

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

*МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ВИКОНАННЯ
ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ З КРЕДИТНОГО МОДУЛЯ
«ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ТУГОПЛАВКИХ
НЕМЕТАЛЕВИХ ТА СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ»*

*ДЛЯ СТУДЕНТІВ НАПРЯМУ ПІДГОТОВКИ
6.051301 «Хімічна технологія»*

Спеціальність

8.05130104 „ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТУГОПЛАВКИХ
НЕМЕТАЛЕВИХ І СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ”
ЕЛЕКТРОННЕ ВИДАННЯ

*для студентів спеціальності
“Хімічні технології тугоплавких неметалевих та
силікатних матеріалів”*

КИЇВ

2015

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з кредитного модуля «Фізико-хімічні основи тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів для студентів напрямку підготовки 6.051301 «Хімічна технологія» спеціальність 8.05130104 «Хімічні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» [Електронний ресурс]: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»; укладачі Племянніков М.М., Жданюк Н.В. – К.: 2015. – 48 с.

Рекомендовано вченою радою ХТФ, протокол № 5 від від 25.05.2015р.

*МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ВИКОНАННЯ
ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ З КРЕДИТНОГО МОДУЛЯ
«ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ТУГОПЛАВКИХ
НЕМЕТАЛЕВИХ ТА СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ»*

*ДЛЯ СТУДЕНТІВ НАПРЯМУ ПІДГОТОВКИ
6.051301 «Хімічна технологія»*

Спеціальність

8.05130104 „ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТУГОПЛАВКИХ

НЕМЕТАЛЕВИХ І СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ”
ЕЛЕКТРОННЕ ВИДАННЯ

Укладачі: Племянніков Микола Миколайович, к.т.н., доцент,
Жданюк Наталія Василівна, асистент.

Відповідальний редактор
викладач

Яценко А.П., к.т.н., старший

Рецензент

Сербін.П., д.т.н., професор

Зміст

	Вступ	5
1	Розрахунок сировинних матеріалів та приготування шихти для варки скла.	7
2	Високотемпературний синтез скла із заданими властивостями.	13
3	Визначення хімічної стійкості скла.	19
4	Визначення мікротвердості скла.	24
5	Дилатометрія.	29
6	Визначення діелектричних втрат.	35
7	Випробування зразків на міцність.	42
	Перелік посилань та рекомендована література	47

Вступ

Курс “Фізико-хімічні основи тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів” є загально-теоретичною дисципліною при підготовці студентів, що навчаються за спеціальністю “Хімічна технологія тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів”. Він містить теоретичні основи для подальшого вивчення спеціальних фахових дисциплін з різноманітних спеціалізацій хімічної технології: кераміки, в’язучих матеріалів, склокристалічних матеріалів. За своєю суттю цей курс є фактично теоретичними основами сучасного матеріалознавства. Він дає теоретичні засади для керованого синтезу багатьох неорганічних неметалевих матеріалів.

До недавнього часу виробництво силікатів являло собою головним чином емпіричне мистецтво. Причиною цього було те, що складні силікатні системи, що використовувалися, не були достатньо добре вивчені для того, щоб враховувати, прогнозувати або розуміти можливі зміни їх властивостей.

Вивчення природи силікатних матеріалів показало, що вони являють собою суміш кристалічних і склоподібних фаз, дуже різноманітних за складом, кількісним співвідношенням і взаємним розташуванням. Досвід довів, що плідний метод вивчення як традиційних силікатів, так і нових тугоплавких неметалевих матеріалів повинен враховувати властивості кожної фази, вплив на властивості матеріалу комбінації двох або більшого числа фаз, а також джерело виникнення кожної фази і причини, що визначають фазовий розподіл.

Перспективним підходом до вивчення властивостей і направленою синтезу матеріалів із наперед заданими властивостями є фізико-хімічний метод.

Фізика тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів є тією частиною фізики, що розглядає структуру кристалів і стекол; їхні властивості, а так само вплив змін у складі і структурі на властивості таких матеріалів. Крім того, вона розглядає властивості сумішей, що виникають у результаті комбінування двох або більшого числа кристалічних фаз, або кристалів і стекол.

Хімія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів є тією частиною хімії, яка розглядає реакції, пов'язані з розвитком кристалічної і склоподібної фаз нового матеріалу, що утворюється, а також із хімічними властивостями виробів. Особливо нам необхідно розуміти, якими є джерела виникнення тих чи інших сполук, якими має бути склад і розподіл фаз для того, щоб одержати кінцевий продукт з потрібними властивостями.

Важливість знання фізики і хімії тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів безсумнівна. Це, зокрема, визначається тим, що можливість одержання достовірних даних про такі матеріали з довідкової літератури обмежена. Дані різноманітних джерел для подібних матеріалів можуть змінюватися по величині більше ніж на один порядок. Якщо ж ми не розуміємо, які зміни у властивостях можуть виникнути при зміні хімічного складу, технологічного процесу виробництва, структури й умов використання матеріалу, то літературні дані можуть увести нас в оману, а не виявитися корисними.

Об'єднання принципів фізики і хімії силікатів є плідним методом, оскільки воно підводить нас, по-перше, до розуміння джерел утворення тих або інших складів і структури і, по-друге, до розуміння впливу зміни складу і структури на властивості. Такий підхід є єдиною основою, на якій ми можемо побудувати розуміння специфіки силікатних систем. Це корисно для суті справи не тільки з умоглядної точки зору, але і з

практичної. Такий логічний підхід до питання виключає необхідність запам'ятовування характеристики тисяч різноманітних матеріалів.

Перевагою фізико-хімічного методу дослідження є також і те, що він забезпечує придбання основ розуміння технології, властивостей і використання як нових типів матеріалів, так і традиційних силікатних матеріалів.

Навчальна програма дисципліни «Фізико-хімічні основи тугоплавких неметалевих матеріалів» передбачає проведення наступних лабораторних робіт:

Розрахунок сировинних матеріалів та приготування шихти для варки скла. Високотемпературний синтез скла із заданими властивостями. Визначення хімічної стійкості скла. Визначення мікротвердості скла. Дилатометрія. Визначення діелектричних втрат. Випробування зразків на міцність.

Лабораторна робота № 1.

Тема: Розрахунок сировинних матеріалів та приготування шихти для варки скла

Мета роботи – закріпити теоретичні знання з дисципліни, навчитися проводити розрахунки шихти відповідно до хімічного складу компонентів сировини та хімічного складу скла. А також приготувати шихту для високотемпературного синтезу скла.

1. Розрахунок і приготування шихти

Вихідні дані для розрахунку:

Хімічний склад скла

Хімічний склад компонентів сировинної суміші (шихти)

Підготовка вихідних даних по хімічному складу скла

Склад скла заданий масовим вмістом (основних) головних склаутворюючих оксидів, що утворюють матрицю скла. Це оксиди:

склоутворювачі (наприклад: оксид кремнію, бору й т. д.) і модифікатори (оксид натрію, кальцію й т. д.)

Існують різні спрощені методи розрахунку шихти. Найбільш точний розрахунок може бути здійснений шляхом складання й розв'язання системи лінійних рівнянь. У цих рівняннях кожне невідоме є кількість кожного компонента шихти на 100 в. ч. скляної матриці. При цьому треба неухильно дотримуватися наступних правил.

Число компонентів сировинної суміші (шихти) повинне дорівнювати числу компонентів скляної матриці.

Для кожного компонента скла (оксиду) повинен бути передбачений «свій» головний компонент шихти, що передбачає введення саме даного оксиду.

Тільки в цьому випадку можна одержати єдине рішення. У протилежних випадках система або не має рішення, або має безліч рішень.

Цілком очевидно, що переважна більшість всіх потенційних компонентів сировинної суміші вводять одночасно кілька оксидів.

Виникає проблема: стосовно якого компонента скла такий компонент шихти розцінювати як провідний? Керуватися можна наступним правилом.

Компонент шихти буде провідним стосовно до деякого оксиду скляної матриці в тому випадку, якщо кількісне відношення цього оксиду до іншого (інших) оксидах у даному компоненті шихти вище, ніж це має місце в склі.

Наприклад, найбільш типовий випадок – доломіт $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Он вводить оксиди MgO і CaO в еквімолекулярному співвідношенні 1/1. Масове співвідношення буде $39/56 = 0,7$. Цілком очевидно, що стосовно традиційних стекол, що вміщують 2–3% MgO і 6–9% CaO, доломіт буде

компонентом, що вводить саме MgO. Для CaO має бути передбачений ще “свій” компонент шихти.

В практиці мають місце випадки, коли для введення одного оксиду передбачені два (або більше) провідних компонентів шихти, наприклад для оксиду натрію - одночасно сода й сульфат. Формально в цьому випадку система буде мати безліч рішень: число невідомих більше, ніж число рівнянь. Можливий випадок, коли тільки один компонентів шихти передбачений для введення двох (або більше) оксидів скляної матриці. Наприклад, усе той же доломіт, коли він тільки один передбачений для введення CaO і MgO. Формально в цьому випадку система не буде мати рішень: число невідомих менше, ніж число рівнянь.

Протиріччя з наведеним вище правилом про рівність числа оксидів у склі й числа компонентів шихти - умовне. Це правило дотримується в обов'язковому порядку. Однак у цих двох випадках для можливості складання системи рівнянь і її рішення необхідно застосувати деякі спеціальні прийоми.

Випадок 1. Один оксид вводиться двома компонентами шихти

Наприклад содою й сульфатом. Ці два компоненти шихти необхідно представити як один - сульфатно-содова суміш. Її склад повинен бути попередньо певним чином сформульований виходячи з деяких початкових передумов: по співвідношенню оксиду натрію, що вводиться кожним окремим компонентом (содою й сульфатом) або просто по частці кожного в результуючій суміші. Після цього в такій суміші повинен бути визначений підсумковий вміст оксиду натрію й всіх інших оксидів, у тому числі й продуктів дегазації, які ляжуть в основу при складанні рівняння майбутньої системи.

Випадок 2. Один (тільки) компонент шихти вводить два (або більше) оксиди.

Наприклад доломіт (тільки) вводить оксиди магнію й кальцію. У цьому випадку ці обидва оксиди умовно поєднують в один, наприклад лужно-земельний у вигляді RO. Його вміст у склі представляють як суму двох вище названих оксидів. Надалі після рішення системи сумарний відсоток RO може бути розписаний на обидва оксиди відповідно до їх співвідношення в доломіті (доломітове співвідношення).

Такий штучний прийом може бути застосований і для об'єднання не тільки родинних оксидів, як у цьому випадку, - лужноземельних. Такий прийом доцільний у тих випадках, коли в якому-небудь сировинному матеріалі (особливо техногенного походження) є набір оксидів, що є присутнім у співвідношенні, прийнятному для майбутнього скла. Найбільш показовий приклад - металургійні шлаки при виробництві шлакоситалів.

Дані по хімічному складу шихтових матеріалів повинні бути узагальнені у вигляді таблиці. При цьому мають бути передбачені три категорії наявних у них компонентів:

- Оксиди, що є основними (головними) і задаються для скляної матриці.
- Оксиди, які не задаються складом скла, але через їхню присутність у шихтових матеріалах потрапляють у скло. Вони можуть бути як індиферентними для майбутнього скла, так і «шкідливими».
- Леткі компоненти шихти (продукти дегазації скла). Це найчастіше оксиди: вода, двоокис вуглецю, сірки, а також прості гази: кисень, азот і т.д.

2. Приготування шихти

Шихта - однорідна механічна суміш попередньо приготованих і зважених згідно заданого рецепту сировинних матеріалів.

Приготування шихти - одна з важливих стадій технологічного процесу виробництва скла. Від того як складена шихта, від старанності і досконалості її приготування, сталості складу і високого ступеня однорідності залежить як сам процес варіння скла так і якість скляних виробів. Сам процес приготування сировинних матеріалів та складання шихти зумовлений вимогами процесу варіння та формування скляних виробів. Тільки якісно приготована шихта забезпечить отримання скла високої однорідності. Порушення однорідності шихти, а тим самим і скла викликає появу вад, збільшується кількість відходів та браку.

На однорідність шихти впливають такі чинники: зерновий склад, стабільність хімічного складу сировинних матеріалів, їх вологість, точність зважування, якість перемішування шихти, спосіб її транспортування і зберігання, а також способи додаткового оброблення сипкої шихти.

Одержання високоякісної шихти - важливий резерв підвищення ефективності скляного виробництва.

Процес складання шихти охоплює такі операції: аналіз сировинних матеріалів, розрахунок шихти, складання рецепту, зважування та змішування матеріалів, оброблення шихти, якщо воно передбачено в технології, контроль її однорідності та транспортування до скловарильної печі.

Для отримання гомогенної високої якості шихти важливе значення мають:

- *величина зерен сировинних матеріалів.* Сировина повинна мати максимально близький гранулометричний склад, і розподіл за величиною зерен треба вважати важливим чинником контролю її якості. Вважається за оптимальний розмір зерен 0,1-0,4 мм. Величина зерен сировинних матеріалів впливає на змішування і розшарування шихти, на процес

варіння і освітлення скляної маси та на термін служби вогнетривів скловарильної печі.

- *вологість шихти*. Суха суміш сировинних матеріалів сприяє розшаруванню як при завантаженні у змішувач, так в процесі самого змішування. Щоб полегшити процес змішування й запобігти розшаровуванню шихти, її варто воложити до 3-7% (содова шихта 3-4%, сульфатна 5-7%). Рекомендується спочатку воложити кремнезем і потім перемішувати його з іншими сухими компонентами шихти. У цьому випадку частки соди, крейди й сульфату прилипають до часток піску і як би обволікають їх. Вода також полегшує реакцію силікатоутворення в процесі варіння скла.

- *час змішування*. Він має не менше значення, ніж інші чинники. Загальний час змішування (сухе і мокре) як правило складає 3,5-4 хв на порцію сировинних матеріалів, але тривале сухе змішування погіршує однорідність шихти.

Питання для самопідготовки:

1. Які ви знаєте методи розрахунку шихти?
2. Поясніть правило рівності числа оксидів у склі і числа компонентів шихти.
3. Що таке провідний компонент шихти? Поясніть, як враховувати при проведенні обрахунків якщо для введення одного оксиду передбачені два (або більше) провідних компонентів шихти?
4. Як узагальнюють дані по хімічному складу шихтових матеріалів? На які категорії діляться компоненти шихти при побудові таблиці для розрахунку.
5. Дайте визначення терміну «шихта». Перерахуйте основні вимоги до шихти для синтезу високотемпературного скла.
6. Які основні чинники впливають на гомогенність шихти?

Лабораторна робота № 2.

Тема: Високотемпературний синтез скла із заданими властивостями.

Мета роботи – встановити можливість синтезу скла або склокристалічного матеріалу для певного хімічного складу, що представлений фігуративною точкою на потрійних діаграмах стану наприклад, наведених на рис.1 та проаналізувати умови синтезу та прогнозувати властивості отриманого матеріалу.

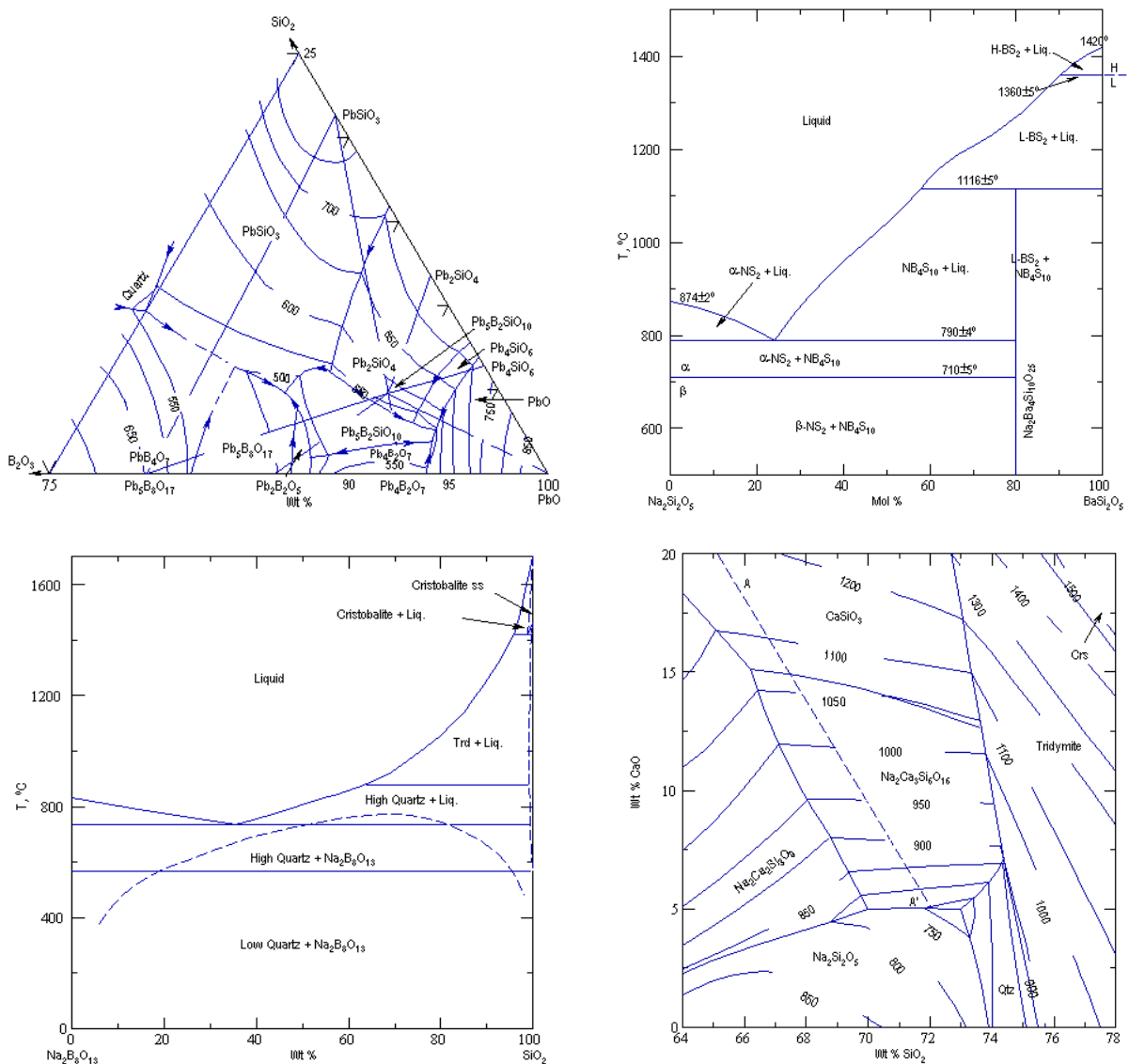


Рис. 1. Приклади діаграм стану силікатних систем.

Студент повинен визначити хімічний склад заданого складу у перерахуванні на масові відсотки, вибрати з переліку наявних реактивів найбільш доцільні для даного експерименту, зробити розрахунок шихти, приготувати шихту, зварити скло. На одержаних зразках оцінити здатність одержаного силікатного розплаву до склоутворення.

Варіння скла

Стекла можуть бути отримані різними методами, але переважна їх кількість виробляється шляхом варіння суміші сировинних матеріалів (шихти) при високих температурах.

Обладнання, прилади, матеріали

Високотемпературна силітова піч, муфельна піч відпалу, різальний та шліфувально-полірувальний верстати. Металева плита з електропідігрівом, вогнетривкі тиглі, металеві або керамічні форми, сталевий валик. Сталеві щипці, пруток, совок, азбестокартон, рукавички, окуляри.

Основний агрегат – силітова піч. Температурний контроль здійснюється термопарами.

Для варки скла з метою подальшого дослідження його властивостей, як правило, достатня його кількість до 50 г.

Стекла простих складів варять у шамотних тиглях. Для варіння агресивних стекол, тобто стекол, що містять велику кількість сполук бору, фтору, фосфору, свинцю, барію й лужних металів, використовують тиглі з високим вмістом окису алюмінію, наприклад корундові, які містять 96—97% Al_2O_3 . Якщо необхідно повністю виключити вплив домішок, що попадають у скло внаслідок корозії матеріалу тиглів, варто застосовувати платинові тиглі. Тиглі для лабораторного високотемпературного синтезу скла мають ємність 50-250 мл.

Перед варінням скла попередньо задається орієнтовний температурний режим: швидкість (або час) нагрівання, максимальна температура варіння і час витримки при цій температурі. Температурний максимум і тривалість варіння залежать від складу скла. Тривалість витримки при максимальній температурі залежить від тугоплавкості скла, в'язкості скломаси й інших факторів, але в більшості випадків становить не більше 2—3 годин. Дані параметри не можуть однозначно визначені заздалегідь, тому уточнюються в процесі експерименту шляхом взяття проб скла. На підставі одержаних даних будують графік варіння в системі координат: температура - час. Зміну температури протягом усього часу охолодження реєструють за допомогою термопари та гальванометра або автоматичного самозаписувального пристрою.

Температуру при розігріві печі можна піднімати з швидкістю, що максимально можлива для даної печі. При цьому потрібно враховувати термостійкість футерівки печі й тиглів, а також схильність скла до піноутворення, у результаті чого можливе витікання піни із скломасою через край з тиглів.

Об'єм скломаси значно менше об'єму шихти. Тому для максимального заповнення тиглю здійснюють досипання шихти. Відкривають піч, сталевими щипцями виймають тигель і сталевими совками досипають шихту. Цю процедуру в міру провару шихти здійснюють декілька разів.

Ступінь провару шихти визначають пробою, узятою на сталевий прут. Якщо проба являє собою однорідну гомогенну масу без пухирів і не містить часток непровареної шихти, то скло вважається звареним. При взятті проби можна також оцінити в'язкість скломаси. Якщо скломаса легко перемішується сталевим дротом, то вона придатна для подальшої виробки.

Виробка скломаси.

Виробка скломаси має на меті отримання зразків скла, призначених для того чи іншого методу фізико-хімічних досліджень.

Вони можуть бути отримані у вигляді

- Суцільних самостійних зразків. Виготовляється відливанням на попередньо розігріту металеву плиту, або у металеву форму.

- У вигляді грануляту. Виливається у воду.

- У вигляді еркльозу. Скло не виробляється, а застигає в тиглі впродовж охолодження печі.

Метод відливання. Тиглі виймають залізними щипцями з довгими ручками й виливають із них скломасу на металеву плиту або в приготовлені форми. Плита попередньо розігрівається вмонтованим в неї електричним нагрівачем. Температура плити контролюється контактною ХА-термопарою. Форми розміщуються на плиті і також розігріваються. Попередній нагрів необхідний для уникнення розтріскування скла при контакті з холодною поверхнею. Надмірний нагрів металевої форми призведе до прилипання скла.

Відливанням на вільну поверхню плити отримують заготовки у вигляді пластин довільної геометрії, що у плані наближуються до дисків, стрічок. Одержані зразки зручні для багатьох подальших досліджень, зокрема для візуальної оцінки склоутворення, забарвлення.

Шляхом відливання у металеву форму виготовляють зразки скла для досліджень, при яких обумовлюється певна геометрія виробів. Стальна розбірна форма з порожниною у вигляді пластин, брусків, циліндрів, тощо, розміщується на металевій плиті з підігрівачем.

При відливанні на відкриту плиту або у металеві форми верхня вільна поверхня зразка при твердінні залишається вогнево-полірованою. Для деяких досліджень такий стан буде бажаним. При формуванні кубиків

або циліндрів за рахунок дії сил поверхневого натягу верхня поверхня може стати в той чи іншій мірі опуклою. Іноді може бути доцільним прокатка поверхні попередньо розігрітим сталевим валиком.

Іноді для досліджень не обов'язково мати окремі самостійні скляні зразки. Може бути достатнім мати певний шар скла на керамічній підкладці. В такому випадку скломасу виливають в керамічну кювету, човник. Вони також попередньо підігріваються.

Отримані таким шляхом зразки відразу ж переносять у розігріту до 550—600°C муфельну піч, де їх повільно охолоджують для того, щоб уникнути термічних напруг, можливих при швидкому охолодженні.

Якщо для подальших досліджень не потрібні монолітні скляні вироби, а достатній лише порошок скла, то скло виливається у фарфорову чашку з водою, отримуючи таким чином гранулят.

Іноді доцільно зовсім не виробляти скломасу і дати їй охолонути після варіння в тому же тиглі разом з піччю. Впродовж самочинного повільного охолодження печі скло відколюється. При подальших дослідженнях тигель зі склом розламується або розрізається алмазним кругом в радіальному або аксіальному напрямку. Уламки скла з внутрішньої області можуть бути використані для деяких досліджень. Окрім цього такий метод дає змогу вивчити стан скла та вогнетриву на поверхні їх контакту, корозію та ерозію вогнетриву, забарвлення скла.

Вивчаючи отриману половину тигля зі склом, встановлюють ступінь провару й освітлення скла по всьому об'єму, тобто в центрі, на поверхні, біля дна і біля стінок тигеля. Для цього підраховують кількість грудочок, що не проварилися, шихти, число великих та малих міхурів (мошки) у всьому досліджуваному об'ємі скла або на площі 1 см^2 ; відзначають наявність піни на поверхні скла, скупчення міхурів біля дна і стінок тигля; фіксують забарвлення, прозорість і інші особливості скломаси. Крім цього,

ретельно вивчають характер роз'їдання стінок тигля, особливо на рівні поверхні скломаси. Результати візуального вивчення зварених стекол записують за такою формою у таблицю 1.

Таблиця 1. Параметри скловаріння

Дата варіння	Тип скла і його склад	Температурний максимум варіння	Тривалість витримки при максимальній температурі	Оцінка скла			Роз'їдання тигля	Інші особливості
				провар	посвітління	Прозорість і кольорність		

Після візуального вивчення зварених стекол з них готують необхідні для подальших випробувань зразки (порошок для визначення хімічної стійкості скла, циліндричні палички для визначення термостійкості або механічних властивостей і ін.).

Питання для самопідготовки:

1. Які ви знаєте методи отримання скла?
2. Яке обладнання, прилади та матеріали використовуються під час проведення лабораторної роботи?
3. Обґрунтуйте вибір тигля для варіння для визначеного хімічного складу скла.
4. Обґрунтуйте обраний температурний режим: швидкість (або час) нагрівання, максимальну температуру синтезу і час витримки при цій температурі для вашого складу скла.
5. Фізико-хімічні особливості процесу синтезу скла та склокристалічних матеріалів.
6. Перерахуйте способи виробки скла у лабораторних умовах.
7. Назвіть способи підготовки зразків скла для подальших аналізів.

Лабораторна робота № 3.

Тема: Визначення хімічної стійкості скла

Мета роботи: закріпити теоретичні знання по даній темі, навчитися проводити дослідження хімічної стійкості скла та склокристалічних матеріалів, а також обрахунок результатів дослідження.

Хімічні властивості стекол і ситалів обумовлюють їх експлуатаційні показники - ступінь і характер руйнування при взаємодії з різними хімічними реагентами, навколишнім середовищем, а також речовинами, що наносяться на поверхню з метою металізації, декорування й ін. По інтенсивності руйнуючої дії хімічні реагенти можна розташувати в наступній послідовності: плавикова й фосфорна кислоти, лужні розчини, інші кислоти, вода.

Хімічною стійкістю стекол називають його здатність протистояти руйнуючій дії різних хімічних реагентів. Скло неоднаково чинить опір дії різних реагентів; одні з них більш стійкі відносно кислот і менш стійкі до лугів або розчинів солей, інші - навпаки. У переважній більшості випадків скло в процесі експлуатації піддається дії води, тому воду вважають головним агресивним агентом відносно скла. Стандартні випробування хімічної стійкості стекол і ситалів передбачають визначення їх водостійкості, кислотостійкості й лугостійкості.

Хід виконання роботи

Методи визначення водостійкості засновані: на визначенні кількості вилугуваних компонентів шляхом титрування (метод А) або на визначенні втрати маси у відсотках (метод Б - для безлужного скла) при обробці порошків стекол дистильованою водою при 98°C.

Пробу скла для випробувань при визначенні водостійкості підготовляють у такий спосіб. Скло розбивають на шматки розміром

10...30 мм. При розбивці варто застосовувати захисні окуляри або запобіжний щиток та дотримуватись правил безпеки. Для підготовки подрібненого скла відбирають шматки масою 30...50г, подрібнюють у ступці й просівають через набір сит з розміром комірок 1,0; 0,5 і 0,315 мм. Подрібнення й просівання залишку на ситах з розміром комірок 1,0 і 0,5 мм продовжують доти, поки не буде приготовано 8..10 г зернової проби. Пробу просівають через сито з розміром комірок 0,315 мм, звільняють від часток заліза магнітом.

Далі пробу поміщають у конічну колбу ємністю 250 см³, видаляють частки пилу шестиразовою декантацією, використовуючи щоразу по 30 см³ ацетону або етилового спирту. Для видалення залишків ацетону або спирту колбу поміщають на металеву плиту, попередньо нагріту до температури 70°C, і після випаровування всього ацетону або спирту колбу витримують протягом 20 хвилин у сушильній шафі, нагрітій до температури 140°C. При цьому слід дотримуватися правил роботи з горючими й отруйними речовинами. Після чого подрібнене скло пересипають у склянку, охолоджують в ексикаторі й закривають його.

Випробування по методу А

Із приготовленої проби відважують три наважки масою близько 2,0 г кожна. Кожну наважку поміщають у мірну колбу ємністю 50 см³. Колби доливають до мітки дистильованою водою.

Всі колби без корків занурюють вище міток (до половини горловини) у киплячу водяну баню. Через 5 хвилин колби закривають корками.

Нагрівання продовжують протягом 1 год від моменту занурення колб у водяну баню.

Потім колби виймають і після охолодження до температури (20+5)°C доливають дистильованою водою до мітки, вміст колб ретельно перемішують.

З кожної мірної колби піпеткою відбирають по 25 см³ прозорого розчину в конічні колби ємністю 100 см³, додають 0,1 мл (1-2 краплі) розчину метилового червоного й титрують 0,01 н. розчином соляної кислоти до переходу забарвлення індикатора від жовтої до червоно-жовтогарячого.

Кінець титрування визначають збігом кольірних відтінків 25 см³ буферного розчину з 0,1 см³ (1-2 краплі) індикатора й розчину, що титрується. Всі три розчини й розчини контрольних випробувань титрують в однакових умовах.

Випробування по методу Б

Випробування проводять у конічній колбі ємністю 250 см³ з водяним холодильником і затвором, бажано з мішалкою.

У хімічній склянці попередньо підігрівають 100 см³ дистильованої води до температури 60...70°C. Включають холодильник приладу, всипають пробу подрібненого скла відомої маси у межах масою 8...10 г у колбу, вливають у неї підігріту воду, приєднують холодильник та встановлюють колбу в киплячу водяну баню. Рівень води в бані повинен бути вище рівня рідини в колбі. Потім наливають у водяний затвор посудини дистильовану воду до половини висоти затвора й продовжують нагрівання протягом 5 годин від моменту занурення колби в баню. Варто пам'ятати про те, що протягом усього періоду нагрівання рівень води в бані повинен бути постійним.

Потім нагрівання припиняють, відставляють водяну баню й через 5...10 хвилин виключають холодильник. Колбу відокремлюють від холодильника та протирають зовні фільтрувальним папером. Зливають з нього через беззольний фільтр як можна повніше воду. Одночасно зливають у лійку дистильовану воду із затвора. Зерна, що залишилися в посудині, піддають шестиразовій декантації, використовуючи щоразу по

10 см³ ацетону або етилового спирту. Після кожного промивання ацетон або спирт зливають на фільтр.

Після охолодження колби й лійки з фільтром зерна скла переносять в попередньо прожарений і зважений порцеляновий тигель.

Тигель із пробкою прожарюють у муфельній печі при температурі 450°C, проохолоджують в ексікаторі й зважують. Прожарювання й зважування повторюють до одержання постійної маси. Після кожного визначення колбу і холодильник багаторазово промивають розведеною соляною кислотою й дистильованою водою.

Обробка результатів випробування

Водостійкість скла по методу А при 98°C (X_A) виражають витратою 0,01 н. розчину соляної кислоти, см³/г і обчислюють за формулою

$$X_A = \frac{V - \left(\frac{V_1 + V_2}{2} \right)}{m} \quad (1)$$

де V - об'єм 0,01 н. розчину соляної кислоти, витраченої на титрування 25 см³ аналізованого розчину, см³; V_1 , V_2 - об'єми 0,01 н. розчину соляної кислоти, витраченої на титрування 25 см³ розчину контрольних досвідів, см³; m - маса наважки подрібненого скла, г.

За остаточний результат випробування приймають середнє арифметичне результатів трьох паралельних визначень.

Клас водостійкості скла при 98°C встановлюють залежно до витрати 0,01 н. розчину соляної кислоти при титруванні відповідно до табл. 2.

Водостійкість скла при 98°C (X_B) по методу Б виражають втратою маси проби у відсотках і обчислюють для кожної проби по формулі

$$X_B = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m_1} \quad (2)$$

де m , m_1 - маса навішення проби відповідно до й після випробування, м.

Таблиця 2 Класи водостійкості.

Клас водостійкості	Витрата 0,01 н. розчину соляної кислоти при титруванні, см ³ /г
1/98	$X_A \leq 0,01$
2/98	$0,01 > X_A \leq 0,2$
3/98	$0,02 > X_A \leq 0,85$
4/98	$0,85 > X_A \leq 2,0$
5/98	$2,0 > X_A \leq 3,5$

Із двох паралельних визначень обчислюють середньоарифметичне значення. Розбіжність результатів у кожному досвіді від середнього значення не повинне бути більше 10%.

Якщо розбіжності перевищують 10%, випробування повторюють.

Питання для самопідготовки:

1. Дайте визначення хімічної стійкості скла.
2. Назвіть класи водостійкості та наведіть приклади стекол та склокристалічних матеріалів з віднесенням їх до певного класу.
3. Як впливає введення різних оксидів в склад скла або ситалу на хімічну стійкість матеріалу?
4. Як проводиться підготовка зразків до аналізу?
5. Перерахуйте методи випробувань скла на хімічну стійкість та вкажіть хід виконання досліджень.
6. Як проводиться обробка результатів випробування.
7. У яких випадках результати випробувань вважаються некоректними та потребують повторного виконання?

Лабораторна робота 4.

Тема: Визначення мікротвердості скла.

Мета роботи – закріпити теоретичних матеріал по темі, навчитися досліджувати мікротвердість скла та склокристалічних матеріалів.

Метод визначення мікротвердості призначений для оцінки твердості дуже малих об'ємів матеріалів. Його застосовують для виміру твердості дрібних деталей, тонких поверхневих шарів, покриттів і т. д. Можлива оцінка твердості окремих фаз або структурних складових композиційних матеріалів, а також різниці у твердості окремих ділянок цих складових.

Перевага даного способу в тому, що можна вимірювати твердість будь-яких матеріалів, тонкі вироби, поверхневі шари. Висока точність і чутливість методу.

Твердість визначається за величиною відбитка, що наноситься індентором (рис.2) приладу для визначення мікротвердості (ПМЕ-3). У якості індентора використовується алмазна чотиригранна піраміда з кутом при вершині 136° . Ця піраміда плавно вдавлюється в зразок при навантаженнях 0,05-0,5Н.

Твердість розраховується як відношення прикладеного навантаження

F до площі поверхні відбитка S:

$$H = \frac{F}{S} \quad (3)$$

З геометрії відбитка:

$$S = \frac{d^2}{2 \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} = \frac{d^2}{2 \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} = \frac{d^2}{1,854} \quad (4)$$

Розрахункова формула набуває наступний вигляд:

$$H = 1,854 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (5)$$

Діагональ відбитка d виміряється за допомогою мікроскопа, що встановлений на приладі.

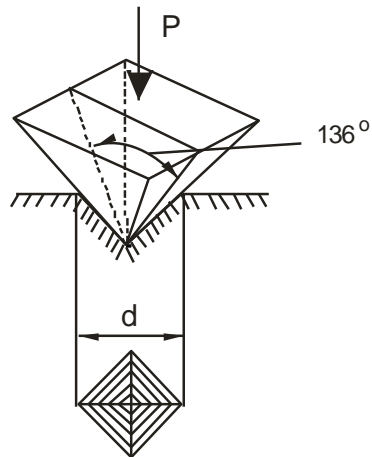


Рис. 2. Нанесення відбитку

Розраховується середнє значення мікротвердості для кожного навантаження й середнє значення для всіх випробувань.

2. Прилади, устаткування, дослідний зразок.

Для визначення мікротвердості використовують прилад марки ПМТ-3 (дивитися інструкцію до прибору). На чавунній підставі закріплена колона 3 з різьбленням, а на ній — кронштейн із мікроскопом і навантажувальним пристроєм. Для установки кронштейна на необхідній висоті служать гайка 4 і стопорний гвинт. Мікроскоп складається з тубуса 8, окуляру мікрометра 7, змінного об'єктива 10 і освітлювального пристрою 9. Для грубого наведення на різкість мікроскоп можна переміщати по висоті щодо кронштейна гвинтом 6, пов'язаним з рейковим пристроєм. Перш ніж обернути гвинт 6, необхідно послабити гвинт, розташований на правій частині кронштейна. Для тонкого наведення на різкість мікроскоп переміщують у вертикальному напрямку обертанням мікрометричного гвинта 5. До нижньої частини тубуса мікроскопа прикріплений механізм навантаження 14.

Тягарці у вигляді дисків із прорізами надягають на стрижень 17, у нижньому кінці якого кріпиться оправка з алмазним індентором 16.

Стрижень підвішений до кронштейна на двох плоских пружинах 20 і 21. При повороті рукоятки 18 на себе стрижень 17 звільняється й переміщається під дією вантажів долілиць, вдавлюючи індентор у поверхню зразка.

На підставі приладу встановлений предметний столик 11, що може переміщатися у двох взаємно перпендикулярних напрямках за допомогою мікрометричних гвинтів 12 і 13. Крім того, столик можна повертати рукояткою 2 навколо своєї осі на 180° . Для нанесення відбитка дослідний зразок встановлюють під мікроскопом і вибирають на ньому місце, у якому необхідно виміряти мікротвердість.

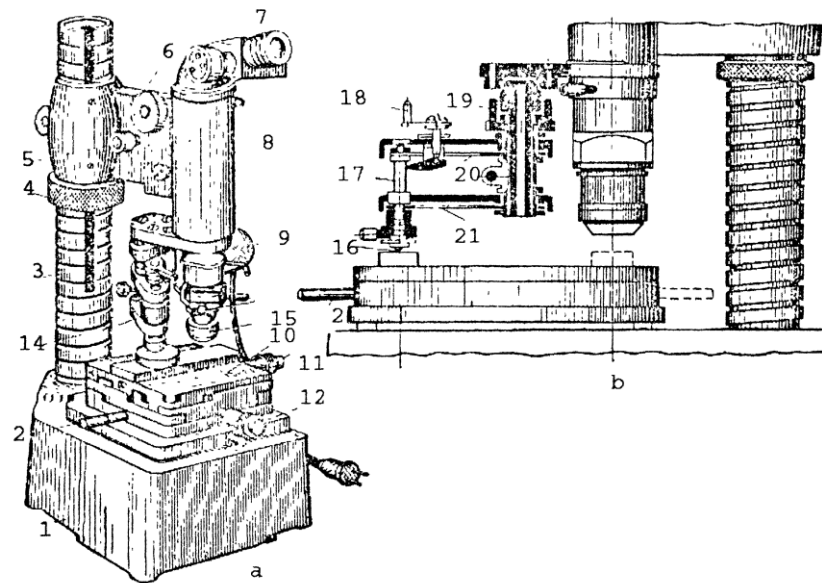


Рис. 3. прилад марки ПМТ-3 для визначення мікротвердості.

Потім переміщають зразок так, щоб обране місце виявилось під вістрям алмазної піраміди (поворотом предметного столика на 180° до упору), Після вдавлення індентора й зняття навантаження зі зразка останній знову переводять під мікроскоп і вимірюють довжину діагоналі відбитка.

Для забезпечення точного виміру мікротвердості прилад повинен бути ретельно юстирований. Завдання юстировки — точне сполучення

оптичної осі з віссю навантаження при повороті предметного столика на 180°. Іншими словами, необхідно домогтися, щоб відбиток наносився саме на тій місці, що було обрано під мікроскопом. Пристрій, що центрує і що дозволяє переміщати об'єктив у горизонтальній площині, приводиться в дію гвинтами 15.

При вимірі мікротвердості відстань між центрами сусідніх відбитків повинна бути не менш двох довжин діагоналі більшого відбитка. Такою ж повинна бути відстань від центра відбитка до краю зразка, довжина діагоналі відбитка - не більше полуторної товщини зразка.

Експериментальна частина

Зразок встановлюється на підставку (плоску пластину) через підкладку з пластиліну, що забезпечує за допомогою спеціального преса, паралельність поверхні шліфа й площини стола приладу ПМТ-3, що перебуває в положенні виміру мікротвердості (повернути до упору за годинниковою стрілкою). За допомогою гвинтів 5 і 6 здійснюється наведення на різкість. А переміщенням стола мікрометричними гвинтами 12 і 13 вибирається місце нанесення відбитка мікротвердості тої або іншої структурної складової.

Потім стіл переводиться в положення нанесення відбитка плавним його поворотом проти годинникової стрілки до упору за допомогою рукоятки 2. На механізм навантаження приладу ПМТ-3 встановлюється вантаж, що відповідає необхідній величині навантаження. Поворотом рукоятки 18 механізму навантаження проти годинникової стрілки до упору, наступною витримкою відбитка під навантаженням (15 с.) і поверненням рукоятки 18 у вихідне положення здійснюється цикл нанесення відбитка мікротвердості. Поворотом стола в положення виміру відбитка мікротвердості (за годинниковою стрілкою до упору) поміщаємо відбиток у поле мікроскопа (при необхідності коректуємо наведення на

різкість). Сполучаючи перехрестя мікроскопу послідовно із правим і лівим кутом відбитка (рис.4), зчитуємо відповідні показники зі шкали (мкм), що заносяться в таблицю 3.

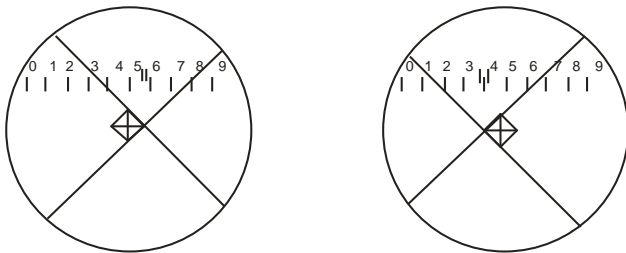


Рис. 4. Вимір діагоналі відбитку

Таблиця 3. Дані результатів досліджень мікротвердості.

№	Маса навантаження на індентор, г	Діагональ відбитка в одиницях лімба мікроскопа	Сила, що діє на індентор F, Н	Діагональ відбитку d, мкм	Діагональ відбитка d, м	Мікротвердість $H = 1,854 \cdot \frac{F}{d^2}$, МПа
1						

Розраховується середнє значення мікротвердості для кожного навантаження й середнє значення для всіх випробувань.

Питання для самоконтролю:

1. Назвіть поле застосування даного методу визначення мікротвердості?
2. Поясніть методику обчислень результатів дослідження мікротвердості.
3. Які прилади і устаткування використовуються у даному дослідженні?
4. Будова приладу марки ПМТ-3 для визначення мікротвердості.
5. Як виконується підготовка та встановлення зразка для визначення мікротвердості?
6. Хід виконання експерименту.

Лабораторна робота № 5

Тема: Дилатометрія

Мета роботи – закріпити теоретичний матеріал по темі, навчитися визначати коефіцієнт лінійного термічного розширення скла та склокристалічних матеріалів, дилатометричну температуру розм'якшення та температура трансформації скла.

Теплове розширення стекол і склокристалічних матеріалів характеризують лінійним α або об'ємним β коефіцієнтами розширення. Залежність їх від температури носить складний характер; на практиці звичайно користуються середніми коефіцієнтами теплового розширення для певного температурного інтервалу.

Теплове розширення - одне з найбільш важливих властивостей стекол і склокристалічних матеріалів. Його значення визначають практичну цінність матеріалів (області застосування, можливість використання в тих або інших випадках). З тепловим розширенням пов'язана термічна стійкість скла.

Теплове розширення найбільш часто характеризують температурним коефіцієнтом лінійного розширення (ТКЛР). ТКЛР - це відносне подовження тіла при нагріванні його на 1°К. Середнє значення його обчислюють по формулі:

$$\alpha_{t_0-t} = \frac{\Delta l}{L_0 \cdot \Delta t}, (\text{K}^{-1}), \quad (6)$$

де Δl - подовження зразка при зміні температури його від t_0 до t , мм;

L_0 - початкова довжина зразка при t_0 , мм;

t_0, t - відповідно початкова й кінцева температура, °С; Δt - різниця температур, °С.

Серед великої розмаїтості методів визначення ТКЛР саме широке поширення одержав метод кварцового дилатометра, що дозволяє

проводити прямі виміри ступеня подовження зразка при його нагріванні до температури початку його розм'якшення.

Кварцові дилатометри працюють у такий спосіб. У трубчастій печі, що забезпечує постійну температуру в зоні розташування зразка (по всій його довжині), перебуває запаяна з однієї сторони кварцова трубка (рис. 5). Інший кінець трубки закріплений у металевій оправці. Дослідний зразок розміщений між двома кварцовими пластинами (шайбами), що шарнірно опираються на дві конічні опори, що компенсують непаралельність торців зразка. Одна з опор - кварцовий конус, припаяний до дна трубки, інша - конусний кінець кварцового стрижня.

Кварцовий стрижень (трубка) проходить строго по осі зовнішньої трубки. Протилежний від зразка кінець стрижня уклеєний у металеву трубку, що дозволяє їй переміщатися в оправці без помітного опору.

Торець стрижня впирається в шток індикаторної головки годинникового типу. Пружина індикатора забезпечує щільний контакт між зразком, дном трубки й рухливим стрижнем. Зміна лінійних розмірів зразка фіксується індикатором.

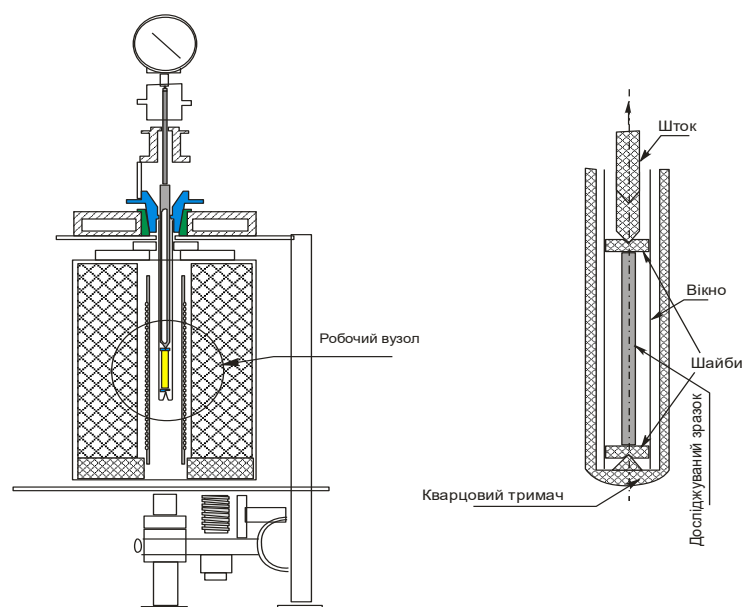


Рис. 5. Схематичний устрій дилатометра ДКВ

Отримані дані по подовженню зразка при його нагріванні використовують для обчислення ТКЛР. Вимір температури провадиться термопарою, встановленою в безпосередній близькості від зразка. Застосування водяного холодильника, що термостатує вимірювальний вузол, дозволяє уникнути похибок, пов'язаних з тепловим розширенням його деталей.

Виміри проводять на зразку круглого перетину. Допускаються квадратний або прямокутний перетини. Поперечні розміри або діаметр повинні перебувати в межах 3-5 мм. Довжина зразка ~ 50 мм. Виміри довжини робляться мікрометром. Торці зразка повинні бути шліфовані й паралельні.

Зразок встановлюють у дилатометр у такий спосіб. Обертанням рукоятки піднімального пристрою піднімають із печі кварцову трубку з вимірювальним пристроєм.

Перевіряють зааретованість шпинделя рухливої системи. У дилатометрах шпиндель рухливої системи повинен бути зааретований при відсутності зразка в трубці приладу й вільний від аретира при встановленні в ньому зразка.

Далі звільняють гвинт, що кріпить рухливий (внутрішній) стрижень дилатометра піднімають його; за допомогою спеціального пінцета (з комплекту приладу) на конусні опори встановлюють зразок, затиснутий між кварцовими пластинами - опорами, потім щільно притискають рухливий стрижень до зразка й, забезпечивши його співвісність, закріплюють на шпинделі рухливої системи; перевіряють установку термопари: її спай повинен перебувати на поверхні середини зразка.

Потім треба розаретувати прилад і гайкою мікроподачі (обертанням за годинниковою стрілкою), притиснути зразок зусиллям пружини індикатора (опустити індикатор приблизно на 0,2 мм - два оберти).

Далі кварцову трубку з вимірювальним пристроєм опускають у піч, піч закривають кришкою, включають подачу води в холодильник і термостатують вимірювальний вузол протягом 15...20 хв, після чого гайку мікроподачі повертають проти годинникової стрілки до встановлення стрілки на нулі (цією операцією досягають вибір люфтів у вимірювальній системі). Включають тумблери нагрівання печі й регулятора підйому температури. (Прилад настроєний на швидкість підйому температури $4,5^{\circ}$ за 1 хв.) Показання індикатора варто фіксувати через кожні п'ять поділок одночасно з замірами температури.

За отриманими даними будують графік (рис.6). Крива залежності відносного подовження Δ/L_0 від температури для типового скла складається з двох характерних ділянок. Спочатку має місце майже лінійне розширення (1 ділянка). Потім швидкість розширення прискорюється (2 ділянка).

Результати досвіду заносять у табл. 4.

Таблиця 4.

Температура х.с.	t х.с =	Поправка на х.с., мВ		
Температура у мВ	Поправка на х.с.	Температура	Поточне подовження, мкм	Відносне подовження, \times 10^3
мв	мВ+мВ	$^{\circ}\text{C}$	Δl	$\Delta l / L_0$
0			0	

Нарешті температурне подовження експериментального зразка починає компенсуватися просіданням зразка за рахунок його

розм'якшення. На кривій спостерігається екстремум. Далі стрілка мікрометра починає зворотній рух. На цьому експеримент закінчується.

Аналіз еволюції дилатометричної кривої дозволяє встановити 3 важливих для технології скла параметри.

- Температура трансформації. Вона приблизно є температурою відпалу (T_g). Ця температура є нижньою межею аномального інтервалу. Вона приблизно відповідає в'язкості 10^{12} Па·с. Вона визначається точкою зламу на кривій між першою та другою ділянкою. Перехід до аномального інтервалу може бути різкий або поступовий. В останньому випадку температура визначається точкою перетину двох дотичних прямих, як це показано на рис. 6.

- Температура розм'якшення під навантаженням, або дилатометрична температура розм'якшення (T_r). Вона визначається температурою екстремуму на кривій. Вона приблизно відповідає в'язкості 10^{10-11} Па·с.

- Температурний коефіцієнт лінійного розширення. Він визначається для прямолінійної ділянки кривої за формулою (7). Може бути визначений як для певного температурного інтервалу, так і для всього прямолінійного відрізка.

За отриманим даними обчислюють середнє значення ТКЛР в інтервалі температур (t_0-t) по формулі

$$\alpha_{t_0-t} = \frac{\Delta l \cdot 10^{-3}}{(t - t_0) \cdot L_0} + \alpha_{t_0-t}^{KB}, \quad (7)$$

де $\alpha_{t_0-t}^{KB}$ -середнє значення кварцового скла в інтервалі температур (t_0-t). З достатньою для практики точністю значення ТКЛР може бути прийнято $5,7 \cdot 10^{-7}$, K^{-1} .

Обробка результатів експерименту.

Будується графік на кшталт рис.6.

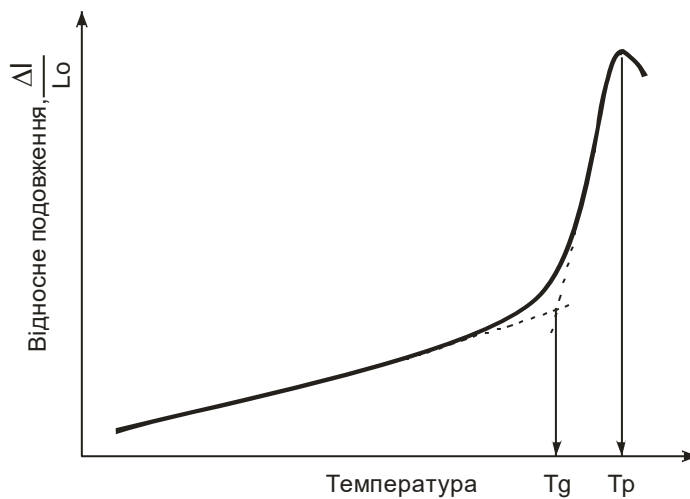


Рис. 6. Дилатометрична крива

Визначаються характеристичні температури досліджуваного скла T_g та T_r .

Обчислюється значення ТКЛР.

За даними T_g та T_r робляться висновки щодо ймовірної легкоплавкості або тугоплавкості скла. За значенням ТКЛР оцінюється можливість його застосування для тих чи інших цілей і можливість спаявання з іншими матеріалами (керамікою, металами)

Питання для самопідготовки:

1. Якими величинами характеризують теплове розширення стекол і склокристалічних матеріалів характеризують.
2. Назвіть формулу для обрахунку КЛТР та поясніть фізичний зміст КЛТР.
3. Охарактеризуйте зв'язок між тепловим розширенням та термічною стійкістю скла.
4. Будова кварцового дилатометра.
5. Хід виконання роботи.

6. Якій в'язкості відповідає температура трансформації (приблизна температура відпалу (Tg)?
7. За допомогою кривої КЛТР поясніть як визначають значення температури відпалу (Tg) та дилатометричну температуру розм'якшення (Tr).)?

Лабораторна робота № 6.

Тема: Визначення діелектричних втрат

Мета роботи: Закріпити теоретичні знання з даної теми, навчитися проводити дослідження діелектричних втрат у склі та склокристалічним матеріалах.

Діелектричними втратами називається та частина електричної енергії, що при проходженні змінного струму через скло губиться в ньому, перетворюючись у теплоту.

Розглянемо векторну діаграму напруги й струму для конденсатора з ідеальним (а) і реальним діелектриками зі скла (б) (рис.1).

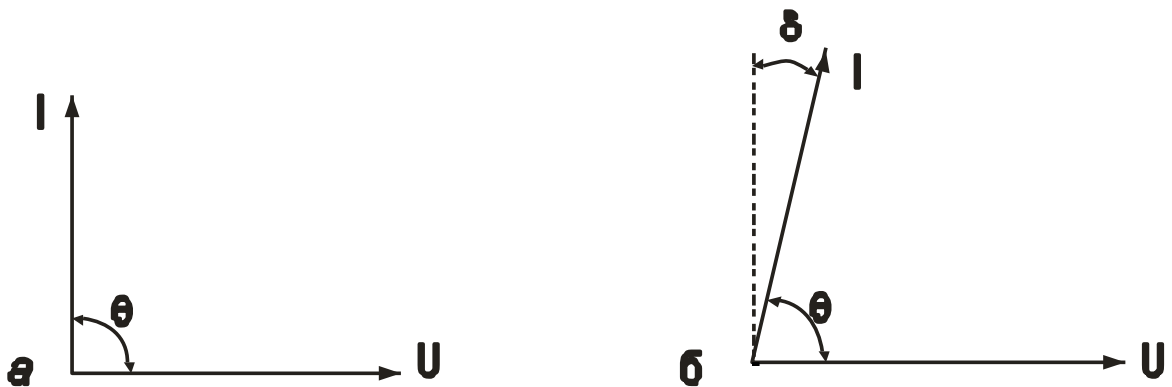


Рис.7. Векторна діаграма конденсатора: а - ідеальний діелектрик; б - реальний діелектрик

Діелектричні втрати визначають по рівнянню

$$Q_n = U \cdot I \cdot \cos \theta, \quad (8)$$

де Q_n - потужність, що поглинається конденсатором, Вт;

U - напруга на обкладинках конденсатора, В;

I - сила струму, А;

θ - кут зсуву фаз, град.

Для ідеального діелектрика кут $\theta = 90^\circ$ і

$$Q_n = U \cdot I \cdot \cos \theta = 0 \quad (9)$$

У реальних діелектриків кут $\theta < 90^\circ$ на деяку величину δ , тому

$$Q_n = U \cdot I \cdot \cos(90 - \delta) = U \cdot I \cdot \sin \delta \cong U \cdot I \cdot \operatorname{tg} \delta \quad (10)$$

$$\text{З огляду на, що } Q_n = U^2 \cdot C \cdot \nu \operatorname{tg} \delta, \quad (11)$$

тангенс кута діелектричних втрат можна визначити з наступного виразу:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{Q_n}{U^2 \cdot \nu \cdot C} \quad (12)$$

де U - напруга; ν - частота електричного поля; C - ємність конденсатора.

На практиці діелектричні втрати прийнято вимірювати кутом діелектричних втрат або тангенсом цього кута.

Діелектричні втрати в стеклах складаються із втрат провідності, релаксаційних і структурних.

Втрати провідності характерні для провідників електричного струму й переважають при низьких частотах (технічна частота). Для стекл, типових ізоляторів при низьких температурах, цей вид втрат не характерний. Втрати провідності в склі виникають при підвищених температурах, коли заряджені іони можуть досить вільно переміщатися на макровідстані, забезпечуючи наскрізну провідність.

Релаксаційні втрати пов'язані з тепловим рухом слабозв'язаних іонів, наприклад іонів модифікаторів. Відомо, що в ґратах скла в межах деяких мікрообсягів ці іони досить рухливі, тому що їхні зв'язки з атомами кисню

позбавлені спрямованості (немісткові зв'язки) і до деякої міри іонізовані. Зовнішнє електричне поле приводить їх у коливальний рух. Ці втрати сильно зростають зі збільшенням температури й частоти струму.

Структурні втрати обумовлені особливостями будови діелектрика й залежать від ступеня пакування елементарних часток. Ці втрати не пов'язані з тепловим рухом і не залежать від температури. Вони проявляються в області надвисоких частот, що відповідають власним коливанням іонів.

Таким чином, серед трьох видів втрат вирішальне значення в дослідницькій практиці мають релаксаційні втрати, і саме їх мають на увазі, коли говорять про втрати взагалі.

Як витікає зі сказаного раніше, діелектричні втрати - це структурочутлива властивість.

Вимірюючи ці характеристики, можна побічно судити про ступінь зв'язаності атомів і іонів у ґратах скла і її впорядкованості. Чим вище впорядкованість, тим менше втрати. Кристалічна будова матерії характеризується меншими значеннями $tg\delta$, ніж склоподібна. Відпалене скло відрізняється меншими втратами, ніж загартоване. Вивчаючи залежність діелектричних втрат від хімічного складу, можна судити про структурні перетворення в склі. Будь-які злами й характерні точки на кривих "властивість-склад" свідчать про перехід кількісних змін у якісні: зміна координаційного числа катіона, зміна його ролі – модифікатор - склоутворювач і т.п.

Слід також зазначити, що діелектричні втрати - це адитивна властивість. Наприклад, якщо у двофазному середовищі одна фаза має втрати більше, ніж інша, то загальні втрати будуть тим вище, чим вище відсоток цього першого середовища. Це дозволяє зробити висновок про

ступінь закристалізованості ситалів, про стан краплинної й матричної фаз у стеклах, що ліквують.

Визначення діелектричних втрат

Для виміру діелектричних втрат застосовують куметр. Він служить для швидкого виміру добротності конденсатора Q , що визначається як величина, зворотна коефіцієнту потужності:

$$Q = \frac{1}{\cos \theta} = \frac{1}{\sin \delta} \approx \frac{1}{\operatorname{tg} \delta} \quad (13)$$

Принцип роботи куметра зводиться до виміру електричних параметрів послідовного коливального контуру при резонансі для двох випадків.

1. Контур працює на власних котушках індуктивності й конденсаторі (параметри Q_1 і C_1).

2. Паралельно власному конденсатору підключений додатковий конденсатор, добротність якого варто визначити (параметри Q_2 і C_2). Цей додатковий конденсатор є досліджуваний зразок скла, що виконує функцію діелектрика, що перебуває між обкладинками конденсатора. Для проведення досліджень необхідно виготовити зразок скла із двома плоскопаралельними гранями, які повинні бути методом упікання (або іншим способом) металізовані. Ці металізовані поверхні відіграють роль обкладинок конденсатора.

У контур уводиться калібрована напруга $V_{\text{вх}}$, що знімається з генератора. Вольтметром вимірюється рівень V_1 . Необхідний діапазон частот генератора задається перемикачем діапазонів барабанного типу на вісім положень. Плавне настроювання провадиться верньєрним пристроєм. Відлік частоти провадиться по прямолінійних шкалах.

Схема коливального контуру у двох випадках показана на рис.8.

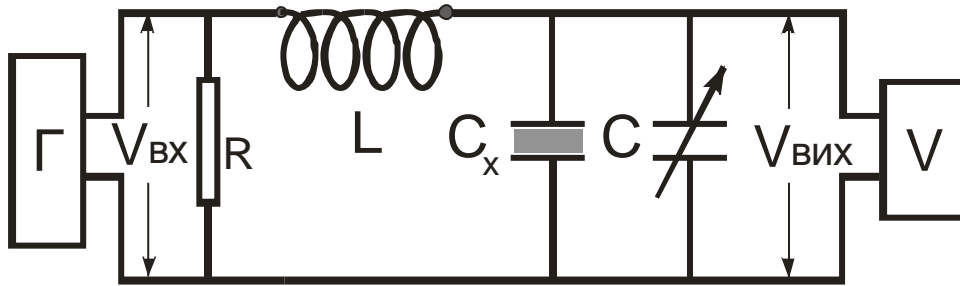


Рис.8. Схема коливального контуру

Γ - генератор синусоїдальної напруги;

V - електронний вольтметр;

R - активний опір;

L - котушка індуктивності;

C - конденсатор змінної ємності;

$U_{вх}$ - вхідна напруга;

$U_{вих}$ - вихідна напруга;

C_x - зразок скла

Котушка індуктивності L підключається до верхніх клем приладу. При виборі котушки необхідно стежити за тим, щоб на ній можна було настроїти контур на резонанс при обраній частоті (на котушках зазначений діапазон відповідних резонансних частот).

Вимірювальний конденсатор змінної ємності постачаний верньєрним пристроєм. Відлік показань конденсатора провадиться по шкалі у верхній правій частині приладу. Для більш точного настроювання є підстроювальний конденсатор з відповідною шкалою.

Зразок у вигляді додаткового конденсатора підключається до двох верхніх клем приладу (поруч про котушку індуктивності).

Вольтметром V_2 вимірюється напруга на реактивному елементі контуру - вимірювальному конденсаторі. Шкала цього вольтметра градуйована в одиницях добротності.

Як було сказано, виміри зводяться до виміру параметрів контуру при настанні резонансу без зразка ($Q_1; C_1$) і зі зразком ($Q_2; C_2$).

Тангенс діелектричних втрат визначається по формулі:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{C_1 \cdot (Q_1 - Q_2)}{Q_1 \cdot Q_2 \cdot (C_1 - C_2)} \quad (14)$$

Виконання роботи

Підготовка до вимірів

Перемикач роду роботи поставити в положення "уст.нуля", ручку "рівень" - у крайнє ліве положення. Включити тумблер "мережа", при цьому повинна загорітися індикаторна лампочка.

Після 15-хвилинного прогріву перемикач "шкали" поставити в положення "60". Ручкою "нуль" і "нуль рівня" установити нулі лампових вольтметрів.

Перевести перемикач роду роботи в положення "калібрування". Ручкою "рівень" установити стрілку вольтметра "рівень" на червону риску, а потенціометром із гравіруванням "60", ручка якого виведена під шліц на передню панель, установити стрілку Q вольтметра на кінцеву риску шкали 60.

Для контролю повторити операції установки нуля й калібрування. Таким же методом установити нулі вольтметрів і відкалібрувати шкали 200 і 600, регулюючи відповідно потенціометрами із гравіруванням "200" і "600". Перемикач роду роботи поставити в положення "вимір". Прилад готовий до вимірів.

Проведення вимірів

Приєднати вимірювану котушку до клем «L» на кришці приладу. „Перемикач "шкали Q " поставити в положення «600».

Ручками «діапазони» і "частота" установити частоту, на якій повинна бути заміряна добротність котушки.

Ручкою "рівень" поставити стрілку приладу "рівень" на червону риску й підтримувати її в цьому положенні під час виміру.

Обертаючи ручку вимірювального конденсатора "ємність C " і сполучаючи з нею ручку підстроювального конденсатора « ΔC », налаштувати контур на резонанс по максимуму відхилення Q вольтметра й відрахувати величину Q по його шкалі, зазначеної перемикачем "шкали Q ". Якщо відлік лежить у початковій частині шкали, перемикач "шкали Q " варто перевести на меншу межу. При переході на іншу шкалу перевірити і якщо буде потреба встановити нуль Q вольтметра.

По закінченні вимірів перемикач "шкали Q " поставити в положення „вимк”.

Подібні виміри проводяться 2 рази (без зразка й зі зразком скла).

Питання для самопідготовки:

1. Що таке діелектричні втрати?
2. Назвіть формули для розрахунку діелектричних втрат?
3. Приведіть формули для практичних визначень діелектричних втрат.
(кут діелектричних втрат або тангенс цього кута).
4. З яких складових складаються діелектричні втрати в стеклах?
5. Охарактеризуйте втрати провідності, релаксаційні і структурні втрати у склі.
6. Які втрати, серед трьох видів втрат у дослідницькій практиці мають вирішальне значення?
7. Хід виконання роботи.
8. Які висновки щодо будови скла або склокристалічних матеріалів можна робити, знаючи величину діелектричних втрат?

Лабораторна робота № 7

Тема: Випробування зразків скла на міцність

Мета роботи: закріпити теоретичний матеріал по темі, освоїти методики досліджень зразків скла та склокристалічних матеріалів на міцність.

Межа міцності скла при вигині

При випробуванні скла на вигин застосовують зазвичай зразки довжиною 75-100 мм у вигляді пластинок шириною 15-20 мм, товщиною 2-3 мм. Випробуванню піддають не менше 10 зразків скла одного складу (рис. 9).

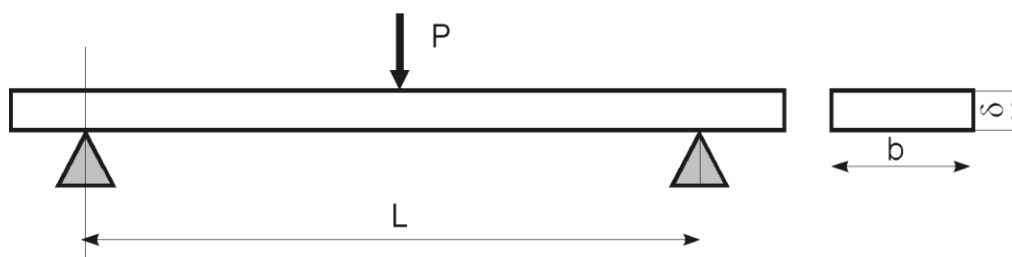


Рис. 9. Схема випробування зразків скла на межу міцності при вигині

Точність визначення межі міцності скла при вигині, так само як і при розтягуванні, зазвичай не перевищує 15-20%.

Межа міцності при вигині $\sigma_{\text{виг}}$ розраховують за формулою:

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{3P \cdot L}{2 \cdot b \cdot \delta^2}, \text{ Па (МПа)} \quad (15)$$

де P - руйнівне навантаження, Н; L - відстань між опорами, м; b - ширина зразка, м; δ - товщина зразка, м.

Виконують 10 випробувань і визначають середнє значення.

Межа міцності скла при ударному вигині

Межею міцності при ударному вигині скла називають таку роботу, яка руйнує скляний зразок. Цю роботу виражають у Дж на 1 см² площі поперечного перерізу зразка. Цей показник характеризує ударну в'язкість матеріалу.

Як зразки для випробування на ударний вигин застосовують скляні пластини прямокутного перетину довжиною 120, шириною 20 і товщиною 2-3 мм.

Межа міцності скла при ударному вигині визначають на маятниковому копрі. Прилад складається з чавунної плити, на якій укріплені дві вертикальні стійки, і м'ятника, підвішеного на обертається осі. Залежно від висоти підйому маятник володіє певною потенційною енергією. Зразок розташовують піркою поверхнею на опорах, прикріплених до стійок, залишаючи кінці для захоплень по 10 мм. Піднімають маятник, закріплюючи його засувкою. При випробуванні маятник звільняють від засувки. Падаючи, він руйнує зразок. Робота руйнування відлічується по різниці потенційної енергії маятника до і після руйнування зразка, зчитується на світловому табло.

Величину ударної в'язкості обчислюють за формулою:

$$a = \frac{A}{b \cdot \delta}, \text{ Дж / см}^2 \quad (16)$$

де A - робота, витрачена на руйнування зразка в Дж; b - ширина зразка в см; δ - товщина зразка в см.

Виконують 10 випробувань і визначають середнє значення.

Статистична обробка результатів випробувань на міцність

Результати випробувань на міцність стекол дають погано відтворювані результати. Це пов'язано з непрогнозованими поверхневими дефектами. Технічна міцність зразка скла визначається головним чином кількістю і розмірами цих дефектів.

Відповідно до цього була розроблена статистична теорія міцності скла, яка дозволяє розрахувати найбільш ймовірну міцність.

Визначення міцності скла пов'язане з вимірюванням руйнівних напружень великої кількості зразків скла, в результаті чого виявляється значний розкид одержуваних значень міцності, що перевищує точність вимірювання.

Статистична теорія міцності дає можливість розрахувати найбільш ймовірне значення міцності зразка скла, яке близьке за своєю величиною до середніх значень його технічної міцності, і визначити розкид експериментально знайдених величин міцності, який характеризує неоднорідність випробовуваних зразків матеріалу.

Одним з основних положень статистичної теорії міцності крихких тіл є те, що розподіл дефектів у зразку випробуваного матеріалу підпорядковується закономірностям статистики.

Статистичні закономірності сильно проявляються у дефектних матеріалів. Тому найбільш важливе значення вони мають для низькоміцних стекол.

Розподіл ймовірностей неперервної випадкової величини описується функцією Гаусса (17).

$$P(x) = \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-a)^2}{2\delta^2}\right], \quad (17)$$

де a математичне сподівання випадкової величини;

δ - середнє квадратичне відхилення нормального розподілу.

Ймовірність того, що x приймає значення, що лежать між $a-\Delta x$ и $a+\Delta x$ визначається площею під кривою, обмеженої цим інтервалом (вся площа під кривою дорівнює 1). Якщо Δx одно середнє квадратичним відхиленням нормального розподілу δ , то ця площа дорівнює 0,683.

Зміна величини параметра a не змінює форму нормальної кривої, а призводить лише до її зміщення вздовж осі X . Зміна величини параметра δ

змінює форму кривої. Збільшення δ призводить до зниження максимуму і робить криву більш пологою.

Продемонструємо можливість застосування теорії ймовірностей до проблеми міцності скла. Нехай при десяти випробуваннях міцності скла отримані значення міцності, показані на гістограмі (рис. 10).

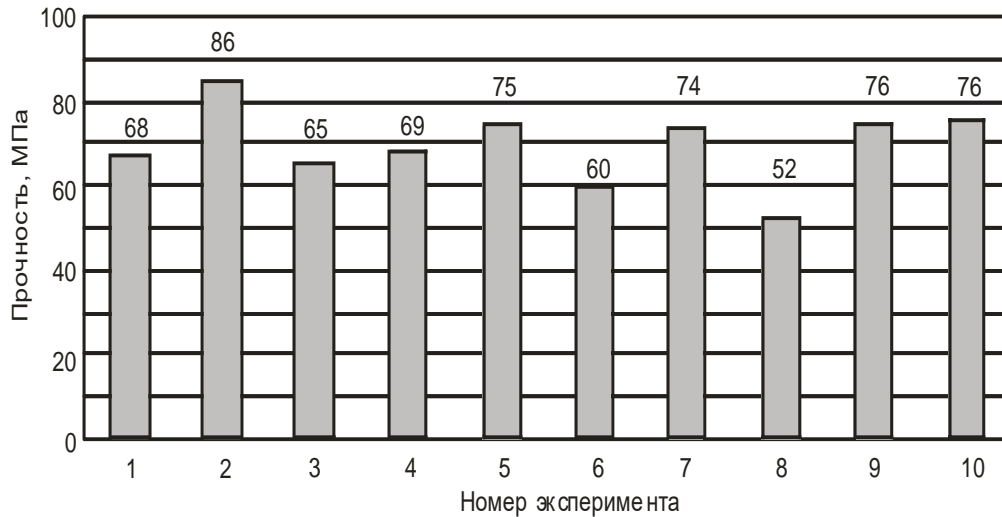


Рис. 10. Результати випробувань скла на міцність

Середнє значення визначається величини $(a) = 70$ МПа. Середньоквадратичне відхилення $\delta = 9$ МПа. Підставивши ці значення в рівняння (3), отримаємо таку криву Гауса (рис. 11).

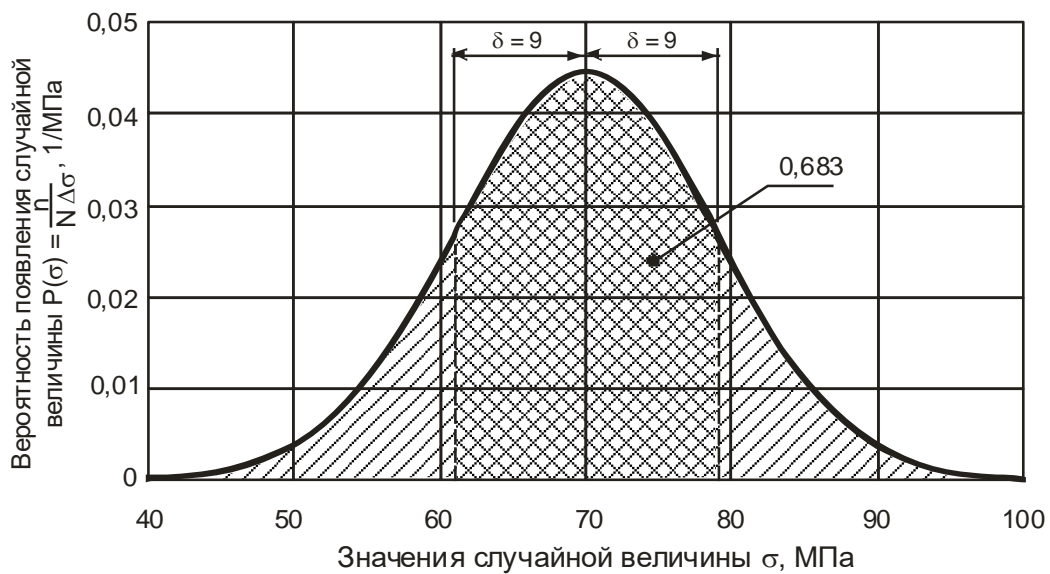


Рис. 11. Крива Гауса

Хід обробки результатів експериментів

1. Для 10-ти випробувань міцності на вигин і ударний вигин визначити відповідне значення міцності x_i
2. Побудувати гістограму за результатами розрахунку характеристик міцності.
3. Визначити математичне сподівання випадкової величини - a .
(середньоарифметичне значення)

$$a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i ; (18)$$

4. Визначити нормальний розподіл δ . (середньоквадратичне відхилення)

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - a)^2} \quad (19)$$

5. Використовуючи формулу (19) побудувати криву Гаусса.
6. Оцінити найбільш ймовірне значення шуканої величини.

Питання для самоконтролю:

1. Методика приведення дослідження межі міцності скла при вигині скла та склокристалічних матеріалів.
2. Методика приведення дослідження межі міцності скла при ударному вигині скла та склокристалічних матеріалів.
3. Чому для узагальнення результатів досліджень межі міцності скла та склокристалічних матеріалів використовується статистична обробка результатів випробувань?

Перелік посилань та рекомендована література

1. Пашенко А.А., Мясников А.А., Мясникова Е.А. и др. Физическая химия силикатов. Учебник для вузов.-М.: Высш. шк., 1986.
2. Куколев Г.В., Пивень И.Я. Задачник по химии кремния и физической химии силикатов. Учеб. пособие для вузов. -М.: Высш. шк., 1971.
3. Бережний А.С., Питак Я.М., Пономаренко О.Д., Соболев Н.П. Фізико-хімічні системи тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів. Навчальний посібник. –К.: НМК ВО, 1992.
4. Бобкова Н.М., Силич Л.М., Терещенко И.М. Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких соединений. Учебное пособие для вузов. – Минск: Университет, 1990.
5. Неорганическое материаловедение. Под ред. Г.Г.Гнесина и В.В.Скорохода. – К.: Наук. Думка, 2008. – 1152 с.
6. Бабушкин В.Н., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. - М.: Стройиздат, 1986. - 350 с.
7. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. - М. Химия. 1978. 360 с.
8. Третьяков Ю.Д., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов. М.: Изд-во МГУ, 1985. 320 с.
9. Корнілович Б.Ю. Фізична хімія кремнезему і нанодисперсних силікатів: навчальний посібник / Корнілович Б.Ю., Андрієвська О.Р., Племянников М.М., Спасьонова Л.М.; за редакцією чл.-кор. НАН України Б.Ю. Корніловича. – К.: «Освіта України», 2013. – 178.

Додаткова література

1. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М.: Академкнига, 2007. – 309 с.
2. Ван Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.

3. Торопов Н.А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Двойные системы. М.Л. , наука,. 1967; Вып.3, Тройные системы. Л.,Наука, 1972.
4. Прянишников В.П. Система кремнезема. Л. Стройиздат, 1971.
5. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., Стройиздат, 1980.
6. Ралко А.В. и др. Термодинамические и термографические исследования процессов обжига керамики. Киев, Высшая школа, 1980.
7. Крупа О.А., Племянников М.М. Фізико-хімія та діаграми стану силікатних систем (Потрійні системи). Методичні вказівки по вивченню дисципліни “Фізична хімія тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів, 1999.