

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Учебник УрФУ

Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета
в качестве учебника для студентов
Института новых материалов и технологий,
обучающихся по направлению подготовки
18.03.01 — Химическая технология

Под общей редакцией доктора технических наук,
профессора И. Д. Кашеева

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2022

УДК 544(075.8)

ББК 24.5я73

Ф50

Серия «Учебник УрФУ» основана в 2017 году

Редакционная коллегия серии:

канд. техн. наук, доц. *Е. В. Вострецова*; канд. техн. наук, доц. *О. Ю. Корниенко*; *И. Ю. Плотникова* (ответственный редактор серии)

Авторы: *И. Д. Кашеев* (гл. 1–8), *К. Г. Земляной* (гл. 1–8), *И. А. Павлова* (гл. 3), *Е. П. Фарафонтова* (гл. 6)

Рецензенты:

Научно-образовательный центр *Н. М. Кижнера* Томского политехнического университета (протокол № 80 от 3 марта 2022 г., руководитель семинара д-р техн. наук, проф. *В. И. Верещагин*);

Э. Г. Вовкотуб, канд. техн. наук, ст. науч. сотр. отдела ЦКП «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН

На обложке использованы материалы с сайта <https://clck.ru/ey5LR>

Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных Ф50 материалов : учебник / *И. Д. Кашеев*, *К. Г. Земляной*, *И. А. Павлова*, *Е. П. Фарафонтова* ; [под общ. ред. *И. Д. Кашеева*] ; М-во науки и высшего образования РФ. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2022. — 400 с. — (Учебник УрФУ).

ISBN 978-5-7996-3476-6

В учебном издании на основе современных представлений изложены основные сведения о структуре и свойствах тугоплавких неметаллических и силикатных материалов в различных состояниях (кристаллическом, жидком, стеклообразном, высокодисперсном). Рассмотрены вопросы теории и практики получения высокотемпературных неметаллических и силикатных материалов и соединений, в том числе реакции, происходящие в твердой фазе, гетерофазные реакции, процессы спекания, кристаллизации и рекристаллизации.

Учебник предназначен студентам, обучающимся по направлению 18.03.01 «Химическая технология», специализирующимся в области технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов и может быть полезен техническим специалистам и научным сотрудникам, работающим в области силикатных производств.

Библиогр.: 20 назв. Рис. 166. Табл. 14.

УДК 544(075.8)

ББК 24.5я73

ISBN 978-5-7996-3476-6

© Уральский федеральный университет, 2022

Оглавление

Введение	7
1. Кремний и его свойства	11
1.1. Квантово-химическое строение кремния	12
Основные постулаты квантовой механики. Уравнение Шрёдингера	16
1.2. Виды химических связей.....	31
1.3. Кислородные соединения кремния.....	35
1.4. Координационное число	36
1.5. Зонное строение кремния.....	38
Вопросы к разделу 1.....	39
2. Некоторые кристаллохимические принципы строения веществ	41
2.1. Кристаллическая решетка	42
2.2. Виды кристаллических решеток.....	46
2.3. Стехиометрия (общая формула) и валентность элементов. Координационные числа.....	52
2.4. Атомные и ионные радиусы. Правила соотношения радиусов	53
2.5. Природа сил взаимодействия атомов.....	66
Энергия сродства к электрону.....	67
Энергия кристаллической решетки	68
Цикл Борна — Габеры	72
2.6. Электроотрицательность элементов	73
2.7. Вода в структуре ионных кристаллов	80
2.8. Водородная связь	81

2.9. Прочность структуры	83
Вопросы к разделу 2	85
3. Структура тугоплавких оксидов	87
3.1. Химическая связь металлов в тугоплавких неметаллических материалах	88
3.2. Структура типа NaCl	91
3.3. Структура типа вюрцита (ZnS)	93
3.4. Структура типа корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	94
3.5. Структура шпинелей	96
Правильные шпинели	96
Шпинелиды	97
3.6. Химическая связь в тугоплавких боридах, карбидах, нитридах и силицидах	98
3.7. Структура оксида кремния (силикатов)	102
Оксид кремния SiO_2 . Строение кремнекислородного тетраэдра	102
Структурная классификация кристаллических силикатов	120
Вопросы к разделу 3	138
4. Дефекты кристаллической решетки	141
4.1. Классификация дефектов	142
Точечные дефекты	145
Линейные дефекты. Дислокации и пути повышения прочности твердых тел	171
Двумерные дефекты	179
Трехмерные дефекты	180
4.2. Диффузия	184
Виды диффузии	184
Эффекты при диффузии	188
Механизм диффузии	189
Зависимость коэффициента диффузии от температуры	191
Макроскопическое описание диффузии	192
Диффузия «в гору»	204
Вопросы к разделу 4	204
5. Реакции в твердой фазе	207
5.1. Характеристика дисперсности твердых тел	208
5.2. Термодинамика реакций в твердой фазе	212
Механизм реакций в твердой фазе	215
Кинетика реакций в твердой фазе	217

Влияние условий твердофазного взаимодействия на его скорость	226
Вопросы к разделу 5	229
6. Жидкое состояние силикатов и оксидов	231
6.1. Сравнение свойств веществ в жидком и твердом состояниях	232
6.2. Модели строения жидкости	236
Модель сиботаксического строения жидкости (жидкость Г. Ю. Стюарта)	237
Модель квазикристаллического строения жидкости (жидкость Я. Френкеля)	237
Квазикристаллическая модель (жидкость Дж. Бернала)	237
Ионное микрогетерогенное строение оксидно-силикатных расплавов	238
Теория совершенных ионных растворов М. И. Тёмкина	239
Теория регулярных ионных растворов В. А. Кожеурова	243
Полимерная теория строения оксидно-силикатных расплавов О. А. Есина — Дж. Массона	247
Теория строения силикатных расплавов Н. М. Чуйко	253
Теория ассоциированных растворов	254
6.3. Свойства оксидно-силикатных расплавов	255
Кислотно-основные свойства	255
Вязкость расплавов	259
Единица течения	265
Вязкость полимерных расплавов	266
6.4. Поверхностная энергия	267
6.5. Смачивание	275
6.6. Капиллярная пропитка	278
6.7. Адгезия и когезия	279
6.8. Плотность и термическое расширение расплавов	280
6.9. Кристаллизация и рост кристаллов	281
Вопросы к разделу 6	296
7. Силикаты и тугоплавкие оксиды в стеклообразном состоянии	299
7.1. Стеклообразное состояние	300
7.2. Основные особенности стеклования и стеклообразного состояния	301
7.3. Строение силикатных стекол	305
Кристаллитная гипотеза	305

Гипотеза неупорядоченной непрерывной сетки	306
Гипотеза А. А. Аппена	308
Современные представления.....	310
7.4. Свойства стекол в твердом состоянии.....	312
Стабильность стекол.....	312
Плотность стекол	318
Прочность стекла	320
Упругость.....	326
Коэффициент термического линейного расширения (ТКЛР)	328
Электропроводность и диффузия.....	330
Химические формулы стекол	332
7.5. Особенности структуры кристаллических соединений, способных переходить в стекло.....	333
Вопросы к разделу 7.....	337
8. Спекание.....	339
8.1. Определение спекания.....	340
8.2. Физико-химические основы спекания	342
8.3. Твердофазное спекание	349
Припекание одноименных тел	350
Припекание разнородных тел	358
8.4. Жидкофазное спекание	363
8.5. Реакционное спекание.....	366
Общие положения.....	366
Критерии реакционного спекания.....	367
Зависимость пористости материала от объемного эффекта реакции.....	368
8.6. Усадка при спекании.....	371
8.7. Конечная стадия спекания	372
Конечная стадия уплотнения	372
Коалесценция.....	374
Собирательная рекристаллизация.....	375
8.8. Факторы, влияющие на процесс спекания	384
8.9. Кинетика спекания	388
Вопросы к разделу 8.....	390
Список рекомендуемой литературы.....	392