемых частиц непрерывно регистрируется с помощью специальных оптических систем. Метод позволяет получать данные о чистоте, молекулярном весе и структуре материала.

Для изучения поверхностей материала используют фотоэлектронной микроскопией – это наиболее широко используемый метод для изучения электронной структуры заполненных состояний на поверхности и в приповерхностной области (глубина 20-40 Å). Физической основой метода служит фотоэлектрический эффект, в котором электрон, первоначально находящийся в состоянии с энергией связи E_B , поглощает фотон с энергией $h\nu$ и покидает твердое тело с кинетической энергией:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_0, \text{ где } \Phi_0 = E_{vacuum} - E_{Fermi};$$

Диапазон энергий фотонов, используемый в материаловедении, простирается от ультрафиолета (УФ) до рентгеновского излучения. В зависимости от энергии фотонов (длины волны), используемых для возбуждения электронов, фотоэлектронная спектроскопия обычно подразделяется на два типа:

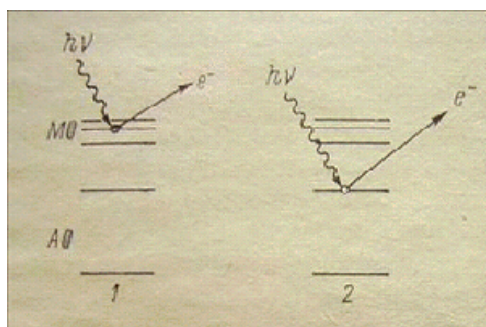


Рис. 1–ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФС).
2– рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФС).

Для исследования спектра света, излучаемого анализируемым веществом, нагретым до высокой температуры, используется эмиссионная спектроскопия. **Эмиссионная спектроскопия** основана на идентификации и измерении характеристик ультрафиолетового и видимого излучения, которое возникает, когда материал возбужден высокотемпературным источником, таким как дуга постоянного тока, высоковольтная искра или пламя. Около 70 элементов могут быть определены этим методом при кратковременном возбуждении нескольких миллиграммов анализируемого образца. Для целей качественного анализа этот вид спектроскопии не имеет равных.

Для изучения структурных особенностей материала часто используют ИК- спектральный анализ.

Инфракрасная спектроскопия.

Инфракрасная спектроскопия (ИК) - раздел молекулярной оптической спектроскопии, изучающий спектры поглощения и отражения электромагнитного излучения в инфракрасной области, т.е. в диапазоне длин волн от 10^{-6} до 10^3 м.

В координатах интенсивность поглощенного излучения - длина волны (или волновое число) ИК спектр представляет собой сложную кривую с большим числом максимумов и минимумов. Полосы поглощения появляются

в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния изучаемой системы. Проходя через вещество, инфракрасные лучи вызывают возбуждение колебательных уровней молекул, что приводит к колебанию или вращению ядер атомов и молекул.

Изучение колебательных спектров ИК-поглощения, ИК-отражения и комбинационного рассеяния дает возможность получать информацию о химическом составе, а также о строении, конфигурации и конформации, т.е. позволяет изучать фундаментальные характеристики ближнего порядка.

При взаимодействии молекул с электромагнитным излучением реализуются разнообразные возможности возбуждения их внутренней энергии. В первую очередь - это энергетические переходы, при которых изменяются величина или направление электрического дипольного момента рассматриваемой молекулы. Сюда относятся электронное возбуждение - предмет исследования электронной спектроскопии, а также вращение и колебания - предмет изучения колебательной спектроскопии» к которой относятся ИК- и КР-спектроскопия.

Энергетическое состояние молекулы определяется тремя факторами: вращением молекулы, колебательными движениями атомов молекулы относительно друг друга и изменениями электронной структуры молекулы.

При электрических дипольных взаимодействиях в чистом виде могут возбуждаться лишь вращательные движения, тогда как колебательные переходы всегда сопровождаются вращением и электронными переходами.

При взаимодействии с излучением происходят переходы между этими вращательными уровнями. В кристаллическом состоянии силовые поля, действующие на отдельные молекулы, периодичны, что приводит к дальнейшим изменениям в спектре. Это происходит из-за того, что каждая элементарная ячейка играет роль колеблющегося элемента, но она обычно содержит больше одной молекулы. Поэтому существует возможность движений в фазе и не в фазе, которые могут иметь различающиеся частоты. ИК-спектроскопия позволяет идентифицировать пространственные и конформационные изомеры, изучать внутри- и межмолекулярные взаимодействия, характер химических связей, распределение зарядов в молекулах, фазовые превращения, кинетику химических реакций,

Валентные колебания действуют вдоль направления валентных связей (растягивающие или сжимающие валентные связи). Валентные колебания бывают симметричные или ассиметричные.

Деформационные колебания – колебания, действующие перпендикулярно валентно направлениям валентных связей и изменяющие валентные углы.

Для интерпретации колебательных спектров используют ряд различных моделей. Такие модельные расчеты помогают весьма точно качественно и количественно вычислять спектры, и устанавливать соответствие особенностей спектров и структуры.

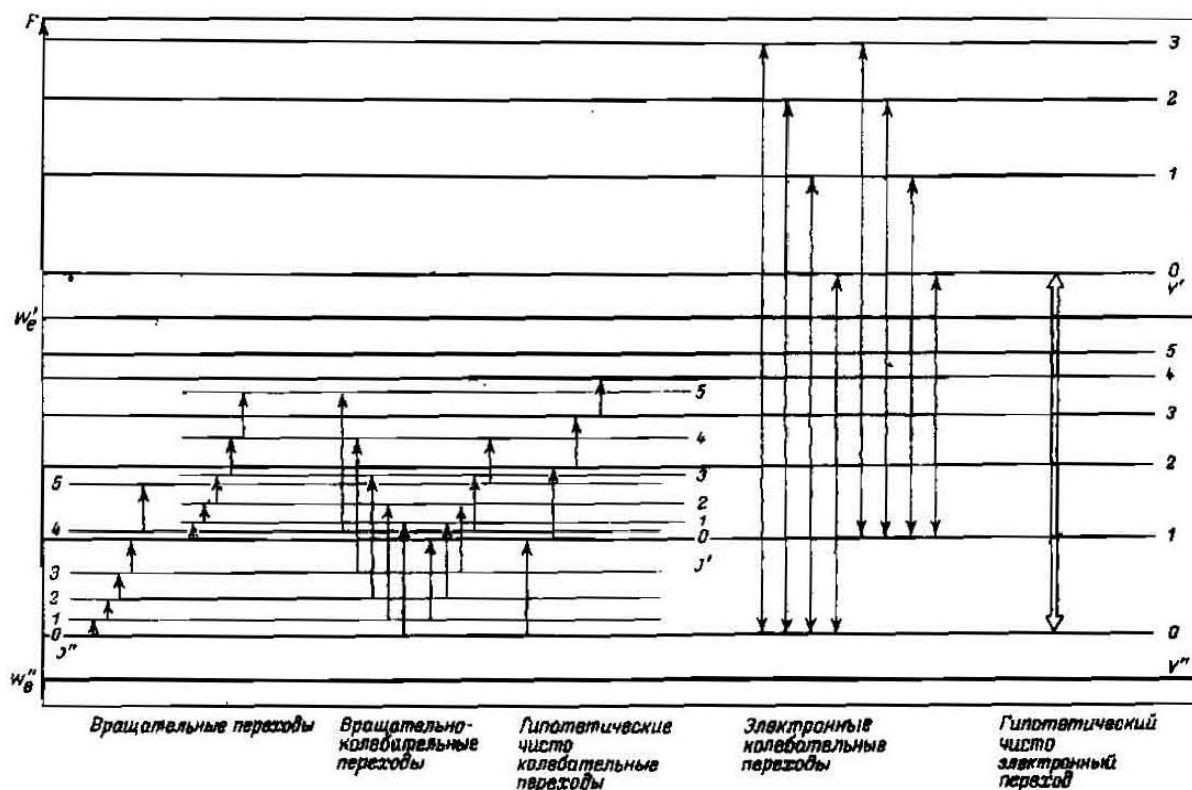


Рис.2, Схема термов и энергетических переходов в молекуле:
 W_{ii} W_i' - электронные состояния; V, V' - колебательные состояния;
 J, J' - вращательные состояния

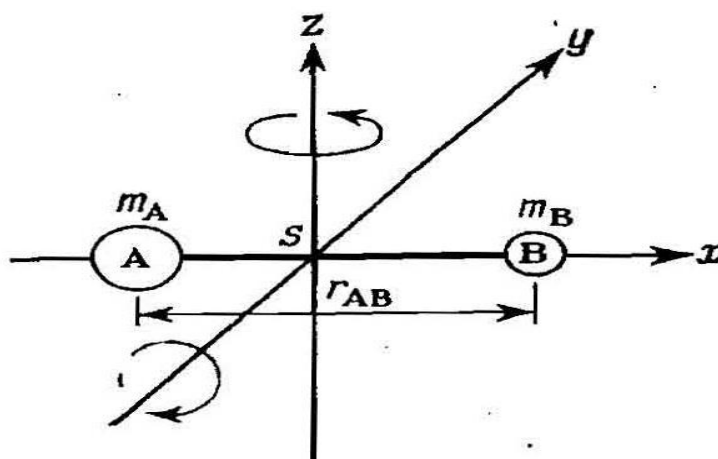


Рис. 3. Вращательные движения двухатомной молекулы AB : S -центр тяжести молекулы.

Каждому колебанию соответствует своя длина волны, зависящая от того какие атомы в нем участвуют и она мало зависит от их окружения, т.е. для каждой функциональной группы характерен ряд колебаний (соответственно и полос в ИК- спектре). Именно на этих свойствах ИК-спектров основана идентификация соединений по спектральным данным.

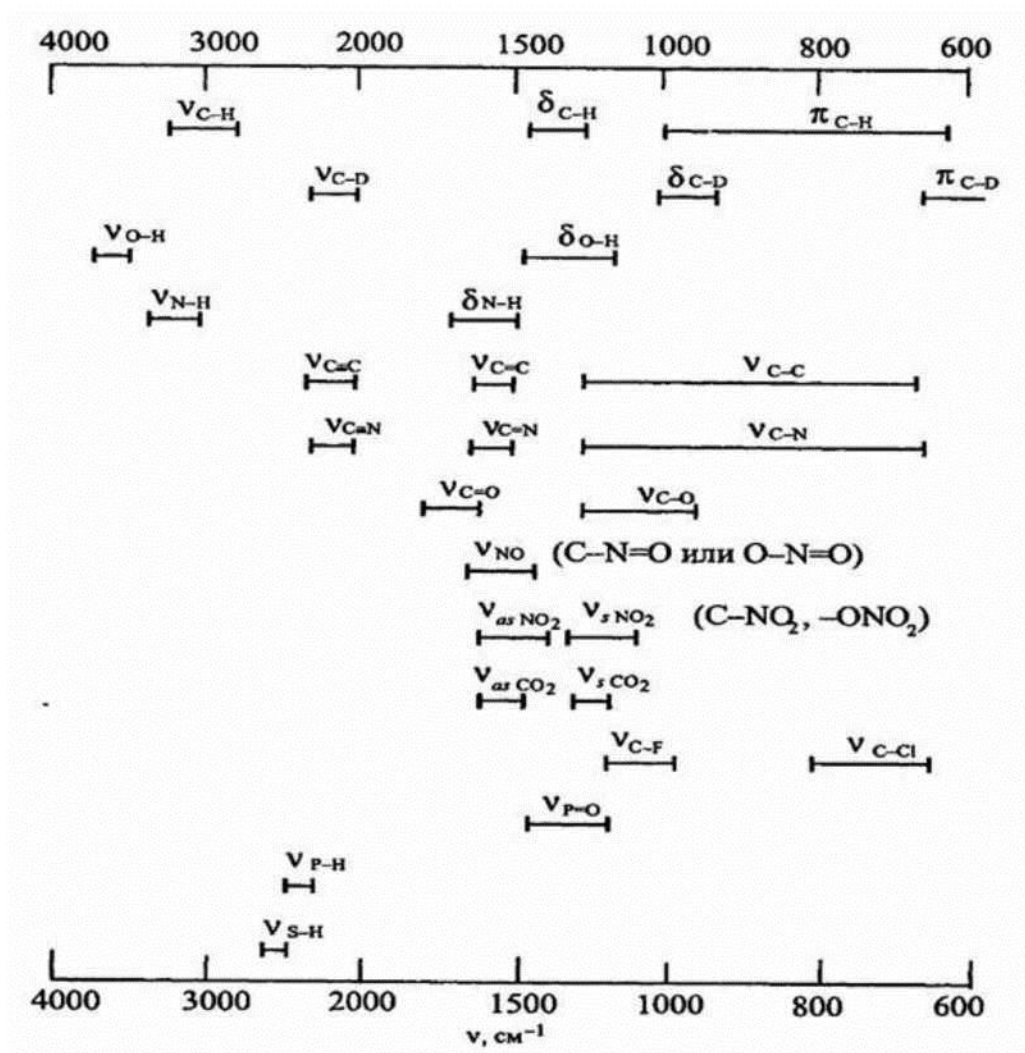


Рис.4. Частоты колебаний групп

Для регистрации спектров используют классические ИК-спектрофотометры и Фурье-спектрометры. После получения результирующей интерферограммы исследуемого образца, его ИК-спектр рассчитывается персональным компьютером с использованием математического преобразования Фурье.

Изучение инфракрасных спектров минералов началось более 100 лет назад. Установили, что различные силикаты имеют различные ИК-спектры. В структуре силикатов содержатся тетраэдрические группы $[\text{SiO}_4]^{4-}$. В центре тетраэдра находится Si, а в вершинах O. Полосы поглощения в области $800 - 1200 \text{ см}^{-1}$ являются характеристическими для групп $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Несмотря на разнообразие спектров силикатов, обладающих различным строением и составом, все они без исключения содержат один общий характерный признак: во всех спектрах силикатов имеются две резкие полосы около 1000 и 2000 см^{-1} .

Пример ИК-спектра алюмосиликата.

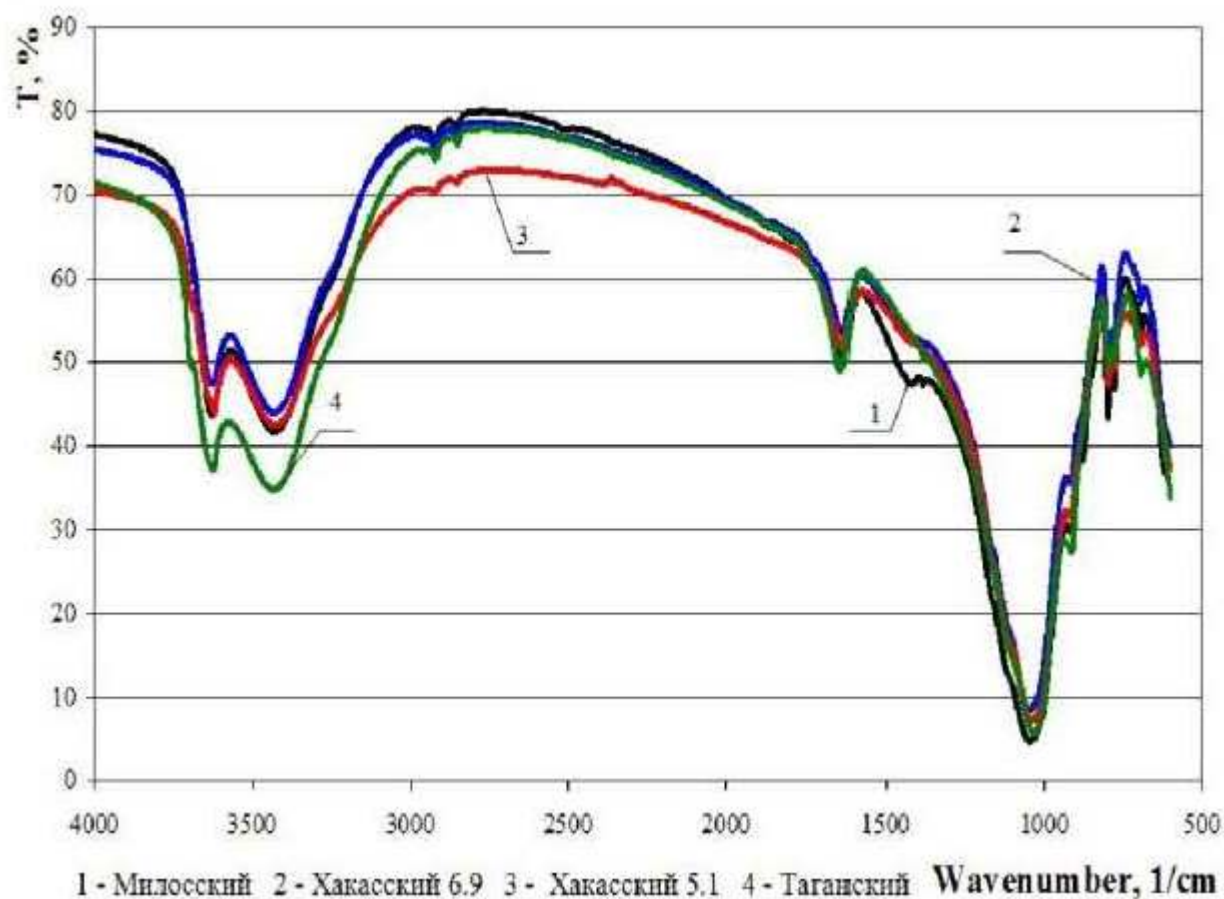


Рис.5. ИК-спектры бентонитов различных месторождений

В области $3600-3100\text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса ОН адсорбированной воды, в области 1640 см^{-1} можно отметить пик, характерный для ее деформационных колебаний. Интенсивная полоса поглощения в области 1450 см^{-1} отвечает адсорбированной карбонатной группе CO_3^{2-} . Полоса в области 1030 см^{-1} отвечает за валентные колебания Si – O связей, более слабые полосы 1111 см^{-1} и 900 см^{-1} (частоты валентных колебаний) и $430-460\text{ см}^{-1}$ (частоты деформационных колебаний) для слоистых силикатов. Замещение Al на Mg и Fe вызывает смещение сильной полосы. Полосу $800-1000\text{ см}^{-1}$ относят к ОН-Ме (Fe, Al). В низкочастотной области в основном лежат полосы, отвечающие колебаниям Si – O – Me и Si – O – связей ($1100 - 400\text{ см}^{-1}$). В области $3000-3700\text{ см}^{-1}$ находятся валентные колебания.

Задание

Проведите анализ ИК- спектров талька и флогопита. Выпишите в таблицу 2 частоты полос спектров для каждого минерала.

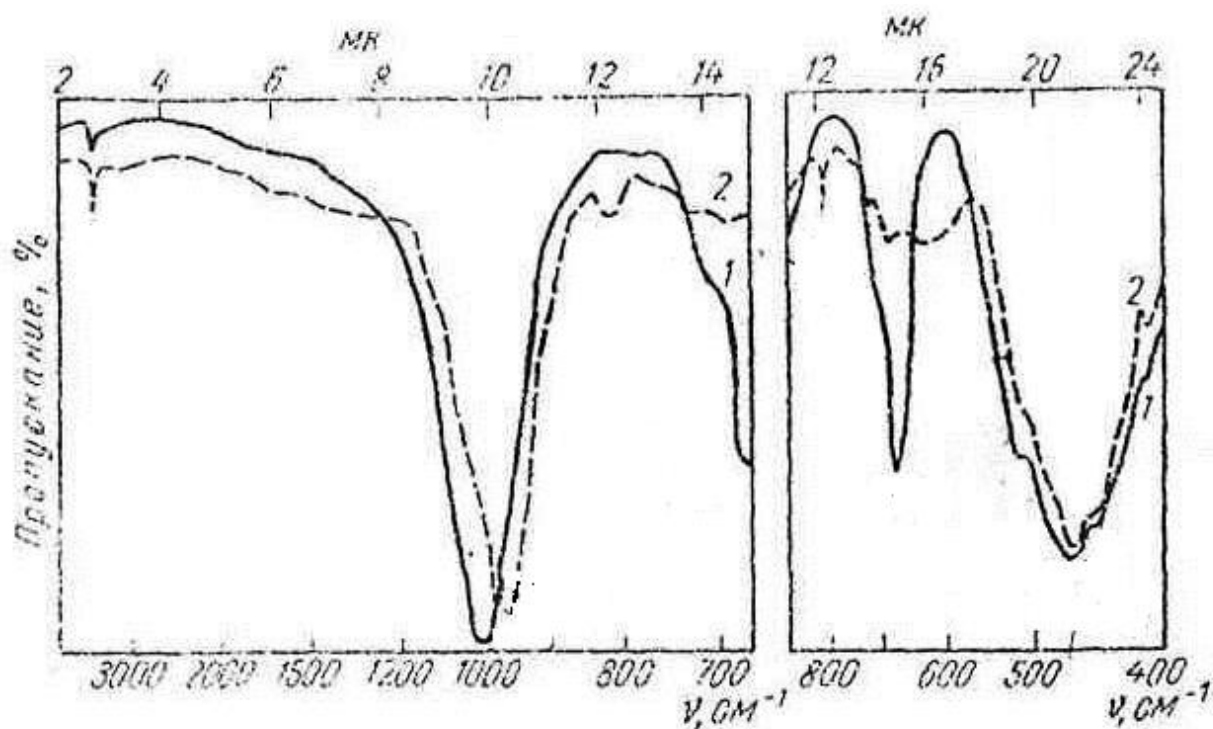


Рис. 6. ИК-спектры талька (1) и флогопита (2).

Таблица частот поглощения характерных групп минералов

Таблица 2

Минерал	Вид группы	Диапазон полосы поглощения, см ⁻¹

Литература

1. Куртукова Л.В., Сомин В.А., Комарова Л.Ф. Изменение свойств бентонитовых глин под действием различных активаторов. Ползуновский вестник, №1, 2013, С. 287-289.
2. Гордон А. Спутник химика /А. Гордон, Р. Форд // перевод с английского Е.Л. Розенберга, С.И. Коппель. М. Мир, 1976. – 541 с.

Практическая работа № 17.

Хроматография и акустические методы исследования свойств материалов на примере графиков и спектров.

Хроматография

Хроматография – важнейший аналитический метод. Хроматографическими методами можно определять газообразные, жидкие, и твердые вещества с молекулярной массой от единиц до 10⁶.

Хроматография – это физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – *подвижной* и *неподвижной*. Неподвижной фазой обычно служит твердое вещество (сорбент) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. Подвижная фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу.

Компоненты анализируемой смеси вместе с подвижной фазой перемещаются вдоль стационарной фазы, которую обычно помещают в колонку (стеклянную или металлическую трубку). Если молекулы разных компонентов разделяемой смеси обладают различной адсорбируемостью или растворимостью, то время их пребывания в неподвижной фазе, а следовательно, и средняя скорость передвижения по колонке различны. Одни компоненты остаются в верхнем слое сорбента, другие, с меньшей адсорбируемостью, оказываются в нижней части колонки, некоторые покидают колонку вместе с подвижной фазой. Так достигается разделение компонентов.

Классификация хроматографических методов

Классификация **по способам проведения анализа** подразделяет хроматографию на три вида: 1) фронтальный, 2) проявительный, 3) вытеснительный.

В основу классификации многочисленных хроматографических методов положены следующие признаки:

- 1) агрегатное состояние фаз;
- 2) механизм взаимодействия сорбент – сорбат;
- 3) способы проведения хроматографического анализа;
- 4) аппаратное оформление (техника выполнения) процесса хроматографирования;
- 5) цель хроматографирования.

По агрегатному состоянию фаз хроматографию разделяют на газовую и жидкостную. Газовая хроматография включает газожидкостную и газотвердофазную, жидкостная – жидкостно-жидкостную и жидкостно-твердофазную. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе – неподвижной.

В зависимости от **цели проведения** хроматографического процесса различают *аналитическую* хроматографию (качественный и количественный анализ); *препаративную* хроматографию (для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения микропримесей); *промышленную* (производственную) хроматографию для автоматического управления процессом (при этом целевой продукт из колонки поступает в датчик).

Фронтальный метод наиболее прост по выполнению. Через хроматографическую колонку с сорбентом непрерывным потоком пропускают раствор или газовую смесь исследуемых веществ, сорбируемость которых увеличивается в ряду $A < B < C$. Соответственно этому компоненты располагаются в колонке.

Осн. узлы хроматографа - хроматографич. колонка, детектор, а также устройство для ввода пробы.

Проявительный метод анализа получил широкое применение как в жидкостной, так и в газовой хроматографии. Это объясняется тем, что при правильном выборе условий разделения компоненты смеси выходят из колонки в чистом виде, и их можно выделить для исследования другими методами анализа.

Проявительный (элюентный) метод выгодно отличается от фронтального тем, что он позволяет полностью разделить многокомпонентную смесь.

Вытеснительный метод отличается от фронтального и проявительного тем, что после введения пробы исследуемой смеси колонку

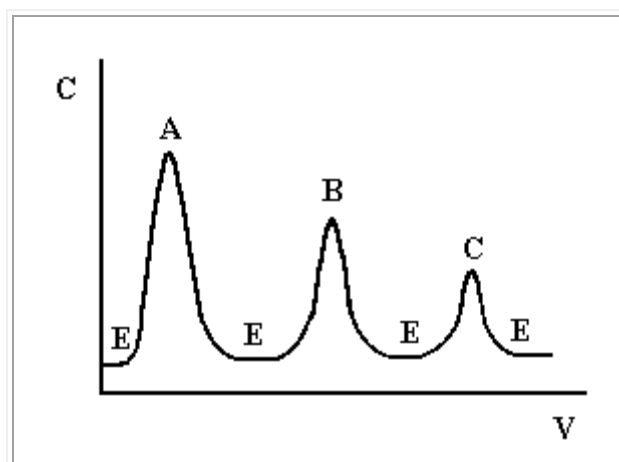


Рис. 1. Выходная кривая проявительного анализа

A, B, C – разделяемые вещества, E – растворитель (элюент) промывают растворителем или газом-носителем, к которым добавляют раствор вещества (вытеснитель), обладающего большей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ.

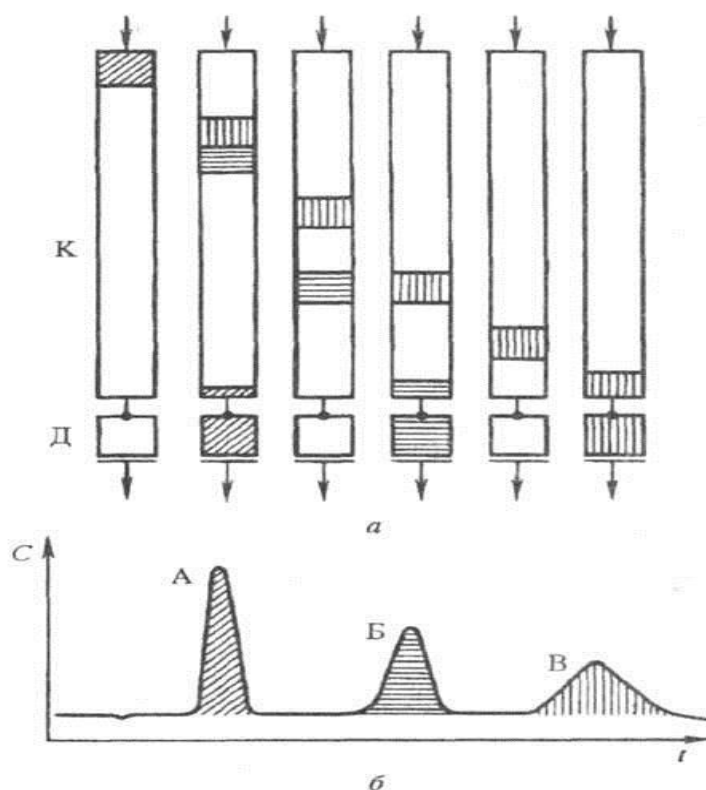


Рис. 2. Разделение смеси из трех компонентов (А, Б и В) на хроматографической колонке К с детектором Д: а - положение хроматографических зон разделяемых компонентов в колонке через определенные интервалы времени; б - хроматограмма (С - сигнал, t - время).

Вопросы для проверки

1. В чем сущность хроматографического процесса?
2. Каково назначение подвижной и неподвижной фаз?
3. Какие процессы происходят в колонке?
4. Как классифицируют методы хроматографии по агрегатному состоянию фаз и по способу хроматографирования?
5. В чем состоит проявительный (элюентный) анализ?
6. Как классифицируют методы хроматографии по технике проведения эксперимента и цели ?

Акустические методы анализа

Акустические методы основаны на регистрации параметров упругих колебаний, возбужденных в контролируемой конструкции. Колебания возбуждаются обычно в ультразвуковом диапазоне (что уменьшает помехи) с помощью пьезометрического или электромагнитного преобразователя, удара по конструкции, а также при изменении структуры самой конструкции вследствие приложения нагрузки.

Акустические методы применяют для контроля сплошности (выявления включений, раковин, трещин и др.), толщины, структуры, физико-

механических свойств (прочности, плотности, модуля упругости, модуля сдвига, коэффициента Пуассона), изучения кинетики разрушения.

По частотному диапазону акустические методы делят на ультразвуковые и звуковые, по способу возбуждения упругих колебаний — на пьезоэлектрические, механические, электромагнитоакустические, самовозбуждения при деформациях. При неразрушающем контроле акустическими методами регистрируют частоту, амплитуду, время, механический импеданс (затухание), спектральный состав колебаний. Применяют продольные, сдвиговые, поперечные, поверхностные и нормальные акустические волны. Режим излучения колебаний может быть непрерывным или импульсным.

В группу акустических методов входят теневой, резонансный, эхо-импульсный, акустической эмиссии (эмиссионный), велосимметрический, импедансный, свободных колебаний.

При применении ультразвукового метода для возбуждения и приема ультразвуковых колебаний служат излучатели и приемники (или искатели).

Ультразвуковые волны отражаются, преломляются и подвергаются дифракции по законам оптики. Эти свойства используют для улавливания колебаний во многих методах неразрушающего контроля.

Электронно-акустические методы испытаний строительных материалов и изделий

Этими методами называются методы, основанные на зависимости физических свойств: прочности, наличие трещин, дефектов в структуре, пластичности сырьевой смеси и др. свойств с характеристиками прохождения акустических колебаний или волн.

Первая предпосылка - скорость прохождения акустических волн связана с упругими свойствами материала:

E - модуль упругости; ρ - плотность

$$1.05 \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

Чем больше прочность, тем выше скорость.

Вторая предпосылка - наличие трещин и дефектов, которые понижают прочность, одновременно препятствуют прохождению звуковых волн. Происходит огибание дефекта волной и уменьшение скорости.

Различают 3 группы электронно-акустических методов, а именно:

1. инфразвуковые (скорость 1-30 Гц)
2. звуковые (30-20000 Гц)
3. ультразвуковые (более 20 кГц)

Для определения прочности строительных материалов наиболее широко используют ультразвуковой импульсный метод, основанный на измерении скорости распространения УВ и характеристик их поглощения материалом

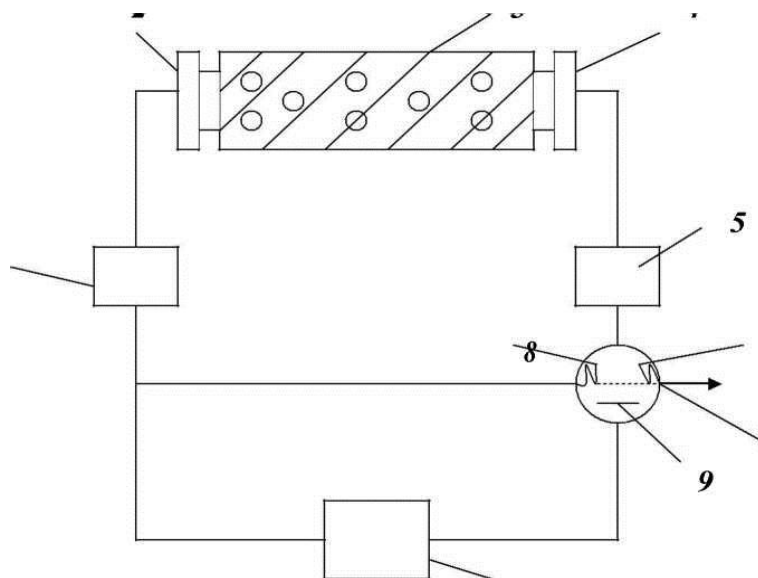


Рисунок 3 - Схема УЗЦ¹⁰

- 1 - электронный генератор;
- 2 - ультразвуковой излучатель;
- 3 - образец;
- 4 - ультразвуковой приемник;
- 5 - электронный усилитель;
- 6 - электронно-лучевая трубка;
- 7 - принятый сигнал;
- 8 - посланный сигнал;
- 9 - шкала меток времени;
- 10 - блок питания.

В результате измерений получают время прохождения ультразвуковых волн через образец, по которому можно рассчитать скорость, которая является косвенной характеристикой прочности материала.

Материал прозвучивают двумя способами: сквозным (когда зонды устанавливают по 2 противоположным граням изделия) и поверхностными способами.

Преимущество сквозного - большая достоверность измерения.

На поверхности *недостаток* - неточность. *Преимущество* - легче, доступней на конструкциях больших размеров.

Вопросы для проверки

1. В чем сущность акустических методов?
2. Для каких целей применяют акустические методы исследования?
3. На какие виды делят акустические методы?
4. Укажите группы акустических методов?
5. В чем сущность ультразвукового метода исследования.

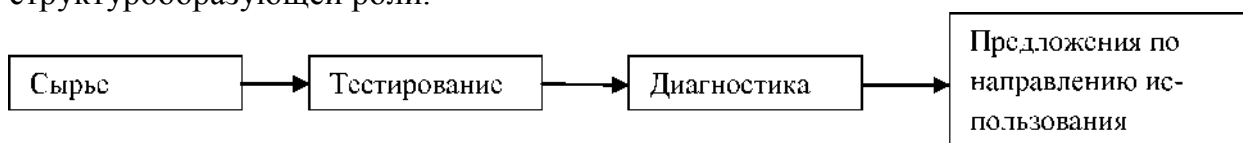
Практическая работа № 18

Прогнозирование свойств материалов. Статистика технологических процессов и расчет универсальной «траектории процесса» получения керамического материала.

Прогнозирование свойств материалов.

Для получения керамического материала с необходимыми эксплуатационными свойствами и разработки универсального технологического процесса получения материала необходимо на первом этапе проводить диагностику и тестирование сырья. Поскольку каждый конкретный эксперимент начинается с изучения свойств сырья. А затем решается вопрос о возможности производства на его основе строительного материала с определёнными характеристиками, то этап проведения исследований соответствует переходу от частного к общему.

Диагностика ставит целью выбор наиболее эффективного направления использования сырья в строительном производстве, тестирование же даёт всестороннюю его характеристику, а также технологические условия реализации структурообразующей роли.



Методические принципы предполагают, что в результате тестирования и диагностики исследователь должен получить следующие данные по сырью:

- его генезис;
- полную совокупность характеристик по составу и свойствам;
- механизм участия в структурообразовании;
- изготовленные в условиях лаборатории образцы материалов и изделий;
- систему рекомендаций по переработке техногенного сырья в строительный материал.

Организационно такие действия включают следующие необходимые взаимосвязанные этапы:

этап 1. Анализируется генезис природного сырья и техногенного продукта, определяющий его состав, структуру, состояние и свойства.

этап 2. В условиях исследовательской лаборатории осуществляется первичное тестирование представительных проб продукта современными методами, то есть выполняется количественная оценка указанных характеристик.

Первичное тестирование сырья осуществляется в лаборатории в следующей последовательности:

- отбор средней пробы сырья для испытания и ее регистрация;
- предварительный внешний осмотр отобранной пробы. При этом обращают особое внимание на особенности сырья которые могут влиять на свойства при применении;

- составление программы исследования материала, т.е. назначение, выбор вида и комплекса испытаний, их последовательность для установления свойств в соответствии с предполагаемым его использованием;

- изготовление образцов и проведение испытаний по установленной программе и методам;

- сопоставление результатов испытаний с требованиями ГОСТ и ТУ и составление заключения о пригодности и рациональном применении сырья.

этап 3. Результаты комплексного тестирования используются для выработки общего прогноза по предпочтительным направлениям применения природного сырья и утилизации техногенного продукта, и определяющим при этом является фактор ожидаемой структурообразующей его роли в технологическом процессе получения строительного материала.

этап 4. На данном этапе моделируются процессы синтеза соединений, которые могут быть получены в результате технологических процессов структурообразования материала.

этап 5. Технологическое тестирование и диагностика осуществляются в рамках системы «сырье - технологические процессы структурообразования - строительный материал», исходя из того, что характеристики сырья диктуют принципы технологии, режимы и параметры которой, в свою очередь, должны быть адекватны механическим, физическим и химическим его свойствам.

этап 6. Организация пилотных (полузаводских или заводских) технологических испытаний с целью оптимизации технологических режимов получения строительных материалов, отвечающих нормативным требованиям.

Рассмотренные организационные этапы, таким образом, составляют и отражают определенную методологическую систему (рис. 1):

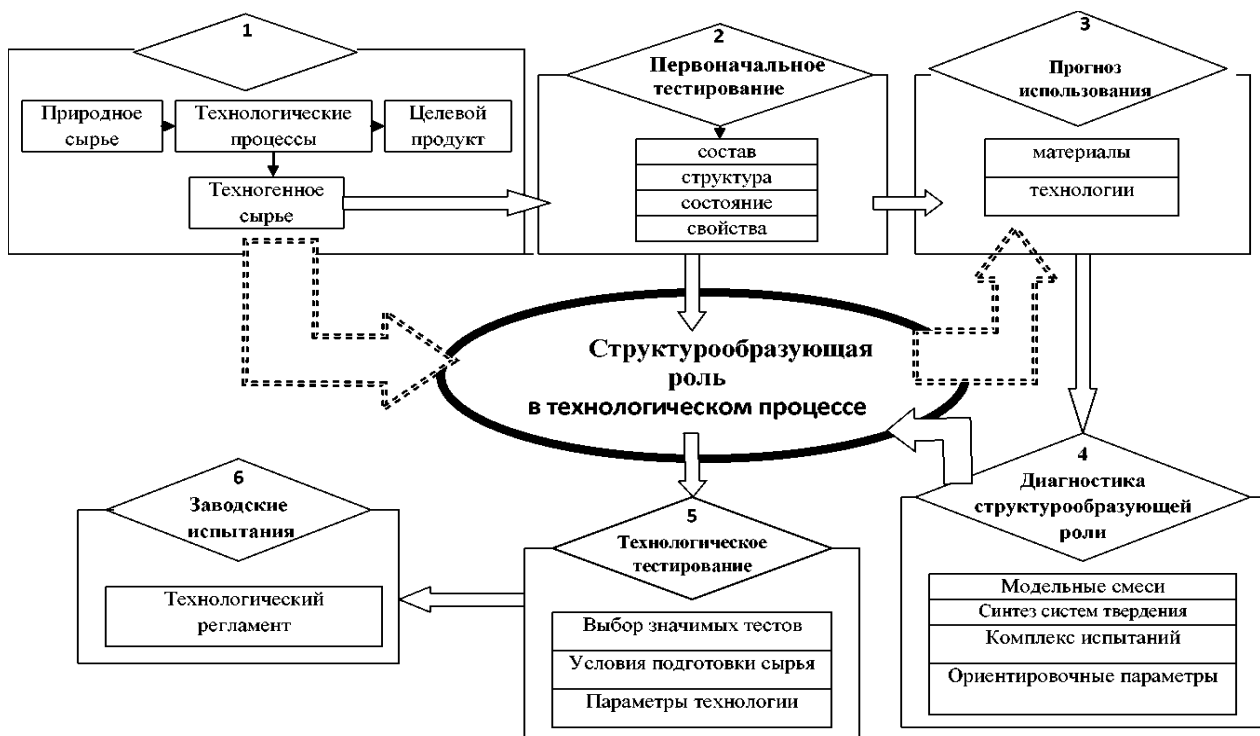


Рис. 1. Организационные этапы и методологическая система получения материала

Следующим этапом является разработка универсальной для предложенной сырьевой композиции «траектории» технологического процесса, образец (рис. 2).

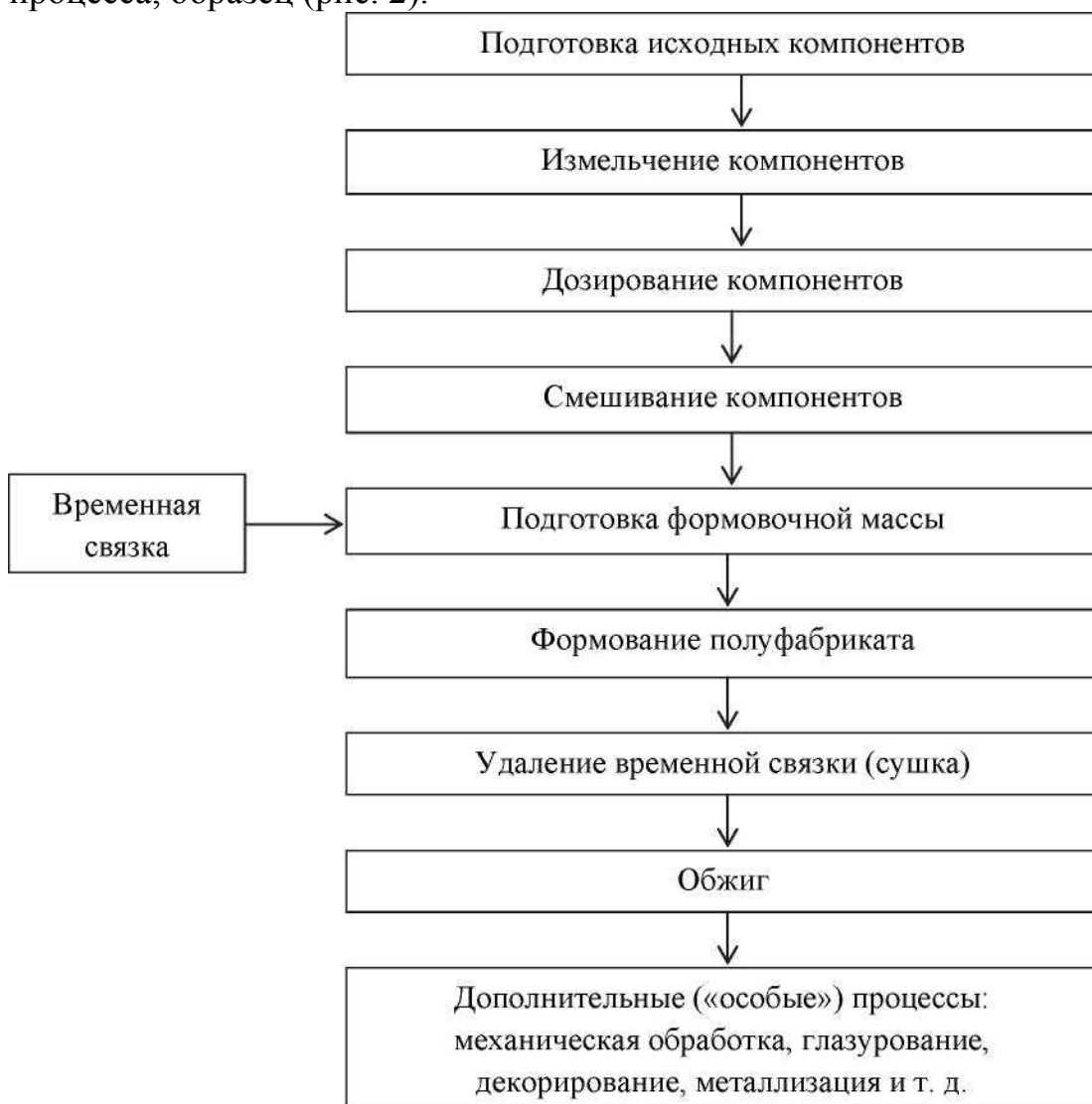


Рис. 2. Общая последовательность технологических процессов керамического производства

Керамическая технология предъявляет жесткие требования к зерновому составу исходных компонентов. Размер частиц во многих случаях является решающим фактором, определяющим технологические свойства сырья и формовочных масс, которые, в свою очередь, влияют на выбор технологии подготовки сырья, перемешивания компонентов и формования полуфабриката. Кроме того, зерновой состав массы оказывает непосредственное влияние на скорость диффузии влаги при сушке и определяет методы и режимы сушки изделий. И, наконец, процессы спекания керамики, движущей силой которых является свободная поверхностная энергия частиц на границе раздела фаз, также будут зависеть от гранулометрического состава исходных компонентов. Текстура обожженных изделий и их свойства будут во многом определяться исходным зерновым составом формовочных масс.

Зерновой состав — это функциональная зависимость между размером частиц и их количеством:

$$Q = A^x$$

где x — размер частиц; Q — процентное содержание частиц данного размера.

Основными характеристиками зернового состава являются:

- фракция — это совокупность частиц, размеры которых находятся в строго заданных пределах. Например, фракция 1-2 мм содержит частицы $1 < X_j < 2$ мм;

- остаток на сите (выход по плюсу) — q_x %, — количество частиц, размеры которых превышают заданный размер;

- прохождение через сито (выход по минусу) — Q_x %, — количество частиц, размеры которых меньше заданного размера.

Тогда

$$Q_x + q_x = 100\%, \text{ где}$$

X — размер ячейки сита;

- удельная поверхность — S , см /г, м /г, — это суммарная поверхность всех частиц, содержащихся в единице массы материала.

Между удельной поверхностью (S) и средним размером частиц (x) установлена зависимость $S = 6 / (p \cdot x)$, где p — плотность материала.

Размер максимального куска в общем случае определяется путем отсева зерновой смеси на ситах. В простейшем случае считают, что значение d_{\max} равно размеру ячейки первого сита, на котором не осталось материала.

Графики зернового состава (аккумулятивные кривые) строят в прямоугольной системе координат. По оси абсцисс откладывают размеры ячеек сит от маленьких к большим в линейном или, что предпочтительнее, в логарифмическом масштабе, а по оси ординат - суммарные массы надрешетного либо подрешетного продукта (в процентах) в линейном масштабе.

Применяемые разнообразные составы («порошки») по степени измельчения могут быть разбиты на две большие группы — грубозернистые и тонкозернистые. К грубозернистым относятся составы со значительным или даже преобладающим содержанием фракций размером 0,5-1 мм и выше. В тонкозернистых составах все частицы или подавляющая их часть имеют размеры мельче 0,05-0,10 мм.

Области применения каждой из названных групп масс, их технологическое назначение и способы измельчения существенно различаются.

Грубозернистые массы используются в производстве почти всех огнеупорных изделий и при изготовлении так называемой грубой строительной керамики. Отличительной особенностью масс из грубозернистых порошков является их неспособность интенсивно уплотняться в обжиге. Их линейная огневая усадка обычно не превышает 3-5%; общая пористость обожженных изделий остается обычно на уровне не ниже 10-15%, причем в изделиях преобладают открытые поры.

Тонкокерамические массы отличаются большими объемными измене-

ниями в обжиге (чаще всего линейная усадка 10-20%), и в большинстве случаев изделия относятся к типу «спеченных» (общая пористость не более 5-10%; открытая — от 0 до 1-2%). Из тонкозернистых масс также изготавливают некоторые виды керамики (например, фаянс, майолика) с относительно высокой пористостью, но однородным мелкопористым строением.

В зависимости от типа зернистости измельченного материала и его технологического назначения меняются характер требований к зерновому составу и применяемые критерии его оценки. Для грубозернистых и тонкозернистых порошков, имеющих разные физико-технические свойства и поведение при спекании, зерновой состав задается не одинаково.

Процесс измельчения в зависимости от крупности частиц готового продукта подразделяется на дробление и помол.

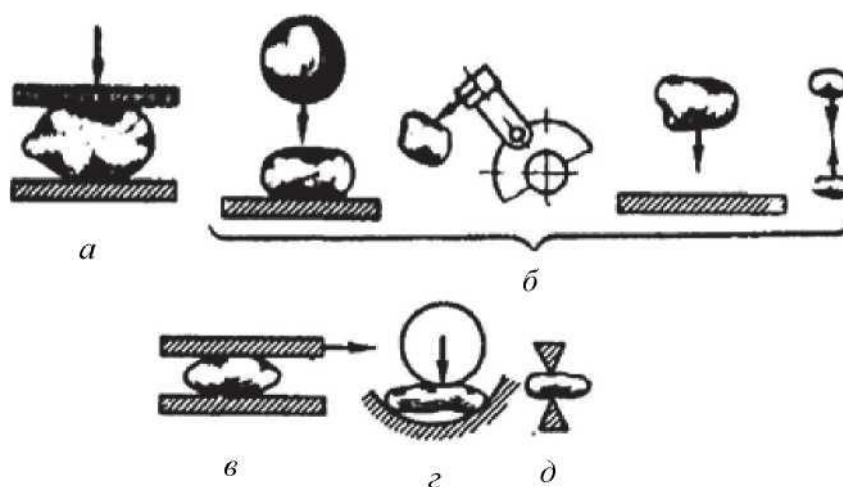


Рис.3. Способы измельчения материалов:

a — раздавливанием; *б* — ударом; *в* — истиранием, *г* — изгибом;
д — раскалыванием

Материал измельчается мокрым (с добавлением воды) и сухим способами, в замкнутом и открытом цикле.

Смешивание компонентов и подготовка керамических масс

В керамической технологии в соответствии с конфигурацией, размерами изделий и наиболее рациональными методами формования их (прессование, пластическое формование, литье) применяют массы трех основных видов: порошкообразные, пластичные и жидкотекучие.

Пример схемы приготовления керамических масс для тонкой керамики (рис. 4).

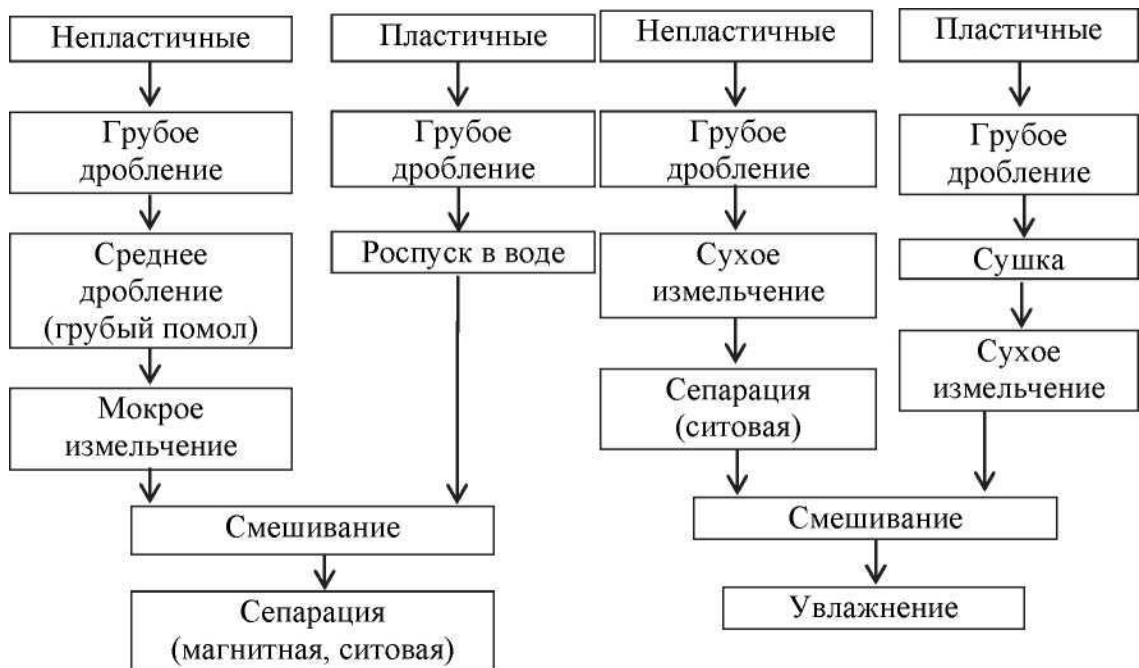


Рис.4. Схема приготовления тонкокерамических масс

Формование полуфабриката

Важнейшим требованием к полуфабрикату является достаточная и постоянная степень его уплотнения, характеризуемая в первую очередь относительной плотностью $K_{тв}$ и однозначно с ней связанным значением пористости Π .

Величина относительной плотности полуфабриката в значительной степени определяет его поведение в обжиге, т. е. объемные изменения при спекании и достижимую плотность готовых изделий. Значения относительной плотности полуфабриката перед обжигом в различных областях керамической технологии лежат обычно в пределах от 0,85 до 0,50. Полуфабрикат должен обладать достаточной механической прочностью.

Сушка и обжиг полуфабриката

Сушка и обжиг полуфабриката проводится по общей схеме для каждого типа материала. Разрабатывается технология получения материала методом моделирования технологического процесса.

Математические модели технологических процессов

При технологическом проектировании широко применяют математические модели. Под математической моделью технологического процесса и его элементов понимают систему математических соотношений, описывающих с требуемой точностью изучаемый объект и его поведение в действительных производственных условиях. При табличном моделировании каждому набору свойств соответствует единственный вариант проектируемого объекта. Поэтому табличные модели используются для поиска стандартных, типовых или готовых проектных решений. В настоящее время разработка технологий изготовления различных изделий ведется с

помощью программных продуктов, которые позволяют уменьшить время разработки и трудоемкость написания технологического процесса.

Вопросы для проверки

1. Какие мероприятия необходимо проводить перед началом разработки технологии получения керамического материала?
2. Для чего необходимо проводить диагностику и тестирование керамического сырья?
3. Какая информация о сырье необходима для разработки технологии получения материала?
4. Перечислите этапы исследования сырья.
5. Какую информацию отражает методологическая система (схема) получения материала ?
6. Нарисуйте и опишите универсальную технологическую схему получения керамического материала.
7. Объясните связь керамической технологии с зерновым составом исходных компонентов сырья.
8. Что является основной характеристикой зернового состава.
9. Назовите параметры тонко- и грубозернистых масс.
10. Какие требования предъявляются к полуфабрикату?
11. Какой параметр определяет поведение полуфабриката при обжиге?
12. Что понимают под математической моделью технологического процесса?

Литература

1. Королев Д.А. Автоматизация технологического процесса механической обработки и контроля оболочек двойной кривизны из керамических материалов. Диссертация канд. техн. наук, М. 2010.-148 с.
2. Макарова И.А., Лохова Н.А. Физико-химические методы исследования строительных материалов : учеб. пособие.- 2-е изд. перераб. и доп.- Братск : Изд-во БрГУ, 2011. - 139 с.
3. Дятлова Е.М. Химическая технология керамики и огнеупоров. В 2 ч. Ч 1 . Минск. БГТУ, 2014 – 224 с.
4. Степанова Н.Н. Методы исследования материалов и процессов. Учеб. Пособие. Екатеринбург. ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. 2006. - 133 с.