

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА**

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

до виконання лабораторних робіт

з навчальної дисципліни

**«СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ
КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ»**

*(для студентів I курсу денної форми навчання
другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю
161 – Хімічні технології та інженерія)*

**Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2020**

Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт з навчальної дисципліни «Структура та властивості керамічних матеріалів» (для студентів 1 курсу денної форми навчання другого (магістерського) рівня вищої освіти за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія) / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова ; уклад. : О. В. Саввова, Г. К. Воронов, О. І. Фесенко, Ю. О. Смирнова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. – 38 с.

Укладачі : д-р техн. наук, доц. О. В. Саввова,
канд. техн. наук, доц. Г. К. Воронов,
канд. техн. наук, асист. О. І. Фесенко,
канд. техн. наук, ст. викл. Ю. О. Смирнова

Рецензент

Т. Д. Панайотова, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій, протокол № 6 від 19.12.2019.

ЗМІСТ

Вступ.....	4
1 Загальні положення.....	4
2 Основи методу термічного аналізу.....	6
2.1. Основи методу диференціально-термічного аналізу.....	6
2.2. Основи дилатометричного методу аналізу.....	7
3 Методи запису.....	8
3.1. Звичайний запис термічного аналізу в координатах «час – температура».....	8
3.2. Диференціальний запис у координатах «температура – час».....	9
3.3 Дилатометричний запис кривих.....	10
4 Оформлення та розшифровка термограм та дилатометричних кривих.....	11
4.1. Оформлення та аналіз термограм.....	11
4.2. Оформлення та аналіз дилатометричних кривих.....	11
5 Якісний аналіз.....	14
5.1 Термічний аналіз мінеральної сировини.....	14
5.2 Термічний аналіз керамічних матеріалів.....	18
5.3 Термічний аналіз скломатеріалів.....	19
5.3.1 Використання методу ДТА при встановленні температурного інтервалу склування $T_g - T_f$	19
5.3.2 Використання методу ДТА при встановленні характеру кристалізації та ліквідації скломатеріалів.....	22
5.3.3 Використання методу ДТА при встановленні режиму термообробки склокристалічних матеріалів та виборі каталізатора кристалізації.....	23
5.3.4 Визначення температури склування поливи або скла та температури трансформації емалі.....	24
5.3.5 Визначення температури розм'якшення поливи, скла або емалі.....	25
6 Кількісний аналіз.....	26
6.1 Пропорційний метод.....	26
6.2 Метод обмеження площі на термограмах для кількісних розрахунків та визначення теплоти реакції.....	27
6.3 Визначення енергії активації фазових перетворень за кривими ДТА.....	29
Контрольні запитання.....	32
Список рекомендованої літератури.....	34
Дотаток А.....	35
Дотаток Б.....	36
Дотаток В.....	37

ВСТУП

У даному виданні на основі сучасних наукових досягнень висвітлені основи термічного аналізу силікатних матеріалів. Укладачі вважають, що даний матеріал є основним при вивченні термічних властивостей та проектуванні кераміки, полив, ситалів, стекол та емалей.

Мета роботи – формування у студентів навичок використання термічних методів аналізу при дослідженні і проектуванні керамічних та склокристалічних матеріалів у технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів.

1 ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

Термічні методи аналізу засновані на термохімічних методах зміни енергетичного стану речовини залежно від температури. Термічний аналіз є одним з найбільш високочутливих та сучасних методів фазового аналізу. Суть його полягає у вивченні фазових перетворень, які відбуваються в системах або речовинах у разі перебігу під час цих перетворень теплових ефектів (табл. 1). При дослідженні процесів кристалізації кераміки та скломатеріалів даний метод є особливо цінним, оскільки дає повну картину фазових перетворень у зразку безпосередньо при його нагріванні.

В основу термічного аналізу покладено:

1) *закон постійного хімічного складу* – дана хімічна сполука в даних умовах завжди характеризується одним і тим самим складом;

2) *закон постійних хімічних властивостей* – ця хімічна сполука в таких умовах завжди характеризується одними й тими ж самими фізичними властивостями;

3) *принцип відповідності* – будь-якому перетворенню у зразку, яке може бути зафіксоване приладом, на термограмі повинен відповідати термічний ефект;

4) *принцип характеристичності* – для даних умов термічні ефекти на термограмі даної хімічної речовини настільки ж характеристичні для неї, як і ті перетворення, які відповідають ці термічні ефекти.

Залежно від характеру величин, які визначаються, розрізняють такі методи термічного аналізу [3]:

- *диференціально-термічний аналіз* (далі ДТА), в основу якого покладена фіксація зміни енергії системи (зразка) в процесі нагріву або охолодження;

- *термогравіметрія* – зміна маси зразка;
- *дилатометрія* – зміна розмірів зразка.

Таблиця 1 – Теплові ефекти при фізичних та хімічних перетвореннях

№ з/п	Перетворення	Тепловий ефект	
		Ендотермічний	Екзотермічний
Фізичні процеси			
1	Абсорбція	–	+
2	Адсорбція	–	+
3	Зміна кристалічної структури, поліморфні перетворення	+	+
4	Десорбція	+	
5	Плавлення	+	–
6	Перехід з аморфного стану в кристалічний	–	–
7	Сублімація	+	–
8	Випарювання	+	–
Хімічні процеси			
1	Хемосорбція	–	+
2	Розкладання	+	–
3	Дегідратація	+	–
4	Десольвація	+	–
5	Окиснення в газовій фазі	–	+
6	Окисно-відновлювальна реакція	+	+
7	Утворення твердих розчинів	–	+
8	Твердофазова реакція	+	+

2 ОСНОВИ МЕТОДУ ТЕРМІЧНОГО АНАЛІЗУ

2.1 Основи методу диференціально-термічного аналізу

При проведенні диференціально-термічного аналізу зразок, який досліджують, поступово нагрівають (або охолоджують), безперервно реєструючи температуру. Фазові перетворення, які відбуваються при цьому, викликають зміну швидкості нагрівання за рахунок поглинання або виділення тепла.

Розглянемо більш детально особливості кожної кривої на термограмах, які пов'язані з характером теплових ефектів. Тангенс кута нахилу кривої нагрівання дорівнює швидкості нагріву $\frac{dt}{d\tau}$ та при $\frac{dt}{d\tau} = \text{const}$ простий запис є прямолінійним (рис. 1, ділянка ab на кривій I). Під час екзотермічних процесів відбувається поєднання тепла, яке виділяється речовиною або підводиться ззовні, на термограмі спостерігається збільшення кута нахилу кривої простого запису безпосередньо до утворення піку, який свідчить про високу швидкість фазового перетворення та виділення тепла.

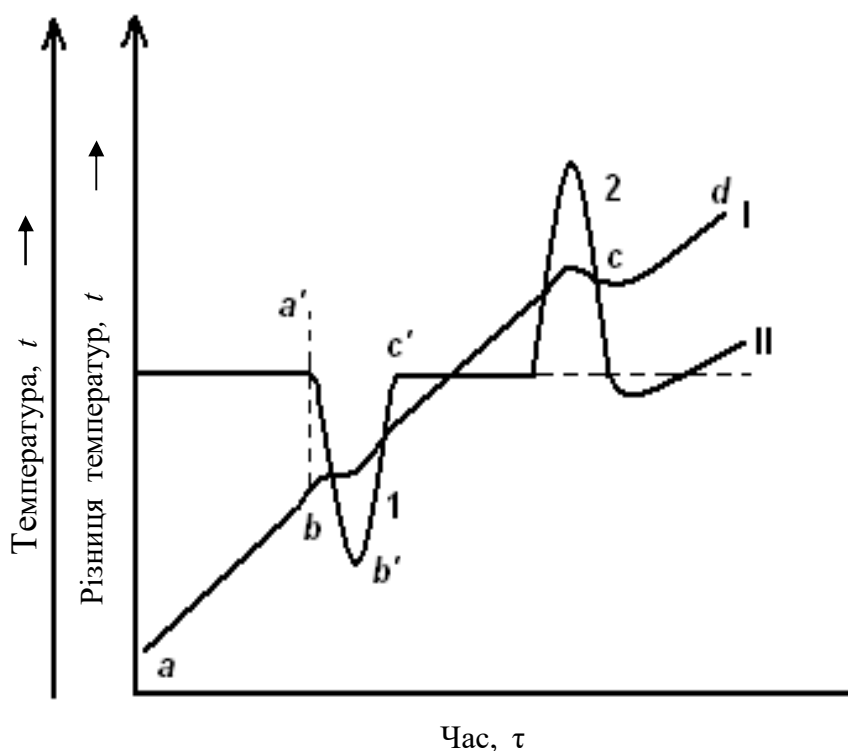


Рисунок 1 – Термограма скла:

I – записи простої термопари; II – записи диференціальної термопари;

1 – ендотермічний ефект; 2 – екзотермічний ефект

Зміна теплоємності та теплопровідності речовини після фазового перетворення може привести до зміни нахилу кривої нагріву (рис. 1., ділянка cd). У разі перебігу фазових перетворень у речовині температура зразку є нижчою або вищою за температуру еталона. При цьому якщо різниця температур змінюється лінійно, то ділянка $a'b'$ ефекту – прямолінійна, у протилежному випадку вона має деяку кривизну. Після завершення процесу різниця температур починає зменшуватися (ділянка $b'c'$) до моменту вирівнювання температур еталону та зразку.

Диференціально-термічний аналіз на сьогодні не обмежується тільки вимірюванням теплових ефектів. Існує ряд приладів, які дозволяють проводити комплексний аналіз речовини при якому на термограмі паралельно фіксуються криві втрат ваги в процесі нагріву, зміна об'єму зразку, його електропровідність і т.д. При визначенні температур фазових перетворень методом ДТА можна встановити:

- 1) початкову температуру процесу, яка визначається відхиленням диференціальної кривої від горизонтального положення;
- 2) максимальну швидкість та завершення процесу, які характеризується гострим піком на диференціальній кривій або закінченням відхилення на кривій нагріву.

Однозначні висновки про характер фазових перетворень, які відповідають тому чи іншому ефекту, можна зробити, тільки поєднавши диференціально-термічний та рентгенофазовий аналіз.

2.2 Основи дилатометричного методу аналізу

Кожна частинка (атом або іон) які утворюють структуру скла здійснює коливання навколо рівноважного положення. При підвищенні температури тіла відстань між частинками зростає. Це призводить до теплового розширення твердого тіла, що виражається у збільшенні довжини l або об'єму тіла V при його нагріванні. Теплове розширення характеризується температурним

коефіцієнтом лінійного розширення (ТКЛР) α або об'ємного розширення β , дійсні показники яких визначаються за такими рівняннями :

$$\alpha = \frac{1}{l} \cdot \frac{dl}{dt} \quad \text{або} \quad \beta = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} . \quad (1)$$

Середнє значення в заданому інтервалі температур можна знайти за формулою :

$$\alpha = \frac{\Delta l \cdot 10^{-3}}{l_0 \cdot (t_1 - t_0)} , \quad (2)$$

де Δl – подовження зразка;

l_0 – його початкова довжина.

3 МЕТОДИ ЗАПISУ

3.1. Звичайний запис термічного аналізу в координатах «час – температура»

Автоматична реєстрація процесу параметрів нагріву або охолодження здійснена в координатах: температура t – по осі ординат, час τ – по осі абсцис (Курніков, Робертс-Остен). Сутність автоматичної реєстрації полягає в тому, що процеси, які відбуваються в речовині та супроводжуються поглинанням або виділенням тепла, визначаються і фіксуються завдяки різкій зміні швидкості нагріву. Якщо під час нагрівання або охолодження речовини не відбувається перетворень, які супроводжуються тепловими ефектами, то на термограмі одержуємо полого лінію, яка нахилена. У разі виникнення при нагріві ендотермічної реакції тепло, яке підводять до речовини, поглинається останньою, внаслідок чого зразок нагрівається повільніше ніж навколишнє пічне середовище. На термограмі це відповідає відхиленню кривої від її початкового напрямку у бік осі абсцис. При цьому можуть спостерігатися такі явища:

1. *Крива проходить паралельно осі абсцис.* Горизонтальна ділянка кривої на термограмі вказує на те, що тепло, яке підводиться з навколишнього середовища поглинається у результаті **ендотермічного** процесу. Теоретично це відповідає багатоваріантній рівновазі для неконденсованих систем (дисоціація

карбонатів, чи кристалогідратів) або безваріантній рівновазі для конденсованих систем (плавлення чистих солей, металів).

2. *Нахилена ділянка кривої нагріву*, виключаючи випадки, які наведено вище, теоретично *відповідає диваріантній рівновазі*, наприклад: кипіння ненасичених розчинів; плавлення та кристалізація твердих розчинів.

3. *Повертання напрямку кривої нагріву в бік осі абсцис* («хвиля перегину») спостерігається у тих випадках, коли речовина за певної температури, яка відповідає руйнуванню кристалічної решітки, дає у результаті іншу речовину, яка швидко підлягає новому фазовому перетворенню, оскільки її рівноважна температура знаходиться нижче від температури останньої реакції. Різниця температур цих процесів може досягати 150 °С.

У разі **екзотермічних** реакцій відбувається поєднання тепла, яке підводиться ззовні та яке виділяється речовиною. При цьому збільшується кут нахилу кривої. Залежно від швидкості виділення тепла можуть спостерігатися такі перетворення:

1. *Екзотермічна «хвиля»*, яка відповідає процесу, що проходить з незначною швидкістю, плавно округлюється в кінці реакції внаслідок зменшення кількості речовини, яка перетворюється з виділенням теплоти.

2. *Гострий пік* вказує на те, що швидкість фазового перетворення та виділення тепла значні. Швидке перетворення процесу обумовлює повернення кривої до початкового напрямку за рахунок швидкої віддачі тепла навколишньому середовищу.

3. Крива стрімко спрямована вгору і на деякій ділянці практично паралельна осі ординат, що відповідає автокаталітичному процесу типу вибуху.

3.2 Диференціальний запис у координатах «температура – час»

Метод реєстрації теплових процесів в координатах температура – час (простий запис) недостатньо чутливий, оскільки відображення ефектів на

термограмах відповідає пологій кривій нагріву або охолодження в той або інший бік від її напрямку за відсутності ефекту.

Диференціальний запис дозволяє одержати на термограмах чіткі відхилення кривої за різниці температур між дослідною речовиною та простором печі або іншою речовиною. Різниця температур Δt відраховується по осі ординат, час – по осі абсцис. Ендотермічні ефекти відображаються на термограмі різкими відхиленнями диференціальної кривої в бік осі абсцис. Кінець реакції для процесів, які перебігають швидко відповідають різкій зміні ходу кривої (гострий пік).

Один лише диференціальний запис сам по собі не може бути повноцінним, оскільки не може визначити температуру цих процесів. Тому його завжди комбінують з простим й отримують таким чином одночасно два записи: простий для одержання температур тих або інших ефектів та диференціальний для збільшення чутливості устаткування.

3.3 Дилатометричний запис кривих

Для визначення зміни розміру зразків у дослідних матеріалах залежно від температури запропоновано велику кількість різних конструкцій дилатометрів. Так, В. Е. Горбатенко зі співробітниками сконструювали вертикальний кварцовий дилатометр. У цьому приладі передбачено можливість як автоматичного запису кривих подовження дослідного зразку, так і візуального спостереження за показниками приладів контролю подовження дослідного зразку та його температури.

Відносне подовження $\Delta_{t_n-t_k}$, %, та ТКЛР $\alpha_{t_n-t_k}$, K^{-1} , зразку, виготовленого з дослідного матеріалу, розраховують за формулами:

$$\Delta_{t_n-t_k} = (1000\Delta l_{t_n-t_k} + Ml_n) / 100l_n, \quad (3)$$

$$\alpha_{t_n-t_k} = (1000\Delta l_{t_n-t_k} + Ml_n) / [1000(t_k - t_n)l_n], \quad (4)$$

де $\Delta_{t_n-t_k}$ —відносне подовження, мм;

$(t_k - t_n)$ – різниця між кінцевою та початковою температурами;

l_n – початкова довжина зразку, мм;

M – поправка на теплове розширення, $\text{мкм} \cdot \text{мм}^{-1}$.

4 ОФОРМЛЕННЯ ТА АНАЛІЗ ТЕРМОГРАМ ТА ДИЛАТОМЕТРИЧНИХ КРИВИХ

4.1 Оформлення та аналіз термограм

На одержаній термограмі від нульової точки проводять вісь абсцис, а перпендикулярно до неї – вісь ординат. На осі ординат за допомогою температурної шкали позначають температуру. Для встановлення температури ефекту на диференціальній кривій накладають на термограму просту лінійку так, щоб вона була паралельна осі ординат, а край проходив через необхідну точку кривої, та проводять вертикальну лінію. Місце перетину цієї лінії з кривою простого температурного запису відповідає тій точці, за якою визначають температуру.

Аналіз термограм утруднена у разі утворення твердих розчинів, що викликає зміщення теплових ефектів як у високотемпературну, так і в низькотемпературну область. Проте ця обставина водночас дозволяє вивчати характер розподілу домішок в кристалах дослідних мінералів. Утруднення аналізу термограм викликає також суміщення ефектів. При однакових знаках ефектів, які збігаються, відзначається посилення результуючого ефекту, при протилежних – взаємна компенсація, результуючий ефект може бути невеликим, або зовсім не спостерігатися. Якщо ефекти збігаються не зовсім, то вони на термограмах мають вид близько розміщених один до одного потрійних піків.

4.2 Оформлення та аналіз дилатометричних кривих

Теплове розширення є однією з найважливіших властивостей стекол, ситалів та емалей. Його необхідно враховувати у цілому ряді випадків практичного використання скла (виготовленні накладних стекол, спайці стекол

з металами у вакуумній технології). У випадку нанесення полив та емалювання важливим є міцне сполучення поливи з керамічною підкладкою та емалі і металу за умови достатньої близькості значень температурного коефіцієнта лінійного розширення. Невідповідність цих коефіцієнтів може призвести до утворення таких дефектів, як цек (тріщини) в шарі поливи або відрив поливи від матеріалу виробу. Якщо ТКЛР глазури більше ТКЛР матеріалу, то при охолодженні матеріал виробу стискається менше, ніж полива, яка в цей час перебуває в стані напруги розтягнення і починає розриватися в багатьох місцях, виникає цек в шарі поливи. Якщо ТКЛР поливи значно менше ТКЛР матеріалу, то полива знаходиться в стані великої напруги стиснення і відривається (відскакує) від матеріалу виробу. Якщо ТКЛР глазури на 6–15 % нижче ТКЛР виробу, то в шарі поливи розвивається напруга стиснення, яке підвищує міцність виробу так як межа міцності стекла на стиснення приблизно в 10 разів вище, ніж на розтягнення. Чим нижче температура наплавлення і чим коротше цикл випалу покриття, тим ТКЛР поливи повинен бути менше, ніж у керамічної основи.

Якщо ТКЛР емалі більше ТКЛР металу ($\alpha_e > \alpha_m$), то при охолодженні емаль скорочується швидше, ніж метал. Якщо ж, навпаки, $\alpha_e < \alpha_m$, то емалевий шар буде стискатися повільніше, аніж метал, у ньому з'являється значна напруга стиснення й вона буде відколюватися. Тому на практиці звичайно прагнуть до того, щоб ТКЛР емалі був меншим, аніж металу. У таблиці 2 наведено ТКЛР деяких видів кераміки, полив, металів, емалей, стекел та ситалів. Розглянемо розширення при нагріванні на прикладі скломатеріалів (рис. 2). Як видно з рисунку 2 до температури t_1 відносно подовження Δ/l скломатеріалу є практично лінійною функцією температури. Після температури t_1 починається більш інтенсивне розширення. Температура t_1 для полив, текол або емалей відповідає в'язкості приблизно 10^{12} – 10^{13} Па·с (температура трансформації або склування). При подальшому нагріванні в інтервалі температур t_1 – t_2 відбувається стрибок теплового розширення. За деякої температури t_2 в'язкість скла значно знижується, зразок стає пластичним і

деформується. Нагрівання в області $t_2 - t_3$ знову дає лінійний хід залежності подовження від температури.

Таблиця 2 – Середні значення α , K^{-1} для кераміки, полив, металів, емалей, стекол та ситалів

Матеріал		α , K^{-1}	Матеріал	α , K^{-1}
<i>Кераміка</i>		$\alpha \cdot 10^6$	<i>Поливи</i>	$\alpha \cdot 10^6$
Периклазова		13,8	CaO–MgO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂ (анортит, діопсид, кварц)	72
Корундова		8,9÷8,5	CaO–ZrO ₂ –SiO ₂	58
Цирконієва	ZrO ₂	10,0	(кальціум цирконат, бадделеїт, воластоніт)	
	ZrSiO ₄	4,2	MgO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂	28
Берилієва		9,0	(ідіаліт, форстеріт, кварц, шпінель, переклаз)	
Шпінельна		8,6	BaO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂ (цельзіан)	64
Мулітова		5,3	Na ₂ O–Al ₂ O ₃ –SiO ₂ (нефелін)	128
Порцеляна		3,5	MgO–Al ₂ O ₃ –K ₂ O–ZrO ₂ –CaO–SiO ₂	68
Фаянс		2,5-3,5	(діопсид, бадделеїт, воластоніт)	
Сподуменова		1,5	CaO–ZnO–SiO ₂ –Na ₂ O–Al ₂ O ₃ (ганіт, плагіоклаз)	71
<i>Метали</i>		$\alpha \cdot 10^7$	<i>Емалі</i>	$\alpha \cdot 10^7$
Сталь	маловуглецева	155	Грунтова для сталі	80–103
	титаниста	137	Покривна для сталі	93–120
Чавун		126÷130	Бортитанова для сталі	82–86
Алюміній		200÷240	Прозора для сталі	97–107
			Грунтова для чавуна	90–97
			Безгрунтова	120–140
			Для алюмінію	120–245
<i>Скло</i>		$\alpha \cdot 10^7$	<i>Ситали</i>	$\alpha \cdot 10^7$
Кварцове		5,6	Сподуменові	-0,7÷14
Типу пірекс		32	Літійсилікатні	70–100
Хіміко-лабораторне		88	Кордієритові	14–63
Листове віконне		95	Висококремнеземисті	177–316
Свинцеве (хрусталь)		120	Свинцевмісні	80–105
			Прозорі	42–61
			Апатитові	80÷120

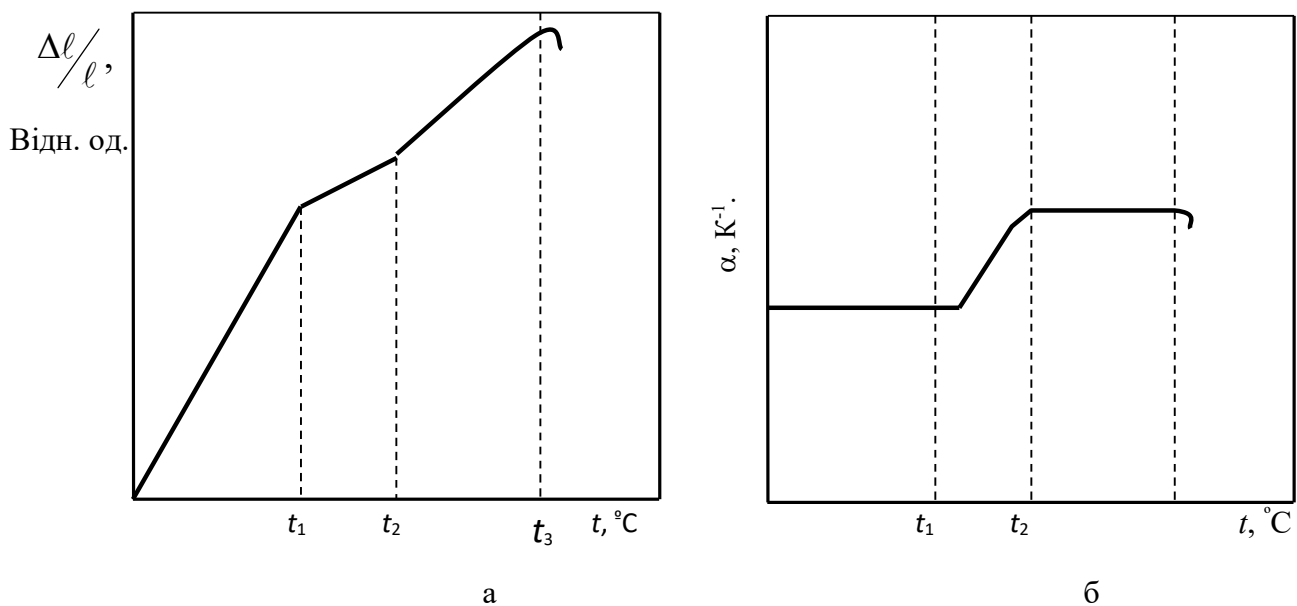


Рисунок 2 – Залежність відносного подовження (а) та зміни ТКЛР (б) скла від температури

5 ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Метод диференціально-термічного аналізу є універсальним методом дослідження фізико-хімічних властивостей тугоплавких, неметалевих та силікатних матеріалів. Даний метод широко використовується для вивчення процесу фазоутворення при проектуванні та аналізі керамічних та склокристалічних матеріалів.

5.1 Термічний аналіз мінеральної сировини

Глинисту частину становить особлива група мінералів – тонкозернисті водні алюмосилікати, які і визначають основні властивості глин. Цим мінералів притаманні шаруваті структури – вони складаються з безлічі шарів особливої будови і характеризуються спайністю.

Залежно від будови шарів основні глинисті мінерали поділяють на групи:

1) мінерали з двоповерхових шарів – одного тетраедричного і одного октаедричного; шари утворюють структури мінералів каолінітової групи (каолініт, дикіт, накрит, галуазит);

2) мінерали з триповерхових шарів – двох тетраедричних і укладеного між ними одного октаедричного шару; до них відносяться мінерали груп: монтморилонітової (монтморилоніт, нонтроніт), вермикулітової (вермикуліт) і гідрослюдиної (гідромусковіт, іліт, глауконіт);

3) мінерали з пакетів, які складаються з одного одноповерхового (октаедричного) і одного триповерхового шарів; до них відносяться мінерали хлоритові групи (хлорит);

4) особливу групу глинистих мінералів утворюють мінерали-зростки, які складаються собою поєднання структур з дво- і триповерхових шарів (монотерміт, бейделіт).

Залежно від того, який елемент переважає в тетраедрах, виникають численні різновиди монтморилоніту: Na – бентоніт; Al – монтморилоніт; Mg – сапоніт; Fe – нонтроніт ($H_2Fe_2Si_2O_9$) залозистий еквівалент каолініту.

Більшість мінералів глин, а також деякі гідрослюди мають ендотермічний ефект між 100 °C і 150 °C. Встановлено, що цей ефект викликаний видаленням адсорбованої води, яка в глинах і представлена головним чином гігроскопічною водою. Цей ефект може бути більшим або меншим, залежно від кількості адсорбованої мінералом води. Порівнюючи розміри площ цих піків у різних мінералів, можна отримати деяке уявлення про їх гідрофільність. Відомо, що чим більше ступінь подрібнення тієї чи іншої речовини, тим вище його адсорбційна здатність, а отже, і гігроскопічність. Порівнюючи між собою термограми різних зразків одного і того ж мінералу, можна за першим ендотермічним ефектом встановити відмінність в ступенях їх дисперсності. У деяких мінералів групи монтморилоніту перший ендотермічний пік має дві вершини: одну близько 100 °C і другу вершину у вигляді невеликої сходинки близько 200 °C. Можливо, що цей другий максимум температури пов'язаний з видаленням міжпакетної води (води набухання), яка утримується в мінералі міцніше гігроскопічної, так як для її видалення потрібна вища температура. Наступним, обов'язковим для всіх мінералів глин і гідрослюди, є другий

ендотермічний ефект, який відповідає виділенню конституційної води, яка завжди присутня в кристалічній решітці цієї групи мінералів. Одночасно з видаленням конституційної води відбувається руйнування кристалічної решітки мінералу. Температури, при яких відбувається ця реакція, у різних глинистих мінералів неоднакові (табл. 3).

Таблиця 3 – Максимальні температури видалення конституційної води для різних мінералів глин

Мінерали глин	Температура, °С
Каолініт	550–625
Галуазит	500–600
Бейделіт	500–600
Нонтроніт	500–625
Монтморилоніт	690–750 .
Гідрослюда каолінізована	Близько 600
Гідрослюда бейделітизована	500–650

Коливання температур залежать від швидкості нагрівання об'єкту і від наявності домішок в мінералі. Як видно з наведених даних, деякі температури збігаються. Це, безумовно, ускладнює аналіз термограм глин, чисті ж мінерали можна відрізнити один від одного без особливих зусиль за рядом додаткових ознак. У результаті застосування комплексу методів вдалося встановити, що склад глин характеризується зазвичай присутністю переважного глинистого мінералу (або гідрослюд), якому супроводжує в незначній кількості другий глинистий мінерал, а потім вже йдуть домішки інших мінералів. Тому важко очікувати на кривій нагрівання ефектів більше, ніж від двох глинистих мінералів, що ми і маємо зазвичай на термограмах глин. Нарешті, частина мінералів глин і гідрослюд має третій ендотермічний ефект – при 800–850 °С, який пов'язаний, очевидно, з подальшим руйнуванням кристалічної решітки глинистого мінералу. У мінералів монтморилонітової групи цей ефект часто

безпосередньо переходить в екзотермічний при температурі від 850 °С до 900 °С. Екзотермічний ефект вказує на утворення нових кристалічних речовин з аморфних продуктів руйнування кристалічної решітки глинистих мінералів.

Процес видалення міжпакетної (адсорбованої та механічної) води монтморилоніті починається в інтервалі температур 100–200 °С, а кристалізаційної, зв'язаної води, – в інтервалі 500–800 °С, досягаючи максимуму в області 700 °С. Шаруватий тип структури зберігається до температур 800–900 °С. При температурі вище 800 °С утворюються первинні фази: шпінелі або кварцу, які фіксуються на термограмі як екзоефекти. Шпінелі утворюються з октаедричних шарів монтморилоніту, а кварц – з тетраедричних. В алюмінійвмісних монтморилонітах температура другого ефекту може бути в межах 600–700 °С та 700–800 °С. У сопонітах (магнезіальних складових) практично вся вода видаляється при високих температурах в інтервалі температур від 800 °С до 900 °С. В залізовмісних монтморилонітах основний ефект видалення структурно зв'язаної води зміщується в область більш низьких температур 400÷600 °С (нонтроніт), 500÷600 °С – залізовмісний монтморилоніт.

На кривих ДТА каолінітів фіксується низькотемпературний ендотермічний ефект (50–200 °С), який обумовлений видаленням адсорбованої води; присутність останньої пов'язана з високою питомою поверхнею часток, які знаходяться в прямій залежності від розупорядкованості структури каолініту. Основні термoeфекти, які характерні для мінералів групи каолініту фіксуються на кривій ДТА в області високих температур. Перший ендоефект в області температур 500–600 °С пов'язаний з видаленням конституційної води в структурі мінералу; другий ендоефект (900–1100 °С) пов'язаний з видаленням конституційної води, що залишилася, та руйнуванням матеріалу.

При термічному аналізі бейделіту значний ендотермічний ефект пов'язаний з видаленням міжпакетної води спостерігається при температурі 140 °С. Другий ендотермічний ефект при температурі 560 °С пов'язаний з

видаленням конституційної води. Пошарова структура зберігається до температури 800 °С та вище. Третій ендотермічний ефект при температурі 860 °С пояснюється видаленням груп ОН, які є зв'язаними з Mg^{2+} або дисоціацією кальциту, який переходить в екзотермічний в області температур 900–1 000 С.

5.2 Термічний аналіз керамічних матеріалів

На початку першого періоду випалу сирцю в печі відбувається випаровування вологи. До закінчення стадії сушки виділення вологи слабшає і зовсім припиняється, після чого настає стадія власне підігріву, що протікає в інтервалі температур від 110 до 400 °С. При нагріванні напівфабрикату керамічних виробів до 200 °С виділяється вільна гігроскопічна волога з глини. Цей процес характеризується поглинанням тепла (ендотермічним ефектом). При цьому утворюється водяна пара, яка при занадто швидкому підйомі температури може розірвати виріб. До кінця першого періоду з глини починає виділятися хімічно зв'язана вода.

Другий період випалу – це період, протягом якого здійснюється власне випал виробів. На початку цього періоду, при підвищенні температури від 400 до 700 °С продовжує виділятися хімічно зв'язана вода (не нижче 550–590 °С), вигорає паливо, а глинисті мінерали, руйнуються та переходять в нову сполуку – метакаолін. При 450–600 °С глинисті мінерали дегідратують (видаляється кристалізаційна вода). Цей процес супроводжується невеликою усадкою матеріалу.

При 300–900 °С розкладаються і вигоряють з глини органічні і карбонатні домішки. При 300–400 °С розкладаються карбонати заліза. При 600–700 °С розкладаються карбонати магнію. При 800–900 °С розкладаються карбонати кальцію. Тобто в інтервалі температур 700–900 °С у результаті розкладання карбонатних включень і виділення вільної CO_2 в складі маси, яка випалюється, починають з'являтися вільні MgO і CaO . З їх появою між утвореними

компонентами починають протікати реакції в твердому стані, в результаті яких в кінці цього температурного інтервалу утворюється керамічний черепок – кам’яниста міцна маса, яка не розмокає у воді. При 800÷850 °С починають руйнуватися кристалічні решітки глинистих мінералів з метакаолініту. У глині з’являється рідка фаза, в якій розчиняються глинисті мінерали, в результаті чого виникає ущільнення, яке спостерігається до спікання глинистої маси.

Слідом за усадкою при температурі вище 950–1100 °С глина розм’якшується і в процесі розм’якшення ущільнюється – легкоплавкі сполуки заповнюють пори між зернами скелету, який представляє собою більш тугоплавкі частинки, внаслідок чого маса, що випалюється, набуває значну щільність – спікається. На спікання впливають мінералогічний і хімічний склади глини, а також домішки, що зустрічаються в глинах і додаються в масу.

Більш детально характеристичні температури фазових перетворень, які фіксуються на термограмах для мінералів наведені в додатку А.

5.3 Термічний аналіз скломатеріалів

5.3.1 Використання методу ДТА при встановленні температурного інтервалу склування $T_g - T_f$

Перехід рідкого скла в тверде відбувається в температурному інтервалі, в якому фізико-хімічні властивості скла змінюються безперервно. У температурному інтервалі від 20 до 1 500 °С в’язкість змінюється на 18 ступенів: від 10^{19} Па·с у твердому стані до 10 Па·с у розплавленому стані. Як видно з кривої $\eta = f(T)$ (рис. 3). За низьких температур до початку переходу з твердого в пластичний стан в’язкість змінюється значно, а потім – в інтервалі значень $10^{15} \div 10^7$ Па·с – різко знижується.

На практиці для визначення в’язкості за будь-якої температури використовують криву залежності $\eta = f(T)$, яку побудовано розрахунковим шляхом з використанням рівняння Фотеля – Фультчера – Таммана

$$\lg \eta = A + B / (T - T_0). \quad (5)$$

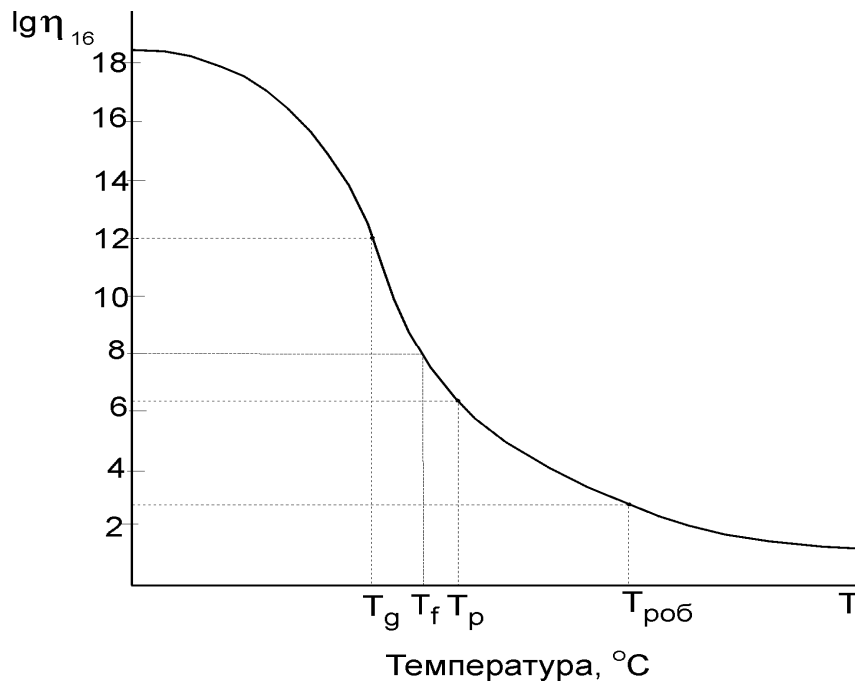


Рисунок 3 – Залежність в'язкості стекл та емалей від температури

Як константи A , B , T_0 можуть бути обрані такі характеристичні температури:

T_g – температура склування при в'язкості $10^{12} \div 10^{12,5}$ Па·с, виявляється в процесі охолодження;

T_t – температура трансформації при переході з твердого в пластичний стан, в'язкість $10^{12} \div 10^{14}$ Па·с, виявляється в процесі нагріву. У разі, коли швидкість нагріву дорівнює швидкості охолодження зразка $T_g = T_t$;

T_f – температура початку розм'якшення, в'язкість 10^8 Па·с;

T_f – уніфікована температура текучості – перехід від пружнов'язкого до в'язкорідкого стану, в'язкість $10^{7,6}$ Па·с;

T_p – температура початку розм'якшення за Літлтоном, в'язкість $10^{6,65}$ Па·с;

$T_{роб}$ – робоча точка.

При нагріванні скла в області розм'якшення, внаслідок зміни теплоємності скла на кривій ДТА спостерігається різкий злом, який за температурою збігається з аналогічним зломом на кривій термічного коефіцієнта лінійного розширення. Початок відхилення кривих ДТА у бік осі ординат (початок ендоефекту) характеризує перехід з твердого в пластичний

стан і визначається за А.А. Аппеном як температура трансформації T_t або T_g (рис. 4, 5). Кінець відхилення (нижня точка ендоефекту) близький до температури текучості T_f (рис. 5).

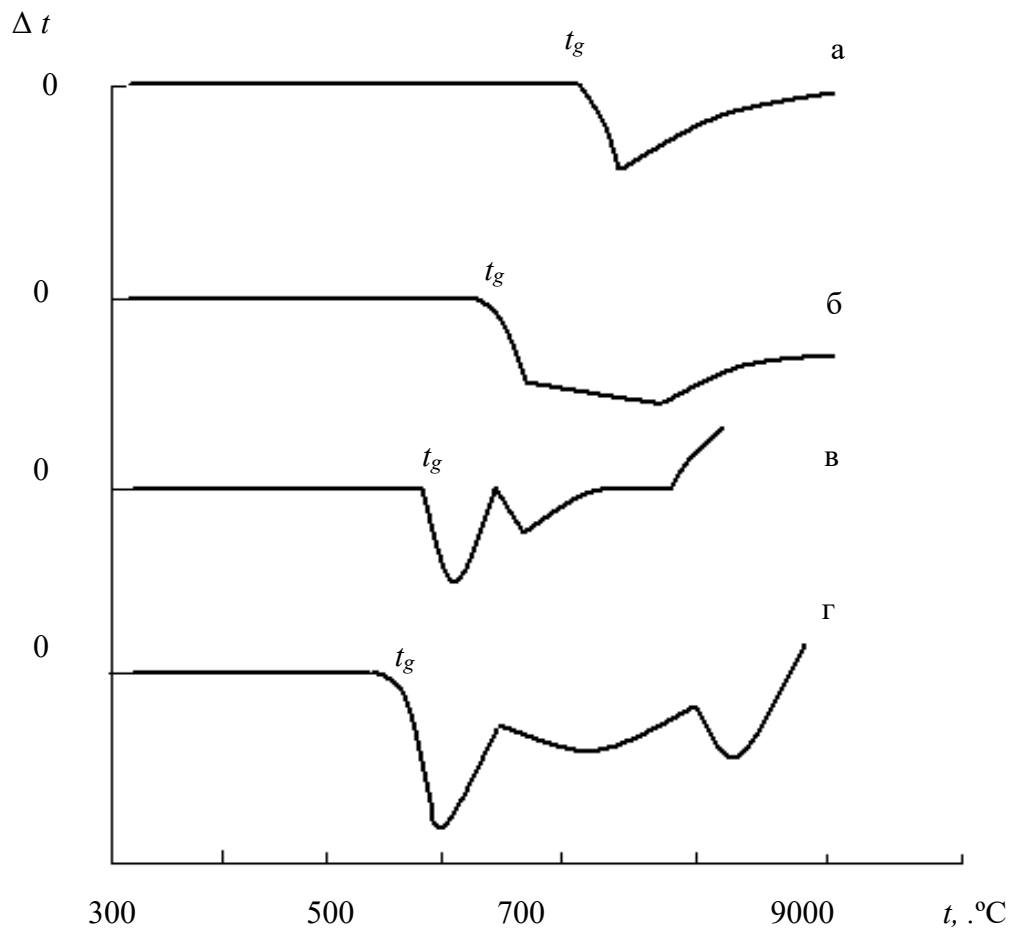


Рисунок 4 – Криві ДТА різного скла:
a – скло системи $R_2O - RO - SiO_2$, відпалене;
б – скло системи $R_2O - RO - B_2O_3 - SiO_2$, відпалене;
в – скло складу (мол.%): 5,6 Na_2O , 30 B_2O_3 , 64,4 SiO_2 , загартоване;
г – те саме, ліквуюче

Павлушкін Н.М. такий різкий злом на кривій ДТА визначає як верхню температуру відпалу, в'язкість $10^{11}-10^{11,5}$ Па·с, а ендотермічний ефект, який спостерігається після згину, – температурою розм'якшення скла.

5.3.2 Використання методу ДТА при встановленні характеру кристалізації та ліквідації скломатеріалів

Аналіз термограм дає не тільки дані про температури фазових перетворень під час кристалізації скла, але й дозволяє зробити висновки про швидкість процесів, характер кристалізації і т. д. Більша частина фазових переходів при кристалізації скла (виділення кристалічних фаз, руйнування твердих розчинів) супроводжується екзотермічними ефектами достатньої інтенсивності, які досить легко реєструються на термограмах.

Під час ситалізації полив, стекол та емалей піки екзотермічних ефектів вузькі й високі, на відміну від менш чітких ефектів стекол та емалей, які кристалізуються з поверхні. Близькість першого екзотермічного ефекту до ендотермічного свідчить про перебіг кристалізації за високої в'язкості зразку, поблизу температури розм'якшення, та дозволяє припустити, що ситалізація скла проходить без його деформації. У разі істотної зміни значення ефекту (його площі) можна якісно судити про відносну зміну кількості кристалічних фаз, які утворюються.

Чітко виражені піки екзоефектів на термограмі свідчать про значну швидкість кристалізації, результатом якої є утворення високої кількості невеликих кристалів. Якщо на термограмах стекол визначається широкий пік з малим нахилом, то це вказує на нижчу швидкість кристалізації, у результаті якої утворюються крупніші кристали.

Порівняння термограм стекол, які відрізняються за складом, вмістом каталізатора, тепловим минулим і т. д., дозволяє зробити висновок про характер впливу цих факторів на параметри процесу кристалізації скла: температуру початку кристалізації, послідовність фазових перетворень. Якщо при нагріванні у склі буде утворюватися декілька рідких фаз, то крива ДТА в області розшарування (ліквідації) буде багаторазово, відповідно до кількості фаз, змінювати свій напрямок (рис. 5).

5.3.3 Використання методу ДТА при встановленні режиму термообробки склокристалічних матеріалів та виборі каталізатора кристалізації

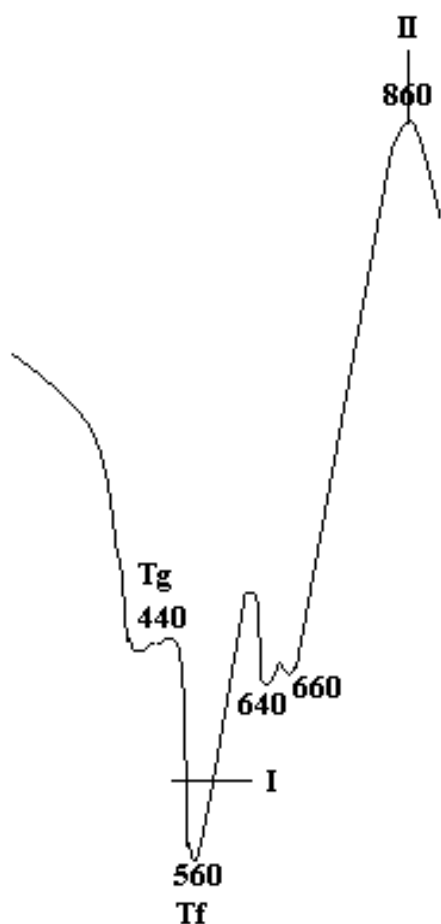


Рисунок 5 – Термограма ситалу:
 $T_g - T_f$ – інтервал силування;
I – перший ступінь термообробки;
II – другий ступінь термообробки

У технології склокристалічних матеріалів перший температурно-часовий ступінь термообробки є величиною, значення якої знаходять експериментально. Перший ступінь (стадію) термообробки визначають за даними Н. М. Павлушкіна в температурному інтервалі $T_g - T_f$, у якому відбувається утворення кристалічних центрів. Найбільш доцільно досліджувати область температур вище та нижче T_f на 50–150 °С (рис. 5)

Другий ступінь термообробки відповідає температурі максимуму росту кристалів, а тривалість цього ступеня відповідає часу, потрібному для кристалізації скла по всьому об'єму.

Температура другого ступеня визначається точніше, ніж першого, бо методом ДТА порівняно просто встановити екзотермічний пік, який відповідає

температурі максимального формування тієї або іншої фази. Завдання ускладнюється, якщо за даної температури можливе утворення декількох фаз.

Метод ДТА використовують також при виборі кількості каталізатора. Форма, інтенсивність і температура ендо- та екзоефектів значною мірою залежать від кількості каталізатора. Про інтенсивність процесу кристалізації можна судити не тільки за температурами даних ефектів (T_1, T_2, T_3), а й за відстанню між ними, яка характеризує інтервал між температурою утворення зародків кристалізації та температурою формування основної кристалічної фази

(рис. 6). Зменшення відстані приводить до зближення кривих утворення і росту кристалів, що досить сприятливо позначається на процесі кристалізації. Чим інтенсивніше проходить кристалізація, тим вище кут нахилу екзотермічного піка α та його висота h й ширини b . За оптимальної кількості каталізатора, яка забезпечує найповніший процес кристалізації, ці два параметри мають максимальні значення.

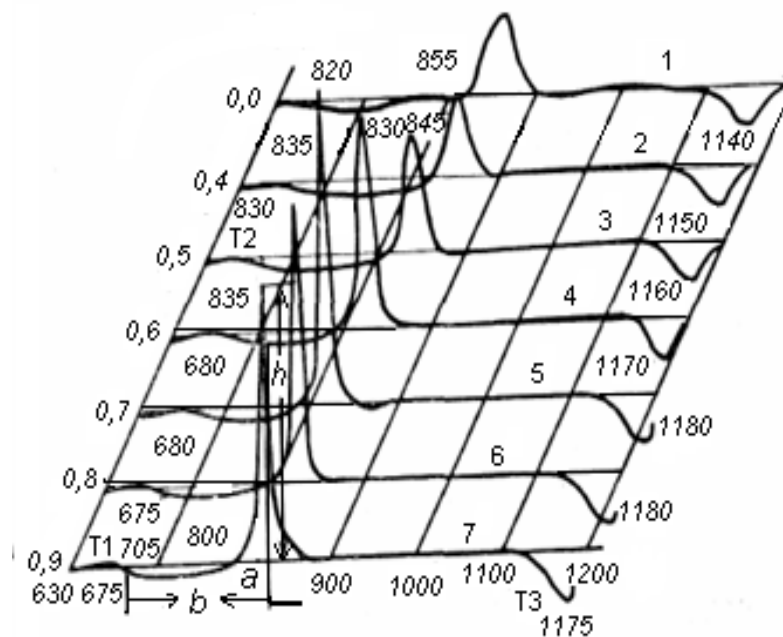


Рисунок 6 – Термограми стеко склокристалічних матеріалів, які містять різну кількість Cr_2O_3

Розрахувати числові значення та середні ТКЛР, визначити температуру склування, температуру трансформації, дилатометричну температуру розм'якшення можна лише за наявності даних, одержаних у результаті інструментального дилатометричного дослідження.

5.3.4 Визначення температури склування поливи або скла та температури трансформації емалі

Температури структурних перетворень скла та емалі легко можуть бути знайдені за відхиленнями, критичними згинами та зломами на кривих розширення. Як показано на рисунку 7, температура t_l для полив, стекол або емалей є близькою до температура склування або трансформації відповідно. На

рис. 7 наведено залежність відносного подовження від температури нагріву для емалей різного складу. Температурі трансформації відповідають точки (*D*, *E*, *F*) на кривих розширення зразка.

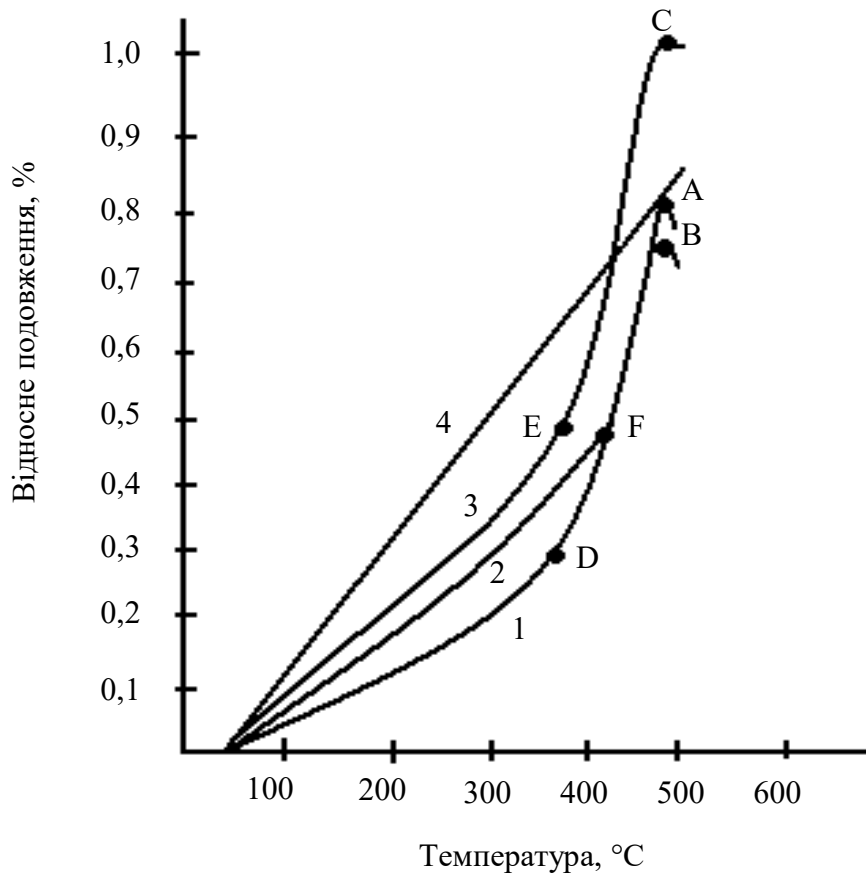


Рисунок 7 – Залежність між відносним подовженням та температурою нагріву емалей різного складу (1–3) та сталі – (4).

5.3.5 Визначення температури розм'якшення поливи, скла або емалі

Температурою розм'якшення скла або емалі T_f вважають температуру за якої подовження зразка, яке пов'язане з нагріванням, досягає найбільших значень, після чого настає розм'якшення зразка, яке спостерігається за крутим зломом на кривій розширення. Температура розм'якшення на кривих термічного розширення емалей на рис. 7 відповідає точкам *ABC*, на рис. 7 – t_3 . Дійсна температура розм'якшення скла є дещо вищою, оскільки температура при дилатометричних вимірюваннях отримується в умовах деякого тиску на зразок. Тому, обговорюючи дану обставину, використовують термін «дилатометрична температура розм'якшення».

6 КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

6.1 Пропорційний метод

Сутність кількісного методу полягає в тому, що площа термічного ефекту на кривій ДТА залежить від кількості даного мінералу в суміші. Існує кілька різновидів методу кількісного аналізу. Найбільш простий з них – пропорційний метод, відповідно до якого знімають криву ДТА чистої сполуки і обчислюють площу характерного термoeфекту. При відсутності чистої сполуки беруть суміш з точно відомою кількістю даної сполуки. Знімають термограму суміші і обчислюють площу термoeфекту дослідної сполуки, після чого здійснюють перерахунок площі термoeфекту на 100 % дослідної сполуки при зважуванні. Маса дослідної сполуки в дослідній суміші обчислюють за формулою, г:

$$m_i = m_a (\Delta S_i / \Delta S_a), , \quad (6)$$

де m_a – маса чистої сполуки, г;

ΔS_i і ΔS_a – площі термічних ефектів даної сполуки на термограмі відповідної суміші і чистої сполуки, мм^2 .

Пропорційний метод можна застосовувати лише за умови, що між площею термічного ефекту і кількістю дослідної сполуки існує пряmolінійна залежність. Точність методу $\pm 5\%$. Оскільки на площу впливає зміна теплоємності дослідної речовини при нагріванні, чутливість гальванометрів і ін., то в загальному випадку залежність між площею термoeфекту і масою дослідної сполуки в суміші не пряmolінійна і виражається рівнянням:

$$\Delta S = K \cdot m, \quad (7)$$

де ΔS – площа термічного ефекту на термограмі, мм^2 ;

m – маса дослідної сполуки в суміші, г;

K – коефіцієнт пропорційності.

Для здійснення кількісного термічного аналізу часто застосовують метод калібрувальної кривої. Щоб побудувати калібрувальну криву, готують еталонну суміш, в яку вводять дослідну сполуку в кількості, наприклад 10 %, 30 %, 50 %, 70 та 100 %. Піддають термічному аналізу еталонні суміші (маси наважок матеріалу у всіх випадках повинні бути однаковими), визначають площу відповідних термічних ефектів і будують графік в координатах площа ефекту – кількість сполуки в суміші.

6.2 Метод обмеження площі на термограмах для кількісних розрахунків та визначення теплоти реакції

При кількісному термографічному фазовому аналізі та визначенні теплоти реакції методом кривих нагрівання потрібне вимірювання на термограмах площі, яка утворена відхиленням диференціального запису від свого напрямку, який мав місце за відсутності ефекту. Якщо диференціальна крива після ефекту є прямим продовженням запису, який було проведено до цього ефекту, то площа обмежується прямою лінією, яка сполучає початок і кінець відхилення диференціального запису (рис. 8).

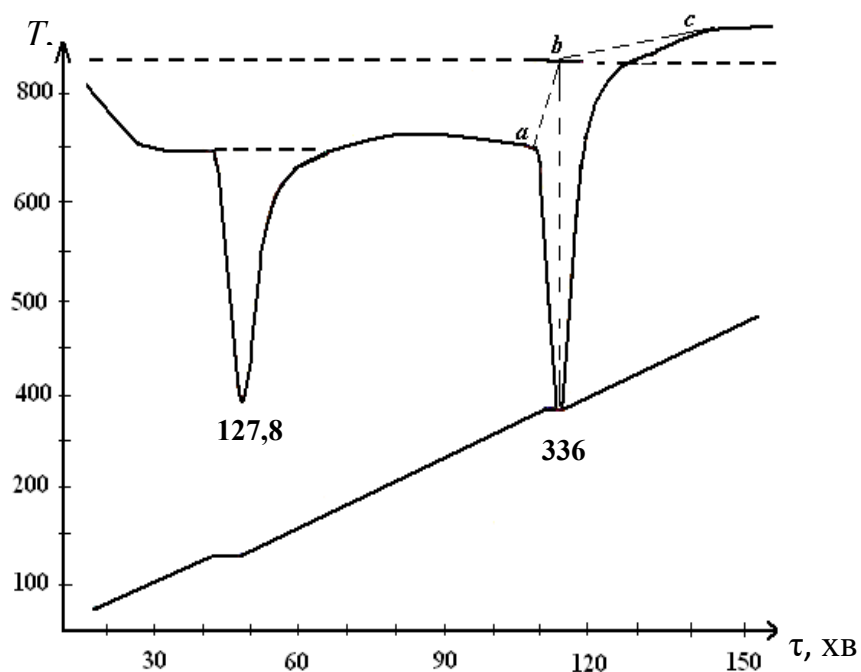


Рисунок 8 – Термограма нітрату натрію

Якщо процес супроводжується зміною теплопередачі (рис. 8.) в максимумі відхилення диференційної кривої b , яка відповідає закінченню процесу, встановлюють перпендикуляр до осі часу τ і продовжують пряму встановленого після реакції напрямку диференційного запису до перетину з перпендикуляром (рис. 8 $b-c$ та рис. 9); точка перетину (рис. 8, b) сполучається прямою c з початком відхилення диференційної кривої (точка a), яке в свою чергу, визначається моментом відхилення запису від прямої встановленого напрямку. Інше утруднення при вимірюванні площі полягає в розділенні площі двох ефектів, які частково накладаються один на одного, причому диференційна крива після першого відхилення не встигає повернутися до попереднього стану (до реакції) і починає показувати нове відхилення, яке відповідає другому ефекту. Якщо в цьому випадку сполучити початок і відхилення диференціального запису (рис. 8, точка a і c) з точкою, яка відповідає початку відхилення b , то значна площа ($abcd$) залишається незмінною. Відношення одержаних площ двох ефектів axb та buc є тим більше невірним, чим більше накладається один ефект на інший, тобто чим більша площа abc .

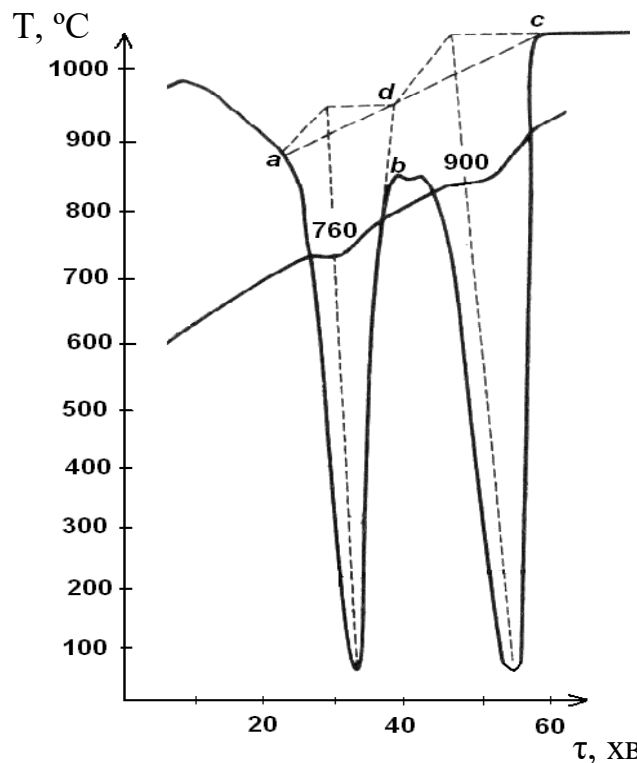


Рисунок 9 – Метод розділу площі у разі суміщення ефектів

Для відокремлення площі двох ефектів, які накладаються один на одного (рис. 9) спочатку обмежують зверху всю площу прямою ac і проводять пряму bd продовження прямолінійної ділянки повороту диференціального запису після першого ефекту до перетину з лінією ac . Таким чином, одержують площу першого ефекту. Площа, яка залишилась $bdcu$ відповідатиме другому ефекту.

У тих випадках, коли один ефект значно накладається на інший, прямолінійної ділянки xb на кривій вирівнювання може і не бути. Тоді від точки початку другого відхилення (рис. 9, точка a) проводимо лінію, паралельну відрізку на кривій вирівнювання температур після другого ефекту ($a-b$). Це можливо тому, що прямолінійні відрізки вирівнювання температур приблизно паралельні для обох ефектів.

Вимірювання площі на термограмах для кількісних розрахунків можна проводити різними методами. Найбільш розповсюдженим є вимірювання площі за допомогою планіметра. За умови використання однорідного фотопаперу можна також зіставляти значення площі, якщо із термограм вирізати піки та зважити одержані вирізки на вагах. Можливо також скористатися методом описаним Ю. В. Сементовським, для визначення площі на термограмах за допомогою спеціальної прозорої палетки. Підсумувавши довжину відрізків палетки, які можна помістити всередині піку, та помноживши одержане значення на відстань між лініями отримують площу піка з достатньою точністю.

6.3 Визначення енергії активації фазових перетворень за кривими ДТА

На основі одержаних кривих ДТА можна зробити висновок не тільки про характер та температуру фазових перетворень у речовині, а й можна визначити енергію активації відповідного фазового перетворення.

Методика визначення енергії активації фазового перетворення, наприклад, процесу кристалізації, базується на таких положеннях: ступінь зміни температури Δt при фазовому перетворенні знаходиться в ступеневій залежності від величини енергії активації E_a згідно рівнянню:

$$\Delta t = K \cdot e^{\frac{E_a}{RT}}, \quad (8)$$

де K – константа;

R – газова стала ($R = 8,3144$ Дж/моль);

T – температура фазового перетворення, К.

Якщо про логарифмуємо рівняння одержимо:

$$\ln \Delta t = K - \frac{E_a}{RT}. \quad (9)$$

Якщо побудуємо графік в координатах $\ln \Delta t - 1/T$, то тангенс кута нахилу прямої $\text{tg} \sigma$ і буде визначати величину E_a , тобто:

$$\frac{\ln \Delta t}{1/T} = \frac{E_a}{R}, \quad \text{або} \quad \text{tg} \sigma = \frac{E_a}{R} \quad (10)$$

$$\text{Звідси} \quad E_a = \text{tg} \sigma \cdot R, \quad (11),$$

$$\text{або} \quad E_a = \frac{\ln \Delta t \cdot R}{1/T} \quad (12)$$

Для визначення E_a екзотермічного ефекту діють наступним чином (рис. 10). Проводять у межах теплового ефекту базову лінію (штрих). Визначають температури початку t_n та температури максимуму t_m екзоефекту. Температурний інтервал ($t_m - t_n$) ділять на 5–6 рівних частин. Від цих точок на осі ординат проводять горизонталі до кривої ТА та проєктують точки перетину на криву ДТА та опускають одержані лінії до базової. Ступінь підйому температури в області екзоефекту буде пропорційний висотам від базової лінії до кривої ДТА. Враховуючи цю пропорційність та наступне логарифмування, Δt можна вимірювати в міліметрах, які відповідають висоті. Визначивши значення температури T , для якої вимірюється висота Δt , складають відповідну форму (табл. 3).

Таблиця 3 – Зразок таблиці вихідних даних для розрахунку енергії активації

$t, ^\circ\text{C}$ (температура для Δt)	T, K (перерахунок у К)	$10^3 / T$	$\Delta t, \text{мм}$ (висота від базової лінії до екзоефекту на кривій ДТА)	$\ln \Delta t$

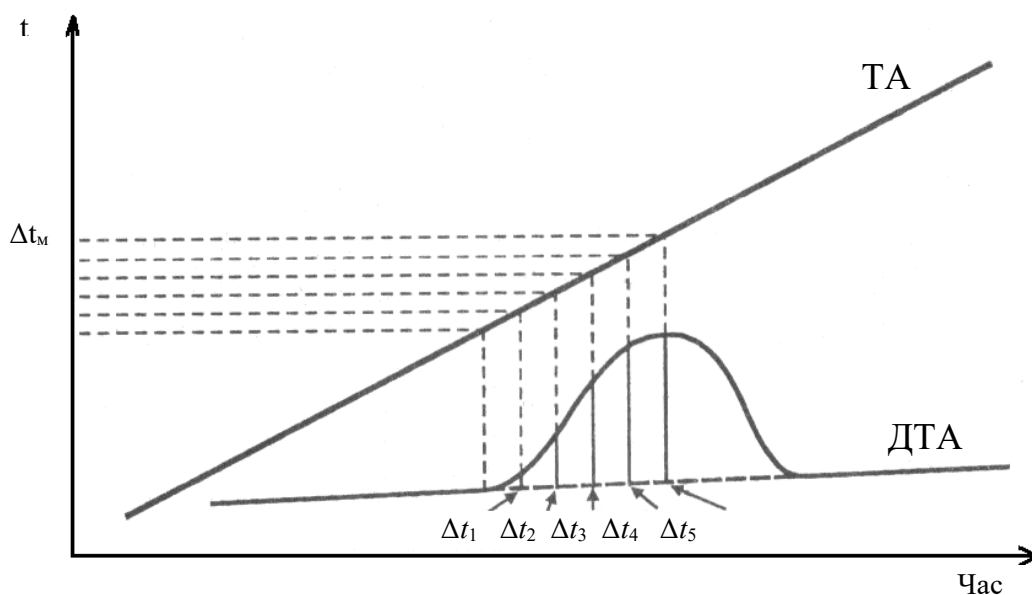


Рисунок 10 – Схема визначення даних для побудови графіка $\ln \Delta t - 1 / T$

Далі будуюмо графік у координатах $\ln \Delta t - \frac{1}{T}$ або $\ln \Delta t - \frac{10^3}{T}$ (рис. 11).

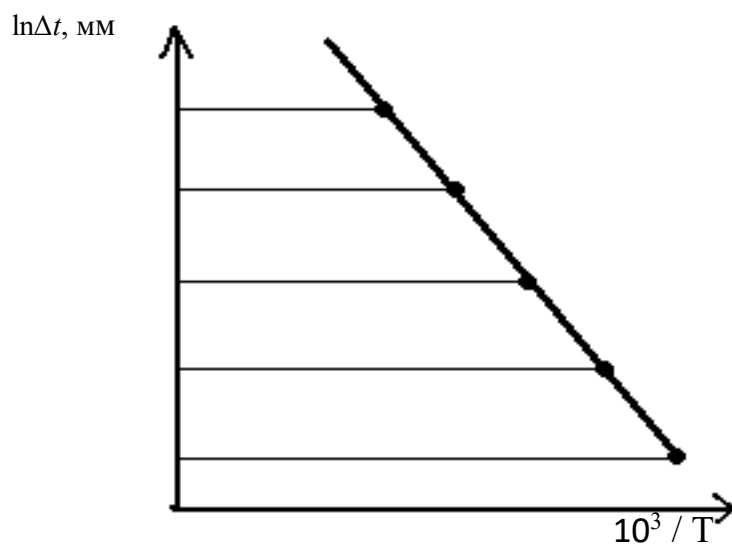


Рисунок 11 – Графік залежності $\ln \Delta t$ від $1 / T$

Визначивши тангенс кута нахилу кривої на цьому графіку, тобто

$$\operatorname{tg} \sigma = \frac{\ln \Delta t_5 - \ln \Delta t_1}{10^3 \left(\frac{1}{T_5} - \frac{1}{T_1} \right)}, \text{ розраховують енергію активації: } E_a = \operatorname{tg} \sigma \cdot R$$

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

Теоретична частина

1. Розкрити фізичний зміст методів термічного аналізу.
2. Перелічити закони, які покладені в основу методів термічного аналізу.
3. Як розрізняються методи термічного аналізу залежно від характеру величин, які визначаються?
4. Проаналізувати теплові ефекти, які фіксуються при фізичних процесах.
5. Проаналізувати теплові ефекти, які фіксуються при хімічних процесах.
6. Розкрити основи методу диференціально-термічного аналізу.
7. Розкрити основи дилатометричного методу аналізу.
8. Назвати особливості звичайного запису в координатах час-температура для ДТА?
9. Які особливості диференціального запису в координатах «час-температура».
10. Визначити особливості дилатометричного запису кривих.
11. Охарактеризувати особливості та утруднення при аналізі термограм.
12. Які існують основні принципи при розшифровці дилатометричних кривих?
13. Обґрунтувати використання методу ДТА при фізико-хімічному аналізі скломатеріалів та покриттів.
14. Визначити характеристичні температури на термограмах мінеральної сировини для виробництва кераміки.
15. З використанням додатку А проаналізувати температурні інтервали дегідратації для різних мінералів.
16. Провести порівняльну оцінку характеру фазових перетворень мінералів глини (монтморилоніт, вермикуліт, гідрослюда, бейделіт) за даними ДТА.
17. Навести середні значення ТКЛР для кераміки, полив, металів, емалей, стекол та ситалів.
18. Проаналізувати сутність пропорційного методу кількісного аналізу

19. На чому базується принцип узгодженості склопокриттів та матеріалу основи (кераміки або металу)?

20. Які характеристичні температури використовуються для визначення в'язкості стекол та емалей?

Експериментальна частина

1. Описати термограми монтморилоніту та каолініту (додаток Б, рис. Б. 1, рис. Б. 2):

2. Визначити температурний інтервал склування $T_g - T_f$ за методом ДТА для стекол (додаток В):

а) 1, 4; б) 5, 7, 9; в) 10, 13; г) 14, 16.

3. Описати характер кристалізації для наведених вище груп стекол за методом ДТА

4. Знайти температурний інтервал області розшарування ситалу за методом ДТА на рисунку 5.

5. Визначити оптимальну кількість каталізатора Cr_2O_3 необхідного для синтезу ситалу з заданими фізико-хімічними властивостями за методом ДТА (рис. 6).

6. Знайти площу на термограмах за методом Ю. В. Сементовського для кількісних розрахунків для вищенаведених груп стекол (дод. В).

7. Встановити енергію активації фазових перетворень за кривими ДТА для груп стекол (дод. В).

8. Визначити I термообробки для зазначених вище груп стекол.

9. Визначити II термообробки для зазначених вище груп стекол.

10. Знайти температури склування скла або температури трансформації емалі.

11. Знайти температури роз'мякшення скла (дод. В).

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Берг Л. Г. Введение в термографию / Л. Г. Берг. – Минск : Наука, 1969. – 395 с.
2. Термический анализ минералов и горных пород / [Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н. и др.]. – Л. : Недра, 1974. – 399 с.
3. Зубехин А. В. Физико-химические методы исследования тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / А. В. Зубехин, В. И. Страхов, В. Г. Чеховский. – С.Пб. : Синтез, 1995. – 190 с.
4. Павлушин Н. М. Практикум по технологии стекла и ситаллов / Н. М. Павлушин, Г. Г. Сентюрин, Р. Я. Ходаковская. – М. : Издательство литературы по строительству, 1970. – 509 с.
5. Бобкова Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов : учебник / Нинель Мироновна Бобкова. – Минск : Выш. шк., 2007. – 301 с.
6. Технология эмалей и эмалирование металлов / [В. В. Варгин, Е. А. Антонова, Л. Л. Гуторова и др.]; под ред. В. В. Варгина. – М. : Стройиздат, 1965. – 128 с.
7. Аппен А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л. : Химия, 1974. – 350 с.
8. Саркисов П. Д. Химическая технология стекла и ситаллов / П. Д. Саркисов. – М. : Стройиздат, 1983. – 365 с.
9. Павлушкин Н. М. Основы технологии ситаллов / Н. М. Павлушкин. – М. : Стройиздат, 1983. – 531 с.
10. Ящишин Й. М. Технологія скла : у 3 ч. –: підручник для вищих навчальних закладів. – Львів : Видавництво Нац. ун-ту Львівська політехніка, 2001. – Ч1. Фізика і хімія скла. – 188 с.

ДОДАТОК А

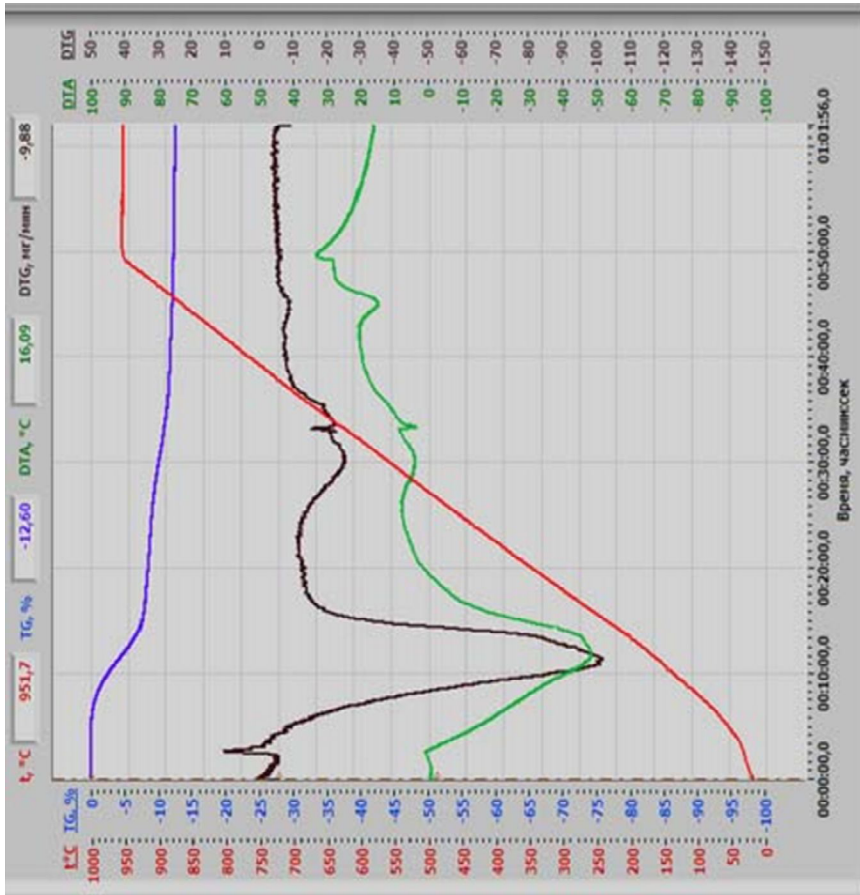


Рисунок А 2 – Інтерфейс результатів ДТА
монтморилоніту

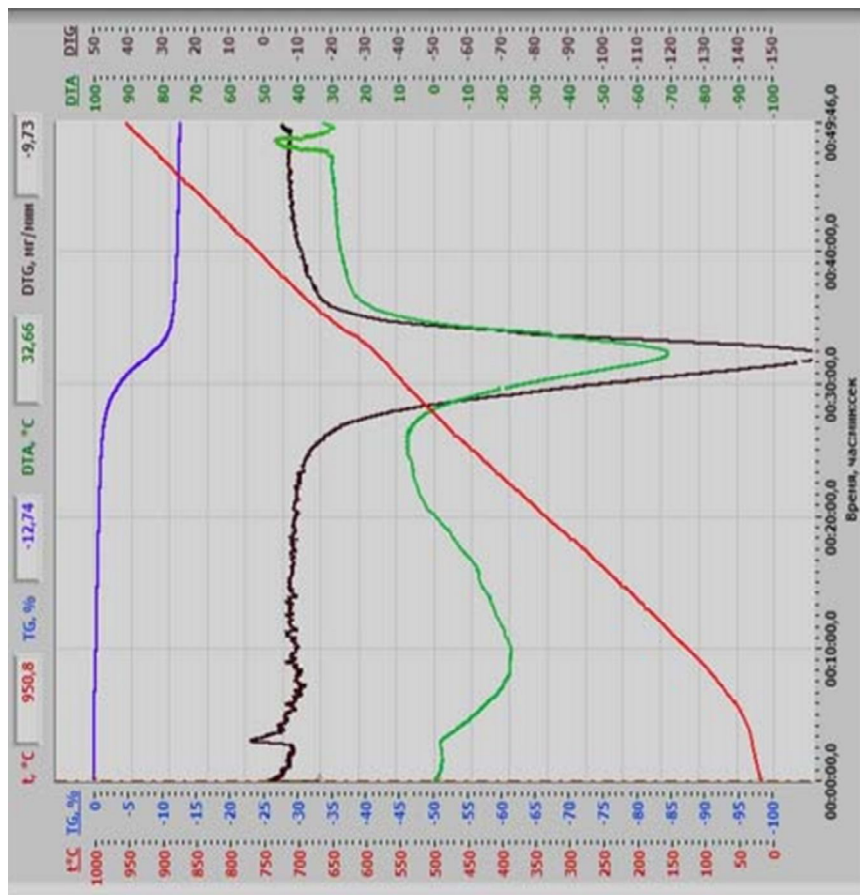


Рисунок А 1 – Інтерфейс результатів ДТА
каоолініту

ДОДАТОК Б

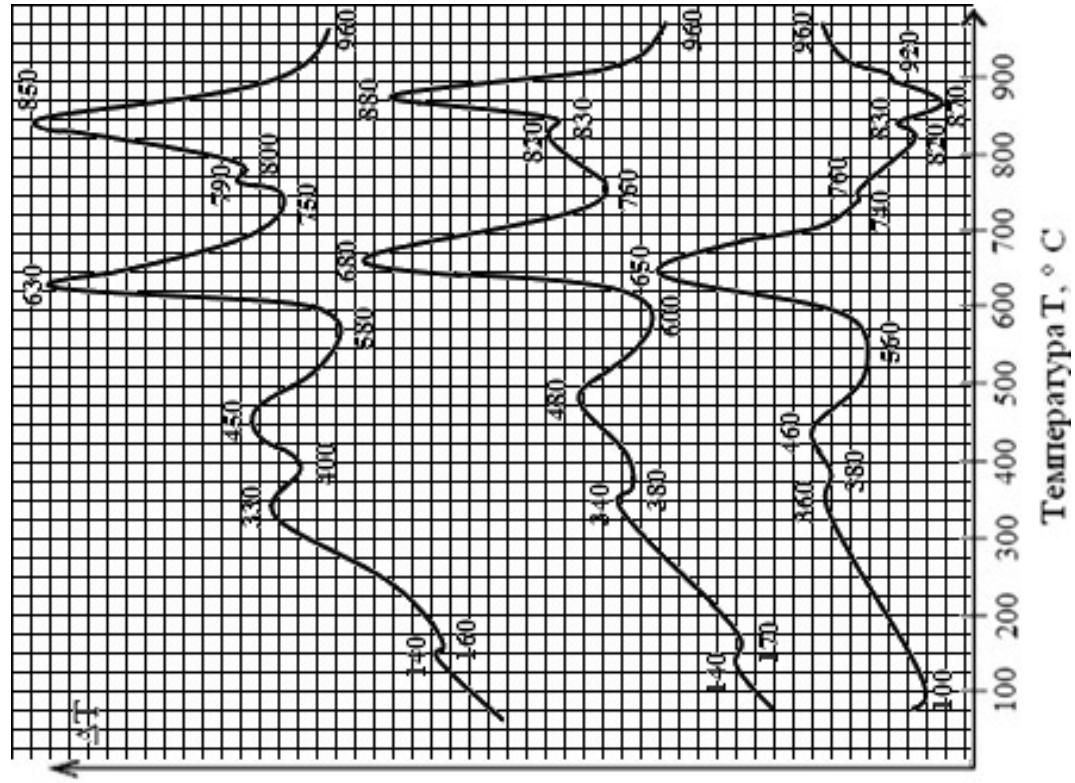


Рисунок Б 2 – Дифрактограми
сподуменових ситалів

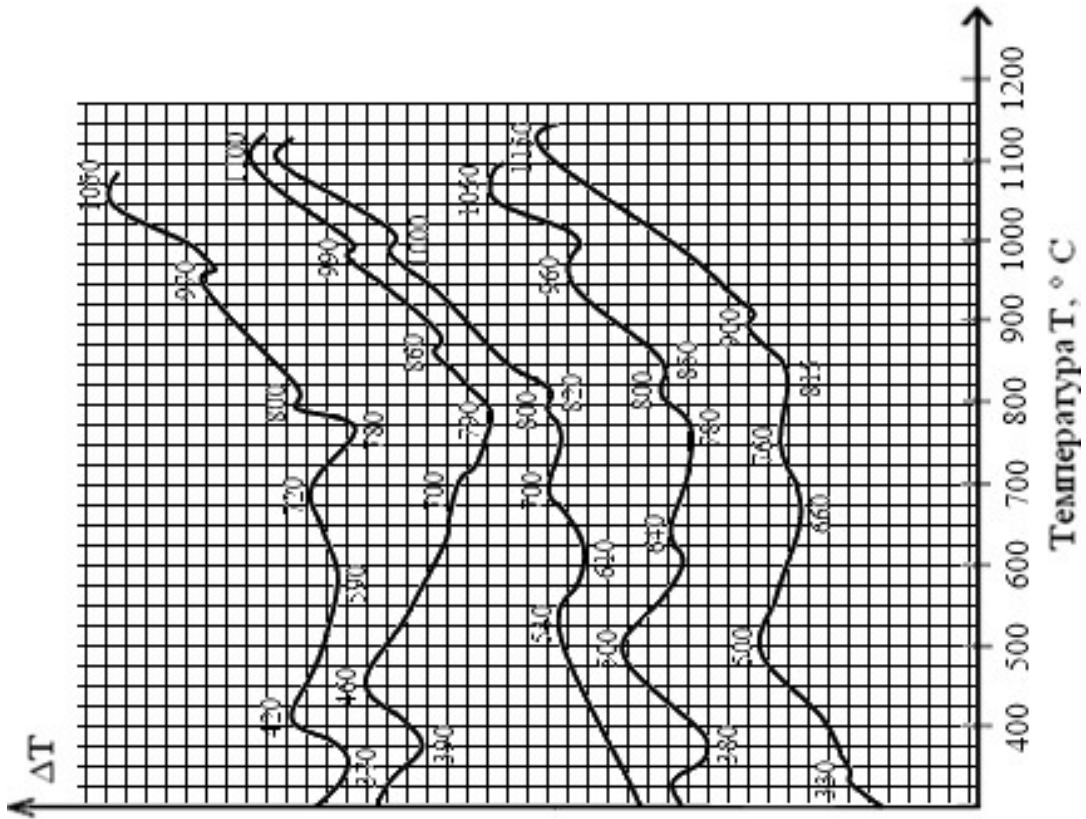


Рисунок Б 1 – Дифрактограми
кордієригових ситалів

ДОДАТОК В

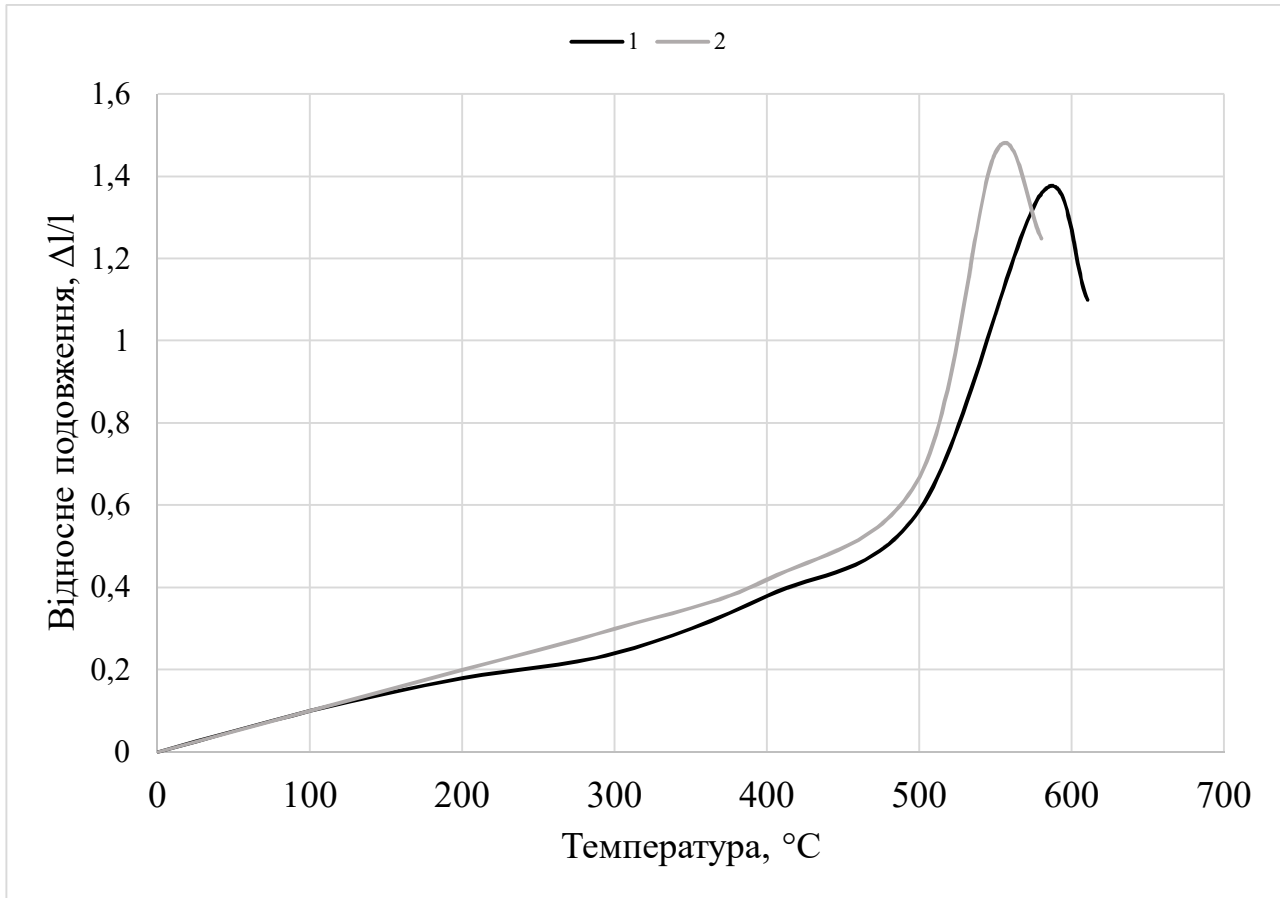


Рисунок В. 1. – Залежність між відносним подовженням та температурою нагріву ґрунтової (1) та покривної (2) емалі

Виробничо-практичне видання

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

до виконання лабораторних робіт
з навчальної дисципліни

**«СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ
КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ»**

*(для студентів I курсу денної форми навчання
другого (магістрського) рівня вищої освіти
за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія)*

Укладачі : **САВВОВА** Оксана Вікторівна,
ВОРОНОВ Геннадій Костянтинівич,
ФЕСЕНКО Олексій Ігорович,
СМИРНОВА Юлія Олегівна

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *О. І. Фесенко*

План 2020, поз. 107 М.

Підп. до друку 11.03.2020. Формат 60 × 84/16.
Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 2,2.
Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач :
Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.
Електронна адреса : rectorat@kname.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи :
ДК № 5328 від 11.04.2017.