

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ЕКОНОМІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ СЕМЕНА КУЗНЕЦЯ**

*Логвінков С. М.*

*Борисенко О. М.*

# **ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СИСТЕМ**

**Навчальний посібник**

**Харків. ХНЕУ ім. С. Кузнеця, 2015**

УДК 621(075)

ББК 34.41я7

Л 69

Рецензенти: докт. техн. наук, професор, завідувач кафедри будівельних матеріалів, конструкцій та споруд Української державної академії залізничного транспорту *Плугін А. А.*; докт. техн. наук, професор, головний науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" *Шабанова Г. М.*

**Рекомендовано до видання рішенням вченої ради Харківського національного економічного університету імені Семена Кузнеця.**

Протокол № 11 від 18.05.2015 р.

**Логвінков С. М.**

Л 69 Основи технологічних систем : навчальний посібник для студентів напряму підготовки 6.030504 "Економіка підприємства" / С. М. Логвінков, О. М. Борисенко. – Х. : ХНЕУ ім. С. Кузнеця, 2015. – 308 с. (Укр. мов.)

ISBN 978-966-676-611-6

Розглянуто основні концептуальні положення функціонування технологічних систем, принципи здійснення процесів усіх форм діяльності. Наведено методи прогнозування складу, структури та властивостей матеріалів. Проаналізовано методи контролю параметрів процесів, чинників якості та експлуатаційної надійності виробів.

Рекомендовано для студентів напряму підготовки 6.030504 "Економіка підприємства".

**УДК 621(075)**

**ББК 34.41я7**

ISBN 978-966-676-611-6

© Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, 2015

© Логвінков С. М., Борисенко О. М., 2015

## Вступ

У зв'язку зі швидким зростанням народонаселення планети, що спостерігається на тлі нерівномірного науково-технічного розвитку окремих країн, незмірно зросли і динамічно видозмінюються потреби суспільства. До міжнародних економічних відносин залучаються більш нові ресурси, інтенсифікація окремих галузей промисловості супроводжується глибокими змінами не лише виробничих стосунків, але і природного середовища та соціальних умов життєдіяльності населення різних країн. Підготовка компетентних фахівців у галузі міжнародних економічних відносин повинна базуватися на загально відомій концепції "Рівномірного або сталого розвитку", яка була складена в 1992 р. на конференції ООН у м. Ріо-де-Жанейро і передбачає комплексний облік технологічних, економічних, екологічних, соціальних та ергономічних аспектів життєдіяльності людства. Дотримання цих концептуальних принципів забезпечує сталий розвиток професійних наукових знань з метою ефективного вирішення складних проблем у різних сферах діяльності людини і є гарантією інтеграційного партнерства держав.

У той же час уміння ефективно застосовувати отримані знання повинно базуватися на розумінні єдності закономірностей функціонування складних систем у природному, техногенному і соціальному середовищах. Сучасні досягнення усіх наук є основою для встановлення взаємозв'язків між елементами систем різної ієрархії і призначення. Для окремої людини складно стежити за інноваціями і виокремлювати такі, які можуть бути узагальнені і найбільш значущі для застосування в технологічних процесах, орієнтованих на задоволення потреб людини. Відповідно, виникає необхідність створення навчального посібника, який в доступній формі і з необхідною чіткістю викладення дозволить студентам сформулювати уявлення про функціонування складних систем, про наявність взаємозв'язків "природа – людина – наука – технологія – суспільство" і про можливість економіки управляти ними. Навчальний посібник розрахований на отримання студентами базової інформації про основи технологічних систем, що функціонують у складі систем більш високого ієрархічного рівня, що обумовлює використання простих і зрозумілих прикладів природних і штучних процесів.

Тенденції розвитку світової спільноти в третьому тисячолітті вказують на домінантність самоорганізуючих (періодичних, осцилюючих, з

позитивним зворотним зв'язком) процесів в усіх сучасних досягненнях наук і технологій. Автори навчального посібника керувалися методичним прагненням до паритету між фундаментальною суворістю і фізичною простотою, наочністю прикладів під час обговорення різних тем без зайвої деталізації, властивої реальним технологічним системам. Лише в окремих випадках акцентувалася увага на невирішених проблемних питаннях науки і техніки, підкреслюючи безперервний розвиток процесу пізнання людиною Всесвіту і стимулюючи інтерес до самостійного вивчення актуальних тем. Теми, що об'єднують технологічні і конструкторські підходи до аналізу складних систем на основі інженерної графіки та її комп'ютерного відображення вже опубліковані і використовуються в учбовому процесі.

Інформаційний об'єм навчального посібника розподілений за чотирма розділами:

1. Предмет і завдання навчальної дисципліни. Симетрія як основа порядку, співрозмірності та фізичних законів.
2. Складні явища та надійність технологічних систем. Фізико-хімічні основи матеріалознавства.
3. Основні процеси технологічних систем.
4. Основні методи та прилади для контролю якості матеріалів і параметрів процесів.

**У першому розділі** визначено мету, предмет і завдання навчальної дисципліни, подано її основні терміни. Аналіз складних систем розпочатий з історичного усвідомлення циклічних явищ у природі, правильного розташування предметів як результату порядку і гармонії, що ототожнюються з первинним розумінням симетрії. Простежується вплив розвитку ідей симетрії на становлення передових знань у математиці, механіці, будівництві, кристалографії, мистецтві і культурі. Становлення симетрії до сучасного її розуміння як основи всіх фізичних законів, ілюструється багатьма наочними прикладами. Найважливіші поняття стабільності і мінливості неорганічних і біологічних об'єктів під впливом зовнішніх параметрів середовища, структурне впорядкування, співрозмірність елементів і взаємозамінюваність у складних системах – також розглядаються у взаємозв'язку з розвитком симетрії. Формуються основні поняття термодинаміки ізольованих систем, феноменологічної науки для прогнозування можливості реалізації процесів. Розглядається періодичність і самоорганізація процесів, диспропорції зростання і нерівноважні явища в неізольованих системах із позицій міждисциплінарного наукового напрямку – синергетики.

**У другому розділі** викладено умови для спряження потоків і можливості утворення дисипативних структур далеко від термодинамічної рівноваги. Розглянуто приклади лазерного випромінювання, термодифузії, коливальних хімічних реакцій, взаємовідносин "хижак – жертва – харчовий ланцюг", перебудова конод діаграм стану вогнетривких оксидів як результат сполучення процесів у складних системах. Наведено структурні особливості промислових процесів і класифікаційні критерії технологічних систем, алгоритми матеріального та енергетичного балансу. Розглядаються найважливіші поняття функціональних порушень у складних системах, основи методу аналізу ризиків, поняття вірогідності й інтенсивності відмов, коефіцієнта готовності технічних засобів. Приділено увагу конструкторсько-технологічній підготовці промислових виробництв і ознайомленню з поняттями міри точності деталей, шерохватістю, маркою і класом матеріалу, сумісністю технологій і стандартами. Наведено аргументи про необхідність застосування еталонів. Розглянуто державну систему метрологічної атестації засобів вимірювання і устаткування. В якості фізико-хімічної основи матеріалознавства наведені необхідні відомості про будову одно- і двокомпонентних діаграм стану. На прикладах найбільш поширених у природі речовин викладено методи аналізу діаграм стану для прогнозування заданих властивостей під час отримання матеріалів.

**Третій розділ** присвячено характеристиці основних технологічних процесів, видам їх нестійкості і граничним умовам розвитку. Розглянуто основні і похідні одиниці вимірювання фізичних величин, їх масштаб, види і критерії подібності, метод аналізу розмірності в додатку до складних систем. Подано основні відомості про гідродинамічні процеси, чинники течії, ламінарний та турбулентний режими, силу внутрішнього тертя, складові гідродинамічного натиску й основи теорії перколяції. Розглянуто основні види теплових процесів, закономірності їх розвитку, схеми руху теплоносіїв і приклади використання в технологіях. Для процесів дифузії визначено їх рушійні сили і швидкість масопередачі. Механічні процеси подано з позицій двох гіпотез подрібнення, наведено зведення про закономірності процесів змішування і розсіювання. Коротко викладено теорію активних хімічних зіткнень і наведено чинники реалізації хімічних процесів, подано поняття енергії активації, константи рівноваги і швидкості хімічних реакцій. Відомості про біохімічні процеси подано характеристикою основних видів бродіння, ферментації, мікробіологічної трансформації.

Фізико-хімічні і комбіновані процеси в технологічних системах розглядаються з позицій ознайомлення з основами електрохімії, зварювання, гідроелектрометалургії, фото- і плазмохімії, ультразвукової обробки.

**Четвертий розділ** ознайомлює з найбільш поширеними в промисловій практиці методами досліджень матеріалів і виробів із них. Наведено принципи сучасних методів визначення термодинамічних характеристик речовин, хімічного і фазового складу складних сполук, структури і характеристик пористості матеріалів, у тому числі нанорозмірного діапазону. Окрему увагу приділено характеристиці порошків, волокнистих матеріалів і капілярно-пористих тіл. Наведено моделі пружно-в'язко-пластичних тіл, методи і сучасні прилади, у тому числі неруйнівного контролю їх характеристик. Подано основні поняття механіки руйнування і теорії міцності матеріалів, методи визначення меж міцності, коефіцієнтів інтенсивності напруги. Показано проблеми сучасних знань про міцність матеріалів і виробів, що експлуатуються у складних умовах механічного і корозійного навантаження. Охарактеризовано методи визначення масло-, кислото- і лугостійкості матеріалів, обґрунтовано доцільність стендових і експлуатаційних випробувань експериментальних зразків і виробів в умовах, наближених до реальних.

У навчальному посібнику практична складова навмисно не присутня у вигляді окремої частини, її викладено у відповідних розділах невід'ємно від теоретичної складової. Це надає можливість самостійно навчитися перевтілювати теоретичні знання в практичну площину, що надасть відповідні вміння автономно вирішувати професійні завдання, сформує відповідальність за отримані результати та належні компетентності (табл. 1).

Таблиця 1

**Професійні компетентності, які отримують студенти після вивчення навчальної дисципліни**

Код компетентності	Назва компетентності	Складові компетентності
1	2	3
ТВОТС 1	Використовувати основні елементи симетрії для аналізу технологічних систем	Визначати основні елементи симетрії в технологічних системах
		Визначати елементи симетрії в технологічних системах та найбільш поширених виробничих процесах

1	2	3
		<p>Проводити аналіз впливу основ симетрії на розвиток фізичних законів</p> <p>Здійснювати комплексне оцінювання динамічних принципів симетрії</p> <p>Здійснювати комплексне оцінювання стабільності та змінності природних і штучних систем</p> <p>Формувати основні принципи системного аналізу</p> <p>Здійснювати комплексне оцінювання фізико-хімічних основ утворення матеріалів</p> <p>Формувати основи технологічних систем як основний елемент еволюції людства</p>
ТВОТС 2	Здійснювати комплексне оцінювання діаграм станів однокомпонентних і двокомпонентних систем	<p>Ідентифікувати спряженість в технологічних системах</p> <p>Визначати структурні особливості системи. Визначати класифікаційні критерії входів і виходів технологічних систем</p> <p>Застосовувати нормативно-технічну документацію для стандартизації технологічних процесів</p> <p>Застосовувати діаграми стану для визначення складу та поведінки матеріалів в цій системі у разі зміни умов їх існування</p> <p>Здійснювати аналіз будови діаграм стану однокомпонентних систем</p> <p>Здійснювати аналіз будови діаграм станів: <math>\text{SiO}_2</math>, <math>\text{MgO}</math>, <math>\text{ZrO}_2</math></p> <p>Здійснювати аналіз будови діаграм стану двокомпонентних систем</p> <p>Визначати основні види діаграм стану двокомпонентних систем для їх подальшого аналізу</p>
ТВОТС 3	Розробляти алгоритми для дослідження технологічних систем	<p>Визначати алгоритми для дослідження складних процесів</p> <p>Здійснювати комплексне оцінювання гідродинамічних процесів</p> <p>Здійснювати комплексне оцінювання теплових процесів</p> <p>Здійснювати комплексне оцінювання дифузійних процесів</p> <p>Здійснювати комплексне оцінювання механічних процесів</p>

1	2	3
		Здійснювати комплексне оцінювання хімічних процесів
		Здійснювати комплексне оцінювання біохімічних процесів
		Здійснювати комплексне оцінювання фізико-хімічних і комбінованих процесів
ТВОТС 4	Здійснювати контроль якості матеріалів і параметрів процесів у технологічних системах	Визначати зміни температури, тиску, ентальпії, ентропії та теплоємності матеріалів Визначати хімічний та фазовий склад матеріалу Здійснювати оцінювання мікроскопічної будови матеріалів Визначати пористість матеріалів Визначати гранулометричний склад сумішей Визначати структурно-механічні характеристики матеріалів Визначати межі міцності під час стискання, вигину та розриву зразків матеріалів Здійснювати оцінювання корозійної стійкості матеріалів

Навчальний посібник не претендує на повноту розкриття даних тем, але матеріал викладено відповідно до сучасних вимог стандартів вищої освіти й основних принципів Болонського процесу: фундаментальність, іноваційність та дієвість. Автори сподіваються, що навчальний посібник окрім студентів, для яких він призначений, буде корисним й іншим категоріям зацікавлених читачів, студентам інших спеціальностей в реалізації свідомої учбово-пізнавальної діяльності відповідно до індивідуальних здібностей.



# Розділ 1. Предмет і завдання навчальної дисципліни.

## Симетрія як основа порядку, співрозмірності та фізичних законів

### 1. Емпіричні закономірності та гармонія у природних і штучних системах

Термін "технологія" є похідним із двох грецьких слів "*технос*" (у перекладі – мистецтво, ремесло) і "*логос*" (у перекладі – наука). Тому технологію слід розуміти як науку про ремесла, а в сучасному значенні ремесла, – як науку про промисловість. Технологію слід розглядати у вигляді сукупності прийомів і методів, що здійснюються у певній послідовності і з певною тривалістю, що дозволяють створювати об'єкти з принципово новими якостями для задоволення потреб людини.

У процесі (від лат. – просування, зміна послідовних станів) еволюції (від лат. – розгортання) людства спостерігається поступальний розвиток промисловості, що базується на швидкому зростанні різних виробництв засобів праці і предметів споживання, наявності загальних закономірностей різноманітних технологій і взаємопов'язаності енергомасообміну. На сучасному етапі розвитку науки найважливішою концепцією (від лат. – сприйняття, система поглядів і чільних ідей) визнається матеріальна єдність мікро-, макро- і мегасвіту (розміри яких відрізняються приблизно на 44 порядки), універсальність і справедливість фундаментальних законів для будь-яких об'єктів природи, а також дискретність простору і часу на рівні квантових комірок  $10^{-35}$  м та  $10^{-43}$  с).

Терміном "природа" визначається сукупність усього існуючого, що корелює з терміном "всесвіт". Квант перекладається як порція і визначає мінімальну кількість якої-небудь фізичної величини. Усі природні процеси закономірно розвиваються і мають подібні стадії, що відображаються і на технологічних процесах. (рис. 1.1).

Математичні функції, наведені такими S-подібними кривими, називають логістичними. Вони відображають вирішення нелінійних диференціальних рівнянь, що моделюють процеси з ефектом внутрішнього опору розвитку.

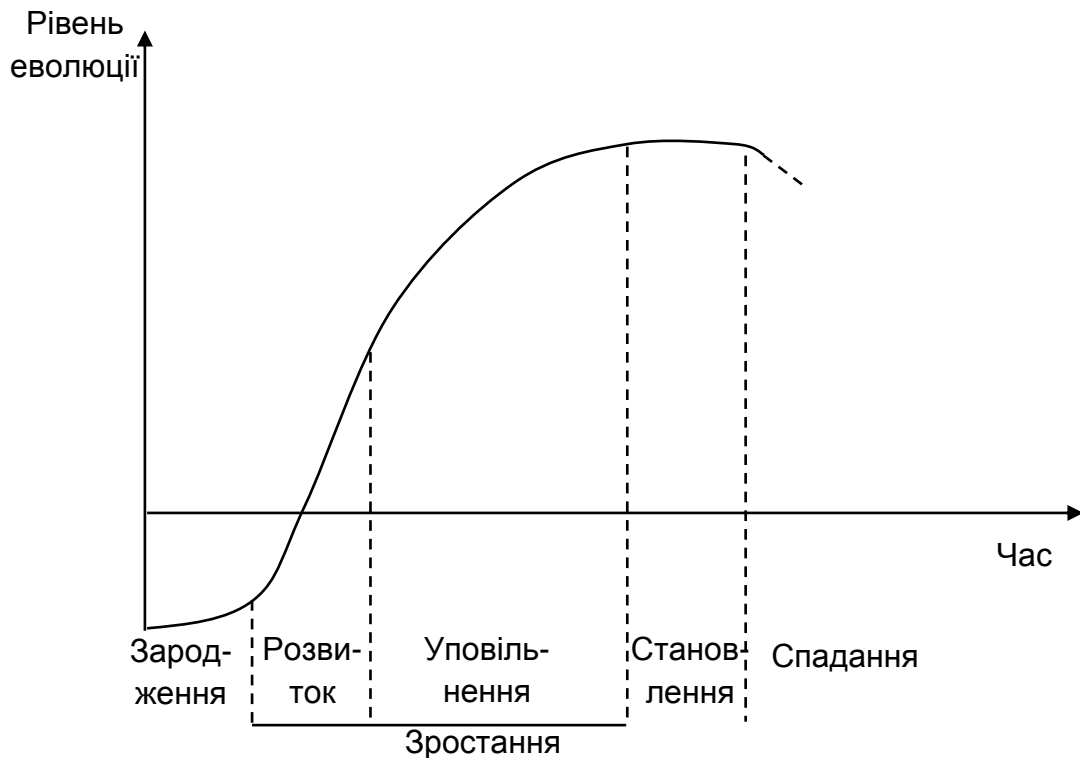


Рис. 1.1. Розвиток природних процесів

Становлення будь-якої технології базується на накопиченні емпіричного досвіду, що спочатку переймався людством безпосередньо зі спостережень за природними явищами і за закономірностями розвитку об'єктів живої та неорганічної природи. Не втрачають значення емпіричні закономірності і на сучасному етапі розвитку людства, оскільки на їх основі створюються сучасні технології і формуються актуальні наукові напрями – біоніка, геоніка, біохімічні технології, інформаційно-технологічні моделі колективних відносин на прикладах комах, що рояться, і т. д.

Із самих витоків розвитку людства люди спостерігали повторюваність і циклічність багатьох природних явищ – зміни дня і ночі, пір року, характер рухів різних органів у тварин і т. д. Наскельні рисунки первісних людей підтверджують усвідомленість ними понять повторюваності і періодичності. Ймовірно, образотворче мистецтво дозволило людині відзначити просторові закономірності повного суміщення одних фігур з іншими, елементи поворотної і дзеркальної симетрії, наявність пропорцій в зображуваних і реальних предметах. Для вираження цих закономірностей знадобилася нова чітка термінологія, яка почала розроблятися лише в часи Стародавньої Греції з уведенням Піфагором Регійским терміна "симетрія". У буквальному сенсі термін означає відповідність, пропорційність,

гармонію. Відхилення від симетрії Піфагор визначив терміном "асиметрія". Симетрія ототожнювалася зі спокоем не тільки в геометричному, але і механічному сенсі – відсутністю руху, збереження рівноваги. Наприклад, у стані рівноваги маси вантажів на кінцях коромисла однакові, а положення коромисла симетричне відносно центра ваги – обидві половини коромисла горизонтальні і їх довжини рівні. Асиметрія розглядалася як причина руху. Адже варто доповнити один із кінців коромисла додатковим вантажем, як рівновага порушиться і коромисло нахилиться, виникне рух. Гармонія і симетрія були ідентичними і сприймалися як просторові закономірності в розташуванні однакових предметів і їх частин.

Піфагор і його послідовники вважали, що в основі всього існуючого лежать числа ("Все є число") і кожному предмету відповідає певне відношення чисел. Пошук таких відношень, на думку вчених, становив суть пізнання, що мало назву "логос". Саме цей термін став першоосновою поняття науки. Пошук логосів для кожної речі привів до розвитку теорії чисел. Наприклад, логосом прямокутного трикутника вважали відношення 3 : 4 : 5, оскільки з відрізків відповідної довжини можна було побудувати прямокутний трикутник, а пропорційно змінюючи це відношення можна було побудувати подібні трикутники. З іншого боку, ідеалізація чисел призводила до містицизму. Зокрема, цифри 2 і 3 для піфагорійців уособлювали жіноче і чоловіче начала, а тому цифра 5 вважалася священною. Крім того, в цифрі 5 поєднувалося не тільки чоловіче і жіноче начала, а й симетрія ( $5 = 2 + 1 + 2$ ) і асиметрія ( $5 = 2 + 3$ ). Відповідно, п'ятикутник також вважався священною фігурою, символом гармонії і життя, а п'ятикутна зірка стала знаком приналежності до піфагорійського союзу. Важливо зазначити, що піфагорійцям під час аналізу розподілу відрізка (наприклад, АВ) на дві частини (точкою С) не просто надавалася можливість симетричного поділу (точка С у центрі відрізка) або асиметричного розподілу (точка С знаходиться ближче до одного з кінців відрізка). Учені ще раз підтвердили факт, відомий ще стародавнім єгиптянам і вавилонянам, коли точка С відсікає велику частину відрізка (АС), щодо меншої частини (СВ), оскільки весь відрізок (АВ) належить до більшої його частини (АС):

$$AC / CB = AB / AC. \quad (1.1)$$

Цю рівність піфагорійці називали золотим перетином або золотою пропорцією і застосовували його для побудови правильних симетричних

багатогранників: тетраедр, куб, додекаедр. За умови довжини відрізка  $AB = 1$ , золота пропорція спостерігається у разі довжин його частин:  $AC = 0,618$  і  $BC = 0,382$ , а числове значення відношення (1.1) дорівнює 1,618. Першість у застосуванні терміна золотого перетину, ймовірно, слід визнати за Клавдієм Птолемеєм, але він, як і Евклід, і Платон, і Леонардо да Вінчі та інші мислителі, не зміг поширити це визначення для масового застосування. Важко переоцінити роль піфагорійців у впровадженні численних закономірностей у всі сфери діяльності людини, в тому числі у сучасні технологічні системи і різні галузі науки. Причини прояви численних закономірностей у різних процесах і явищах сучасної людської діяльності часто дуже складні і недоступні для безпосереднього сприйняття, а багато з них не виявлені до теперішнього часу, що обумовлює чергові тенденції до містифіцизму. Навіть високо ерудовані люди не можуть не дивуватися гармонії багатьох закономірностей, подібних золотому перетину. Слід навести лише деякі приклади:

$$0,618 / 0,382 = 1,618; 0,382 / 0,618 = 0,618; 1 / 0,618 = 1,618;$$

$$1 / 1,618 = 0,618; 1 / 0,382 = 1 + 1,618 = 2,618;$$

$$d = 1,618 = \overline{1 + d} = \overline{1 + \overline{1 + d} + \dots};$$

$$d^2 = d + 1; 1 / d = d - 1; 1 / d^2 = 0,3824;$$

$$d^3 = d(d + 1);$$

$$d^4 = d^2(d + 1);$$

$$d^5 = d^3(d + 1);$$

$$d^n = d^{n-2}(d + 1).$$

Інваріантність золотої пропорції:

$$d = \frac{\sqrt{5} + 1}{2} = 1,618; \frac{1}{d} = \frac{\sqrt{5} - 1}{2} = 0,618$$

$$d(d + 1) = 1; d - 1 / d = 1.$$

Золота пропорція є рішенням квадратного рівняння  $d^2 = x(d + x)$  з більш точним ірраціональним значенням  $d = 1,6180339875\dots$ , що дозволяє переводити натуральні в ірраціональні числа і навпаки:

$$1 / d + 1 / d^2 = 1 = 0,618 + 0,382;$$

$$d + 1 / d^2 = 2 = 1,618 + 0,382;$$

$$d^2 + 1 / d^2 = 3 = 2,618 + 0,382;$$

$$d^2 + d + 1 / d^2 = 4 = 3,618 + 0,382 \text{ і т. д.}$$

Золота пропорція взаємопов'язана з числом  $\pi$ :

$$d = (\sqrt{5} + 1) / 2 = 2 \cdot \cos(\pi / 5);$$

$$\bar{d} = 4 / \pi \approx 1,27.$$

Числове значення золотого відношення  $d = 1,618$  називають також числом Фібоначчі, оскільки в XIII столітті італійський математик Леонардо Фібоначчі розглянув нескінченну послідовність, у якій кожен наступний член дорівнює сумі двох попередніх:

$$0, 1, 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, 34, 55\dots$$

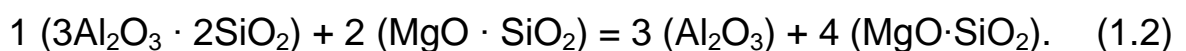
Фібоначчі запропонував два ряди відношень для членів цієї послідовності:

$$1) 2 / 1, 3 / 2, 5 / 3, 8 / 5, 13 / 8, 21 / 13, 34 / 21, 55 / 34\dots$$

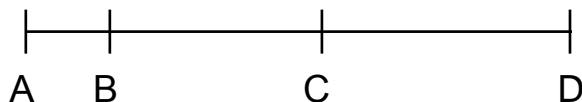
$$2) 2 / 1, 3 / 1, 5 / 2, 8 / 3, 13 / 5, 21 / 8, 34 / 13, 55 / 21\dots$$

Сума членів ряду 2 ( $\Phi$ ) точно відповідає числовому значенню золоті пропорції ( $\Phi = (1 + \sqrt{5}) / 2 = d = 1,6180339\dots$ ), а сума членів ряду 1 ( $\Phi_1$ ) на одиницю більше ( $\Phi_1 = \Phi + 1 = (3 + \sqrt{5}) / 2 = 2,6180339\dots$ ).

Деякі з кількісних відношень виявляються в різноманітних сучасних технологіях, але і до теперішнього часу знаходяться поза межею розуміння. Так, у технологіях корозійностійких сплавів відомо, що не будь-яка кількість легуючої добавки здатна збільшити корозійну стійкість, а лише якщо кількість такої добавки відповідає "правилу  $N / 8$ ", тобто складає  $1 / 8, 2 / 8, 3 / 8, \dots, N / 8$  мольних часток. Причини цієї закономірності не з'ясовані. У технології технічної кераміки виявлена здатність до самоорганізації реакцій між тугоплавкими оксидами і своєрідним диригентом у цьому процесі виступає реакція з стехіометричними коефіцієнтами у вигляді перших чисел ряду натуральних чисел:



У анатомії наголошується, що найбільш красиві і розвинені суглоби пальців рук відповідають стану "золотого вурфа" (з німецької – кидок) під час розподілу відрізка на три частини, який також взаємопов'язаний з числом Фібоначчі і золотою пропорцією ( $W = \Phi_1 / 2 = 1,309\dots$ ):



$$W = ((AB + BC) \cdot (BC + CD)) / (BC (AB + BC + CD)). \quad (1.3)$$

Будівельні вироби, архітектурні та рекламні об'єкти привабливі для людей і позитивно сприймаються, якщо розміри складових трикутників, пірамід, прямокутників і паралелепіпедів відповідають золотій пропорції, що відомо ще з єгипетських пірамід. Наприклад, у піраміді Хеопса відношення висоти ( $H$ ) і довжини підставки ( $L$ ) взаємопов'язані з числом  $\pi$  і золотим перетином:  $2H / L = d$ ;  $2L / H = \pi$ .

У періодичній системі елементів Менделєєва Д. І. також відзначені кореляції з золотою пропорцією. Слід нагадати, що масове число елемента  $A$  дорівнює сумі протонів  $Z$  і нейтронів  $N$  /  $A = Z + N$  і, якщо позначити  $j_1 = N / A$ ,  $j_2 = Z / N$ , то для елементів у таблиці  $j_1$  прагне до значення  $1 / d = 0,618$  знизу, для  $j_2$  – зверху, а максимальне наближення спостерігається у 94 елемента – плутонія. Періоди ефективних атомних радіусів дуже близькі числам ряду Фібоначчі: 2, 3, 5, 8, 13, 21...

У ботаніці для багатьох рослин відзначається структурне впорядкування в розташуванні квіток, лусочок, листя тощо (філотаксис), а також у їх спіральному "завихренні" (парастихи) таким чином, що кількість парастихів кожного типу є числами ряду Фібоначчі, а їх відношення – відповідним дробом для золотого перетину.

Фундаментальний взаємозв'язок математичних констант – основа натурального логарифма ( $e$ ), комплексного числа  $i$  ( $i^2 = -1$ ) і числа  $\pi$  /  $e^{2\pi i} = 1$ , не порушує своєї форми запису під час заміни числа  $\pi$  на  $d$  ( $\pi = 4 / \bar{d}$ ). Безумовно, що наведені приклади далеко не єдині і відображені досить спрощено. Разом з тим, емпіричні закономірності активно використовуються людиною в різних сферах діяльності незалежно від ступеня пізнання причин їх прояву в штучних технологічних системах,

а розвиток ідей симетрії в мікро-, макро- і мегасвіті забезпечує прогрес концепції їх єдності.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Розкрийте основні призначення технологічних систем.
2. У чому полягає сутність поняття "технологія"?
3. Охарактеризуйте основні стадії розвитку природних і технологічних процесів.
4. Наведіть приклади періодичних процесів у природі та їх відображення на поняттях співрозмірність, пропорція та гармонія.
5. Визначте поняття симетрія та асиметрія.
6. Розкрийте зміст підходу піфагорійців до пізнання природи.
7. Наведіть приклади золоті пропорції.
8. Наведіть приклади "золотого вурфа".

## **2. Розвиток ідей симетрії**

Завдяки стародавнім філософам поняття "симетрія" не тільки установлене в сенсі просторової закономірності, але і поширилося в інші сфери діяльності людини, становлячи вид узгодженості окремих частин для їх об'єднання в ціле. У середні століття панували архаїчні догмати в усіх сферах життєдіяльності, розвитку ідей симетрії не постерігалось аж до XIV ст. З цього періоду розвивається новий виток у створенні творів мистецтва видатними художниками, скульпторами та архітекторами. Основні кроки в пошуку міри гармонії і симетрії зроблено Леоном Баттіста Альбертом, який вивчав спотворення простих симетричних фігур під час їх зображення на площині і поклав початок ученню про перспективу і пропорції. Доповнив це вчення П'єрро делла Франческа під час розгляду проєкцій симетричних багатогранників і побудови вписаних і описаних навколо них кіл. Значний внесок у взаємозв'язок науки і мистецтва зробив відомий художник Альбрехт Дюрер, який геометричні вимірювання та побудови звів у ранг основ образотворчого мистецтва. Прекрасне ототожнюється художником правильним, пропорційним, симетричним. І не випадково, що подальший розвиток ідей симетрії починається в царстві кристалів.

Слово "кристал" у Стародавній Греції позначало лід, а кристалом стали називати природний мінерал – гірський кришталь, який є досить чистим і прозорим кварцем, що робило його схожим на лід. Властивості мінералів вивчалися для розвитку гірничої справи, але їх опис обмежувався кольором і чистотою, ніяких зіставлень форми кристалів із опуклими багатогранниками довгий час не робилося. На підтвердження варто навести відомості про те, що один з основоположників гірничої науки Георг Агрикола (німецький лікар, 1494 – 1555 рр.) створив систему для розпізнавання мінералів на основі ознак – колір, блиск, прозорість, маса і навіть смак. Але у ході цього форма описувалася лише термінами – округла, циліндрична і незграбна. Загальмувало майже на 100 років розвиток ідей симетрії і неправильне вчення Конрада Геснера про мінливість кутів між гранями в кристалах. Великий Кеплер звернув увагу на збереження шестикутної форми сніжинок і відсутність п'яти або семикутних сніжинок, що свідчило про сталість гран кутів і підпорядкування кристалів законам геометрії. Остаточно встановив закон про сталість кутів між гранями кристалів конкретного типу датський учений Ніколас Стенон (1638 – 1686 рр.). Наука того часу ще не була диференційованою за сферами діяльності і багато великих відкриттів здійснювали люди з широкою ерудицією, серед яких було багато лікарів. Так і Стенон, що отримав медичну освіту в Копенгагенському університеті, прославився не тільки дослідженнями слізогінного апарату людини, будовою мозку і діяльності серця, а й встановленням названого закону, а палеонтологи вважають його засновником палеонтології за висновок про належність дивних "трикутних каменів" до скам'янілих зубів стародавніх акул. Ймовірно, багатьом іншим ученим того часу довелося заново перевідкривати закон сталості кутів кристалів у ході становлення кристалографії як науки про освіту, властивості і зовнішні форми кристалів.

Створення кристалографії ґрунтувалося на вивченні геометричних форм кристалів різних мінералів, закладене французьким інженером Жан-Батистом-Луї Роме-Делілем (1736 – 1790 рр.). Роме-Деліль помилково виокремлював лише 5 основних форм – тетраедр, куб, октаедр, ромбоедр і гексагональну дипіраміду. Більш послідовним був французький абат Рене Жюст Гаюї (1743 – 1822 рр.), який затвердив у кристалографії ідею симетрії не тільки до форми багатогранників, але й взаємопов'язання їх із фізичними властивостями. Перші елементи симетрії у вигляді осі описувалися ще Роме-Делілем, але введені в обіг Християном Самуїлом



Вейсом, а чітко довів неможливість у кристалах осей симетрії 5, 7 і більш високого порядків морський офіцер Огюст Браве (1811 – 1863 рр.). Віссю симетрії n-го порядку називають уявну пряму, під час повороту фігури навколо якої, ця фігура поєднується сама з собою за  $360^\circ / n$  раз. Фактично Браве заклав уявлення про просторову решітку кристалів, що в даний час сприймається абсолютно природною. Крім того, Браве ввів ще два елементи симетрії – центр симетрії і площину симетрії. У 1867 р. російський генерал, професор Артилерійської академії розробки теорії опору стінок знярядь тиску порохових газів скористався результатами зі своїх захоплень закономірностями в мінералогії і ввів у кристалографію нові складні осі симетрії. Ці осі називаються інверсійними і поєднують у собі повороти і відображення в центрі інверсій (симетрії). Складні осі симетрії виявилось можливим ввести комбінуванням поворотів і відображенням не лише в центрі симетрії, а й у площині симетрії. Це зробив у 1886 р. П'єр Кюрі, відомий дослідник радіоактивності. Такі осі симетрії названі дзеркальними, вони фактично тотожні інверсійним, але більш зручні і фізичні під час вивчення кристалів зі складним огранюванням і великою кількістю граней. Таким чином, усе різноманіття кристалів описується кінцевим набором з 9 елементів симетрії. Кристалографи називають такі набори точковими групами симетрії або кристалографічними класами. Кількість точкових груп симетрії не визначається простим підсумовуванням числа поєднань 9 елементів симетрії по 1, 2, 3, ..., 9, оскільки поєднання деяких елементів може породжувати нові, не задані спочатку елементи симетрії. Встановлення повної кількості точкових груп симетрії було творчим завданням. Кількість груп симетрії кристалів було встановлено Гадолінієм – 32 групи. Він встановив повний список усіх елементів симетрії в кожній групі і класифікував їх на 6 систем:

- 1) кубічна, найбільш симетрична, включає 5 груп, найбільш поширені форми цих кристалів – куб, октаедр і їх комбінації;
- 2) гексагональна, дещо менш симетрична, включає 12 груп кристалів, форми цих груп містять гексагональну призму;
- 3) тетрагональна, включає 7 груп, характерні форми цих кристалів – тетрагональна призма або піраміда;
- 4) ромбічна, що об'єднує 3 групи, форма кристалів найчастіше – ромбічна призма;
- 5) моноклінна, включає 3 групи, найбільш поширені форми кристалів – призми з непрямыми кутами;

б) триклинна, найбільш низькосиметрична, включає 2 групи, у складних формах цих кристалів легко виокремити лише поодинокі або подвійні грані.

Форма і зовнішній вигляд кристалів не можуть бути довільними і чітко обумовлюються симетрією: для всіх 32 груп симетрії складена таблиця з 47 геометричних фігур, які допустимі в якості простих форм і з яких "конструюється" будь-який кристал. Але, виявилось, що закони симетрії поширюються не тільки на певні форми кристалів, кількість їх граней і ребер, але диктують внутрішню їх будову і вказують суворе розташування складових його частинок – атомів, іонів і молекул. Сучасне уявлення про структуру кристалічних матеріалів базується на тому, що розташування величезної кількості молекул можна описати нескінченною просторовою решіткою. Щоб отримати таку решітку, треба взяти частку (молекула, іон, атом) і нескінченне число разів перемістити її уздовж трьох у загальному випадку не взаємно перпендикулярних напрямів на точно фіксовані відстані. Подумки з'єднуючи положення частинки після кожної трансляції (переміщення), буде отримано просторову решітку, яка визначена кутами між напрямками і величиною трансляцій. Однак раніше визначених елементів симетрії виявилось недостатньо для визначення закономірностей розташування частинок у просторовій решітці. Причиною є трансляції, як форма руху – вони взаємодіють із осями і площинами, обумовлюючи нові елементи симетрії – гвинтові осі і площину ковзаючого відображення. Гвинтових осей виявилось всього 11, у тому числі ті, що враховують відмінність правого і лівого, а для просторових решіток потрібно 21 елемент симетрії – величина трансляції, центр симетрії, 2 площини і 17 осей. Аналогічно тому, як були встановлені 32 точкові групи для зовнішніх форм (за допомогою комбінацій 9 елементів симетрії), була вирішена задача з визначення просторових груп симетрії. Російський академік, кристалограф Євграф Степанович Федоров і німецький академік, математик Артур Шенфліс вирішували цю проблему одночасно, дискутуючи виникаючі питання в листуванні, виправляючи виникаючі помилки. Публікації цих учених вийшли друком у 1891 р. з невеликим пріоритетом Федорова, де встановлено 230 просторових груп симетрії просторових решіток, якими суворо лімітовані місця розташування частинок у кристалах. Закони симетрії виявилися одними з найсуворіших законів природи і неухильно підтверджуються. Пряме підтвердження розробкам Федорова і Шенфліса було отримано після відкриття М. Лауе в 1921 р.

рентгенографічного методу визначення структури кристалів у перших дослідженнях батька і сина Бреґґ.

З розвитком науково-технічного прогресу виникло питання про відповідність реальної симетрії і абстрактних її образів. Адже перенесення законів симетрії геометричних фігур на кристали обмежило кількість і порядок осей симетрії – просторова решітка в кристалах виявилася несумісною з наявністю осей п'ятого і вище шостого порядків. Тобто абстрагування повинно мати свої межі, оскільки певною мірою об'єднується сприйняття реального світу. Зокрема, нерухомий диск із якого-небудь матеріалу можна ототожнити з геометричним образом – кругом і перенести на диск відповідні елементи симетрії. Однак, як і в раніше розглянутому випадку з трансляцією, якщо диску надати рух, наприклад, обертання, то його вже не можна ототожнити з геометричним образом і питання про його симетрію залишається не розкритим. Для більш реального розгляду природних об'єктів було потрібно розглянути симетрію матеріальних, а не геометричних фігур: фігури обертання, фігури з заокругленнями, площини з неоднаковими сторонами, стрілки та ін. У цьому напрямку отримали визнання заслуги П'єра Кюрі (1859 – 1906 рр.). Він розглядав ситуацію з виявленням точкових груп симетрії матеріальних фігур, якщо поступово збільшувати порядок осі їх симетрії. Для матеріальних фігур такий підхід, на відміну від кристалів допустимий. Спочатку розглядалася симетрична фігура з віссю першого порядку, потім 2, 3, ...,  $\infty$ . У межі така фігура поєднується сама з собою під час повороту на нескінченно малий кут і відповідає такому випадку конус, що обертається, причому може бути два різних випадки – у ході обертання вліво і вправо. Так з'явилася перша гранична точкова група Кюрі. Далі розглядалися матеріальні фігури з однією віссю симетрії і паралельними їй площинами симетрії: 1) група матеріальних фігур із віссю 1 і паралельно їй площиною симетрії; 2) група з віссю 2 і 2 паралельні їй площині; 3) група з віссю 3 і 3 паралельні їй площини тощо до граничного випадку: вісь нескінченного порядку і нескінченну кількість паралельних їй площин симетрії. Такою симетрією володіє конус, що покоїться, і друга гранична група симетрії Кюрі записується символом  $\infty/m$ . Символ  $m$  традиційно застосовується для позначення площин симетрії від французького слова *miroir* – дзеркало. Аналогічно міркуючи, Кюрі отримав всього 7 граничних точкових груп симетрії матеріальних тіл, куди крім раніше зазначених, входить група з віссю нескінченного порядку, перпендикулярна їй площина і центр симетрії ( $\infty/m$ ,

коса риска в символі вказує на перпендикулярність відповідних елементів симетрії) – обертовий циліндр. Потім група  $\infty/2$  із віссю нескінченного порядку і нескінченною кількістю перпендикулярних осей 2 порядку – циліндр, верхня і нижня частини якого закручено в різні боки, причому в двох варіантах – уліво і вправо з відмінностями верху і низу, тобто знаки закручування розрізняються. Наступна група  $\infty/m$  з віссю нескінченного порядку, нескінченною кількістю площин симетрії вздовж цієї осі, площиною симетрії, перпендикулярній осі  $\infty$ , центр симетрії. Цій граничній точковій групі відповідає циліндр, що покоїться. Далі йде група  $\infty/\infty$  з нескінченною кількістю осей нескінченного порядку і їй відповідає матеріальна фігура – куля, у якої всі радіуси закручені або вліво або вправо. Це не удаваний уможливлений образ. Такою фігурою може бути куля, внутрішня частина якої обертає площину поляризації світла. Остання гранична група позначається  $\infty/\infty m$  із нескінченною кількістю осей нескінченного порядку, що містить і нескінченну кількість площин і центр симетрії. Це звичайний шар. Відкриття Кюрі 7 граничних точкових груп симетрії матеріальних тіл дозволило поширити закони симетрії на всі об'єкти матеріального світу: природні та штучні, живі і неживі, а крім того – розглядати і явища, тобто перетворення, вимірювання, народження і деградацію матеріальних фігур. Для можливості порівняння симетрій введено поняття підгрупа і збудована ієрархічна структура граничних груп (рис. 2.1), де вершина симетричних матеріальних фігур зайнята групою  $\infty/\infty m$ , що описує симетрію простого шару. Низький рівень ієрархії зайнятий самою асиметричною групою матеріальних фігур  $\infty$ , а нескінченна кількість супідрядних груп описує все можливе різноманіття матеріальних об'єктів.

Подальший розвиток ідей симетрії реалізувався в класифікації матеріальних тіл на кінцеві, описувані точковими групами симетрії, і нескінченні (періодичні і безперервні), описувані просторовими групами. Така класифікація склалася після досліджень елементів симетрії барельєфів – односторонніх матеріальних фігур із відмінними лицьовою та зворотною частинами, які належать до найпростішого класу нескінченних матеріальних фігур – бордюрах (існує 7 груп симетрії бордюрів). Елементарна фігура в бордюрах переноситься уздовж одного виміру нескінченне число разів, відповідно, наявності елемент симетрії – трансляція. Інші елементи симетрії бордюрів випливають із самих елементарних фігур і вони можуть мати такий елемент симетрії, як полярність, тобто бути іншими в напрямку зліва направо, ніж у напрямку справа наліво.

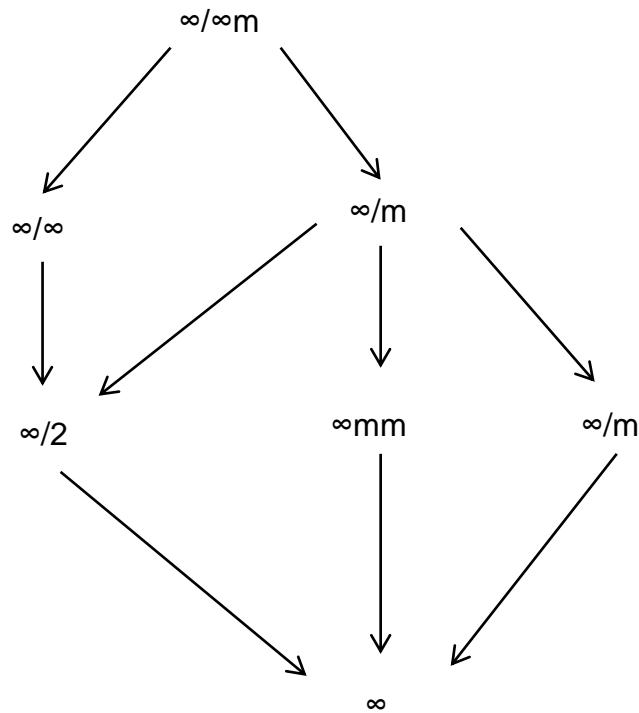


Рис. 2.1. Ієрархія граничних точкових груп матеріальних фігур

У свою чергу, бордюри є окремим випадком стрічок – нескінченних періодичних матеріальних фігур, у яких лицьова і виворітна сторони можуть відрізнятися. Крім елементів бордюрів у стрічках з'являються гвинтові осі другого порядку і центр симетрії. Наявність трансляції, гвинтової і простої осей симетрії, площин дзеркальної симетрії і ковзаючого відображення, центру симетрії, – обумовлює 31 групу симетрії стрічок.

Важливою для технічного застосування сукупністю матеріальних постатей є стержні – труби, гвинти ланцюга, плетені канати, шнури, нитки бус, стебла рослин, світлові і звукові промені, шківи на валу і т. д. У таких фігур теж є вісь трансляції і з нею можуть збігатися прості, дзеркальні і гвинтові вісі будь-якого порядку аж до нескінченного, що обумовлює велике число груп симетрії стержнів.

Кристали слугують прикладом дискретних тривимірних фігур, їх будову реалізовано перенесенням елементарної комірки вздовж трьох координатних осей. Але є приклади і безперервних тривимірних фігур (купа паперу, пакет листів плоского шиферу або фанери, колода карт), будову яких організовано перенесенням кінцевої фігури (лист, карта) в перпендикулярному їй площини напрямку або в більш загальному випадку – перенесенням нескінченного шару у напрямку нормалі до його площини. Виникає у ході цього характерний вигляд транстропної симетрії, що нагадує

шестигранну будову. Деякі з кристалів мають схожу будову (графіт), а чергування в кристалічній решітці шарів із різною конфігурацією осередків обумовлює явище політипізму – за умови однакового хімічного складу політипи відрізняються за властивостями через відмінності в порядку чергування шарів у їх структурі. Типовим прикладом є наявність великої кількості політипів у карбіді кремнію SiC – карборунда, важливого представника твердих матеріалів, абразивів. Кристалічна структура карборунда побудована у вигляді пакета шарів, що чергуються, двох типів – із кубічної і щільною гексагональною упаковкою атомів. Прикладне значення транстропної симетрії дуже велике для оптимізації схем укладання стержнів у тару (паль, труб, колод, олівців, сірників тощо), для проектування багатомісної оснастки пресів і екструдерів, для розробки ефективних сит і фільтрів зі стільниковою структурою (спеціальний термін в іноземній літературі – гонікомби) для фільтрації спеціальних сплавів, для виготовлення блокових виробів із комірчастими каналами – носіїв каталізаторів, адсорбентів, розсікачів полум'я.

Не менш важливими для технічного використання є сітчасті орнаменти – плоскі матеріальні фігури, що мають дві осі трансляції та елементарні осередки яких розмножуються вздовж напрямків у площині. Легко відзначаються приклади таких матеріальних фігур у шпалерах, кладці цегли, брущатих мостових, тканинах, лінолеумі, паркеті та ін. Існує 17 плоских просторових груп сітчастих орнаментів. Сітчасті орнаменти активно застосовуються в найсучасніших фізичних теоріях будови квазі-регулярних структур, слабкого хаосу, "космічних струн", циклотронного резонансу та ін. В окремих випадках застосовують моделі сітчастої павутини, що утворюється поворотом серії нескінченних паралельних ліній (непрямих у загальному випадку) на певний кут із певною частотою ( $q$  раз на кут  $\pi / q$ ). Така фрактальна павутина (класичний фрактал Коха), решітка Кагоме (елементарні комірки близькі за формою до трикутника і шестикутника), паркет Пенроуза, двовимірний ґрід. Виразність мозаїки, утвореної як окремий випадок паркета Пенроуза із застосуванням ромбічних паркетинок у формі ромбів двох типів – із гострими кутами рівними  $\pi / 5$  і  $2\pi / 5$ , легко бачити під час складання (виконати самостійно). У цьому випадку легко зазначити наявність симетрії 5 порядку, що в кристалічних решітках неприпустимо. Аналогічно можна отримати більш складну мозаїку 7 порядку із застосуванням трьох типів ромбічних паркетинок з гострими кутами  $\pi / 7$ ,  $2\pi / 7$  і  $3\pi / 7$  (підготувати з паперу

різного кольору і скласти за допомогою клею самостійно). Для вивчення структури квазікристалів часто використовують мультигрід – ґрати Аммана (пентагрід). У ньому система нескінченних паралельних прямих має товщину, а відстань між будь-якою парою сусідніх прямих дорівнює:

$$a_n = a_0 \cdot \tau_0^n, \quad (2.1)$$

де  $a_0$  – мінімальна відстань;

$\tau_0$  – золотий перетин ( $\tau_0 = (1 + \sqrt{5}) / 2 = 2 \cos (\pi / 5)$ );

$n$  – будь-яке ціле число.

Решітка Аммана необхідна для пояснення суті квазікристалічних структур, у яких у разі деяких значеннях  $q$  трансляційна симетрія губиться, мозаїка стає аперіодичною через появу нової властивості – локального ізоморфізму, що проявляється в аморфних матеріалах, у динамічних рідинах. Виникнення симетричних структур у рідких середовищах відомо давно, зокрема, вихрова доріжка Кармана – одномірний періодичний ланцюжок, а також конвективні осередки Бенара у формі бджолиних комірок, що утворюються під час нагрівання тонкого шару в'язких рідин у плоскому посуді, – двовимірні періодичні структури. Останні розглядаються як приклад самоорганізації в суцільному середовищі, де встановлюються стаціонарні течії в результаті конкуренції двох різних симетрій. Слід зазначити, що форма і симетрія кристалів характерні для неорганічної матерії, оскільки поданий найбільш примітивний тип організації структури – монотонна повторюваність, тобто проста трансляція елементарної комірки. З якої міри складності симетрії структури матерії виникають ознаки життя? Періодичні структури, на думку Е. Шредінгера, містять малий обсяг інформації, а на думку відомого кристалографа Белова Н. В. – містять мало ступенів свободи структурних елементів. У біологічних об'єктах широко наведена симетрія 5 порядку, яка організовує аперіодичні структури. Як золотий перетин є рішенням квадратного рівняння, якому задовольняє величина  $\cos (2\pi / 5)$ , так і числа  $\tau$  у рівнянні (2.1) є рішеннями кубічного рівняння для  $\cos (2\pi / 7)$  і ці числа розкладаються в розгалужені ланцюгові дроби, що обумовлює різноманітність аперіодичних структур і наявність симетрії 5 і 7 порядку можна вважати критерієм передбіологічних форм матерії, ознаками життя.

Слід повернутися до односторонніх фігур, представником яких були сітчасті орнаменти. Якщо до елементів симетрії сітчастих орнаментів

додаються такі, які "перевертають" поверхню площини (центр симетрії, осі другого порядку, в тому числі поворотні і гвинтові, площини симетрії дзеркальні і ковзного відображення), утворюються двовимірні нескінченні двосторонні фігури – шари. Існує 80 просторових груп шарів. Знання їх елементів симетрії практично значимо під час вивчення важливих природних об'єктів таких, як ленгмюрівські плівки, біологічні мембрани і тканини, а також для створення сучасних функціональних матеріалів зі спеціально організованими міжфазними межами, доменними стінками, місцями зрощення кристалічних двійників, епітаксійними плівками. Симетрія шарів активно досліджувалася в 1928 – 1929 рр. німецькими вченими Л. Вебером, К. Берманом і Е. Александером.

Варто нагадати, що кристали є представниками тривимірних матеріальних фігур (230 просторових груп) і саме їх дослідження поклало початок розвитку ідей симетрії, що склали науковий фундамент технологій, що розвиваються.

Важливий вид структурного впорядкування відзначається в деяких органічних сполуках, які отримали назву рідких кристалів і в даний час відомо більше 1 000 органічних речовин, що застосовуються у сучасних рідкокристалічних індикаторах, дисплеях, екранах LCD (від англ. *Liquid crystal display*). Такі речовини можна розглядати проміжними між твердими і рідкими. Як і для будь-якої рідини їм притаманні властивості плинності, поверхневого натягу, в'язкості, здатність набувати форму посудини, в яку вони поміщені. З іншого боку, вони відрізняються від рідини тим, що вони не ізотропні, а володіють анізотропією властивостей залежно від напрямку. Зокрема, як і багато анізотропних кристалічних твердих речовин, їх оптичні й електричні властивості змінюються залежно від напрямку прикладення. Діелектрична проникність і показник заломлення у таких речовинах залежить від орієнтаційної впорядкованості молекул. Молекули рідкокристалічних речовин мають розмірну невідповідність будови за одним або двома напрямками (паличкоподібні або дисковидної форми). Геометричні особливості побудови молекул сприяють паралельності їх взаєморозташування. Міжмолекулярні сили за умови такого орієнтаційного взаєморозташування малі і, у разі підвищення температури або інших зовнішніх параметрів понад критичний рівень, легко розриваються з формуванням безструктурної рідини. У безструктурному стані речовина перебудовується зі зміною властивостей у наближенні до рідини. Структурноорієнтаційні фазові переходи відбуваються під дією температури, електричних або магнітних полів.



Традиційними рідкими кристалами є суміші органічних речовин, відомі під аббревіатурою МББА (н-метоксибензилиден – н-бутиланилін) і ЕББА (н-етоксибензилиден – н-бутиланилін). Молекула МББА, наприклад, має паличкоподібну форму (з розмірною невідповідністю: довжина – декілька сотень нм, поперечні розміри – до десяти нм). На рис. 2.2 наведена структурно-хімічна формула МББА.

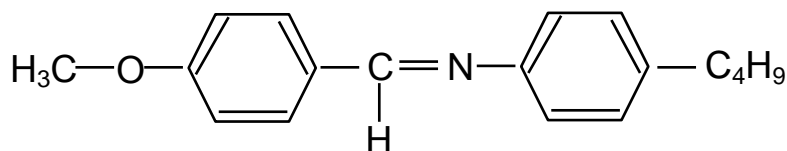


Рис. 2.2. Структурно-хімічна формула молекули МББА

Кожна молекула речовини, що має паличкоподібну або дисковидну форму, характеризується місцем розташування центру тяжіння, а сукупність молекул – домінантним напрямом орієнтації осей, визначеним одиничним вектором – директором (Д). Взаємне розташування центрів тяжіння молекул і спрямованість директора визначають три основні типи орієнтаційної впорядкованості рідких кристалів (рис. 2.3).

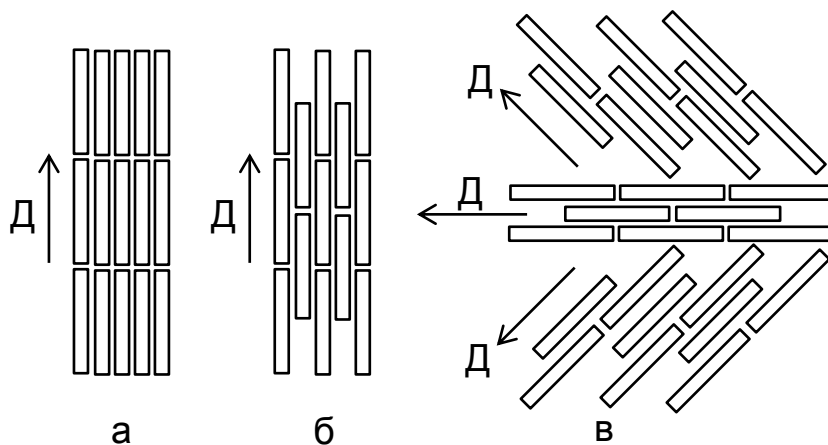


Рис. 2.3. Сметичні (а), нематичні (б) і холестеричні (в) рідкі кристали

Для речовин, у яких молекули мають сметичну орієнтацію (сметик), характерна шарувата структура з паралельною орієнтацією молекул у кожному шарі і розташуванням їх центрів ваги в одній площині. Нематики теж мають домінантоорієнтоване розташування головних осей молекул, але центри ваги молекул розташовуються більш вільно в обсязі, що

сприяє зниженню їх в'язкості (отже, здатність до переорієнтації поліпшується, час швидкодії – мілісекунди) і підвищенню об'ємного електричного опору.

У разі холестеричного типу орієнтації часто формується шарувато-спіральна структура, що утворюється упорядкуванням молекул із просторовим закручуванням їх головних осей так, що директор описує гвинтову лінію. Первісну впорядкованість рідким кристалам у технічних пристроях організують через орієнтаційну дію підкладок, часто, тонких плівок  $\text{SiO}_2$ . Відповідно, розрізняють планарну (гомогенну), нормальну (гомеотренну) і закручену (твісторну) первинні орієнтації рідких кристалів на підкладці. За умови планарної первинної орієнтації директор рідкої кристалічної речовини паралельний поверхні підкладки, за умови нормальної – перпендикулярний, у разі твісторної – директор закручується на певний кут за рахунок зміщення обмежують екран пластин, між якими знаходиться речовина з властивостями рідкого кристала. Оптичними характеристиками рідких кристалів керують за допомогою електромагнітних сигналів.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Розкрийте сутність закону постійності кутів між гранями кристалів.
2. Визначте сутність таких елементів симетрії, як обертові та дзеркальні вісі.
3. Скільки крапкових груп симетрії кристалів та у кількох системах їх класифікують у кристалографії?
4. Визначте сутність поняття трансляційна симетрія.
5. Дайте перелік 6 основних систем симетрії кристалів.
6. Визначте поняття таких елементів симетрії, як гвинтова вісь, центр симетрії, площість симетрії.
7. Скільки існує просторових груп симетрії кристалів?
8. Покажіть відсутність можливостей наявності у кристалічних решітках зворотних вісей симетрій п'ятого та більше шостого порядку.
9. Наведіть приклади вісей симетрії п'ятого порядку в біологічних формах.
10. У чому різниця симетрії кристалів і симетрії матеріальних тіл?
11. Визначте ієрархію граничних точкових груп матеріальних фігур.
12. Наведіть приклади полярності – як елемента симетрії бордюрів, стрічок, стержнів, слоїв.

13. Наведіть приклади сітчастих орнаментів, паркетів, мозаїк.
14. Визначте умови виникнення квазікристалів із позицій порушення симетрії.

### 3. Симетрія в основі фізичних законів

У міру розвитку ідей симетрії вони все більшою мірою перетворювалися на потужний стимул науково-технічного прогресу, створюючи фундаментальні основи нових галузей знань. Черговий поштовх у науці і техніці був даний в 1944 р. кристалографом, академіком Олексієм Васильовичем Шубніковим. Ним відкрито поняття антисиметрія під час подальшого розгляду елементів симетрії матеріальних фігур. У ході аналізу симетрії матеріальних фігур Шубніков А. В. зрозумів необхідність враховувати і властивості цих фігур, особливо якщо якась з них може набувати двох протилежних значень. Фігури з протилежними властивостями можуть бути рівними, але це вже антирівність, як у випадку шарів, негативу і позитиву фотографії, зліпок і медаль і т. п. Найзручніше позначати протилежні властивості знаками "+" і "-" або кольором: чорним і білим. Приписуючи фігурі властивості знака (кольору), фізично позначається полярність і фігура може бути залежно від обставин або білою або чорною (+ або –). Але тоді необхідно вводити поняття нейтральної матеріальної фігури, тобто без знака (кольору), що може бути одночасно позитивна і негативна (сіра). Крім того, слід врахувати і матеріальні фігури змішаної полярності, що складаються з позитивних (білих) і негативних (чорних) частин.

У антисиметрії існують свої елементи. Варто познайомитися з основними з них на улюбленому прикладі Шубнікова А. В., коли зі шкіри з різним забарвленням треба зшити пару рукавичок із відворотами. Можна зшити 4 варіанти рукавички: права біла з чорним відворотом, ліва біла з чорним відворотом, права чорна з білим відворотом і ліва чорна з білим відворотом. Зрозуміло, що праву рукавичку можна вивернути і одягнути на ліву руку і навпаки, відповідно, кожна рукавичка може бути і лівою і правою, і чорною та білою. Тому цілком природно, симетрично рівні не тільки ліві і праві рукавички, як у класичній симетрії, але і симетрично антирівні рукавички різних кольорів. Треба позначити білий колір знаком "+", чорний – "-", буквами "Л" і "П" – ліву і праву рукавички. Очевидно, що

$L+$  і  $P-$ , а також  $L-$  і  $P-$  попарно зв'язують у симетричні матеріальні фігури площині дзеркального відображення. Якщо спробувати ототожнити  $L+$  і  $L-$  або  $P+$  і  $P-$ , то необхідне "перекрашування" однієї з них, що є новим елементом і ця операція називається антиотождненням. Аналогічно для перетворення  $L+$  в  $P-$  або  $L-$  в  $P+$  потрібно не тільки "перекрашування", а й відображення в дзеркальній площині. Така операція раніше не була відома і називається антивідображенням, їй відповідає новий елемент – площина антисиметрії. Як і в звичайній симетрії, в антисиметрії існують поворотні осі симетрії з можливим лівим або правим напрямом, а також відповідні дзеркальні елементи антисиметрії. Характерним є перетворення матеріальних фігур під час дії на них елементи симетрії, що включають осі парних і непарних порядків. Діючи аналогічно до Гадоліну, Шубніков А. В. і послідовники його наукової школи всі можливі групи антисиметрії кристалів і матеріальних фігур: (122 групи для кристалів; нескінченну кількість груп антисиметрії матеріальних фігур) класифікували для односторонніх бордюрів, стрічок, стрижнів, шарів і тривимірних фігур (шубніковські групи).

Відкриття антисиметрії мало істотне прикладне значення для розвитку теорії коливань атомів у молекулах, описи магнітних структур ферромагнетиків і антиферромагнетиків, становленню нового методу досліджень матеріалів – коливальної спектроскопії. Разом із тим, в антисиметрії матеріальним фігурам надавалося тільки одна властивість, що може набувати тільки два антиривних значення (чорне – біле, плюс – мінус). Але якщо фізична властивість матеріальної фігури може набувати кілька значень або властивість не одну, то слід приписувати кожній властивості свій колір і ввести елементи симетрії, які перетворюють кольори за певними правилами. Саме в цьому напрямку став розвивати ідеї симетрії кристалограф академік Микола Васильович Белов (1891 – 1982 рр.), створюючи кольорову симетрію і виводячи 1 651 просторову групу. Кольорова симетрія стала важливим інструментарієм у вивченні просторової структури реальних кристалів з особливими властивостями – силікатів, боратів, арсенатів, германатів, фосфатів та ін. При цьому колір є лише певним кодом для позначення якої-небудь властивості і, чим більше враховується кольорів, тим більш значущі можливості застосування симетрії у вивченні конкретних структур.

Слід зазначити також, що симетрія суворо взаємопов'язана з математичними законами. Найбільш виразно взаємозв'язок виявляється з

теорією груп, математичну ідею розвитку якої заклав Еваріст Галуа. Цей французький математик був убитий на дуелі у віці всього 20 років. Одне із завдань, над якими працював Галуа, полягало у вирішенні алгебраїчних рівнянь довільних ступенів. Він шукав загальні закономірності між коренями будь-якого рівняння і довів, що вони утворюють групу – деяка множина, елементи якої пов'язані між собою спеціальними співвідношеннями і, що вивчаючи групу, можна досліджувати будь-яке алгебраїчне рівняння. Але ж перевіркою дії елементів симетрії на матеріальну фігуру проводяться дії, рухи, що поєднують фігуру саму з собою, так звані перетворення симетрії. У кожному разі такі перетворення утворюють групу. Тобто за допомогою елементів симетрії (геометричних образів) або за допомогою перетворень симетрії (рухів простору) можна отримати лише обмежену кількість способів прояву симетрії і всі вони пов'язані між собою єдиною математичною залежністю. Математичний апарат теорії груп розвивав французький математик Камілл Жордан (1838 – 1922 рр.) і зміг вивести (з уточненнями німецького кристалографа Леонарда Зонке) всі можливі 174 групи рухів матеріальних фігур і знайти їм відповідні типи систем точок, об'єднані в групи. Правильність розробок перевірів німецький математик Б. Міннегерода під час виведення з інших принципів 32 точкових груп симетрії кристалів, а в 1891 р. – Шенфлісом під час виведення 230 просторових груп симетрії.

Відмічувана відмінність показників заломлення кристалів залежно від напрямку вимірювання – анізотропія ("анізо" – різний, "тропос" – властивість), дозволило шотландському фізику Дейвіду Брюстеру (1781 – 1868 рр.) преломлюючі властивості кристалів подати спеціальними поверхнями – оптичними індикатрисами. Виявилось, що оптичні властивості конкретним чином визначені елементами симетрії кристалів. Аналогічно оптичним індикатрисам були побудовані індикатриси теплопровідності (французький фізик Шарль Сенармон (1808 – 1850 рр.)) і показано, що і в цьому випадку зміни теплопровідності в кристалах визначено їх симетрією. Німецькі фізики Франц Нейман (1798 – 1895 рр.) і його учень Вольдемар Фойгт (1850 – 1919 рр.) довели ще більш важливе значення елементів симетрії кристалів для змін їх пружних характеристик. Ф. Нейман зрозумів загальний закон – будь-яка фізична властивість кристалів визначена його симетрією, а В. Фойгт розвинув і розповсюдив його. У фізиці цей закон формулюють як принцип Неймана: "всі системи операцій, в результаті яких форма кристала поєднується сама з собою, повинні визначати

систему ефектів, які ця система операцій сама породжує". Фактично цим принципом було покладено початок вивчення фізичних властивостей кристалів за допомогою симетрії, а для математичного опису визначальних властивостей Фойгт ввів новий математичний апарат – тензори. Справа в тому, що деякі фізичні властивості кристалів ізотропні, що не залежать від напрямку вимірювання (щільність, теплоємність, питомий обсяг, температура плавлення і ін.) і їх можна подати одним числом – скаляром, інші властивості залежать від напрямку вимірювання (анізотропні, від "тропос" – напрям, а – частинка заперечення) і пов'язані зі впливаючими потоками (тепло, електричний струм), що визначає можливий їх опис векторами – числом із вказівкою напрямку. Але є фізичні величини, які можна подати взаємозв'язком двох векторів. Наприклад, показник світлопереломлювання, який визначений взаємозв'язком вектора напруженості електричного поля світлової хвилі і вектора її електричної індукції. Якщо кожен із цих векторів задати трьома його проекціями на осі координат, то коефіцієнтів пропорційності між векторами буде дев'ять, і кожен із них пов'язує два компоненти векторів, визначаючи преломлювальні властивості кристала в напрямі, заданому цими компонентами. Дев'ятка чисел і є тензор. Тензорами визначені не тільки показники заломлення, а й діелектрична проникність, пружні напруги, деформації, магнітна сприйнятливості та ін. Тензорна алгебра дозволила розглядати симетрію фізичних властивостей кристалів як симетрію того чи іншого тензора, що рівнозначно симетрії їх індикатрис. Таким чином, елементи симетрії будь-якої фізичної властивості повинні включати елементи симетрії кристала, а більш точне формулювання принципу Неймана: група симетрії кристала повинна бути підгрупою групи симетрії фізичного явища. Саме цей принцип став основоположним для нової науки – кристалофізики, розвиток якої був достатньо стрімким і яка не втрачає актуальності в сучасності. Не менш значущою подією стало і розуміння симетрії фізичних явищ, закладене в 1894 р. П'єром Кюрі статтею, в якій показано різницю симетрії електричного і магнітного полів: характеристична симетрія деякого явища – є максимальна симетрія, сумісна з існуванням явища. Тепер для опису електричного і магнітного полів застосовують різні математичні величини – полярним вектором напруженості електричного поля (під час зміни компонент цього вектора на осях координат сам вектор змінить свій напрям на протилежний), аксіальним вектором напруженості магнітного поля (у разі зміни всіх компонент

аксіального вектора на протилежне зміниться знак його обертання, наприклад, із лівого стане правим). Фактично П. Кюрі став розглядати симетрію як стан простору, в якому відбувається конкретне явище, ідентифікуючи симетрію фізичних явищ із симетрією математичних величин, які описують ці явища. У ході цього він сформулював загальний закон, що дозволяє робити висновок про можливість виникнення того чи іншого явища з точки зору симетрії: *Явище може існувати в середовищі, що володіє своєю характеристичною симетрією або симетрією однієї з підгруп його характеристичної симетрії. Іншими словами, деякі елементи симетрії можуть співіснувати з деякими явищами, але це не обов'язково. Необхідно, щоб деякі елементи симетрії були відсутні. Це і є та дисиметрія, яка створює явище.*

У наведеному формулюванні використовується термін "дисиметрія" (дис – заперечення), який введено в науку Луї Пастером (1822 – 1895 рр.). Вивчаючи зв'язок між здатністю речовин повертати площину поляризації лінійно поляризованого світла (оптичною активністю) і кристалографічною формою, – Пастер зазначив про наявність оптичної активності у кристалів із площиною дзеркального відображення і відсутність такої у дисиметричних кристалів, тобто тих, що не володіють відповідними елементами симетрії. У розумінні П. Кюрі цей термін ширше, оскільки симетрія розглядається як сукупність усіх її елементів, а дисиметрія як сукупність усіх відсутніх елементів симетрії. Сукупність елементів симетрії матеріальної фігури фіксує те, що вже є і ніби обмежує свободу її змін і перетворень. Дисиметрія, як сукупність відсутніх елементів симетрії, визначає ступінь свободи під час виникнення явищ і спрямованість будь-якого розвитку. Застосування закону Кюрі дозволило пояснити піроефект ("піро" – вогонь), відомий із давніх часів, у тому числі у турмаліні: нагрітий кристал однією стороною притягує попіл, а іншою стороною – відштовхує. Кристал турмаліну має чітко виражену полярність ограновування і було зрозуміло, що його абсолютно різні пірамідальні оголовки під час нагрівання накопичують електричні заряди різних знаків. З позицій закону Кюрі піроелектричним ефектом можуть володіти лише полярні середовища, симетрія яких описується групою  $\infty m$  або її підгрупами й у випадку кристалів може реалізуватися тільки в 10 полярних групах, що мають тільки осі симетрії або осі і паралельні їм площини симетрії (у турмаліну є вісь симетрії третього порядку і три паралельні їй площини симетрії). Відсутність поперечних площин і осей симетрії визначає дисиметрію і створює піроелектричний ефект.

П'єр Кюрі з позицій дисиметрії розглянув взаємодіючі фізичні явища і вивів принцип симетрії: "... під час накладення декількох явищ різної природи в одній і тій же системі їх дисиметрії складаються. Елементами симетрії залишаються тільки ті, які є загальними для кожного явища, взятого окремо". Для геометричних фігур цей принцип абсолютно очевидний (розглянути самостійно приклад із гексагональною пірамідою, проткнутою прямокутною призмою). Дієвість принципу Кюрі демонструє ефект Магнуса, суть якого полягає у такому. Якщо тече потік води, а в нього занурений торцевою поверхнею циліндр, що обертається навколо своєї осі (рис. 3.1), то половина бічної поверхні буде рухатися за течією води і прискорювати її, а інша половина – проти течії, сповільнюючи її. Відповідно, рівень потоку в одного берега підвищується (відмічено знаком "+"), а в іншого – знижується (відмічено знаком "-").

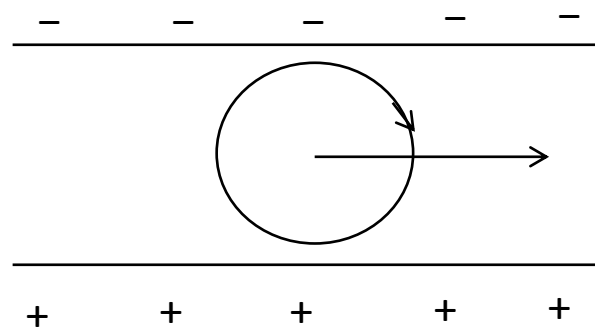


Рис. 3.1. Ефект Магнуса

Ця дисиметрія виникає через взаємодії явищ течії води (симетрія потоку  $\infty m$ ) і обертання циліндра (симетрія  $\infty/m$ ), що призводить до втрати всіх елементів симетрії крім площини симетрії, перпендикулярній осі обертання циліндра. Але всі напрями, що лежать в площині, полярні (їх кінці не однакові), відповідно, така симетрія сумісна зі зміною рівня води потоку. Аналогічно дисиметрія обумовлює ефект Холла – потік постійного електричного струму ( $\infty m$ ) в металевій пластині, розташованій між полюсами магніту ( $\infty/m$ ), – призводить до виникнення електричних зарядів на краях пластини. Можна навести будь-які інші приклади взаємодіючих явищ і побачити, що принцип Кюрі встановлює взаємозв'язок причин і наслідків. За вихідною симетрією фізичного об'єкта і симетрією зовнішнього впливу можна знаходити змінену впливом симетрію як загальну вищу підгрупу цих двох груп.



Практичну значущість і загальний характер дії сформульованого принципу продемонстрував сам П'єр Кюрі разом зі своїм братом Жаком у процесі відкриття п'єзоефекту (п'єзо – тиснути). Його суть зараз широко відома – якщо стискати деякі кристали, то на певних їх гранях виникнуть електричні заряди. До 1880 р. цей ефект не був відомий і брати Кюрі виявили його спочатку теоретично, а лише потім приступили до пошуку його експериментального підтвердження. Логічні міркування йшли в напрямі того, що піроелектричний ефект спостерігається у полярних кристалах і щоб поляризувати інший кристал (неполярний) треба чинити на нього дисиметричний вплив, який знизив би його симетрію до полярної. Перебравши різні фізичні дії, зупинилися на механічній деформації розтягування – стиснення (група  $\infty/m$ ). Накладаючи цей вид симетрії на кожну з 32 груп симетрії кристалів, визначали, в яких випадках виникає полярна симетрія. У центросиметричних групах ні в разі якої орієнтації кристалів полярність не можлива, оскільки в них є центр симетрії і в групі  $\infty/m$ , що виключає виникнення полярної осі. Вийшло, що лише дисиметрія, що складається у відсутності центру симетрії, єдино сумісна з існуванням п'єзоефекту. Пошук відповідного кристала не змусив себе чекати, оскільки стиск кристалів кварцу уздовж осі другого порядку забезпечував потрібний ефект. Причому, прогнозувалося, що стиснення вздовж осі третього порядку не змінить виду симетрії і ефекту не відбудеться. Експериментами повністю підтвердилися теоретичні висновки, зроблені на основі застосування принципу Кюрі.

Роботи П'єра Кюрі з питань симетрії довгий час не впливали на розвиток фізики. Однією з причин цього був значний досвід підходу до симетрії з позицій механіки. У законах класичної механіки (Ісаак Ньютон (1643 – 1727 рр.)) постулювали однорідність простору і часу ( $\infty/\infty t$  – ізотропна сфера), рух описувався диференціальними рівняннями з вхідними в них координатами тіла, часом і силами в інерційних системах (система координат або в стані спокою, або рівномірно і прямолінійно рухається). Рівняння руху в цьому випадку інваріантні (не змінюють свого виду) щодо перетворень координат і часу (перетворення Галілея – Ньютона). Лише розробка спеціальної та загальної теорії відносності зажадала змінити підхід Ньютона і простір – час стали розглядатися в єдності, розробити перетворення (Лоренца – Пуанкаре), що виявило тісний взаємозв'язок симетрії з фундаментальними законами збереження (французький математик Жозеф Лагранж (1736 – 1813 рр.), пруський математик Еммі Нетер

(1882 – 1935 рр.)). У фізиці ХХ століття став панувати теоретико-інваріантний підхід і виокремлюватися три класи принципів: фізичний закон, який визначається математичним рівнянням; група симетрії щодо якої цей закон незмінний; сукупність фізичних величин, що задовольняє законам збереження. У ході цього домінуючий вплив робить група симетрії. Лауреат Нобелівської премії з фізики Еуген Вігнер вважає існування трьох рівнів опису у фізиці: рівень явищ (подій), законів природи і принципів симетрії. Рівень явищ самий тривіальний – це все, що відбувається в природі: рух тіл, випускання і поглинання випромінювань, зіткнення частинок та ін. Між різними явищами існують взаємозв'язки, часто не очевидні, що становлять закони природи і їх відшукання – мета науки. Пізнання властивостей симетрії наділяє структурою закони і встановлює між ними взаємозв'язок. Тобто закони природи встановлюють взаємозв'язки в світі явищ, а симетрія – серед законів. Відповідно, закони природи керують явищами, принципи симетрії – законами природи, тобто це закони фізичних законів.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Охарактеризуйте властивості матеріальних тіл із позиції антисиметрії.
2. Наведіть основні поняття кольорової симетрії.
3. Які схожі ознаки перетвореної симетрії з математичною теорією груп?
4. Наведіть докази того, що фізичні властивості кристалів детерміновані симетрією їх решіток.
5. Дайте визначення принципу Неймана про взаємозв'язки властивостей кристалів та типу кристалеві решітки.
6. Проаналізуйте підхід П. Кюрі – розглядати симетрію як стан простору.
7. Поясніть поняття "дисиметрія" та "всебічний закон симетрії".
8. Як було відкрито піроелектричний ефект, ефект Магнуса, ефект Холла?
9. Розкрийте поняття інваріанта часу – простору.
10. Поясніть, яким чином закони природи встановлюють взаємозв'язки між явищами, а симетрія – між законами.

## 4. Простір мікросвіту та симетрія

Принципи симетрії лежать в основі законів класичної, релятивістської і квантової механіки, але не мають наочного уявлення, хоча належать до геометричних принципів, оскільки базуються на перетвореннях простору-часу, встановлюють структуру законів і виражаються за допомогою фізичних величин самих явищ (незалежність явища щодо зрушень у часі виражається через тимчасові інтервали, незалежність явища щодо поворотів у просторі – через довільні кути і т. д.). Пізнання мікросвіту привело до встановлення нових принципів симетрії, які називають динамічними або калібрувальними, частина з яких є наближеними. Ці принципи належать до певних типів взаємодій, а не до зв'язків між явищами і виражаються у вигляді законів. Інтенсивність розвитку знань про мікросвіт дуже значна, про що свідчить реалізація міжнародного наукового проекту з будівництва великого адронного (пер. з грецьк. – сильний, великий) коллайдера і експерименти з виявлення "частки бога" або частинки Хіггса (H-мезона). Багато питань про будову мікросвіту надійно не вирішені та відповідні подання коригуються, але загальне ознайомлення з динамічними принципами симетрії необхідно.

Перш за все, слід зазначити, що приблизно 50 років тому картина мікросвіту уявлялася фактично завершеною – є певна кількість елементарних частинок, із яких усе побудовано (квант електромагнітного випромінювання – фотон, електрон, протон і антипротон, нейтрон і антинейтрон, мезон і гіпотетична частинка нейтрино). Ядра атомів представлялися побудованими з протонів і нейтронів, у ході цього протони несуть одиничний позитивний заряд і їх сукупність визначає заряд ядра, а нейтрони – не мають заряду, але за масою майже рівні протону і роблять визначальний внесок у атомну вагу. Між протонами і нейтронами в ядрах атомів діють сили тяжіння і в них бере участь мезон. Нейтрино вважали нейтральною частинкою без заряду і яка має маси спокою, як фотон, що зводило її функцію до балансування закону збереження енергії у процесі ядерних реакцій. Позитрон, антипротон і антинейтрон вважали можливо існуючими античастинками – "будівельними" елементами антиматерії, які здатні аннігілювати (з нім. ніхель – ніщо) – взаємознищуються з утворенням фотонів. Однак фізика елементарних частинок дуже інтенсивно розвивалася і відкривала все нові і нові елементарні частинки. Стали робитися спроби

звести їх в єдину таблицю, подібну таблиці Менделєєва Д. І. для хімічних елементів. До теперішнього часу загальноприйнятої систематизації елементарних частинок немає, хоча накопичений значний досвід про більше ніж сто частинок і античастинок. Проблема систематизації виявилася не тільки в кількості елементарних частинок, але і в їх головній властивості – взаємоперетвореннях, які ставлять під сумнів навіть поняття елементарності, відображає незмінність, фундаментальність, надійність.

Зараз припускають, що світ складається з речовини, полів та інформації, яку не можна віднести ні до речовини, ні до полів. Речовина складається з кварків і лептонів, а квантами полів є фотони, бозони, глюони, гравітіно і гравітони, мезони, в тому числі Н-мезони – частинка Хігса. З найбільш загальних класифікаційних ознак слід зазначити розподіл усіх елементарних частинок на бозони і ферміони, відповідно до підпорядкуванням статистикою Бозе – Ейнштейна або Фермі – Дірака. За часом життя частинок виокремлюють: стабільні (електрон, позитрон, фотон, нейтрино), квазі- або метастабільні ( $>10^{-29}$  с) та резонанси ( $<10^{-22\dots-24}$  с). За здатністю брати участь у взаємодії виокремлюють 4 групи: адрони (беруть участь у всіх видах взаємодій), лептони (беруть участь у всіх видах взаємодій, крім сильного, а нейтрино бере участь і в електромагнітному), фотон (бере участь тільки в електромагнітній взаємодії) і гравітон (передбачувана участь у гравітаційній взаємодії). У групі лептонів (лепто – легкий) передбачається наявність 6 елементарних частинок, з яких відомі чотири, в тому числі електрон і два різновиди нейтрино. Група адронів поділяється на підгрупи: мезони (мезос – проміжний) і баріони (бар – тяжкість), кількість яких велика, а найбільш відомі – нейтрон і протон.

Головна властивість елементарних частинок – їх взаємні перетворення в ході ядерних реакцій, які реалізуються у величезній кількості в навколишньому просторі в космічних променях, у надрах зірок, у лабораторіях і т. п. Ядерні реакції підкоряються законам збереження, оскільки елементарні частинки характеризуються спеціальними величинами, що відображають їхню індивідуальність. Насамперед, це електричний заряд, відповідно, елементарні частинки можуть мати одиничний негативний, одиничний позитивний заряд або нейтральний – мають нульовий заряд. За одиницю заряду прийнята абсолютна величина заряду електрона. У баріонів є специфічний заряд – баріонний, який визначає здатність баріонів до взаємодій, але баріонного поля, подібного електромагнітному, –

не існує. Тому про баріонів заряду ( $B$ ) говорять як про квантове число, що характеризує певну ступінь свободи частинок. Для всіх баріонів  $B = 1$ , для антибаріонів  $B = -1$ , а інші частинки мають нульовий баріонів заряд.

Протон і нейтрон, як основні баріони, дуже схожі один на одного і за пропозицією нобелівського лауреата Вернера Гейзенберга їх можна вважати однією і тією ж часткою – нуклоном, що відрізняються своїм станом – ізоспином ( $I$ ). Ізоспин теж квантове число і для протона  $I = 1/2$ , а для нейтрона  $I = -1/2$ . Усі адрони прийнято характеризувати ще одним квантовим числом – дивність ( $S$ ), воно може бути позитивним чи негативним, але обов'язково цілим і  $|S| \leq 3$ . Крім того, використовується ще таке квантове число, як парність ( $P$ ), яке може набувати тільки двох значень:  $+1$  і  $-1$ . Парність характеризує властивість хвильової функції частинки змінювати або зберігати свій знак під час зміни знака всіх трьох просторових координат, що фактично відповідає просторовому перетворенню – відображенню в трьох взаємно перпендикулярних площинах або в центрі симетрії (права система координат переходить у ліву). Різні значення парності фактично відповідають двом можливостям для частинки: 1) або вона перетвориться в собі у ході відображення в площині симетрії, як скаляр (група  $\infty/\infty$  і її геометричний образ сфера) або, як полярний вектор (група  $\infty$  – одноконечна стрілка); 2) або, як псевдоскаляр (група  $\infty/\infty$  – сфера із закрученими радіусами) або, як аксіальний вектор ( $\infty/$   $m$  – відрізок прямої з обтікаючою стрілкою). Є й інші квантові числа, але їх взаємозв'язок із симетрією не так наочний, як для зазначених. З першою динамічною симетрією в мікросвіті люди зіштовхуються у процесі розгляду ядер елементів. Сили між протонами і нейтронами в ядрах не залежить від електричного заряду, а подібність властивостей частинок нуклона допускає заміну нейтронів на протони. Відповідно, майже однакові властивості відзначаються у так званих дзеркальних ядер (наприклад,  $Li^{+7}$  з 3 протонами і 4 нейтронами і  $Be^{+7}$  з 4 протонами і 3 нейтронами). Ця дзеркальна динамічна симетрія наближена, оскільки невелика відмінність за рахунок різниці в зарядах все ж є. Інша динамічна симетрія обумовлена можливістю існування антисвіту. У антисвіті у кожної частинки, крім фотона, є свій антипод, тобто аналогічна за масою, але з протилежним електричним зарядом. У незаряджених елементарних частинок змінюються на протилежні інші властивості, наприклад, напрям власного моменту (спина) орієнтовано за напрямом руху у нейтрино (гвинт із

лівою нарізкою), а у антинейтрино – проти (гвинт із правою нарізкою). Симетрія світу і антисвіту точна, що викликало ряд питань про те, чому ж реальний світ складається з частинок, а античастинок зовсім мало. Вважають, що в цьому питанні відіграв свою роль випадок, який визначає стохастичний характер багатьох законів. У момент утворення Всесвіту були дві рівноймовірні можливості виникнення частинок і античастинок, але реалізувалася одна, що подібно скочуванню кулі з пагорба в одну з двох долин – або одна, або інша сторона схилу і напрям скочування. Кількість діючих у природі сил обмежують 4 типами:

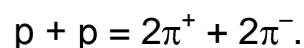
1) гравітаційні – сили тяжіння між будь-якими тілами, пропорційні масам цих тіл і, отже, в мікросвіті їх роль незначна;

2) електромагнітні – сили, що діють між будь-якими зарядженими і намагніченими тілами, відповідно, між зарядженими і несучими магнітний момент частками (вважали, що нейтрино й антинейтрино не беруть участі в цьому виді взаємодій);

3) слабкі сили, відповідальні за перетворення елементарних частинок;

4) сильні, відповідальні за утримання нейтронів і протонів в ядрах атомів і які ототожнюють з так званим глюонним полем. Сильні взаємодії перевищують електромагнітні приблизно в сто разів, а слабкі – в  $10^{14}$ .

Слід розглянути докладніше, в якому вигляді застосовувалися ідеї симетрії до ядерних реакцій на прикладі реакції анігіляції протона  $p$  і антипротона  $\bar{p}$ , в результаті якої утворюються дві позитивні і дві негативні піонії ( $\pi$ ):



Симетрія електричних зарядів у цій реакції забезпечується – ліворуч і праворуч сумарний заряд дорівнює нулю. Зміну знака заряду частинки називають C-перетворювачем, а закон збереження електричного заряду C-інваріантністю. Баріонів заряд у цій реакції також зберігається, оскільки для протона  $B = 1$ , для антипротона  $B = -1$  піонії мають нульовий баріонів заряд. Аналогічно зберігається ізоспин, оскільки для протона  $I = 1/2$ , для антипротона  $I = -1/2$ , для  $\pi^+ / I = +1$ , для  $\pi^- / I = -1$ . Дивність теж зберігається, оскільки для всіх учасників цієї реакції  $S = 0$ . Перевірка на збереження парності також забезпечує симетричність реакції, оскільки для протона:  $p = 1$ , для антипротона:  $p = -1$ , для піоній:  $p = 1$ , а

сумарна парність частинок у правій і лівій частинах реакції розраховується за формулою:

$$p = p_1 \cdot p_2 \cdot p_3 \dots p_n (-1)^k,$$

де  $p_1, p_2, \dots, p_n$  – парність часток;

$k$  – загальний кутовий момент системи і в даному випадку дорівнює сумарному моменту обертання частинок – спину (для протона й антипротона  $1/2$ , для піонів  $0$ ).

Підставляючи відповідні значення, буде отримано значення для частинок у правій і лівій частинах реакції рівним одиниці. Збереження парності свідчить, що всі частинки перетворюються самі в себе у процесі переходу від правої системи координат до лівої (тобто під час відображення в площині симетрії). Перетворення парності називають  $P$ -перетворенням і закон збереження парності –  $P$ -інваріантністю. Подібно хімічним реакціям взаємодія протона й антипротона може, хоча і з меншою ймовірністю, бути оберненою, тобто реакцію анігіляції припустимо розглядати здатною протікати не тільки зліва-направо, а й справа-наліво. Такий процес зручно трактувати як процес звернення часу або  $T$ -перетворення. Його не слід розуміти буквально, але принципівих заборон в мікросвіті на звернення часу немає. Тобто подібний процес характеризується заміною швидкостей усіх частинок на зворотні з відповідною зміною початкових і кінцевих їх станів, тобто симетричний щодо зміни напрямку течії часу або як  $T$ -інваріантність. З  $T$ -перетворенням не пов'язано ніякого спеціального квантового числа й аналізується за орієнтацією спінів і швидкостей частинок. Слід зазначити, що головні перетворення – зарядове  $C$ , парність  $P$  і звернення часу  $T$  – утворюють групу в математичному сенсі. Тому добуток двох будь-яких перетворень дорівнює третьому перетворенню, що дозволяє підтвердити дотримання  $T$ -інваріантності реакції анігіляції у разі дотримання  $C$  і  $P$  інваріантності в розглянутому прикладі.

У 1956 р. фізики виявили ядерні реакції, контрольовані слабкими силами, в яких спостерігалось порушення  $P$ -інваріантності, тобто ставилося під сумнів рівноправність лівого і правого в мікросвіті. Китайські вчені Лі Цзундао і Янг Чженьнін показали, що закон збереження парності справедливий тільки для електромагнітних і сильних взаємодій, а для

слабких взаємодій заборон немає. Для підтвердження висновків Лі і Янга був здійснений експеримент. Група американських фізиків, очолювана жінкою китайського походження Ву Цзіньсян, з'ясувала, чи володіє дзеркальною симетрією радіоактивний розпад ядра кобальту. Зразок радіоактивного кобальту буде випускати в звичайних умовах електрони, що розлітаються в різні боки приблизно в рівних кількостях через хаотичну орієнтації спинів – власних моментів атомів кобальту, обумовленої тепловим рухом. Для орієнтації спинів в одну сторону, досліджувані зразки охолоджували і поміщали в сильне магнітне поле, створюване соленоїдом зі струмом. У такому експерименті (рис. 4.1 а) число електронів випускалося істотно різним у різні сторони, що підтверджувало висновки Лі і Янга і не могло б спостерігатися в разі дотримання дзеркальній симетрії у мікросвіті під час слабкої взаємодії.

Не складно уявити, що електрони вилітають у великій кількості з верхнього кута соленоїда за умови спрямованості електричного струму за годинниковою стрілкою (рис. 4.1а). Слід відобразити схему в дзеркальній площині і буде видно, що електричний струм на дзеркальному зображенні перебігає проти годинникової стрілки, магнітне поле змінило свої полюси. Отже, у разі дотримання Р-інваріантності має зберігатися рівність явища відповідно до рис. 4.1а і 4.1б. Реальна зміна напрямку струму в соленоїді не підтверджує цього, оскільки спостерігається більш високе випускання електронів із протилежного кута соленоїда (рис. 1.4в).

Порушення дзеркальної симетрії за умови слабких взаємодій має важливі наслідки, оскільки в світі слабких взаємодій електричне поле відображається не полярним вектором (група  $\infty m$ ), а аксіальним вектором (група  $\infty / m$ ), а магнітне поле – навпаки. Для макросвіту це не робить істотного впливу через малу частку участі слабких взаємодій в електромагнітному полі і не суперечить рівнянням електродинаміки.

Аналіз результатів експерименту Ву Цзіньсяном, виконаний Лі Янгом і Ландау Л. Д., вказав на можливість порушення під час слабких впливів не тільки парності, а й заряду – С-інваріантності. Справа виявилася в тому, що кобальт випускає не тільки електрони, але й антинейтрони (симетрія подібна гвинта з правою нарізкою). Тому, якщо парність не зберігається, а заряд в експерименті Ву Цзіньсяна зберігався б, то в результаті розпаду ядер кобальту повинно утворюватися ліве антинейтрино, якого не існує.



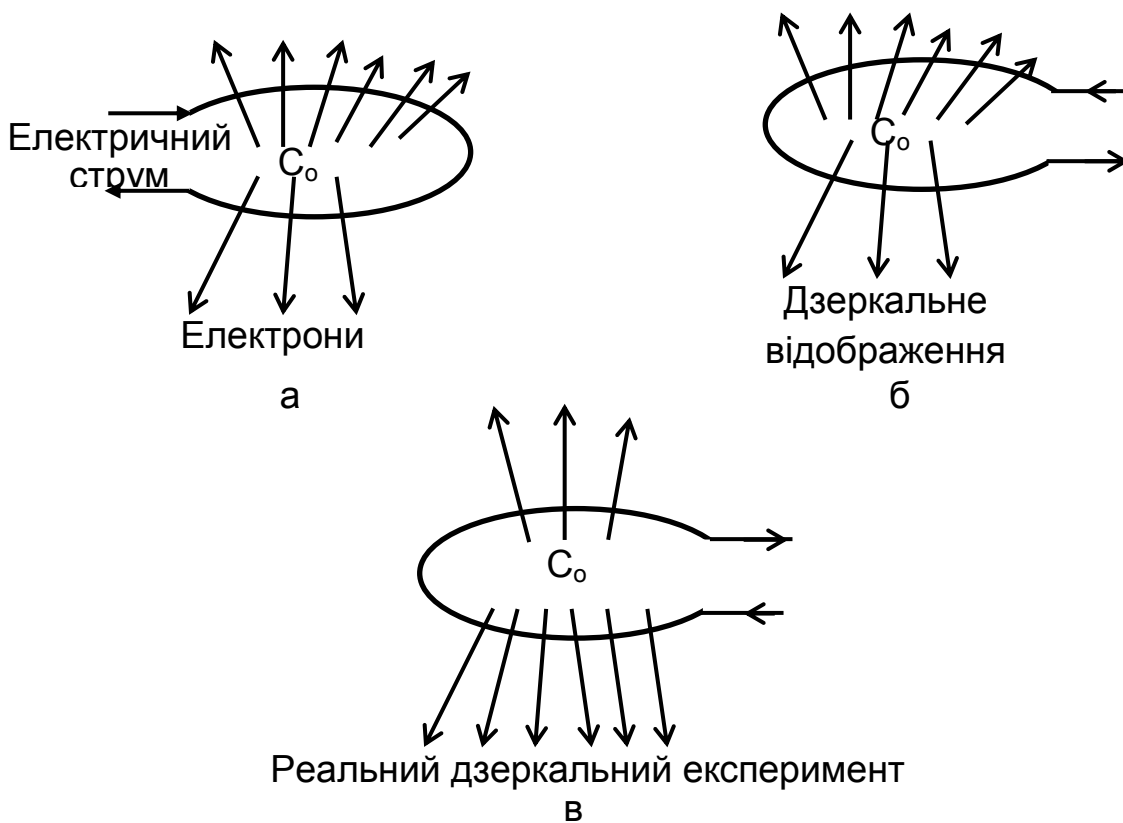


Рис. 4.1. Експеримент Ву Цзіньсяна

Для вирішення протиріччя запропонована ідея про збереження CP-інваріантності, яка у результаті замін в досвіді Ву Цзіньсяна всіх частинок на античастинки й одночасному дзеркальному експерименті не змінить явища щодо прямого досліду (тобто світ слабких взаємодій такий, що в дзеркалі буде відобразитися не двійник, а антидвійник, що складається з античастинок). Однак чіткість цієї теорії проіснувала не довго, оскільки в 1964 р. було виявлено порушення і CP-інваріантності. Довелося в фізиці мікросвіту вдатися до раніше доведеної (1951 – 1955 рр. лауреати Нобелівської премії Юліан Швінгер, Вольфганг Паулі, Герхард Людєрс) CPT-теореми. Ця теорема стверджує, що будь-яка квантова теорія, що узгоджується з теорією відносності, повинна бути інваріантною щодо CPT-групи, тобто світ симетричний тільки щодо заміни всіх перетворень, а будь-яке перетворення окремо може призводити до асиметрії. Відповідно до цієї теореми в експерименті Ву Цзіньсяна порушення P-інваріантності спричиняє порушення CT-інваріантності, але якщо CP-інваріантність зберігається, то зберігається T-інваріантність і під час розпаду ядер кобальту фактично не можна визначити напрям "стрілки" часу.

Варто підкреслити, що в мікросвіті симетрія контролюється взаємодією, чим вона сильніша, тим суворіше дотримуються C, P і T симетрії

окремо і разом. За умови слабких взаємодій кожна з динамічних симетрій може бути порушена і лише спільну їх дію утримує мікросвіт у симетричному стані.

Не менш важлива симетрія і для найчисленнішої групи елементарних частинок, носіїв сильних взаємодій – адронів. Уже до 1960 р. було відомо так багато адронів, що фізики відмовилися рахувати кожен Адрон елементарною частинкою. Для класифікації адронів була зроблена спроба знайти симетрію, об'єднуючу велику кількість схожих частинок і вважати такі частинки різними станами однієї і тієї ж частинки. Американський фізик лауреат Нобелівської премії Марі Гелл-Ман запропонував унітарну симетрію, що базується на незалежності рівняння для енергії сильної взаємодії щодо деяких перетворень, що утворюють групу (позначають  $SU_3$ -група). Група  $SU_3$  еквівалентна поворотам в абстрактному просторі і її перетворення описуються кількома параметрами, в тому числі ізоспином ( $I$ ) і гіперзарядом ( $Y$ ). Гіперзаряд визначається сумою квантових чисел – дивністю і баріонами заряду ( $Y = S + B$ ). Відповідно, як і інші групи обертань у тривимірному просторі, що задають різні симетричні комбінації точок з набором просторових координат, так і група  $SU_3$  задає різні симетричні комбінації точок у просторі координат: ізоспин – гіперзаряд – електричний заряд. Таких комбінацій може бути 1, 3, 6, 8, 10, 15, 21 тощо і вони називаються мультиплети. Зіставлення значень  $I$  та  $Y$  групи  $SU_3$  для восьмиричного супермультиплету (октету) зі значеннями цих величин для реальних лептонів, показало їх повний збіг і об'єднання в одну групу не тільки протона і нейтрона, але ще й баріонів позначаються  $\Theta$ ,  $\Sigma$  і  $\Lambda$  (рис. 4.2 ).

Різниця в масі цих часток не перевищує 15 % і дозволяє подати їх різними станами однієї і тієї ж частинки.

Аналогічний октет вдалося отримати і для мезонів. Відомі до 1961 р. вісім короткоживучих частинок – баріонні резонанси, що теж утворювали октет. Але була відкрита дев'ята частинка і, здавалося, схема унітарної симетрії порушена. Гелл-Ман був присутній на конференції, де оголошено було про відкриття цієї частинки і де безпосередньо зміг показати, що унітарна симетрія допускає і комбінації з 10 перетворень – декуплетний супермультиплет. Дев'ята частинка укладалася в схему, а фізикам вказувалися параметри ще не відкритої частинки, яка з тріумфом була зафіксована експериментально через 3 роки.

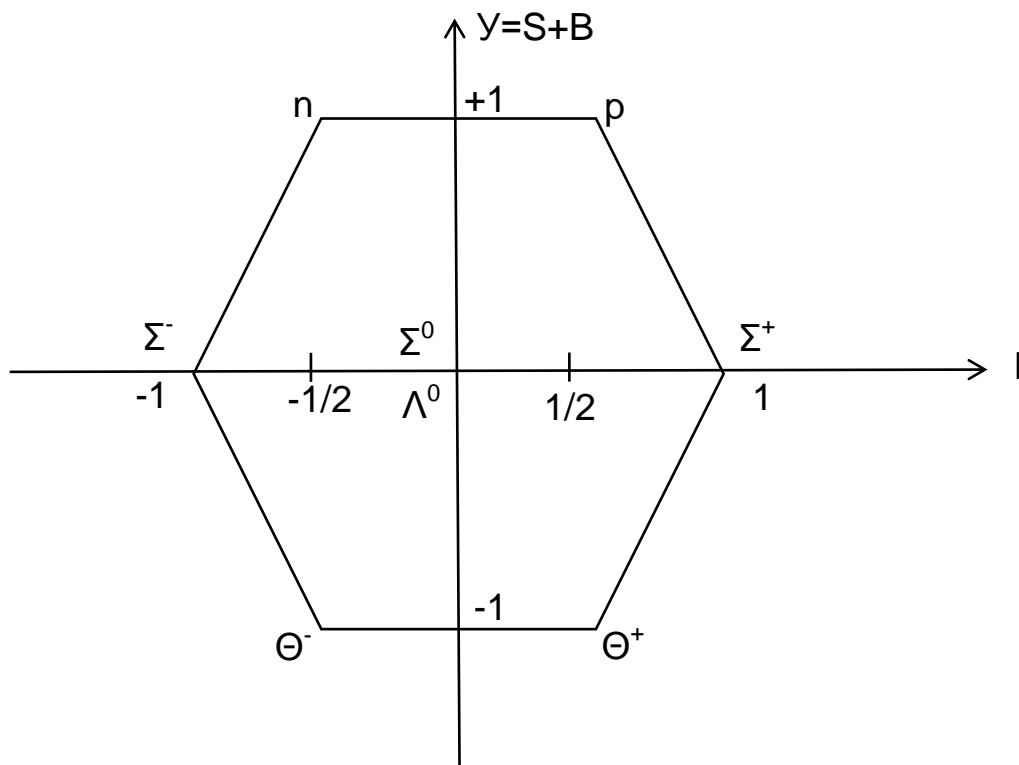


Рис. 4.2. Восьмиричний супермультиплет для лептонів

Було показано, що всі адрони належать до декількох супермультиплетів, квантові числа яких пов'язані між собою у рамках законів унітарної симетрії. Зараз відомо, що частини елементарних частинок можуть укладатися в схему таких мультиплетів, як синглети, октети і декуплети, але причини відсутності в природі інших мультиплетів поки не з'ясовані. Не знайшли пояснення і причини, з яких унітарна симетрія є наближеною, адже відмінність за масою до 15 % обумовлена чимось.

У 1967 р. Гелл-Ман і його колега (але незалежно від нього) Джордж Цвейг побудували супермультиплети з гіпотетичних частинок, які мали дробовий електричний заряд. Це виходило за межі традиційних поглядів, адже носієм елементарного одиничного заряду є електрон і всі інші заряди кратні йому. Однак гіпотетичні частинки в складі побудованого мультиплету (рис. 4.3) описували всі відомі адрони. Цвейг дав назву гіпотетичним часткам – тузи, але більш привабливим виявилася назва Гелл-Мана – кварки. Назва "кварки" взята з художнього твору, з якого не ясна їхня суть. Наближений переклад означає нісенітницю, дрібницю.

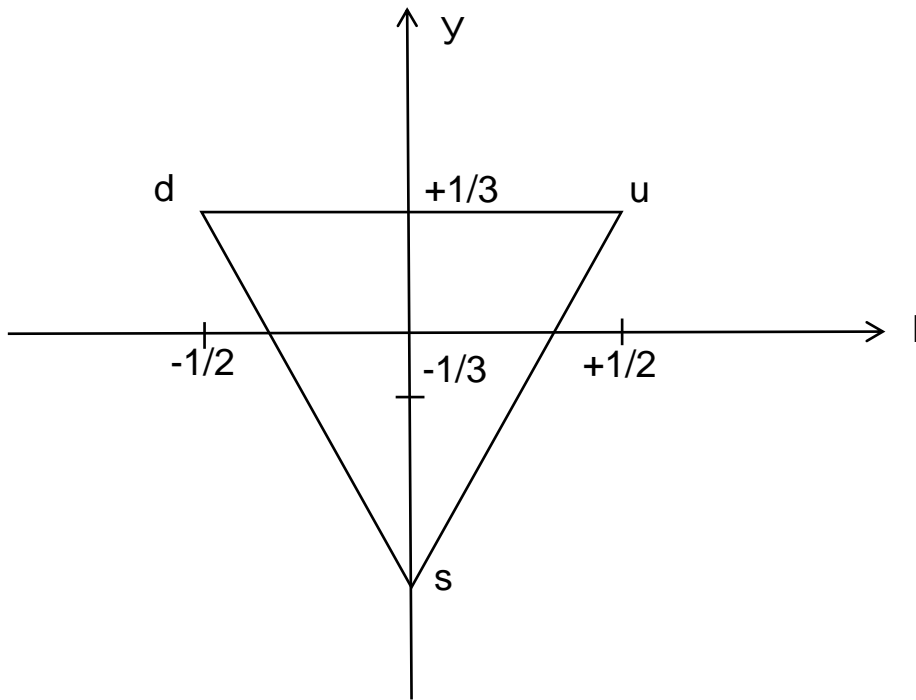


Рис. 4.3. Супермультиплети для кварків

Кварки отримали назви:  $u$  – верхній,  $d$  – нижній і  $s$  – дивність. Кварк  $s$  є носієм такої властивості як дивність (його дивність дорівнює мінус одиниці), а кварки  $u$  і  $d$  не володіють дивністю. За допомогою теорії кварків адрони будувалися за принципом: баріони складаються з трьох кварків, мезони з двох. Зокрема, в протоні – два  $u$ -кварки і один  $d$ -кварк, у нейтрони – два  $d$ -кварки і один  $u$ -кварк, а в  $\pi^+$  – кварк  $d$  і антикварк  $u$  (тобто теорію довелося доповнювати й елементами антисиметрії, вводити в число гіпотетичних частинок і відповідні античастинки).

Тривалі спроби фізиків експериментально виявити кварки у вільному стані до успіху не привели. З одного боку, дробовий електричний заряд не може зникнути під час з'єднання з цілими зарядами і частинки з дробовим зарядом повинні мати дуже великий час життя у Всесвіті. З іншого боку, оцінювання можливої їх концентрації дає дуже низькі значення. В експериментах зі спробами вибити кварк з адронів спостерігаються картини близькі до того, що з вакууму народжуються пари кварк – антикварк з імовірністю в порядку спадання швидкостей і уповільнений кварк займає місце вибитого. Існує і точка зору про принципову неможливість вільних кварків, наприклад, теорія струни. Згідно з цією теорією кварки й антикварки об'єднані спеціальними полями, існуючими у вигляді трубок силових полів – струн. Сили для розтягування кварків на протилежні кінці такої струни, – вважають незалежними від відстані між кварками і тому для розриву пари необхідна надвелика енергія.

У 1974 р. фізики відкрили черговий мезон, який не вкладався у теорію трьох кварків і довелося вводити ще один с-кварк – чарівний і, відповідно, ще одне квантове число, що зберігається, – чарівність. У 1977 р. відкриття ще одного мезона вимагало доповнити число кварків b-кварком – природним і новим квантовим числом – принадність. З необхідністю супермультіплетної унітарної симетрії передбачалося і існування шостого кварка, для якого фізики заздалегідь дали назву істинний.

Якщо кварки є цеглинками світобудови і межа подільності речовини досягнута, то скільки ж кварків існує – поки не ясно. Безумовно є лише "плідність" ідей симетрії і без їх розвитку не уявляється можливості подальшого пізнання світу.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Визначте взаємозв'язки класичної, релятивістської та квантової механіки.
2. Проаналізуйте головну властивість елементарних часток із позиції їх взаємних перетворень і сучасних знань про мікросвіт.
3. Наведіть приклади чотирьох типів сил у природі.
4. Визначте сутність СРТ інваріантів та їх перетворень.
5. Поясніть дзеркальну симетрію та її порушення за умови слабких взаємодій.
6. Роз'ясніть сутність СРТ – теореми, згідно з якою світ симетричний відносно заміни усіх перетворень, а окремо перетворення – веде до асиметрії.
7. Наведіть основні елементи унітарної симетрії в просторі координат: ізоспин, гіперзаряд, електричний заряд.
8. Дайте визначення поняття "мультіплет".
9. Наведіть основні положення супермультіплетної теорії елементарних часток, теорії кварків, теорії струн.

## **5. Стабільність та змінність**

Уживаючи слово "стабільність", завжди мається на увазі збереження деяких властивостей об'єкта в межах визначених для них значень протягом тривалого часу. Безумовно, що під збереженням мається на увазі

існування або цілісність як самого об'єкта, так і найбільш характерних для нього властивостей. Зрозуміло й вимога про відповідність властивостей об'єкта певним значенням, оскільки саме властивості допомагають відрізнити об'єкти. Зокрема, якщо є деяка біла куля і на ній нанесено декілька дрібних чорних крапок, то спостерігач буде говорити про неї як про білу кулю зі зменшеним ступенем білизни. Але якщо кількість чорних крапок буде вище деякого значення, то буде йтися про сіру або чорну в білу цятку кулю, але ніяк не про білу кулю. Цей приклад можна було б ускладнити, розглядаючи характер локалізації точок на лицьовій і тильній сторонах кулі або враховуючи топологічні закономірності під час нанесення точок, що істотно впливає на оцінювання основної властивості спостерігачем. Важливо зазначити, що і в цих випадках досягався б якийсь стан первісного об'єкта, що має граничне значення основної властивості, за межами якого втрачається смислове поняття об'єкта, тобто біла куля перестає існувати. Як можна бачити, навіть спроба розібратися у визначенні терміна "стабільність" не є тривіальною. Зі ще більшими складнощами доведеться зіштовхнутися, якщо звернути увагу, що розглядаючи різні стани об'єкта є необхідність констатувати зміни його властивостей. Причому, зміни властивостей об'єкта можуть відбуватися поступово (наприклад, нанесення точок на білу кулю чорним маркером) або стрибком (наприклад, занурення білої кулі в чорну фарбу). Крім того, необхідно враховувати і масштаб часу, протягом якого відбуваються зміни. Адже з позицій космічного часу або навіть часу зміни геологічних епох Землі, – процеси зміни стану білої кулі під час фарбування слід розглядати фактично миттєвими, а з позицій часу існування короткоживучих елементарних частинок – нескінченно тривалими. Нескладно зрозуміти наскільки ускладниться ситуація, якщо розглядати не один об'єкт, а декілька, та ще й з можливою їх взаємодією між собою. Тому не випадковий взаємозв'язок розглянутих понять стабільність і мінливість, а також їх значущість для природних і штучних систем. Ці поняття лежать в основі існування біоценозу в певних природних умовах, експлуатаційної надійності технічних агрегатів і машин, народження і розвитку живих істот, отримання надчистих матеріалів, сучасних сплавів і хімічних сполук. Відповідно, ці поняття є невід'ємною частиною фактично всіх наук і завжди передбачають певну ступінь спрощеності в їх оцінюванні – критеріальну, модельну, залежну від конкретних параметрів. Подібні обмеження є вимушеним заходом, обумовленої рівнем складності реальних природних і штучних систем.

Для якісного розуміння відмінностей у ступені мінливості (допустимої для збереження стабільності) природних і штучних систем варто спробувати порівняти їх найбільш загальні властивості. Але перш за все, слід звернути увагу на зміни властивостей кристалів, зумовлені порушеннями періодичності будови їх решітки. Треба нагадати, що ідеальна кристалічна решітка побудована за рахунок трансляції елементарної комірки (з певним структурним типом, наприклад, кубічним) уздовж трьох просторових напрямів. На графічній схемі такої решітки вузли будуть мати точні значення просторових координат і відповідати місцю розташування атомів (іонів) речовини кристала, що визначається взаємним врівноваженням усіх сил між ними. У ході цього зв'язку між вузлами визначають спрямованість сил, а їх довжина відповідає рівноважній відстані між атомами (іонами). У структурі реальних кристалів атоми (іони) знаходяться в постійному русі, що визначає імовірнісний характер їх місцезнаходження і мінливість відстаней і сил між ними. Будь-які види зовнішніх впливів сприймаються кристалічною решіткою – змінюється частота й амплітуда коливань структурних елементів щодо їх рівноважних положень. У разі певної інтенсивності зовнішніх впливів може бути втрачена стабільність кристалічної решітки з її перебудовою в інший структурний тип або з повною втратою просторової впорядкованості місць розташування її структурних елементів. Звичайно, це порівняно спрощений розгляд питання стабільності кристалічної решітки, але за близьким сценарієм реалізуються в дійсності фазові поліморфні перетворення різних кристалічних речовин, у тому числі плавлення. Зрозуміло, що стабільність кристалічної решітки в більшості визначена її здатністю зберігати свою структуру, тобто мало змінюватися під час зовнішніх впливів. Навпаки, стабільність об'єктів живої природи визначається мінливістю, здатністю видозмінювати свою форму і функціональну поведінку відповідно до характеру зовнішніх впливів.

Відмінності в стабільності об'єктів живої і неживої природи безпосередньо пов'язані з питаннями симетрії. Характерною ознакою живих організмів є їх складна будова з наявністю декількох рівнів структурної ієрархії. Часто зовнішні форми навіть найпростіших мікроорганізмів описуються віссю (або осями) симетрії нескінченного порядку, а внутрішні структурні частини характеризуються елементами, що знижують загальну симетрію. Для кристалів така складна симетрія неможлива, а серед штучно створених матеріальних фігур спостерігається, але тільки у живих організмів

є типовою. Слід згадати, що зовнішня форма тіла людини має лише один елемент симетрії – поздовжню площину, але якщо врахувати відсутність симетрії в розташуванні внутрішніх органів, то і цей елемент симетрії вироджується. Наступна особливість живих організмів – наявність осей симетрії 5 порядку і вище шостого, що неможливо для кристалів. Академік Белов Н. В. вважав, що наявність осей симетрії п'ятого порядку у живих організмів є своєрідним інструментом боротьби проти скам'яніння, кристалізації. Дійсно, у разі наявності подібної осі симетрії не можна заповнити простір однотипними елементарними осередками, що впливає з значення кута повороту ( $360^\circ : 5 = 72^\circ$ ), а значить, не може досягатися суворої періодичності під час спроб реалізувати трансляції. Відсутність точної повторюваності елементів структури живих організмів фактично відповідає підвищеному числу їх ступенів свободи (порівняно з кристалічною решіткою, де координати вузлів і довжини зв'язків строго задані, забезпечуючи "твердість" будови). У переломленні до питань стабільності, підвищення ступенів свободи структурних елементів дозволяє живому організму сприймати інтенсивні навантаження зовнішнього середовища без розриву зв'язків між елементами структури, оскільки простір повністю заповнений і інтервал допустимої мінливості координат розширено.

Відсутність кристалічної решітки у живих організмів не означає, що в них відсутня будь-яка структурна впорядкованість. Рідкі впорядковані структури живих організмів навіть називають рідкими кристалами, хоча це перебільшений термін. У таких структурах значно витягнуті молекули розташовуються так, що їх довгі осі мають середню орієнтованість в одному напрямку. Іноді можуть організуватися з їх участю і надструктури – шари, закручування. Подібна будова має окремі компоненти жовчі і крові, оболонки нервів, кристалик ока, сіра речовина мозку та ін. Адаптивна здатність, пристосованість живих організмів до змін параметрів зовнішнього середовища легко відзначити на прикладі клітинних мембран. Рідкокристалічна структура мембран клітин складається з витягнутих молекул фосфоліпідів (жирів) із паралельною орієнтуванням їх довгих осей. Підвищена в'язкість мембран утримує цілісний внутрішній вміст клітин, але не обмежує одиничних переміщень молекул фосфоліпідів, чим забезпечується проникність мембран для обмінних процесів із зовнішнім середовищем. Зниження температури спочатку призведе до зменшення проникності мембрани через часткову разорієнтування молекул фосфоліпідів. Структурна впорядкованість фосфоліпідів у мембрані відтягує момент їх



кристалізації до більш низьких значень температури (звичайні жири за умови аналогічних температур уже повністю кристалізуються). Лише під час подальшого охолодження відбувається кристалізація фосфоліпідів мембрани, але що відбувається у ході цього розорієнтування їх структури знижує теплопровідність і зберігає внутрішній вміст клітини до ще більш низьких температур. Це приклад гнучкої пристосовності, що зберігає існування живих клітин у процесі інтенсивності зовнішніх впливів, не сумісної зі стабільністю окремих елементів їх структури.

Англійський учений Девід Ніклз обґрунтував п'ятирну симетрію морського їжака з позицій підвищення міцності структури. Скелет їжака складається з безліч тендітних і тонких п'ятикутних пластинок, але досить міцний для життєдіяльності на морському дні. Найуразливіші місця скелета – шви між пластинами. Якщо форма пластинок відповідала б традиційної для кристалів симетрії, наприклад, квадратна або шестикутна (осі симетрії 2 і 6 порядку), то на лінії дії зовнішньої сили обов'язково будуть два поздовжніх шва. За умови п'ятикутної форми пластинок – поздовжній шов тільки один і лінія дії сили з необхідністю повинна проходити через саму пластину (відображено пунктирною стрілкою на рис. 5.1). Відповідно, у разі п'ятикутної форми пластинок міцність структури морського їжака більш висока.

Але чому форма пластинок не 7 або 9 вугільна? Загальна кількість швів у разі п'ятикутної форми пластинок виявляється меншою. Чому ж не 3 вугільна? По перше, за умови певної кількості таких пластин ситуація зведеться до подібної для розглянутої 6 вугільної пластини, а по-друге, з трикутних пластинок складніше організувати зовнішню форму морського їжака (близьку до сферичної), ніж з п'ятикутних. Д. Ніклз з аналогічних міркувань пояснив п'ятикутну орієнтацію безлічі зубів у ротовій порожнині морських черв'яків, що мають тіло, близьке до циліндричної будови. У разі парних осей симетрії зуби заважали б змиканню кругового отвору рота. За умови мінімального непарного числа (3) спостерігалось б значне відхилення форми кола від трикутника, якщо 7, 9 і більше непарної кількості осей просторового орієнтування зубів – їх кількість була б надмірною, а природа не допускає надмірностей. Раціональним варіантом є випадок із найбільш повною відповідністю кругового перерізу ротового отвору – п'ятикутна орієнтація зубів.

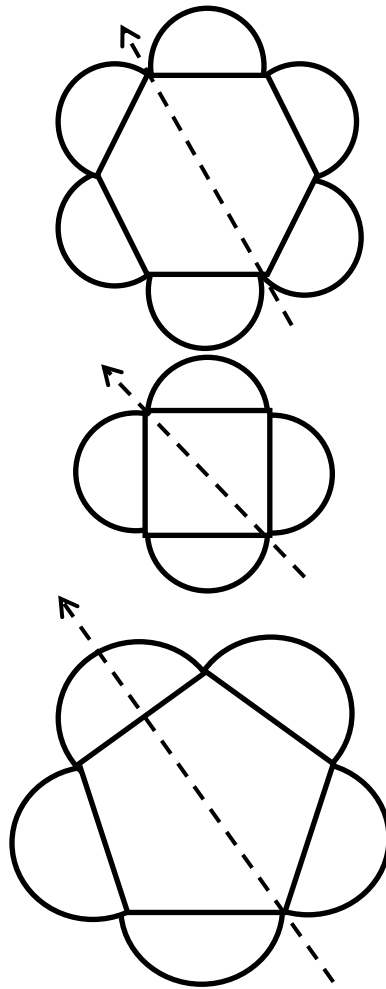


Рис. 5.1. **Варіанти зчленування пластинок різної форми**

Характерним є те, що будь-якому живому організму можна приписати одну з груп симетрії (точкову або просторову) матеріальних фігур, причому зі зростанням еволюційного рівня організмів, симетрія, як правило, знижується. Переважна кількість риб, плазунів, птахів і ссавців відрізняється наявністю однієї дзеркальної площини симетрії. Цей елемент симетрії обумовлює будову тварин однакою з одного й іншого боку напрямів їх переміщення і така симетрія називається зоологами двосторонньою (білатеральною). Прагнення забезпечити стабільність існування живих організмів проявляється в підвищенні їх мінливості під впливом зовнішніх впливів, умов проживання. Прикладом, що ілюструє зміни симетрії живого організму під впливом параметрів середовища її проживання слугує камбала. Молоді особини камбали мешкають ближче до поверхні води і не відрізняються від інших риб, мають звичайну білатеральну симетрію. У міру росту організму камбала для ефективного полювання змушена проводити все більше часу лежачи на дні. Зміна умов

проживання призводить до адаптаційних змін в симетрії дорослої особи – відбувається переміщення очей, рота, плавників і інших частин тіла на один бік, тобто площину симетрії повертається на  $90^\circ$ . Відомий кристалограф Шафрановський І. І. проаналізував вплив сил тяжіння на живі організми з позицій принципу симетрії Кюрі. Симетрія будь-якої сили описується точковою групою  $\infty m$  (конус, що покоїться) і симетрія живого організму під впливом сили тяжіння має бути спільною підгрупою групи симетрії живого організму, не схильного до впливу сили тяжіння. Яку симетрію мав би живий організм у разі розвитку в умовах невагомості – достовірно визначити складно, але можна припустити, що близьку до тієї, що характерна для багатьох водних мешканців, де сила тяжіння значно компенсується силою Архімеда. У подібних умовах організми, що вільно плавають, часто мають симетрію кулі ( $\infty/\infty m$ ) і її підгруп, а провідні прикріплені способи життя – симетрію конуса ( $\infty m$ ) і його підгруп. Накладаючи симетрію сили на зазначені симетрії водних мешканців, виходить, що в умовах земного тяжіння їх симетрія повинна описуватися групою конуса або його підгруп. Значить, симетрія морських організмів може бути вище симетрії організмів, що розвиваються в умовах земного тяжіння. Але чим же тоді пояснити білатеральну симетрію риб, задававсь питанням Шафрановський І. І. Відповідь знайшлася з урахуванням симетрії руху – найпростіші організми можуть рухатися без розворотів у будь-який бік і домінуюча симетрія подібна тілам обертання, а риби рухаються в один бік і їх білатеральна симетрія формується за наявності симетрії вектора переміщення ( $\infty m$ ).

У живій природі широко подані такі елементи симетрії, як вісь паралельних переносів – трансляція, площини ковзного відбиття і гвинтові осі, які мають істотне значення під час аналізу симетрії двомірних матеріальних фігур – стрижнів і шарів. Матеріалознавцям також відомі ці елементи симетрії, оскільки сучасні теорії міцності ґрунтуються на розгляді втрат стабільності кристалічної решітки в результаті виникнення певних дефектів, їх розвитку до формування крайових або гвинтових дислокацій, що призводять до утворення тріщин. У живих організмах такі елементи симетрії сприяють підвищеній їх пристосованості до змін параметрів зовнішнього середовища проживання, збереженню стабільності існування відповідних видів. У багатьох вищих рослин, наприклад, дерев, періодичність росту вгору обумовлена наявністю протидіючих чинників, зокрема, силами тяжіння і поступовим виснаженням енергетичних ресурсів.

Кількість трансляцій – кілець-членків у дощових черв'яків обмежено також біологічними факторами. Розташування листя на стеблі соняшнику явно відповідає гвинтовий осі п'ятого порядку – кожен лист щодо положення іншого листа розгорнутий на  $72^\circ$ , а під час повороту на  $360^\circ$  листя переміщуються на цілу величину трансляції. У ботаніці така вісь позначається  $5/1$  (знаменник – кількість обертів для переходу від нижнього листа до вищестоящого над ним, чисельник – кількість листя в такому циклі). Багато злаків, липа, бук, береза мають вісь  $2/1$ ; осока, тюльпан, виноград, вільха, ліщина –  $3/1$ ; вишня, дуб, слива, смородина –  $5/2$ ; малина, груша, капуста, редька, тополя, льон, барбарис –  $8/3$ ; ялина, мигдаль, обліпіха, жасмин –  $13/5$ ; у різних хвойних шишок можуть бути осі  $21/8$ ,  $34/13$ ,  $55/21$ . Біологічні дроби не довільні, вони з невідомих причин є членами двох послідовностей з чисел Фібоначчі, які розглядалися раніше і які були отримані цим ученим під час вирішення завдання про потомство пари кроликів. Знову зіштовхуємося з вражаючими проявами емпіричних закономірностей у питаннях мінливості об'єктів живої природи з метою забезпечити стабільність свого існування. Слід доповнити враження яскравими прикладами існування взаємозв'язку золотого перетину в геометричних фігурах з віссю симетрії п'ятого порядку – правильної п'ятикутної зірки і правильного п'ятикутника (рис. 5.2). Італійський вчений Лука Пачолі в 1509 р. зазначив, що сторони правильної п'ятикутної зірки під час їх перетину поділяються у відношенні золотого перетину, наприклад,  $EK / KB = \Phi$ . Діагоналі правильного п'ятикутника також поділяються у відношенні золотого перетину, наприклад,  $NO / OL = \Phi$ . Але і відношення діагоналі  $NK$  до середнього відрізка променя правильної зірки  $ML$  (рис. 5.2) відповідає золотому перетину:  $NK / ML = \Phi$ .

Слід нагадати, що вісь п'ятого порядку розглядається в якості головної відмітної ознаки об'єктів живої і неживої природи.

У людини, що представляє вищу форму розвитку живого організму, будова тіла також підпорядкована цьому елементу симетрії. Приклад існування у людини пропорцій золотого вурфа вже наводилася. Але існують і інші, не менш дивовижні пропорції. У 1855 р. німецький дослідник Цейзинг у ході аналізу естетичних закономірностей встановив, що під час народження людини відношення її зросту до відстані від підшов'яч до пупка дорівнює 2, а в міру розвитку – наближається до значення золотого перетину 1,618. У середньому до 21 року це відношення становить 1,625, причому для жінок дещо менше – 1,60.

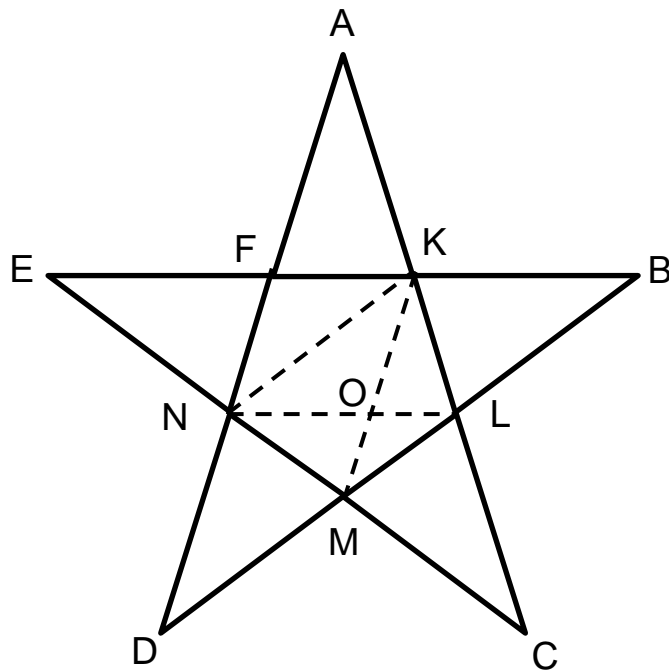


Рис. 5.2. Ілюстрація золотого перетину на п'ятикутниках

Мінливість живих організмів, як спосіб пристосування до постійно діючих факторів навколишнього середовища, сприяла формуванню у всіх живих істот, від синьо-зелених водоростей до людини, дисиметрії і енантіоморфізму. Біологи вкладають у поняття дисиметрії неможливість суміщення фігури зі своїм дзеркальним зображенням за допомогою простого накладення, оскільки фактично це відповідає відсутності у дисиметричних фігур площин, центру симетрії і дзеркальних осей. Дві дисиметричні фігури називають енантіоморфними. Енантіоморфізм досить наочний під час розгляду лівої і правої кистей рук людини, також і довгі синьо-зелені водорості мають ліву і праву закрученість, раковини багатьох молюсків і колонії деяких бактерій розвиваються в ліво- або правозакручених формах. Очевидно, що є певні відмінності в енантіоморфних частинах навіть одного і того ж організму. Крім того, є явні відмінності енантіоморфних частин тіла через їх різну функціональну перевагу, наприклад, більш довга і товста права рука у людини (приблизно на 1 см довше). Навіть наявність більшої кількості правшів порівняно з лівшами (~ 9 : 1) свідчить про нерівнозначність лівого і правого у людини. Слід зазначити, що зустрічальність енантіоморфних кристалів у природних родовищах має рівну ймовірність. Чому природа відходить від рівного розподілу лівих і правих форм живих організмів – досі невирішене питання. Причому, в деяких випадках знак енантіоморфної форми успадковується, а в інших – ні. Для людей

спадковий фактор відіграє роль, але закономірний характер його прояву і механізм успадкування остаточно не встановлені: якщо і чоловік, і дружина лівші, то близько половини дітей теж лівші; якщо один із батьків лівша, то цю особливість успадковує тільки один із шести дітей, а в разі право-руких батьків – один із двадцяти. Є думка, що ця дисиметрія обумовлена загальною технологією процесів природи, що реалізують операції паралельного перенесення, повороту і віддзеркалення. Ці операції відображаються принципами конвеєра, колеса-каруселі та штампа-кліше. Ефективність природи передбачає комплексність застосування названих операцій, а використання операцій повороту з необхідністю призводить до утворення дисиметричних форм.

Досі йшлося про мінливість і збереження стабільності існування об'єктів живої і неживої природи з позицій дисиметрії лише їх зовнішньої форми. Але всі речові об'єкти складаються з хімічних речовин та їх енантіоморфізм повинен лежати в основі життя. Таке відкриття було зроблено видатним французьким вченим Луї Пастером (1822 – 1895 рр.). Вивчаючи взаємозв'язок кристалографічних форм і здатність ними обертати площину поляризації світла на подвійній натрій – амонійній солі винної кислоти, він зазначив відповідність результатів експериментів відомому з досліджень кварцу фактом – праві кристали обертають площину поляризації вправо, а ліві – вліво. Але розплавлені кристали кварцу (скло) втрачають оптичну активність, а розчинена у воді досліджувана сіль не втрачає такої здатності. Враховуючи природне походження й істотну роль винної кислоти в живих організмах, Луї Пастер вивчив інші аналогічні хімічні сполуки. Зроблений висновок – усі органічні сполуки, які відіграють основну роль у життєвих процесах, є дисиметричними. Зараз це незаперечний факт і накопичений достатній експериментальний матеріал. Амінокислоти у всіх білках присутні тільки в лівій конфігурації; нуклеотиди складають основу структури РНК, ДНК і містять тільки праву форму цукру – рибозу; у складі полісахаридів (глюкоза, фруктоза) тільки праві цукру. Багато організмів із продуктів харчування селективно (вибірково) засвоюють тільки одну дисиметричну форму. У білках переважають праві  $\alpha$ -спіралі, полісахариди целюлози в деревах – закручені вліво, більш складні конфігурації теж мають спіральну будову з одним знаком. Тобто спостерігається значне розмаїття в прояві дисиметрії в органічних сполуках і правизна – лівизна організмів обумовлена не законом молекулярних структур.

Дисиметричність молекул органічних сполук полегшує міжмолекулярну взаємодію, що прямо пов'язано з прискоренням передачі інформації.

Відповідно, підвищена реакційна здатність і конструктивна ускладненість енантіоморфних форм полегшують побудову впорядкованих систем і процеси кодування, зберігання та передачі інформації. Однак питання самоорганізації молекул і походження життя остаточно не вирішене. Зокрема, можна синтезувати амінокислоти, що становлять основу живої речовини. Але всі вони виходять симетричними, а фактор впливу з дисиметричним ефектом, який повинен бути в умовах виникнення життя, – не визначений і сучасна наука розробляє різні гіпотези. Одна з них базується на відомому каталітичному ефекті від природного кристалічного кварцу, але лівий і правий кварц присутні в родовищах у рівних кількостях. Інша – розглядає вплив циркулярної поляризації сонячного світла, що досягає поверхні Землі. Під дією цього фактора утворюються енантіоморфні молекули, але частка циркулярно поляризованого світла в загальній кількості денного світла мала і чітко виділеного знака для нього не встановлено. Має деяку перевагу гіпотеза про дисиметрію біологічних структур внаслідок порушення парності у разі слабких взаємодій. Подібно експерименту Ву Цзіньсяна (див. рис. 4.1), спини електронів під час радіоактивного розпаду ядер калію –  $^{40}\text{K}$  (присутні у складі гранітів) і вуглецю  $^{14}\text{C}$  (входять до складу органічних молекул) спрямовані в один бік. Тому поляризований пучок електронів може здійснювати функцію селективного впливу на утворення енантіоморфних форм. Вплив може чинити виникаюче  $j$ -випромінювання під час взаємодії таких потоків електронів із речовиною. Однак ефект від впливу слабких взаємодій оцінюється малим значенням. Разом з тим, не виключається можливість, що один раз виникнувши, дисиметричні молекули будуть каталізувати не рівноцінну кількість правих і лівих форм. Остаточна думка не сформована і дискусії тривають.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Надайте приклади дефектів кристалічних решіток.
2. Роз'ясніть плавлення кристалів із позицій руйнування кристалічної решітки, втратою елементів симетрії.
3. Роз'ясніть, чому складність структури біологічних об'єктів є ознакою стабільності?
4. З позиції симетрії визначте різницю між живою та неживою матерією.
5. Чому наявність вісей симетрії п'ятого порядку у біологічних об'єктів збільшує їх міцність?
6. Розкрийте сутність білатеральної симетрії.

7. Поясніть, чому граничні та гвинтові дислокації є основою теорії міцності.

8. За яких умов спостерігається енантіоморфізм біологічних об'єктів та взаємозв'язок цього явища з елементами симетрії?

9. Чому операції паралельного переносу, повороту та відображення відображаються на принципах конвеєра, каруселі?

10. Чому пов'язують дисиметрію з основною умовою виникнення життя?

## 6. Точність, порядок і співрозмірність

На сьогодні поняття "точність" об'єднує всі сфери діяльності людини, широко застосовується і в технічних, і в гуманітарних науках. Точність виготовлення географічних карт і точність концентрацій хімічних реактивів, точність деталей двигуна внутрішнього згорання і точність визначень, теорем. У всіх випадках мається на увазі рівність реального або гіпотетичного об'єкта з деяким еталоном. Але рівність гіпотетичних об'єктів допустима, а рівності матеріальних об'єктів у природі не існує, вони можуть бути лише дуже схожими один на одного, тобто можна зазначити про їх відносну рівність або ступінь точності. Такий стан справ стосується не тільки макроскопічних об'єктів, але закладається і на рівні елементарних частинок. Навіть говорячи про однакові елементарні частинки, наприклад, двох електронах, – не можна сказати про їх рівність, оскільки згідно з принципом Паулі неможливо визначити одночасно точне положення частинки в просторі (координати) і її імпульс (енергетичні характеристики). У порівнюваних матеріальних об'єктах завжди присутні відмінні властивості, що не допускає трактування абсолютної рівності і вимагає оперувати поняттям меж точності. У ході цього необхідно ще й визначитися: які властивості вважати важливими – однакові або відмінні. З цього приводу Шубніков зазначав: "... російське слово "сравнить" означає: подумки, абстрактно робити предмети ідеально рівними, шляхом усунення всіх ознак їх відмінності". Тільки експериментатор на практиці може вирішити чи правильно вибрані властивості для порівняння об'єктів і чи можливо абстрагуватися, знехтувати і не враховувати інші властивості.



У процесі прийняття рішень слід керуватися основними принципами системного аналізу:

- принцип всебічності, який передбачає розгляд усіх можливих об'єктів з урахуванням діючих факторів;
- принцип взаємозв'язку, який передбачає розгляд систем із об'єктів і факторів, що впливають у взаємозв'язку і розвитку;
- принцип пропорційності, який встановлює наявність взаємних пропорцій у систем та їх елементів із виокремленням пріоритетних, домінантних;
- принцип типізації, який передбачає застосування аналогії (від грецьк. – подібність) і гомології (від грецьк. – подоба) для виокремлення спільних рис у функціях, структурах, методах опису та моделях об'єктів.

Ураховуючи, що в живих об'єктах є значні відхилення від прямолінійних форм, – будуть спостерігатися істотні ступені неточності під час опису їх симетрії з позицій класичної симетрії матеріальних фігур. Відсутність достатнього ступеня точності у разі подібних підходів тягне за собою випадання з поля зору експериментатора багатьох особливостей живих об'єктів. Витончений вигин стебла рослини, закручена раковина молюска, привабливої форми квітка не менш красиві і симетричні, ніж багатогранні форми кристалів. Однак, це вже інша симетрія, в якій точність прямолінійних форм у багатьох елементах порушена і присутні багато закруглених, овальних і вигнутих елементів. Очевидно, цю симетрію слід уважати криволінійною. Поняття про криволінійні елементи симетрії вперше розглянув у 1926 р. відомий геолог і палеонтолог академік Наливкін Д. В. (1889 – 1982 рр.). Виявилось, що елементи криволінійної симетрії аналогічні елементам прямолінійної симетрії (криволінійна площина симетрії і спіральна площина симетрії, осі криволінійної симетрії – прості і гвинтові, центр симетрії). Такі елементи симетрії проявляються як результат деформування матеріальних фігур із відповідними елементами прямолінійної симетрії, наприклад, вигин циліндра, стиснення або розтягнення сфери, закручування циліндра і конуса. Між прямолінійною і криволінійною симетріями чіткої межі немає, вони є результатом одних і тих же просторових закономірностей, але в разі криволінійної симетрії є відхилення від точності прямолінійних форм. Криволінійна симетрія виявилася необхідною під час аналізу формоутворення яєць різних тварин у разі їх руху яйцепроводом, раковин древніх молюсків, морфології

найпростіших організмів і багатьох рослин. На думку Наливкіна Д. В. зміна форм деяких груп живих організмів під час ускладнення та згинання елементів симетрії може доходити до деякої геометричної межі, вище якої буде спостерігатися розрив суцільності і може бути причиною вимирання таких груп організмів. Криволінійна симетрія актуальна на сучасному етапі розвитку робототехніки з використанням гнучких маніпуляторів і є складовою частиною аналізу опору матеріальних тіл під впливом деформуючих навантажень.

Криволінійна симетрія зробила й активуючий вплив на подальше вдосконалення способів відображення просторових закономірностей органічного світу. У 1960 р. академік Шубніков А. В. розглянув симетрію подоби, в якій вважаються рівними фігури однієї і тієї ж форми незалежно від їх розмірів. Таке насіння соняшнику в його плодovому тілі, ланки спіральної раковини – однакові за формою і збільшуються до кінця раковини, листя на дереві зменшуються в розмірах до верхівки і залишаються однаковими за формою. Це приклади подібних матеріальних фігур. Для опису їх симетрії потрібні елементи, відмінні від елементів класичної симетрії. В симетрії подібності найпростіший елемент – паралельне перенесення матеріальної фігури з одночасним кратним зменшенням або збільшенням (Шубніков А. В. позначив цю операцію буквою К). Інший елемент є комбінацією з послідовно проведених поворотів матеріальної фігури навколо фіксованої осі (осі подібності) на деякий кут і операції К – перенесення фігури в напрямі до осі. Третій елемент симетрії подібності аналогічний простому або змінному відображенню в класичній симетрії. Поєднання симетрії подібності і криволінійної симетрії дозволяє більш адекватно відобразити просторові закономірності живих систем і знаходить практичне застосування в сучасних технологічних системах: зольгель переходить у разі структуроутворення аморфних матеріалів, формування доменів у сегнетоелектриках і феримагнетиках, кластерні матеріали і теорія дисклінацій їх будови.

Подальший розвиток ідей симетрії відбувся зовсім недавно, коли Петуховим С. В. була відкрита конформна (кругова) симетрія. У цій симетрії головним перетворенням є інверсія щодо сфери. Для пояснення слід узяти плоске коло з центром у точці  $O$  і радіусом  $R$  (рис. 6.1).

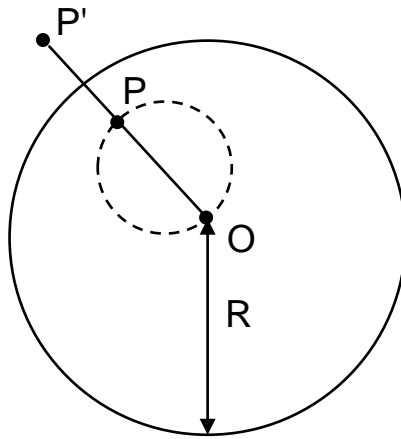


Рис. 6.1. Конформне перетворення

Конформне перетворення визначається як таке перетворення, яке переводить будь-яку точку  $P$ , що належить колу, в точку  $P'$  (на продовженні радіуса  $OP$ ) з дотриманням умови:  $OP' = R^2 / OP$ . Конформна симетрія є більш загальною, оскільки включає у вигляді окремих випадків усі відомі перетворення симетрії: дзеркальні відображення, повороти, паралельні зрушення. Зокрема, відображення в площині симетрії – випадок конформного перетворення щодо сфери нескінченно великого радіуса. Головні привабливі для біологів особливості конформної симетрії – завжди зберігає кути під час інверсії фігури і завжди сферу переводить у сферу іншого радіуса. Із застосуванням конформної симетрії вдається знайти взаємозв'язок між формою квітки, чашечки і віночка квіток; кількість, величину і кути зубців різних листків; повторювані значення кутів між зубцями або між прожилками листя, наприклад, клена; характеристики спіральної завивки білкових молекул, равликів людського вуха, раковин молюсків; триланкова конформність будови людського тіла (верхівка-основа шиї, основа шиї – тазостегнові зчленування – кінці пальців ніг; плече-передпліччя-кисть; стегно-гомілка-стопа; трифаланговість пальців рук і ніг). У черговий раз слід зазначити, що дивну особливість – під час конформного перетворення значення вурфу не змінюється, тобто чотири точки, що визначають розподіл відрізка на три частини можуть перетворюватися щодо кола будь-яким чином без зміни відповідного вурфу співвідношення.

Слід зазначити, що середній вурф руки людини будь-якого віку дорівнює 1,33, ноги – 1,29, тіла – 1,32, пальців – 1,34 і з точністю  $\pm 3\%$  рівні між собою і в два рази менше числа Фібоначчі  $\Phi_1$ , тобто 1,309.

Отже, розгляд поняття точності, призвело до глибшого розуміння закономірностей між об'єктами живої і неживої природи на основі сучасних

підходів до вивчення їх симетрії. Варто нагадати, що на початковому етапі спостерігали за змінами прямолінійних форм у разі відхилення від точних значень деяких розмірів, зокрема, у матеріальних фігур. Однак зміни можуть зачіпати і закономірність чергування окремих структурних елементів матеріальних фігур. Інтуїтивно зрозуміло, що подібні зміни визначають порядок зустрічності структурних елементів в просторі або ритм тимчасових проявів будь-яких фізичних факторів. Безумовно, що будь-яка сучасна людина може навести безліч прикладів таких змін – аритмія серцевої діяльності, накладення акустичних сигналів на несучу частоту, вимушені резонансні коливання, асиметричні форми в архітектурних ансамблях та ін. Людина несвідомо застосовує у своїй діяльності масштаб, співставлявальний з масштабом частин свого тіла (вони взаємопов'язані співвідношенням золотого вурфа, золотим перетином і числами Фібоначчі). Тому на інтуїтивному рівні людина візуально здатна дуже точно відрізняти відповідні пропорції. Вміння вибирати предмети з розмірами у відношенні золотого перетину підтвердив ще в 1876 р. німецький психолог Фехнер у численних експериментах з розпізнавання прямокутників із найбільш захоплюючими формами. Точність розпізнавання дуже висока – в експериментах американського нейрофізіолога Мак-Каллока в кінці ХХ століття показана здатність людей без будь-яких інструментів виявляти відмінність золотого співвідношення в довжині, площах і обсягах у третьому знаку, тобто 1,618, а не 1,617 або 1,619. Подібна точність естетичного оцінювання має дуже важливе практичне значення для сучасного технічного дизайну та ергономіки. Разом із тим, відома з мистецтва парадоксальність гостроти і виразності у разі поєднання симетричних і асиметричних форм. Асиметрія створює ілюзію руху, оскільки зміна порядку чергування, різкі зміни форм, вигини ліній вимагають особливих умов акомодатії очей. Вдале поєднання пропорційних та асиметричних форм спостерігається в естетичній красі грецьких ваз. Переважна більшість грецьких ваз Бостонського музею можна вписати в прямокутники з двома видами співвідношеннями сторін: рівними золотому перетину  $\Phi$  або  $2\Phi - 1 = \sqrt{5}$ . Але є і явно асиметричні вази, в яких симетричні елементи привнесені візерунками на них, що загострює естетичне сприйняття. Не менш виразні симетрійні композиції і гравюри знаменитого голландського художника Маурітса Корнеліса Есхера (1898 – 1972 рр.). Особливо вражають художнім впливом малюнки з заповненими без проміжків весь простір фігурами декількох типів, де кожен тип фігури виходив із іншої

паралельним переносом. Багато з композицій виконані із застосуванням антисиметричної розмальовки фігур, почерпнуті Есхером із літератури про кристалографію і самостійно отримані майже всі 2, 3, 4 і 6 кольорові групи симетрії. У деяких картинах порушення порядку проявляється в ефекті правизни-лівизни, тобто оригінальність їх обумовлена різницею вражень через неоднакового співвідношення композиції в напрямі типового руху очей людини під час її розгляду – зліва направо і знизу вгору (від нижнього лівого кута до правого верхнього кута).

Сучасні засоби вимірювальної техніки та телекомунікаційні технології не можуть розвиватися без прагнення до максимальної точності переданих і прийнятих сигналів, до зниження впливу перешкод на порядок проходження сигналів, відповідність вимірюваного і реального об'єкта з урахуванням їх пропорційності під час відображення в певному масштабі. Співрозмірність часто вживається як синонім терміна "точність". Цим поняттям визначається велике коло технологічних заходів щодо встановлення повної або часткової взаємозамінності деталей різних вузлів і механізмів. Приставка "спів-" фактично означає сумісність, тобто термін вказує на сумісність розмірів. На близькість понять міра, розмір, симетрія вже зверталася увага. Почуття міри в застосуванні до непросторових, нематеріальних об'єктів асоціюється з красою. Наприклад, красива мова завжди підпорядкована почуттю міри – має єдність форми і змісту, певні фрази співрозмірні за інтонацією. Відомі древні філософи добре розуміли зазначену обставину і застосовували її у своєму ораторському мистецтві, прозових і віршованих творах. Арістотель вважав, що краса знаходиться у певному розмірі та порядку, окремі частини повинні бути добре впорядковані. Відомий популяризатор ідей симетрії Анатолій Степанович Сонін зазначає багато цікавих фактів, що ілюструють застосування розглянутих понять у художніх творах і музиці. Деякі з них доцільно вказати у зв'язку з сучасними інтеграційними процесами матеріальних і нематеріальних об'єктів у структурі складних технологічних систем і створенням спеціальних технічних засобів для аудіо- та відеовідображення потоків сигналів в аналоговій і цифровій формах.

У відомому діалозі Платона "Федр" оригінал тексту містить 1 045 рядків у першій головній частині, а друга частина – 645 рядків. Нескладно переконатися, що кількість рядків більшої частини відноситься до кількості рядків меншої частини так, як сума всіх рядків до більшої частини. Золоте співвідношення застосовано Платоном для підкреслення, що

справжня краса досягається дотриманням точних симетричних співвідношень частин у цілому. Головний твір Данте Аліг'єрі (1265 – 1321 рр.) "Божественна комедія" складається з трьох частин: "Пекло", "Чистилище" і "Рай". Кожна частина містить 33 пісні й одна пісня слугує загальним вступом, тобто всього 100 пісень. Ця поема написана терцинами – трирядковим віршем, де рифмуються 1 і 3 рядки першої терцини, а 2 рядки рифмуються з 1 і 3 рядками другої терцини. Кожна частина поеми містить майже однакову кількість рядків, із невеликим відхиленням у позитивний бік: "Пекло" – 4 720, "Чистилище" – 4 755 і "Рай" – 4 758. На думку самого Данте, прекрасне впливає з співрозмірного відношення частин один до одної, від гармонії частин виникає почуття задоволення, а краса твору доповнюється у випадку, коли слова відповідають один одному найкращим чином. У знаменитому романі Федора Михайловича Достоєвського (1821 – 1881 рр.) "Злочин і кара" симетрія визначає його структуру: шість частин і епілог, причому, перші три частини містять 20 глав й інші три частини разом з епілогом містять теж 20 глав, а обидві ці частини збігаються за обсягом з точністю до сторінки.

У літературних творах застосовують оригінальні словесні конструкції, що базуються на властивостях дзеркальної симетрії в словах і пропозиціях. Зокрема, слово "сіно" має подовжню площину відображення і не змінюється під час його відображення в цій площині, а слово "тупіт" – у поперечній площині симетрії. Останній тип слів називають паліндромами. Зустрічаються цікаві паліндроматичні фрази і навіть цілі вірші. Відомий класичний приклад у поета Державіна Г. Р.:

Я розуму уму зоря.

Я йду з мечем, судія.

Співрозмірність віршованої мови є особливо характерною з позицій симетрії, ритмічності її структури. Для аналізу ритмічності зазвичай позначають наголошений склад слів вірша символом –, ненаголошений – символом U, а вертикальними рисками виділяється одиниця повторюваності – стопа. Стопа є своєрідною елементарною клітинкою, переміщаючи яку на її довжину, можна побудувати цілком вірш, тобто розмір стопи визначає трансляцію. Віршовий розмір |U–|U–|U–|U–| називається ямбом і в його стопі візуально відзначається площина антисиметрії, розташована вертикально. Ця площина антисиметрії відображає склад і під час цього змінює наголос на ньому: з наголошеного робить ненаголошений і навпаки. Видно і площину антисиметрії між стопами. Але один рядок – це тільки

"елементарна" частинка чотиривірша (строфи), яка в єдиному ритмі в загальній інтонації формує деякого роду надструктурну елементарну комірку вірша – строфу. У строфі теж можуть реалізовуватися елементи симетрії – у порядку римування рядків, паралельне перенесення з трансляцією римованих рядків, які організують визначеність і розмір вірша. Крім розглянутого ямба, існує порівняно невелика кількість розмірів стоп, що організують ритмічну різноманітність поетичних творів:

- хорей |-У|, що має трансляцію і площину антисиметрії;
- амфібрахій |У-У|, що має дві площини антисиметрії;
- дактиль |-УУ|, що має площину симетрії та антисиметрії;
- пеон перший |-УУУ|, що має дві площини симетрії і площину антисиметрії;
- пеон третій |УУ-У|, що має дві площини антисиметрії і площину симетрії;
- дохмій |У- -У-|, що має три площини антисиметрії і площину симетрії;
- гекзаметр |-УУ-УУ-УУ-УУ-У|, що має десять площин антисиметрії і п'ять площин симетрії;
- спондей |- -|, що має одну площину симетрії.

Безумовно, структура строф визначає ритм, схему римування, але роль відіграють і поєднання симетричних і антисиметричних частин чотиривіршів, лад чергувань, інтонацій і синтаксис, що надає віршу виразність. Прості акустичні ритми теж симетричні – ритм серця, кроків, дихання, роботи двигуна внутрішнього згоряння, спрацьовувань механізму годинника. Людство давно застосовувало їх у сигнальних і найпростіших музичних інструментах – тамтамах, барабанах, дзвонах. Ритм дзвону дзвонів може бути не простим і дуже характерним: тривожний дзвін "сполошний" дзвону, урочисті церковні дзвони, виразний звук "вічового" дзвону, веселі святкові передзвони. Дзвони дозволяють реалізувати різні дзвони в неоднаковому ритмі і, відповідно, симетрії. З упорядкованої системи звуків складається музика, в якій важливо впорядкування за висотою (частотою коливань), тривалістю і гучністю звуку. Для впорядкування за висотою звуку застосовується симетричний музичний лад – сукупність звуків, взаємопов'язаних певними математичними відношеннями. Найбільш відомий темперований лад, заснований на октаві, рівномірно розділеної за частотою на дванадцять півтонів. В октаві частота звуку (від ноти "до" до

ноти "до" наступної октави) збільшується в два рази. Тому відношення двох сусідніх півтонів становить значення  $\sqrt[12]{2} = 1,059$ . Для візуалізації музикантом півтонів на інструменті їх виділяють, зокрема, кольором клавiш. Наприклад, на фортепіано кожному півтону відповідає білий або чорний колір клавiш, а октава налічує сім білих і п'ять чорних клавiш, розташованих послідовно. Таким чином, у темперованому строї є елемент симетрії – трансляція, зсув на величину півтони в діапазоні сприйняття людського вуха від 25 до 15 000 Гц. У діатонічному музичному ладі октава також становить основу і в таких же частотних межах, але сім основних звуків октави знаходяться один від одного нерівномірно за частотою. Якщо частоту коливань, відповідну ноті "до" вважати одиницею, то нота "ре" матиме частоту  $9/8$ , "мі" –  $5/4$ , "фа" –  $4/3$ , "соль" –  $3/2$ , "ля" –  $5/3$ , "сі" –  $15/8$  і "до" наступної октави – 2.

Тут величина трансляції, елемент повторюваності – октава і нескінченний ряд звуків можна отримати її переміщенням. Тобто обидва музичних лади, подібно нескінченним бордюрам, можна описати однотипною симетрією з різницею у величині трансляції.

Музичні звуки впорядковані і за тривалістю звучання, в якій симетрія проявляється у використанні відносних величин. Загальна тривалість звучання позначається цілою нотою і цілою паузою, рівними двом половинним нотах або паузам, чотирьом четвертим, восьми восьмим, шістнадцяти шістнадцятим і шістдесят чотирьом шістдесят четвертим нотах або паузам. Тобто тривалість звучання має кратність  $1/2$  і з цією величиною трансляції, як і в бордюрах, можна продовжувати геометричну прогресію і далі. Однак на практиці більш короткі інтервали не потрібні, вони не сприймаються людським вухом і не можуть бути вилучені з інструменту людиною.

У мелодії як основі музичного твору ще більше елементів симетрії, які чітко можна розрізнити в нотному записі: висота і тривалість звучання тактів, взаємопов'язаних трансляціями, площинами дзеркального відображення, відображення в центрі симетрії і зсуву. Причому, в переважній більшості видатних музичних творів можна виокремити частини або за темою, або за інтонаційним строєм, або за ладом строю, які знаходяться між собою у відношенні золотого перетину. У Бетховена, Бородіна, Гайдна, Моцарта, Скрибіна, Шопена і Шуберта (за інформацією Соніна А. С. з посиланням на дослідження 1925 р. мистецтвознавця Сабанєєва Л. Л.) виявлено золотий перетин в 90 % усіх творів. У 27 етюдах Шопена



Сабанєєву Л.Л. вдалося знайти 178 золотих перетинів: не тільки великі частини етюдів діляться за тривалістю відносно золотої пропорції, але і їх внутрішній поділ відповідає цьому відношенню. На думку цього мистецтвознавця, найбільш етичне враження справляють ті твори, на сприйняття яких витрачається мінімальна енергія: "відчуття стрункості є в підсумку, мабуть, не що інше як інтуїтивне примирення існуючих тимчасових відношень між частинами цілого. Якщо ця кількість відношень найменша, а кількість самих частин найбільша, то ми тут маємо найбільшу економію сприйняття, "найлегше сприйняття" і ..., повинні, очевидно, отримати найбільше відчуття стрункості, яке є певним окремим випадком відчуття краси".

Таким чином, розглянуті поняття точність, порядок і співрозмірність складають основу не тільки технологічних систем, але і більш складних і творчих систем людства, в яких ідеї симетрії займають чільні позиції через об'єктивне відображення будь-яких форм існування (простору, часу, руху) і форм руху матерії (фізичної, хімічної, геологічної, біологічної, соціальної).

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Проаналізуйте, з якими діями пов'язано визначення терміна "точність".
2. Які принципи системного аналізу треба застосовувати під час відбору найважливіших властивостей об'єкта досліджень?
3. Визначте основні складові принципу всебічності.
4. Роз'ясніть принципи взаємозв'язку, пропорційності та типізації.
5. Як відхилення від прямолінійності в ботаніці та біології стали підґрунтям криволінійної симетрії?
6. Якими елементами криволінійної симетрії оперує сучасна робототехніка?
7. Дайте пояснення взаємозв'язку симетрії подібності з закономірностями формування доменів у сегнето- та ферромагнетиках.
8. Дайте пояснення основного перетворення конформної симетрії – інверсії відносно сфери.
9. Яким чином пов'язано поняття порядок чередування явищ із теорією шумів, творами мистецтва та красою природних об'єктів?
10. Наведіть приклади використання поняття співрозмірність у техніці, музиці, письмових творах.

11. Як пов'язані структура строф, ритм і схема римування у різних стилях поетичних творів?
12. Які елементи симетрії виокремлюють музичні строї?

## **7. Основи термодинаміки для ізольованих систем**

Термодинаміку відносять до феноменологічних наук, оскільки її положення мають універсальний характер, що встановлює загальні закони взаємозв'язку фізичних величин у будь-яких процесах природи і техніки, де відбувається передача енергії від одного матеріального об'єкта до іншого і відбуваються перетворення енергії з одного виду в інший.

По суті, термодинаміка узагальнює квантово-механічні особливості побудови та енергетики окремих частинок і оперує сукупними величинами, що характеризують властивості матеріальних об'єктів, що складаються з великої, статистично значущої кількості частинок. Тому термодинаміці притаманний макроскопічний рівень опису і нею досліджуються системи, що складаються з великої кількості частинок. Термодинамічна система (ТС) є виокремлене уявним чи реальним фізичним кордоном із навколишнього середовища матеріальне тіло або сукупність тіл, які можуть взаємодіяти між собою або з тілами з навколишнього середовища шляхом обміну речовиною або енергією. Залежно від характеру взаємодії ТС із навколишнім середовищем розрізняють ізольовані (відсутній обмін і енергією, і речовиною), закриті (відсутній обмін речовиною, але можливий обмін енергією у вигляді тепла або роботи) і відкриті (допускається і масообмін, і обмін енергією). Якщо ТС не має поверхонь розділу між частинами, то її вважають гомогенною, в іншому випадку – гетерогенною. Відсутність газоподібних частин є ознакою конденсованих ТС.

Стан будь-якої ТС характеризується макроскопічними властивостями, значення яких відповідають параметрам стану. Як параметри стану ТС можуть виступати будь-які властивості – температура, тиск, концентрація, молярний об'єм, поверхневий натяг та ін. Розрізняють зовнішні параметри (температура, тиск) і внутрішні, залежні від взаємодії частин ТС (концентрації, питомий обсяг та ін.). Параметри поділяються на екстенсивні (залежать від маси ТС і підкоряються умові адитивності – дорівнюють сумі значень параметрів складових частин, узятих у відповідному кількісному співвідношенні) та інтенсивні (не залежить від маси і визначаються

тільки станом ТС). Прикладом екстенсивних параметрів є об'єм, маса, внутрішня енергія, а інтенсивних параметрів – температура, тиск, концентрація, різні питомі і молярні властивості.

Термодинаміка дозволяє прогнозувати напрями розвитку фізико-хімічних процесів, визначати найбільш переважні хімічні реакції між частинами ТС за умови певних параметрів її стану, що складає фундаментальну основу створення сучасних матеріалів. Термодинаміка ізольованих систем найбільш добре розроблена для кількісних обчислень, хоча є, по суті, термостатикою, оскільки не оперує часом. Історичною точкою початку розвитку термодинаміки можна вважати 1824 р., коли в Парижі вийшла друком маленька (всього 48 сторінок) і єдина книжка 28-річного Саді Карно (1796 – 1832 рр.) "Роздуми про рушійну силу вогню і про машини, здатні розвинути цю силу". У той час парові машини вже вторглися в техніку без будь-якої теорії, якщо не вважати розповідь про Джеймса Уатта, який дивлячись на кришку киплячого чайника, прийшов до винаходу парового двигуна. Природа теплоти представлялася в той час загадковою, теорія теплороду не витримувала критики експериментаторів. Саді Карно ще використовував поняття теплороду у своїй праці, але зробив правильні висновки, які фактично становлять основу 1 закону (1 початок) термодинаміки про те, що коефіцієнт корисної дії (ККД) теплової машини не залежить від того, який газ у ній розширюється, а визначається лише температурами нагрівача і холодильника, причому, отримана робота ("рушійна сила") прямо пропорційна різниці цих температур. Кількісне вираження для ККД у роботі С. Карно не отримано, але викладено ідеї до математичної форми навів у 1834 р. французький фізик Бенуа Поль Клапейрон. У цьому викладі циклу Карно вже не використовувався теплород, а введена функція стану ТС – внутрішня енергія (E). Зміна внутрішньої енергії ТС (ідеальний газ) під час її переходу з початкового стану (0) в кінцевий стан (1) описується вираженням:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = Q - W, \quad (7.1)$$

де Q – кількість теплоти, яка передана газу нагріванням без здійснення роботи;

W – робота, що здійснюється газом під час його розширення.

ККД ( $\eta$ ) визначається відношенням отриманої роботи до витраченої теплоти і, відповідно, залежить від температури нагрівача ( $T_H$ ) і нагрітого тіла (холодильника,  $T_x$ ):

$$\eta = (T_H - T_x) / T_H. \quad (7.2)$$

Перший початок термодинаміки (7.1) називають законом збереження і перетворення енергії. Іноді стверджується, що його відкрив Михайло Васильович Ломоносов. Однак, це не зовсім так. Ломоносов М. В. відкрив закон збереження маси, речовини і слідом за Рене Декартом переформулював закон збереження руху. Відомий популяризатор фізики Михайло Володимирович Вилькенштейн проаналізував історичні етапи становлення закону збереження енергії. За його відомостями, в 1840 р. німецький лікар Роберт Майєр працював на острові Ява і звернув увагу на близькість забарвлення венозної крові людей у тропіках до забарвлення артеріальної крові – вона червона, а не бура. Майєр правильно вважав, що забарвлення крові обумовлено приєднанням до неї кисню й оксигенована артеріальна кров більш червона, ніж дезоксигенована венозна. Як висновок, для підтримки рівномірної температури людського тіла утворення теплоти в ньому повинно знаходитися в деякому кількісному відношенні до втрати ним теплоти, а значить, також до температури навколишнього середовища; тому як утворення теплоти в процесі окислення, так і різниця забарвлення обох видів крові повинні бути в загальному в жаркому кліматі слабкіше, ніж у більш холодних країнах. Далі Майєр вважав, що у всіх фізичних і хімічних процесах енергія зберігається, залишається величиною сталою. Учений вперше кількісно зіставив механічну роботу і тепло, визначив кількісний еквівалент: 1 ккал = 365 кгс · м.

У 1843 р. Джеймс Джоуль, незалежно від Майєра, експериментально встановив цей же еквівалент у досліді з нагрівання води в калориметрі за рахунок обертового в ній коліщатка з лопатами: 1 ккал = 460 кгс · м. Зараз застаріла назва "кілограм сили" в одиницях вимірювання не використовується, але сучасне значення зазначеного еквівалента близько 427 кгс · м або 4 184 кДж у сучасних одиницях.

У 1847 р. німецький лікар і натураліст Герман Гельмгольц довів, виходячи з аналізу біологічних явищ, що енергія є інтегралом руху і сформулював у математичному вигляді закон збереження і перетворення енергії. Тому відкриття 1 початку термодинаміки відносять до 1841 – 1847 рр.

та історично справедливо першість належить трьом названим ученим – Майеру, Джоулю і Гельмгольцу. Лише набагато пізніше, під час опублікування в 1878 р. невиданих робіт С. Карно, наукова громадськість дізналася про його прозорливість і більш раннє встановлення ним механічного еквівалента теплоти  $370 \text{ кгс} \cdot \text{м}$ , дуже близького до отриманого Майєром. У цій праці містилося другий початок термодинаміки – не існує такого (кругового) оборотного процесу, в результаті якого тепло можна перетворити на роботу без того, щоб деяка кількість теплоти перейшла від більш нагрітого тіла до менш нагрітого. Математичне вираження другого закону термодинаміки (7.2) відображає ККД найбільш ефективної теплової машини і робить очевидним твердження про неможливість жодної теплової машини, що поглинає теплоту  $Q_1$  за температури  $T_1$  і виділяє теплоту  $Q_2$  у разі температури  $T_2$ , виробити більше роботи, ніж:

$$W = Q_2 - Q_1 = Q_1((T_1 - T_2) / T_1). \quad (7.3)$$

Рівняння (7.3) можна записати у вигляді:

$$Q_1 / T_1 = Q_2 / T_2. \quad (7.4)$$

Відношення  $Q/T$  називається ентропією, введене в фізику Рудольфом Клаузиусом в 1865 р. Назва походить від давньогрецького слова і фактично означає "перетворювати". За задумом Клаузиуса, ентропія характеризує перетворення: в циклічних, оборотних процесах поглинається стільки ж ентропії, скільки і виділяється. У зворотному циклі зміна ентропії дорівнює нулю. Традиційно позначають ентропію буквою  $S$ . Важливо зазначити, що виділена або поглинена, теплота не характеризує стан системи і не можна говорити про кількість теплоти, що міститься в тілі. Але дивним чином, якщо поділити теплоту на температуру, то буде отримано функцію стану – ентропію. У диференціальній формі зміна ентропії залежить від змін кількості тепла  $dS = dQ / T$  і різниця ентропії під час переходу ТС зі стану 1 у стан 2 визначається інтегралом із підінтегральним вираженням  $dQ / T$ . Однак, якщо розглядати інтеграл із підінтегральним вираженням  $dQ$ , то він буде невизначений через залежність від шляху інтегрування, оскільки  $dQ$  (а також диференціал роботи  $dW$ ) не повний диференціал. Величина  $1 / T$  відіграє роль інтегруючого множника і диференціал  $dQ / T$  – повний.

Легко побачити, що одиниці вимірювання ентропії Дж/К. Ентропія адитивна і зростає зі зростанням маси системи, що впливає з того, що поглинається на кожній стадії процесу кількість теплоти пропорційна масі. У практичних розрахунках часто використовують той факт, що прирощення теплоти ТС у разі постійного тиску взаємопов'язане з теплоємністю ( $C_p$ ):

$$dQ = C_p dT. \quad (7.5)$$

Отже, під час розрахунку змін ентропії необхідно взяти інтеграл із підінтегральним вираженням  $(C_p/T) dT$ . У довідниках термодинамічних властивостей різних речовин найчастіше використовують табульовані рівняння для теплоємності типу  $C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$ . Диференціальна форма запису зміни ентропії також слугує формою вираження другого початку термодинаміки (за Клаузиусом, Томпсоном) і показує взаємозв'язок зростання функції стану (ентропії  $dS$ ) під час оборотного вступу до ТС теплоти ( $dQ$ ) у разі температури  $T$ .

Третій початок термодинаміки встановлено Нернстом у 1906 р. і стверджує, що під час температури абсолютного нуля ентропія будь-якої речовини дорівнює нулю ( $T = 0 \text{ K}$  і  $S = 0$ ).

У диференціальній формі запису об'єднуючим 1 і 2 початок термодинаміки вираженням для зміни внутрішньої енергії ТС буде:

$$dE = dQ - dW. \quad (7.6)$$

Підставляючи замість  $dQ$  – теплоти, повідомленої ТС, вираження  $TdS$  буде отримано:

$$dE = TdS - dW. \quad (7.7)$$

Отже, робота проводиться не за рахунок внутрішньої енергії системи, а за рахунок внутрішньої енергії за вирахуванням теплоти:

$$dW = -dF = -(dE - TdS). \quad (7.8)$$

Величина  $F$  в узагальненому рівнянні (7.8) називається вільною енергією (Гельмгольца) і характеризує максимальну корисну роботу, яка може бути проведена ТС, рівну спаданню внутрішньої енергії:

$$F = E - T \cdot S. \quad (7.9)$$

У практичних розрахунках більш зручно розглядати процеси, що відбуваються під час постійного тиску. Тоді робота проти постійного тиску буде визначатися тільки змінами обсягу ( $V$ ) системи:

$$dW = pdV. \quad (7.10)$$

Таким чином:

$$dW = -dF - pdV = -dG. \quad (7.11)$$

Величину  $G$  також називають вільною енергією (Гіббса), а іноді термодинамічним потенціалом, оскільки під час постійного тиску корисна робота дорівнює спаду цієї величини:

$$G = F + pV = E + pV - TS. \quad (7.12)$$

Співвідношення (7.12) справедливо не тільки для механічної роботи з розширення ТС ( $pdV$ ), але й для будь-яких інших видів роботи – у результаті перебігу хімічної реакції, змін електромагнітного поля тощо, оскільки всі вони здатні перетворюватися один в одного. Як випливає з форми запису (7.12), вільна енергія Гіббса складається з двох частин:

$$G = (E + pV) - TS = H - TS. \quad (7.13)$$

Величина  $H$ , що дорівнює сумі внутрішньої енергії і роботи проти постійного тиску  $pV$ , є також функцією стану і називається ентальпією. Застаріла назва – тепловміст є некоректним терміном, оскільки не можна визначити, скільки теплоти міститься в тілі.

В ізольованих ТС усі внутрішні процеси розвиваються в напрямку досягнення системою рівноваги. Зокрема, в суто механічних системах процеси відбуваються без поглинання або виділення тепла – адіабатичні, ентропія в них не змінюється, а роль вільної енергії виконує механічна енергія. Відповідно, механічній рівновазі відповідає мінімуму потенційної енергії, напрям мимовільних процесів задається прагненням до зниження енергії. У зв'язку з постійністю повної механічної енергії в процесах, що реалізуються без тертя, спад потенційної енергії означає рівне збільшення кінетичної енергії.

В ізольованій адіабатичній системі рівновага досягається під час досягнення максимального значення ентропії, а напрям розвитку задається напрямом зростання ентропії:  $\Delta S > 0$ .

У замкнутах ТС умовою рівноваги є мінімум вільної енергії Гіббса, а напрям мимовільної зміни стану задається напрямом спадання вільної енергії Гіббса:  $G < 0$ . Ураховуючи (7.13), спадання вільної енергії може бути обумовлено зменшенням ентальпії або зростанням ентропії (можливо – спільно):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \leq 0. \quad (7.14)$$

Рівняння (7.14) є основою для проведення термодинамічного аналізу хімічних взаємодій. У ході цього найбільш точні результати виходять під час аналізу хімічних реакцій між сполуками, що перебувають у твердому стані, оскільки усуваються похибки через необхідність застосовувати модельні спрощення для стану газів, рідин, ефектів змішування та ін. Проведення аналізу дозволяє на основі фундаментальних термодинамічних законів оцінити:

- 1) енергетичну перевагу і напрям перебігу реакцій;
- 2) зміни ентальпії, що дозволяють розраховувати теплові баланси відповідних процесів;
- 3) ймовірність протікання реакцій і термодинамічну стабільність сполук, що утворюються;
- 4) можливості подавлення небажаних реакцій і усунення побічних продуктів;
- 5) раціональні параметри проведення реакцій – температура, тиск, концентрації реагуючих речовин;
- 6) ймовірність отримання заданої комбінації сполук у кінцевому продукті взаємодії.

Умовою термодинамічної можливості перебігу хімічної реакції в прямому напрямі (зліва направо) є від'ємне значення зміни вільної енергії Гіббса:  $\Delta G < 0$ . Чим більша негативна величина  $\Delta G$ , тим вища ймовірність перебігу реакції. Умова  $\Delta G = 0$  відповідає рівновазі між вихідними реагентами і кінцевими продуктами реакції. Умова рівності значень  $\Delta G$  для різних реакцій відповідає встановленню рівноважного перебігу взаємодії – це локальна термодинамічна рівновага відповідає стаціонарному стану, за якого в реакційній суміші процеси в прямому і зворотному



напрямах перебігу реакцій однаково можливі та ймовірності утворення будь-якого реагенту рівні. За умови  $\Delta G > 0$  розвиток реакції в прямому напрямі термодинамічно не вигідно і реакція може перебігати в зворотному напрямі (справа наліво).

Розрахунок зміни вільної енергії Гіббса під час поточному значення температури  $T$  ( $\Delta G_T$ ) для конкретної реакції проводять на основі довідкових термодинамічних властивостей за кожною сполукою, що бере участь у взаємодії. У довідниках наводяться термодинамічні властивості речовин за умови нормальної температури: 298,15 К. Для скорочення запису довідкових даних нижній індекс часто наводять без сотих. Найчастіше розрахунок ведуть за даними:

- змін ентальпій утворення з елементів для вихідних речовин і продуктів у стандартних умовах ( $\Delta H_{298,15}$ , кДж/моль);
- ентропії вихідних речовин і продуктів у стандартних умовах ( $S_{298,15}$ , Дж/(моль·К));
- коефіцієнтів у рівнянні залежності теплоємності від температури вихідних речовин і продуктів  $C_p = f(T)$ . Найчастіше застосовують табульовані рівняння виду:  $C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$  (Дж/моль).

Алгоритм розрахунку  $\Delta G_T$  для хімічних реакцій такий:

1) визначають зміну ентальпії в реакції у разі стандартної температури 298,15 К:

$$\Delta H_{298,15} = \sum \Delta H_{298,15} (\text{продуктів}) - \sum \Delta H_{298,15} (\text{вихідних речовин});$$

2) визначають зміну ентропії в реакції під час 298,15 К:

$$\Delta S_{298,15} = \sum S_{298,15} (\text{продуктів}) - \sum S_{298,15} (\text{вихідних речовин});$$

3) визначають зміну коефіцієнтів у рівнянні залежності теплоємності від температури реакції ( $\Delta a$ ,  $\Delta b$  і  $\Delta c$ ):

$$\Delta a = \sum a (\text{продуктів}) - \sum a (\text{вихідних речовин});$$

$$\Delta b = \sum b (\text{продуктів}) - \sum b (\text{вихідних речовин});$$

$$\Delta c = \sum c (\text{продуктів}) - \sum c (\text{вихідних речовин});$$

4) виражають змінне рівняння для теплоємності у вигляді:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2};$$

5) визначають зміну ентальпії в реакції у разі поточного значення температури ( $\Delta H_T$ ), підставляючи значення  $\Delta H_{298,15}$  і  $\Delta C_p = f(T)$  у формулу:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298,15} + \int_{298,15}^T \Delta C_p \cdot dT;$$

6) визначають зміну ентропії в реакції у разі поточного значення температури ( $\Delta S_T$ ), підставляючи значення  $\Delta S_{298,15}$  і  $\Delta C_p = f(T)$  у формулу:

$$\Delta S_T = \Delta S_{298,15} + \int_{298,15}^T (\Delta C_p / T) dT;$$

7) визначають зміну вільної енергії Гіббса в реакції під час поточного значення температури ( $\Delta G_T$ ), підставляючи значення  $\Delta S_T$  та  $\Delta H_T$  у формулу:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T$$

і отримують залежність:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298,15} - T \cdot \Delta S_{298,15} + \int_{298,15}^T \Delta C_p dT - T \cdot \int_{298,15}^T (\Delta C_p/T) dT.$$

Термодинамічний аналіз реакцій дає експериментаторам дуже важливу інформацію, але вона має імовірнісний характер. Висновок про обов'язковий перебіг процесу можна зробити лише з урахуванням необхідних додаткових чинників: стеричного (враховує реальні можливості фізичного контакту реагентів), кінетичного (враховує реальні швидкості перебігу процесу взаємодії і низькі швидкості можуть сприйматися на практиці як відсутність взаємодії) та енергії активації (враховує реальні можливості подолання енергетичного бар'єра для початку взаємодії).

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Як класифікують термодинамічні системи залежно від характеру їх обміну з навколишнім середовищем енергією та масою?
2. У чому полягає сутність першого початку термодинаміки?
3. У чому полягає сутність поняття еквівалента між теплом і механічною роботою?
4. Надайте математичний вигляд другому закону термодинаміки та поясніть сутність коефіцієнта корисної дії.
5. Охарактеризуйте поняття "ентропія".
6. У чому полягає сутність і значущість третього закону термодинаміки?
7. Надайте математичний вигляд термодинамічному потенціалу – вільній енергії Гіббса.
8. Запишіть рівняння, яке відображає умову термодинамічної рівноваги.
9. Назвіть можливості термодинамічного аналізу під час розгляду хімічних процесів.
10. Надайте алгоритм розрахунку змін вільної енергії Гіббса для хімічної реакції.

## **8. Значення технологічних систем в еволюції людства та основи синергетики**

Досягнення людства у своєму розвитку часто розглядають крізь призму технічного прогресу і конкретних результатів науки – комплексу методів, за допомогою яких можна розуміти і передбачати різноманітні явища природи. Безумовно, що необхідно враховувати і досягнення в гуманітарній сфері діяльності, мистецтві, культурі та інших областях, тобто розглядати Науку з великої літери – систему всіх знань, набутих людством. Наука складає основу техніки, яка використовує її результати і висновки. Наукові висновки засновані на внутрішній логіці відповідних знань і перевіряються зіставленням із реальністю: "практика – єдиний критерій істини". Результати зіставлення слугують підставою для коригування наукових розробок, що обумовлює саморозвиток науки, і вона є системою, що саморозвивається, оскільки якщо реальні факти не вкладаються в існуючу систему знань, то ревізії підлягає вся система, а не реальний факт. Часто подібні факти виявляються в результаті підвищення точності експериментального обладнання, яка визначається значною мірою досягнутим рівнем розвитку техніки і технологій. Тому технологічне відставання від сучасного рівня науки є інгібуючий фактором для розвитку науки, тобто наука є і самообмежувальною системою. З цього випливає, що для еволюційного розвитку людства найважливіша роль відводиться технологічним системам і скорочення розриву їх рівня та рівня розвитку відповідних наукових знань.

На всьому шляху еволюції людства виокремлюють дві тенденції в розвитку технологічних систем і науки – диференціація та інтеграція. З історії відомо, що Стародавній Рим і Стародавня Греція визначали і час і місце інтеграції знань, технологічних нововведень. Кожен із відомих людей того часу (Арістотель, Піфагор, Геракліт, Кар та інші) акумулювали знання різного роду і лише пізніше стала переважати тенденція диференціації знань, коли вчені та фахівці стали цікавитися своєю, вузькою областю знань. Епоха Відродження знову змінила пріоритети в тенденціях – переважають вчені з широким науковим кругозором (Леонардо, Мікеланджело та ін.). У наступних століттях знову стала домінантною тенденція до диференціації знань, народжувалися нові вузькі напрями розвитку окремих знань, а до середини ХХ століття роздробленість науки на фрагменти призвела до суперечностей між гуманітарною та природнонауковою культурами

людства (проблема "фізики і лірики"). По суті, зміна двох тенденцій є закономірною багатовіковою періодичністю, обумовленою зародженням радикально нових ідей на перетинах різних наук і технологій. Об'єднання методів, виникнення нових аналогій, розвиток експериментально-приладової бази – неодмінний атрибут під час зародження нових наукових напрямів, що вимагає усвідомлення відповідними фахівцями і їх підготовленості до сприйняття великого масиву нової інформації. Періодичність розвитку складних систем обумовлена адаптацією до зовнішніх умов як структури, так і функцій для кожного елемента спільно зі зміною в їх взаємозв'язках. Подібні періоди інтенсифікації і спаду розвитку характерні для систем, що самоорганізуються. Але перш, ніж розглядати такі системи, слід зазначити нові підходи до навчання студентів як майбутніх фахівців. Безумовно, що студент повинен "вирости" в професіонала конкретної галузі знань. Але теза "Знання – це сила", не повною мірою відповідає сучасним вимогам до фахівця, оскільки необхідно, щоб набуті знання ефективно застосовувалися у професійній діяльності. Значить, студент не тільки повинен освоїти певні знання, а й бути компетентним у використанні цих знань із максимальною ефективністю. Це завдання надзвичайно складне через небачену швидкість накопичення людством нових знань, швидку зміну методів у різних технологічних системах, необхідність постійного підвищення кваліфікації та рівня обладнання для успішної адаптації до постійного оновлення технологічного і соціального оточення. Найвищий темп оновлення людського середовища і розвитку інформаційного обміну змінює і психіку людини відповідно до мінливого характеру процесу пізнання. Тому так необхідно розуміти загальні закономірності природи, а також науки і технологічних систем, як похідних від людської діяльності з освоєння світобудови.

Долі людей, які не піклуються про розвиток свого кругозору, можна тільки поспівчувати – вони опиняться на узбіччі цивілізованого суспільства, їх соціальний статус буде обмежений неможливістю професійного вдосконалення і посадового просування в майбутній кар'єрі. Безперечно й те, що і держава повинна піклуватися про освіту та розвиток науки. Сучасні фахівці з економічної теорії переконливо довели, що швидкість зростання національного доходу прямопропорційно залежить від рівня вкладення капіталу в розвиток технологічних систем, а прискорення в зміні рівня виробництва визначається фінансуванням фундаментальної науки. Між наукою, технологією і освітою існує складна взаємодія, що

характеризується наявністю активних прямих і зворотних зв'язків. Це означає, що розвиток процесів в одному або двох елементах цієї системи може і прискорюватися і сповільнюватися за рахунок впливу третього елемента. У хімії подібні процеси обумовлюються каталізом і пригніченням окремих стадій реакційного взаємодії за типом автокаталізу. У електрофізики подібні процеси проявляються під час самогенерації електромагнітного випромінювання. Важливо зазначити, що технологічні зрушення, які проявляються в створенні інноваційних нововведень, можуть виникнути на основі накопиченого досвіду в поєднанні з новими науковими розробками. Інноваційні технології виникають як "переломні точки" в процесі поступового вдосконалення існуючих технологій і модифікування технічних пристроїв до певного моменту, коли процес різко інтенсифікується або розділяється через появу нових конструктивно-технологічних рішень. Виникнення (переломних точок) часто визначають наукові відкриття, винаходи і нововведення (перше застосування винаходів у технологічній практиці). Еволюційні і революційні процеси супроводжуються незворотними змінами зі значною перебудовою структури технологічної системи, окремих функцій її елементів і, можливо, функцій всієї системи. Важливим фактором у цих процесах є межа можливого розвитку системи, що визначає критичну масу й об'єм системи. Для будь-якої технологічної системи існують межі її зростання, зумовлені диспропорціями в швидкостях зростання окремих підсистем, видозмінами в їх складі (матеріалі) і ускладненням структури взаємин підсистем у процесі масштабного зростання системи. Для деяких технологічних систем, особливо, з безперервним процесом (нафтопереробка, цементна промисловість, хімічне виробництво та інше), – межі зростання визначаються емпіричними правилами. Наприклад, відомо "правило шести десятих", що встановлює пропорційність капітальних витрат зі зростанням виробничої потужності в ступені дві третіх. Ці правила мають якісне наукове обґрунтування, як і інші закономірності розвитку технологічних систем із позицій міждисциплінарної галузі знань – синергетики (від грецьк. – спільна дія).

Відправною точкою для розуміння коливальних (періодичних, циклічних, осцилюючих, саморегулюючих та інші назви) процесів у самоорганізованих системах, явищ упорядкування та освіти просторово-часових структур стали дослідження Іллі Романовича Пригожина в області

незворотної термодинаміки. Ці дослідження Нобелівського лауреата 1977 р. І. Пригожина (бельгійця російського походження) отримали широкий розвиток у багатьох областях природознавства, адаптовані до хімічних взаємодій (спільно з Г. Ніколісом) і склали фундамент синергетики в працях німецького вченого Германа Хакена.

Для викладення основ синергетики знову слід звернутися до термодинаміки. Варто згадати, що всі три початки термодинаміки поширювалися на ізольовані системи і не оперували таким параметром, як час. Але, за словами відомого популяризатора науки Михайла Володимировича Волькенштейна:

"Лише у відкритій системі  
Відбуваються події,  
Не кінчається час,  
І можливі відкриття".

Якщо всередині ізольованої системи відбулося відхилення від рівноважного стану (характеризується максимальним значенням ентропії), то система прагне його відновити і швидко знову досягається максимальне значення ентропії – рівновага. У відкритій системі, що обмінюється з навколишнім середовищем і речовиною, і енергією, закони рівноважної термодинаміки не застосовні. Людина, як будь-який живий організм є відкритою термодинамічною системою. Поїла людина – збільшилася її вага, організм може зростати, для підтримки необхідної повноти – необхідно докладати зусилля і витратити внутрішню енергію. З яких частин складається зміна ентропії у відкритих системах ясно – внутрішньосистемні процеси дають внесок  $d_i s$  і приплив-відтік ентропії із зовнішнього середовища в результаті обміну речовиною та/або енергією  $d_e s$ :

$$ds = d_e s + d_i s. \quad (8.1)$$

Зміна ентропії усередині системи завжди позитивна, оскільки якщо оточити систему адіабатичною оболонкою, то  $d_e s$  стане рівним нулю і зміни ентропії будуть визначені відповідно до другого початку термодинаміки:

$$ds = d_i s \geq 0. \quad (8.2)$$

Рівність нулю буде в разі досягнення стану рівноваги. Враховуючи, що може бути і позитивний, і негативний знак  $d_e s$  (приплив або відтік у навколишнє середовище) – можливі варіанти в загальній зміні ентропії системи:

$$1) d_e s < 0, \text{ але } |d_e s| < d_i s \text{ і } ds > 0; \quad (8.3)$$

$$2) d_e s < 0, \text{ але } |d_e s| > d_i s \text{ і } ds < 0; \quad (8.4)$$

$$3) d_e s < 0, \text{ але } |d_e s| = d_i s \text{ і } ds = 0. \quad (8.5)$$

Другий і третій варіанти показують, що ентропія відкритої термодинамічної системи може спадати (відтік ентропії перевищує її виробництво всередині системи) або бути рівною нулю (точна компенсація виробництва ентропії її відтоком у зовнішнє середовище). В ізольованій системі ентропія тільки зростає, а у відкритих системах – може спадати.

Якщо в системі немає виробництва ентропії, а є тільки теплообмін з навколишнім середовищем, то буде отримано знайоме з визначення поняття ентропії вираження:

$$ds = d_e s = dQ / T. \quad (8.6)$$

Тут сенс потоку ентропії простий – це потік теплоти. Якщо виробництво ентропії має місце, то буде отримано також знайоме вираження для закритих термодинамічних систем:

$$ds = d_i s + d_e s = d_i s + dQ / T$$

та

$$ds \geq dQ / T. \quad (8.7)$$

У системах, де перебігають фізичні, хімічні або біологічні процеси, завжди виробляється ентропія, а швидкість виробництва завжди має позитивний знак або дорівнює нулю (в умовах рівноваги):

$$d_i s / dt \geq 0. \quad (8.8)$$

Виробництво ентропії в одиницю часу ( $t$ ) в одиниці об'єму ( $V$ ) відкритої системи називають функцією дисипації ( $\sigma$ ):

$$d_i s / dt = \sigma ds \geq 0. \quad (8.9)$$

Таким чином, визначаючи швидкість виробництва ентропії – похідної за часом, – переходимо від термостатики ізольованих систем до термодинаміки відкритих систем. Формули (8.8) і (8.9) описують нерівноважні процеси, а значить, більш адекватно відображають реальність на відміну від процесів в ідеалізованих ізольованих системах. Для пояснення функції дисипації (від лат. – розсіювання) слід розглянути системи з двох тіл, що знаходяться в умовах різних температур і контактують один із одним. З моменту контакту виникає потік теплоти від більш нагрітого тіла до менш нагрітого. Потік буде тривати до того часу, поки зберігається різниця температур, а ентропія буде вироблятися завдяки теплопровідності. Тобто рушійною силою у виробництві ентропії є різниця температур і можна зазначити загальний фізичний стан – тільки відмінності створюють ефекти, які, в свою чергу, також є відмінностями. У процесах виробництва ентропії завжди наявний потік – зміна деякої фізичної величини, а також сила, яка створює цей потік. У даному випадку є потік енергії  $dE / dt$ , рушійна сила якого – різниця температур:

$$\sigma = dE / dt (1 / T_2 - 1 / T_1). \quad (8.10)$$

У (8.10) ураховано специфіку характеру залежності ентропії від температури, яка визначає застосування зворотних значень температури, що не позначається на суті справи, оскільки:

$$1 / T_2 - 1 / T_1 = (T_1 - T_2) / (T_1 \cdot T_2) \text{ при } T_1 > T_2. \quad (8.11)$$

Відповідно, умова  $\sigma > 0$  виконується, а універсальне визначення функції дисипації виражається добутком потоку і сили, що його викликає. Універсалізм положень синергетики саме в тому, що різні галузі природознавства оперують поняттям потік. Ми могли б розглянути ситуацію не з теплопровідністю, а з електропровідністю. У цьому випадку мається потік зарядів, електронів, електричний струм. Рушійна сила – різниця потенціалів, а ефект у вигляді електричного струму створюється за рахунок відмінностей. Функція дисипації для такого випадку:

$$\sigma = I \cdot (\varphi_1 - \varphi_2) / T, \quad (8.12)$$

де  $I = dq / dt$  – струм, що представляє собою похідну заряду за часом,  $\varphi_1 - \varphi_2$  – різниця потенціалів. Ураховуючи, що  $I \cdot (\varphi_1 - \varphi_2)$  – електрична



потужність, визначена як частка від ділення енергії на час, – у вираженні (8.12) слід застосовувати питому електричну потужність, тобто використовувати дільник – температуру  $T$ . Як можна побачити, ентропія виробляється і в електричних процесах. Можна розглядати і хімічні системи. У ході цього часто застосовують поняття хімічних потенціалів, різниця яких ( $A$ ) визначає хімічну взаємодію, називається спорідненістю і є діючою силою, що обумовлює потік. Роль потоку відіграє швидкість хімічної реакції ( $v$ ), тобто кількість молей речовини, що зазнають перетворення в одиницю часу:

$$\sigma = v \cdot A / T. \quad (8.13)$$

Хімічний потенціал визначається похідною вільної енергії за кількістю молей.

У рівновазі і сили, і потоки обертаються в нуль. Ентропія, досягає максимального значення і більше не збільшується. У рівновазі під час розгляду ситуації з теплопровідністю:  $T_1 = T_2$  і потік енергії припиняється,  $dE / dt = 0$ ; в ситуації з електропровідністю:  $\varphi_1 = \varphi_2$  і електричний струм припиняється,  $I = 0$ ; в ситуації з хімічною взаємодією: спорідненість  $A = 0$ , реакція припиняється,  $v = 0$ . За умови малих відхилень від рівноваги між потоками і силами маються лінійні співвідношення, тобто проста пропорційність. Під час теплопровідності потік теплоти, тобто потік енергії  $dE / dt$ , пропорційний різниці температур  $T_1 - T_2$ . У ході електропровідності електричний струм пропорційний різниці потенціалів, що відображається відомим законом Ома:

$$I = g (\varphi_1 - \varphi_2), \quad (8.14)$$

де  $g$  – електропровідність – величина, зворотна опору.

Під час хімічних взаємодій швидкість реакції  $v$  пропорційна спорідненості  $A$ . Пряма пропорційність між потоками і силами, що їх викликають, характерна для процесів поблизу стану рівноваги систем, вона не може обумовлювати складні ефекти від взаємодії різних потоків. Процеси, що самоорганізуються, розвиваються у разі більш значущих відхилень від стану рівноваги.

У висновку варто обґрунтувати причину, через яку обмежується масштаб зростання технологічних систем, поділяється жива клітина,

дробиться яка-небудь екосистема і відбуваються інші подібні процеси. Якщо технологічна система є з термодинамічних позицій відкритою системою, то баланс ентропії:

$$\Delta S = \Delta_i S + \Delta_e S. \quad (8.15)$$

Для простоти слід вважати систему сферою з радіусом  $R$ . Всередині системи виробництво ентропії  $\Delta_i S$  буде пропорційно її об'єму  $4/3\pi R^3$ , а відтік ентропії  $\Delta_e S$  в зовнішнє середовище пропорційний площі поверхні  $4\pi R^2$ :

$$\Delta S = A \cdot 4/3\pi R^3 - B \cdot 4\pi R^2, \quad (8.16)$$

де  $A$  і  $B$  – коефіцієнти розмірності.

Якщо технологічна система зростає і  $R$  збільшується, то у разі  $R = 3B/A$  досягається стаціонарний стан, тобто відтік ентропії повністю компенсується її виробництвом у системі і  $\Delta S = 0$ . За умови менших значень  $R$  відтік ентропії ще перевищує її виробництво ( $\Delta S < 0$ ), тобто система може зростати. За умови  $R > 3B/A$  значення  $\Delta S > 0$  в системі накопичуються хаотичні процеси і баластні речовини (адже ентропія характеризує міру хаосу) і для збереження функціональної здатності під час незмінного обсягу системи, – є можливість збільшити площу поверхні (для інтенсифікації відтоку ентропії) системи шляхом її поділу. Радіуси підсистем, що виникли, слід прийняти для спрощення рівними, тобто:

$$R^3 = 2r^3. \quad (8.17)$$

Тоді:

$$\Delta S = A \cdot 8 / 3\pi r^3 - 2B \cdot 4\pi r^2. \quad (8.18)$$

У стаціонарному стані (фактично відповідають досягненню межі зростання системи,  $R = 3B/A$ )  $r = 3B / A^{3/2}$ :

$$\Delta S = 36\pi B^3 / A^2 (1 - \sqrt{2}). \quad (8.19)$$

Розподілення системи на дві частини дозволяє збільшити відтік ентропії з системи:

$$|\Delta_e S| / \Delta_i S = \sqrt[3]{2} \approx 1,26 \text{ (рази)}. \quad (8.20)$$

Як можна побачити, досягнення меж зростання і подальший поділ технологічної системи обумовлено ентропійними факторами, а співвідношення виробництва і відтоку ентропії пропорційно  $R^{2/3}$  (див. 8.16) через відповідну пропорційність обсягу і площини поверхні системи. Ступінь  $2/3$  – ось і емпіричне правило наявності меж зростання технологічних систем.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. У чому полягає роль диференціації та інтеграції як двох основних тенденцій у розвитку науки, технологічних систем?
2. Покажіть наявність прямих і зворотних зв'язків між наукою, технікою та навчанням.
3. Охарактеризуйте революційний та еволюційний розвиток науки технологій, навчання.
4. У чому полягає сутність коливань у розвитку відкритих термодинамічних систем?
5. Поясніть чому ентропія відкритої термодинамічної системи може зменшуватися?
6. Надайте пояснення функції дисипації.
7. Поясніть поняття потоків і сил на прикладах теплообміну, електропровідності, хімічних взаємодій.
8. У чому полягає причина виникнення меж зростання розмірів систем?

## Розділ 2. Складні явища та надійність технологічних систем. Фізико-хімічні основи матеріалознавства

### 9. Процеси самоорганізації на прикладі розвитку періодичних хімічних реакцій

Було розглянуто ситуацію зі зростанням технологічної системи і причинами її поділу під час досягнення граничних розмірів. Зрозуміло, що зростання системи взаємопов'язане з підвищенням рівня її складності, оскільки можливе лише за рахунок зміни кількості елементів системи, їх властивостей і функцій або взаємозв'язків. Не менш очевидно, що ускладнення системи характеризується зміною структури або структуроутворення. Навіть просте збільшення кількості елементів системи істотно підвищує варіабельність можливої структури. Так, якщо в системі два елементи, то вони можуть поєднуватися між собою в єдиному структурному мотиві "12". Якщо кількість елементів системи збільшується до трьох, то їхня можлива комбінаторика обумовлює збільшення кількості структурних мотивів: "1 – 2", "1 – 3", "2 – 3" і "1 – 2 – 3". Підвищення комбінаторних можливостей у складних системах відображається і на організації додаткових взаємозв'язків процесів, що відбуваються у них. Якщо у відкритій системі одночасно можуть відбуватися кілька необоротних процесів, то вони можуть виявитися спряженими один з одним через наявність спільних елементів і взаємозв'язків. Тобто потік, що характеризує один процес, залежить і від сил, що визначають інший процес.

Нехай у відкритій системі відбувається два необоротних процеси – теплопровідність і дифузія. Тоді відповідні їх потоки ( $I_1$ ,  $I_2$ ) і сили, що їх викликають ( $X_1$ ,  $X_2$ ) зумовлюють функцію дисипації:

$$\sigma = I_1 \cdot X_1 + I_2 \cdot X_2 \geq 0. \quad (9.1)$$

Якщо потоки не є незалежними, а можуть спрягатися, то маємо:

$$I_1 = L_{11} \cdot X_1 + L_{12} \cdot X_2, \quad (9.2)$$

$$I_2 = L_{21} \cdot X_1 + L_{22} \cdot X_2. \quad (9.3)$$

Тут коефіцієнти пропорційності  $L_{11}$ ,  $L_{21}$  і  $L_{22}$  вказують на взаємозв'язок потоків  $I_1$  і  $I_2$  із силами  $X_1$  і  $X_2$ . Рівняння (9.2) і (9.3) лінійні, але лінійний характер зберігається лише у разі близькості системи до рівноваги і у ході цього виявляється, що:

$$L_{12} = L_{21}. \quad (9.4)$$

Тобто коефіцієнти пропорційності симетричні щодо індексів 1, 2 і означають, що потік  $I_1$ , викликаний силою  $X_2$ , такий же, як потік  $I_2$ , що викликається силою  $X_1$ . Співвідношення (9.4) називають теоремою Л. Онзагера. Підставляючи (9.4), (9.3) і (9.2) у (9.1) буде отримано:

$$\sigma = L_{11} \cdot X_1^2 + 2L_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + L_{22} \cdot X_2^2 \geq 0. \quad (9.5)$$

Звідси випливає, що коефіцієнти  $L_{11}$  і  $L_{22}$  позитивні, тобто якщо  $X_2 = 0$ , то  $\sigma = L_{11} \cdot X_1^2 > 0$  і  $L_{11} > 0$ ; якщо  $\sigma = L_{22} \cdot X_2^2$  і  $L_{22} > 0$ . Що стосується коефіцієнта  $L_{12}$ , то його знак може бути будь-яким, але через позитивність  $\sigma$ :

$$L_{22}^2 < L_{11} \cdot L_{12}. \quad (9.6)$$

Важливо зазначити, що окремі доданки в (9.1) можуть бути негативними. Наприклад, якщо  $I_1 \cdot X_1 > 0$ , але  $I_1 \cdot X_1 < 0$  і  $|I_1 \cdot X_1| > |I_2 \cdot X_2|$ , то умова  $\sigma > 0$  виконується. Значить, окремо взятий процес  $I_2 \cdot X_2$  неможливий через зменшення в ньому ентропії, але одночасне протікання і процесу  $I_1 \cdot X_1$  компенсує спад ентропії в процесі 2 і робить його можливим. Іншими словами, у разі спряження двох і більше процесів у відкритих системах можуть реалізуватися термодинамічно не вигідні окремі процеси (протікають "в гору"). Показовий приклад явища термодифузії. Якщо посудина заповнена сумішшю двох газів і знаходиться у постійній температурі, то суміш рівноважна і її ентропія максимальна. Але варто організувати потік тепла, забезпечивши різні температури двох стінок посудини, як почнеться часткове розділення суміші й у більш гарячій стінки буде збільшено вміст одного газу, а у більш холодній – іншого. Втрата ентропії під час поділу суміші газів перекирається її виграшем унаслідок теплопровідності через спряженості потоків речовини і тепла. У складних системах – живих організмах – важливо підтримання балансу, стаціонарного

стану між виробництвом ентропії усередині системи і відтоком її назовні. В цілому, ентропія речовин, що виділяються живими організмами, вища, ніж ентропія споживаних речовин. Для підтримки балансу потрібно харчуватися "негативною" ентропією, тобто в процесі метаболізму організм повинен звільняти себе від тієї ентропії, яку він виробляє у своїй життєдіяльності.

У відкритих системах, близьких до стану рівноваги, функція дисипації має мінімум у разі досягнення стаціонарного стану. Тобто у міру наближення до стаціонарного стану функція дисипації спадає ( $d\sigma/dt < 0$ ), а в стаціонарному стані звертається в нуль ( $d\sigma = 0$ ) – іншими словами, стаціонарний стан відрізняється від інших станів системи найменшим виробництвом ентропії. Для реалізації стаціонарного стану необхідне спряження процесів повільних і швидких, тобто фактично – наявність двох шкал часу. Слід пояснити цю тезу. Нехай є два тіла з різними температурами ( $T_1$  і  $T_2$ ). Якщо їх з'єднати за допомогою провідника тепла, то через нього буде передаватися тепло від більш нагрітого до менш нагрітого тіла. Провідник швидко приходиться у стаціонарний стан – встановлюється потік теплоти через перетин провідника постійний (швидка шкала). Вирівнювання температур тіл буде більш повільним (повільна шкала часу). Якщо система знаходиться далеко від термодинамічної рівноваги, то теорема Л. Онзагера не може бути застосована через втрату лінійності рівнянь (9.2) і (9.3). Для експорту ентропії з таких систем потрібна подача в систему вільної ентропії, що перебиває зміна внутрішньої енергії і відповідний внесок від виробництва ентропії:

$$d_e G > dH + T \cdot d_i S. \quad (9.7)$$

Для стаціонарних станів у цьому випадку  $dE = dH = 0$  (внутрішня енергія і ентальпія системи не змінюється) і отримуємо:

$$d_e G > + T \cdot d_i S > 0. \quad (9.8)$$

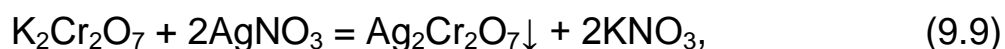
Фактично, для підтримки стаціонарного стану необхідно вводити в систему вільну енергію і саме ця обставина обумовлює можливість структуроутворення, в тому числі морфогенез живих організмів, виникнення галактик і зірок, синтез нових матеріалів і т.д. І. Пригожин назвав дисипативними структурами ті, які утворюються у відкритих, далеких від рівноваги

системах, здатних до самоорганізації. Причому, самоорганізація таких структур відбувається стрибкоподібно у разі перевищення деякого параметра системи критичного значення. Ефективний приклад формування дисипативної структури – поява "комірки Бенара" у тонкому шарі масла або в'язкої рідини, налитих у неглибоку посудину і підігрітих знизу. Поки різниця температур між нижньою і верхньою поверхнею рідини мала, то теплопровідність визначає спокійний перенесення тепла. У разі перевищення деякого значення градієнта температур, теплопровідність не забезпечує механізм перенесення і виникає ще й конвекція, що обумовлює різку зміну в поведінці рідини, вона розподіляється на гексагональні комірки, динамічно впорядковані та організаційно подібні кристалічній структурі. Таке узгодження, кооперативна поведінка великої кількості частинок визначає самоорганізуючу, дисипативну структуру. У ході цього рідина краще експортує ентропію. У самих самоорганізованих системах ентропія (віднесена до однакових значень середньої енергії) спадає – експорт перевищує виробництво ентропії. Це твердження доведено Клімонтовичем Ю. Л. і називається S-теоремою (у рівноважних системах справедлива H-теорема Больцмана про максимум ентропії).

Інший приклад самоорганізованих процесів – лазерне випромінювання, зокрема, твердотільного, рубінового лазера. Його робочий орган – циліндричний стержень із рубіна ( $(Al_{1-x}, Cr_x)_2O_3$ ), на кінцях якого знаходяться дзеркала. Імпульсна ксенонова лампа забезпечує оптичне накачування лазера – її світло поглинається смугами поглинання рубіна з довжинами хвиль 410 і 560 нм (довжина хвилі випромінюваної лазером 694,3 нм). Під час накачування іони  $Cr^{3+}$  (відповідальні за колір рубіна і відповідний спектр поглинання) випромінюють дуги хвиль довжиною в кілька метрів протягом  $10^{-8}$  с, дзеркала відображають їх у напрямку осі стрижня і у разі обмеженого накачування забезпечується світіння звичайної лампи – випромінювання окремих іонів ніяк не узгоджені між собою. За умови критичного значення енергії розряду ксенонової лампи різко збільшується потужність випромінювання. Випромінюючі іони світяться узгоджено, кооперативно випускають хвилі, що знаходяться у фазі один з одним (когерентно) – довжини цугів хвиль зростають до 109 м і рубіновий стрижень переходить із режиму лампового світіння в режим лазерного випромінювання. Дисипативні структури є нерівноважними і підтримуються посиленням експортом ентропії. Усе найважливіше у всесвіті утворилося у вигляді дисипативних структур, упорядкованих і самоорганізованих у нерівноважних системах завдяки експорту ентропії.

Не менш ефектні самоорганізуючі процеси в хімічних системах, оскільки проявляються у формі спряження окремих реакцій в єдиний механізм і досягається вища форма самоорганізації за рахунок періодичного (коливального) характеру спряжень. Розвиток таких процесів дає краще уявлення про шляхи формування з неорганічної матерії живих організмів, тобто про передбіологічні стадії еволюції матерії. Подібних реакцій досліджено лише кілька десятків і вони є явищем вельми унікальним.

У цьому зв'язку є раціональним дати короткий аналіз розвитку знань про коливальні хімічні реакції. Спостерігали їх із давніх пір, коли розуміння хімічних процесів було евристичним. Так, у кінці XVII століття Роберт Бойль спостерігав періодичні спалахи під час окислювання парів фосфору. Інша коливальна реакція спостерігалася в 1896 р. Рафаелем Лізегангом у процесі експериментів з фотореактивами: підігрітий розчин желатину, що містить біхромат калію, був налитий на скляну пластинку і після охолодження оброблений розчином азотнокислого срібла. Добре відома обмінна реакція



в умовах експерименту призводила до когерентної (погодженої) поведінки великого числа молекул, які під час випадання осаду забезпечували самоорганізацію і утворювали на платівці структури у вигляді концентричних кілець.

Явище самоорганізації спостерігали і в строго фізичних процесах. Зокрема, під час нагрівання тонкого шару рідкого масла в плоскій кюветі Анрі Бенар спостерігав у 1900 р. утворення динамічної структури, що розподіляє весь шар масла на сукупність шестикутних осередків у результаті конкурентності процесів теплопровідності і конвекції у ході досягнення певного градієнта температур.

Можливість коливальних хімічних реакцій слідувала з 1910 р. із аналізу рішень системи диференціальних рівнянь Альфреда Лотки, однак, математичні моделі були гіпотетичними, не передбачали експериментального підтвердження. Разом з тим, ці рівняння виявилися аналогічними виведеним у 1920 р. італійським математиком Віто Вольтерра для випадку екологічного балансу "хижак – жертва", об'єднаних єдиним харчовим ланцюгом. Набагато пізніше стало зрозуміло значення і застосовність рівняння Вольтерра – Лотки в кінетиці автокаталізу хімічних взаємодій,



що реалізується за рахунок спряження в єдиному масообмінному процесі стадій за участю каталізатора і/або інгібітора.

У 1921 р. У. Брей описав рідкофазну коливальну реакцію розкладання пероксиду водню, що каталізується йодатом. Механізм реакції ускладнений виділенням кисню, але усвідомлений У. Бреєм у взаємозв'язку з прогнозом А. Лотки. Хоча ще понад 40 років він не привертав уваги фахівців через недостатній розвиток методів досліджень складних механізмів реакцій. За аналогічними реакціями відомі імена дослідників: Лібавські, Раушер, Бріггс.

У 1950 р. військовий хімік Борис Павлович Білоусов проводив експерименти в гомогенному розчині з окислення лимонної кислоти броматом калію, процес якого каталізувався іонною парою  $\text{Ce}^{4+} - \text{Ce}^{3+}$ . У процесі взаємодії періодично змінювалося забарвлення розчину за рахунок зміни концентрації проміжних продуктів, у зв'язку з чим подібні реакції в подальшому назвали хімічними годинами. У 1958 р. Білоусов опублікував результати експериментів у малотиражному і неспеціалізованому збірнику з радіаційної медицини. Тому ця реакція не привернула уваги фізико-хіміків і стала відома пізніше завдяки дослідженням молодого аспіранта фізичного факультету МДУ Анатолія Марковича Жаботинського. Відмова Білоусова від виконання спільних досліджень спонукала Жаботинського вдосконалити методики проведення реакції із застосуванням малонової, бромалонової кислотами та іншими аналоговими реактивами, а під час аналізу механізму процесу – застосовувати елементи фізичної теорії автоволнових процесів. Завдяки роботам Жаботинського реакція Білоусова викликала інформаційно-дослідний бум фізико-хіміків усього світу, коливальні процеси отримали визнання у ході реалізації в хімічно активних середовищах, а реакція стала іменною – "Білоусова – Жаботинського". Просторово-часові структури в періодичних реакціях можуть бути дуже різноманітні і динамічні – розшарування на різнокольорові, які чергуються, і різнотовщині диски стовпа розчину, "дихаючі" страти і спіралеподібні вихори, автоволни дуг, що розкручуються, різних кольорів у поєднанні зі взаємнооб'єднаними концентричними кільцями та ін.

Термін "дисипативні структури" введений для підкреслення їх відмінності від рівноважних структур. Дисипативні структури виникають під час еволюції систем, у яких перебігають спряжені оборотні хімічні реакції і дифузія здійснюється за рахунок інтенсивного зовнішнього потоку енергії і речовини. У зв'язку з тим, що швидкість хімічних реакцій зазвичай є

нелінійної функцією відповідних змінних (концентрації або температури), то взаємні системи з спряженими реакціями описуються нелінійними рівняннями, які мають більше одного рішення і допускають за певних умов розгалуження рішень із виникненням когерентних станів, відповідних стаціонарним, але з просторово-неоднорідним розподілом речовини. Саме такий розподіл речовини, що виникає в умовах нерівноважності, слугує джерелом упорядкованості і на якісно новому рівні структурує систему для максимальної її адаптації до енерго-масообміну з навколишнім середовищем. Тобто взаємна система, в якій можуть здійснюватися спряженні реакції, здатна для збереження своєї цілісності "розумно" самоорганізовуватися, пристосовуючи фазовий склад і структуру до мінливих умов зовнішнього середовища. Механізм самоорганізованих реакцій здатний забезпечувати узгоджену поведінку системи за рахунок циклічно замкнутих шляхів енерго- і масообміну між вихідними і кінцевими продуктами взаємодії, а також за рахунок оборотності окремих стадій процесу. Самостійно, окремо від інших стадій реакцій, ці стадії можуть бути термодинамічно невігідні, що вимагає додаткових енергетичних витрат, але підвищує автономність і зберігає цілісність системи в умовах зростання інтенсивності енергетичного потоку із зовнішнього середовища. Зазначені якісні характеристики самоорганізованих реакцій і дисипативних структур, що виникають, відповідають передбіологічній еволюції взаємодіючих і макромолекул, які самовідтворюються, що обумовлює активну увагу фахівців різного профілю, в тому числі біохіміків, математиків, кібернетиків та екологів.

Періодичний тип твердофазних хімічних реакцій є новим об'єктом досліджень для фахівців керамічного матеріалознавства, що підтверджується відсутністю в літературних джерелах відомостей про самоорганізовані твердофазні реакції за участю силікатних і тугоплавких неметалічних матеріалів. Періодичні процеси є результатами наявності в механізмі взаємодії елементарних стадій, здатних спрягатися один з одним у різних комбінаціях і різних температурних інтервалах за рахунок наявності загальних реагентів у вихідних або кінцевих продуктах, що забезпечує і автокаталіз, і автоінгібірування в сумарному процесі. Можливість спряження твердофазних обмінних реакцій (ТОР) з'являється в трикомпонентних системах. Слід зазначити, що в трикомпонентних системах згідно з правилом фаз Гіббса може перебувати в термодинамічній рівновазі не більше 5 фаз, цьому відповідає можливість перебігу ТОР типу "2 = 2" і "2 = 3" (два вихідних реагента і два продукти взаємодії; два вихідних

реагента і три продукти взаємодії). Оборотність ТОР може прогнозуватися за результатами термодинамічних розрахунків  $\Delta G = f(T)$  – у разі температури оборотності  $\Delta G = 0$ , а вище і нижче температури оборотності знак  $\Delta G$  протилежний. За умови  $\Delta G < 0$  ТОР відбувається зліва направо і продукти взаємодії співіснують між собою. У разі  $\Delta G > 0$  ТОР відбувається справа наліво і термодинамічно стабільну комбінацію фаз складають вихідні реагенти.

Оборотності ТОР типу "2 = 2" у субсолідусній будові трикомпонентних систем відповідає перебудова конод – до температури оборотності співіснують продукти взаємодії, а вище – вихідні продукти (конода між продуктами взаємодії зникає, а замість неї утворюється конода між вихідними реагентами). Оборотність ТОР типу "2 = 3" у субсолідусній будові відповідає зникнення коноди та утворення елементарного трикутника або, навпаки, залежно від напрямку перебігу реакції. Слід підкреслити, що у разі температури оборотності всі компоненти ТОР знаходяться в нанодисперсному стані через встановлення рухомої рівноваги, що перспективно для формування відповідної структури в керамічному матеріалі. ТОР можуть відбуватися в трикомпонентних системах за умови наявності всього двох бінарних сполук у її підсистемах. Спрягатися ТОР можуть у разі незначного ускладнення трикомпонентної системи – в одній підсистемі є одна бінарна сполука, а в іншій – дві. Спряження є об'єднанням двох або більше реакцій в єдиний процес взаємодії через загальні стадії в їх механізмах. Ознака наявності загальних стадій в механізмах реакцій визначається за результатами підсумовування їх рівнянь – сумарне рівняння не повинно суперечити правилу фаз Гіббса за кількістю фаз. Крім того, точки складів реагентів сумарної реакції повинні утворювати в субсолідусній будові концентраційну область, яка не перетинається конодами, об'єднуючими інші сполуки системи, а також яка не містить інших сполук системи, у тому числі на ребрах, що обмежують область. Це уточнення спрямовано на аналіз саме "елементарних" стадій сумарного процесу твердофазної взаємодії.

У спряженні можуть брати участь окремі термодинамічно невігідні ТОР. У сумарному процесі такі ТОР протікають "в гору" за рахунок подолання їх енергетичної невігідності інший ТОР. Зокрема, якщо в реакційній системі можливі ТОР:



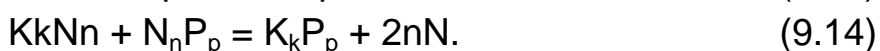
і у ході цього  $\Delta G_{(9.13)} > 0$ ,  $\Delta G_{(9.14)} < 0$ , а  $|\Delta G_{(9.13)}| < |\Delta G_{(9.14)}|$ , то сумарний процес за рахунок спряження завжди термодинамічно вигідний ( $\Delta G < 0$ ) і в прямому напрямі буде проходити ТОР:



де B, C, D, E, F, H – умовні сполуки системи.

Спряження ТОР збільшує варіабельність фазових змін системи без порушення її цілісності, тобто зростає ймовірність адаптації системи до зовнішніх умов, що становить істотну практичну цінність під час створення термостійких матеріалів. Температура спряження ТОР відповідає локальній рівновазі, стаціонарному стану між усіма реагентами, які мають нанорозмірний рівень дисперсності. Температура спряження ТОР прогнозується за результатами термодинамічних розрахунків – температура, що відповідає перетинанню залежностей  $\Delta G = f(T)$  для цих реакцій. Однак термодинамічна можливість спряження є необхідною, але не достатньою умовою реального спряження. Одночасно повинні дотримуватися стеричні умови (реагенти повинні знаходитися у контакті), умови перевищення енергії активації ТОР (в умовах інтенсивного нагріву в пічних агрегатах реалізується автоматично) і кінетичні умови, що встановлюють рівність швидкостей перебігу процесів у стаціонарному стані.

Структурно-фазові зміни в реакційній системі під час спряження ТОР розвиваються стрімко, оскільки стрибкоподібно вище температури спряження організовується протікання в системі домінуючого за термодинамічною ймовірністю сумарного процесу взаємодії. Зазначене чітко простежується у ході графічного аналізу термодинамічної можливості спряження ТОР:



Якщо розглядати цілком реалістичну ситуацію, коли в трикомпонентній системі K – P – N є три бінарні сполуки ( $K_k N_n$ ,  $K_k P_p$ ,  $N_n P_p$ ) і оборотна реакція (9.13) може розвиватися в прямому напрямі до температури оборотності ( $T_o$ ), а реакція (9.14) в прямому напрямі термодинамічно невигідна для всього температурного інтервалу, то термодинамічну ймовірність співіснування фаз ілюструє рис. 9.1.

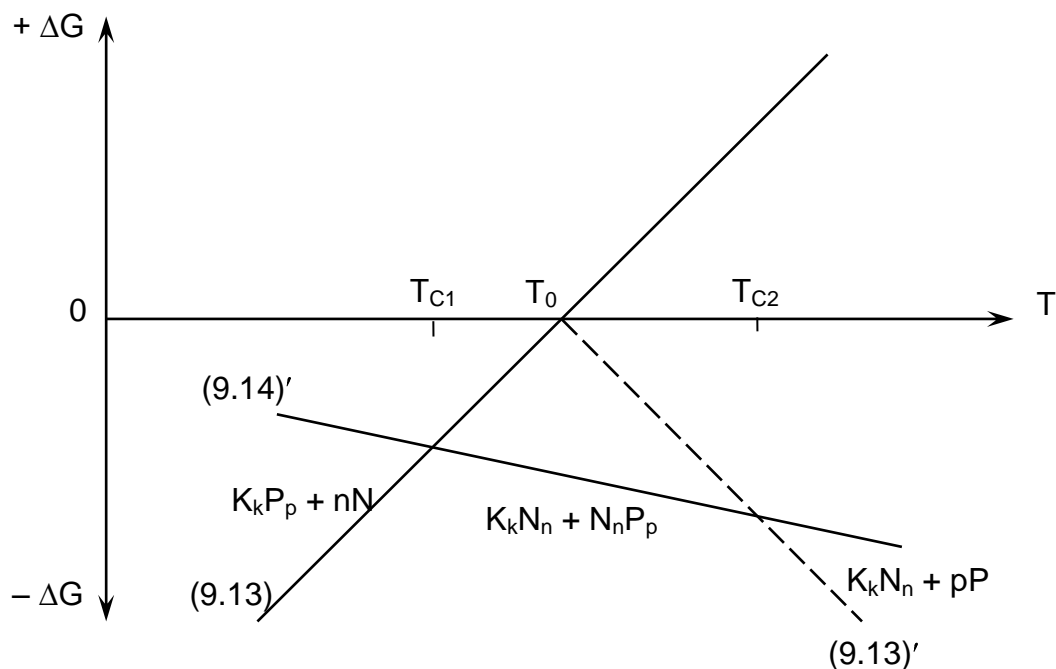
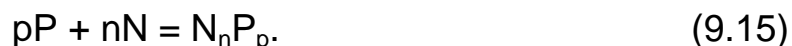


Рис. 9.1. Залежність  $\Delta G = f(T)$  для ТОР (9.13), (9.14)

Відповідно до рис. 9.1 у реакційній суміші з реагентів реакцій (9.13), (9.14) до температури  $T_e$  термодинамічно ймовірно утворення комбінацій фаз  $K_k N_n$ ,  $N_n P_p$  (за реакцією зворотною (9.14)) і  $K_k P_p$ ,  $N$  (за реакцією (9.13)).

До температури можливого спряження ( $T_{C1}$ ) переважніше утворення останньої із зазначених комбінацій фаз. Алгебраїчне підсумовування ТОР (9.13) і (9.14) (для перевірки термодинамічної можливості спряження) дає рівняння реакції:



Реакція (9.15) не містить раніше зазначених ознак, що перешкоджають спряженню і для неї  $\Delta G_{(9.12)} = \Delta G_{(9.10)} + \Delta G_{(9.11)}$ . Таким чином, спряження ТОР (9.13) та (9.14)' за умови  $T_{C1}$  забезпечує різке збільшення ймовірності синтезу  $N_n P_p$ , що наочно відображається під час графічного підсумовування відповідних значень  $\Delta G$  (рис. 9.2).

У ході цього домінуюча роль ТОР (9.13) втрачається, тому більш термодинамічно вигідними стають взаємодії за реакціями (9.15) і (9.14). Така ситуація зберігається до температури оборотності ТОР (9.13), за якої перетинаються залежності  $\Delta G = f(T)$  для реакцій (9.15) і (9.14)' через рівність нулю  $\Delta G$  (9.13) і  $\Delta G$  (9.15) =  $\Delta G$  (9.14). Отже, виникає додаткова

ймовірність спряження реакцій (9.15) і (9.14). Перевірка на можливість спряження шляхом підсумовування TOP (9.15) і (9.14) дає рівняння, в якому співіснують 6 фаз:

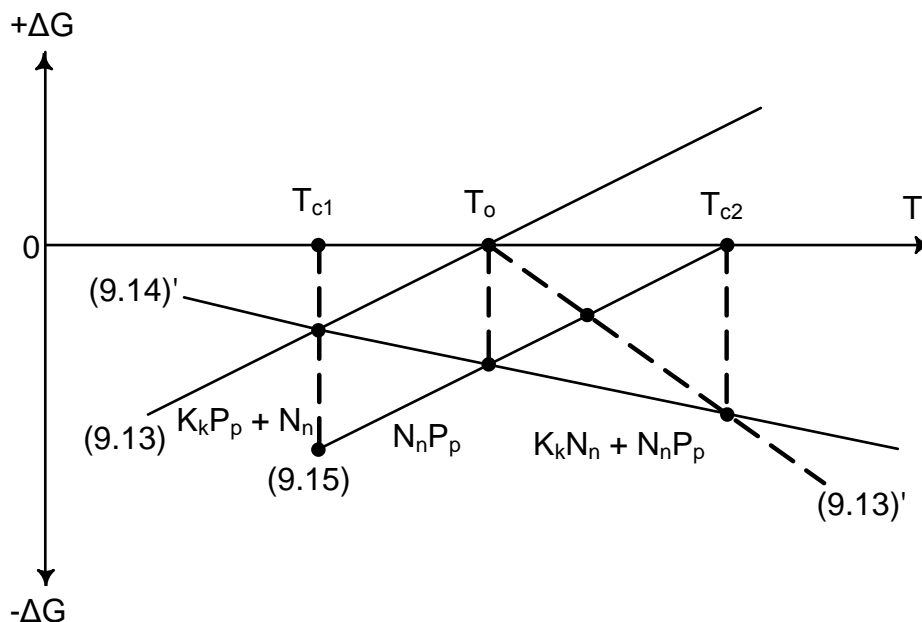
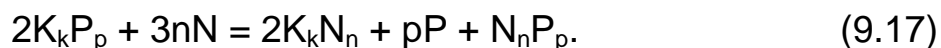


Рис. 9.2. Залежність  $\Delta G = f(T)$  для TOP (9.13), (9.14)

Це рівняння суперечить правилу фаз Гіббса, оскільки в трикомпонентній системі можуть співіснувати в рівновазі не більше 5 фаз. Тому за умови температури  $T_e$  спряження не реалізується, а змінюється пріоритет у термодинамічній ймовірності розвитку взаємодій – реакція (9.14)' домінує над протіканням реакції (9.15) й інтенсивно утворюються сполуки  $K_k N_n$  і  $N_n P_p$ . Можливе спряження реакцій (9.15) і (9.13)' за температури, що відповідає перетинанню їх графічних залежностей  $\Delta G = f(T)$  на рис. 9.2, не змінює фазових взаємин, оскільки забезпечує утворення таких же продуктів взаємодії –  $K_k N_n$  і  $N_n P_p$ .

За умови температури  $T_{c2}$  (див. рис. 9.2) спряження реакцій (9.13)' і (9.14)' можливо за сумарним рівнянням:



Тому, у разі  $T_{c2}$  забезпечується не просто зміна пріоритету у розвитку реакцій (9.13)' і (9.14)', а стрибкоподібне збільшення термодинамічної ймовірності синтезу трифазної комбінації – продуктів реакції (9.17). Це наочно відображається на рис. 9.3.

Таким чином, у міру зростання температури спряження TOP забезпечує стрибкоподібне видалення реакційної системи від стану термодинамічної рівноваги, а температурам спряження TOP відповідають динамічні стаціонарні стани (локальні рівноваги між окремими процесами взаємодії) реакційного продукту, поданого конгломератом нанорозмірних фаз.

Слід зазначити, що зі зростанням температури процес фазоутворення в реакційній системі з можливим спряженням TOP розвивається не монотонно, із стрибкоподібним формуванням гетерофазних нанорозмірних структур.

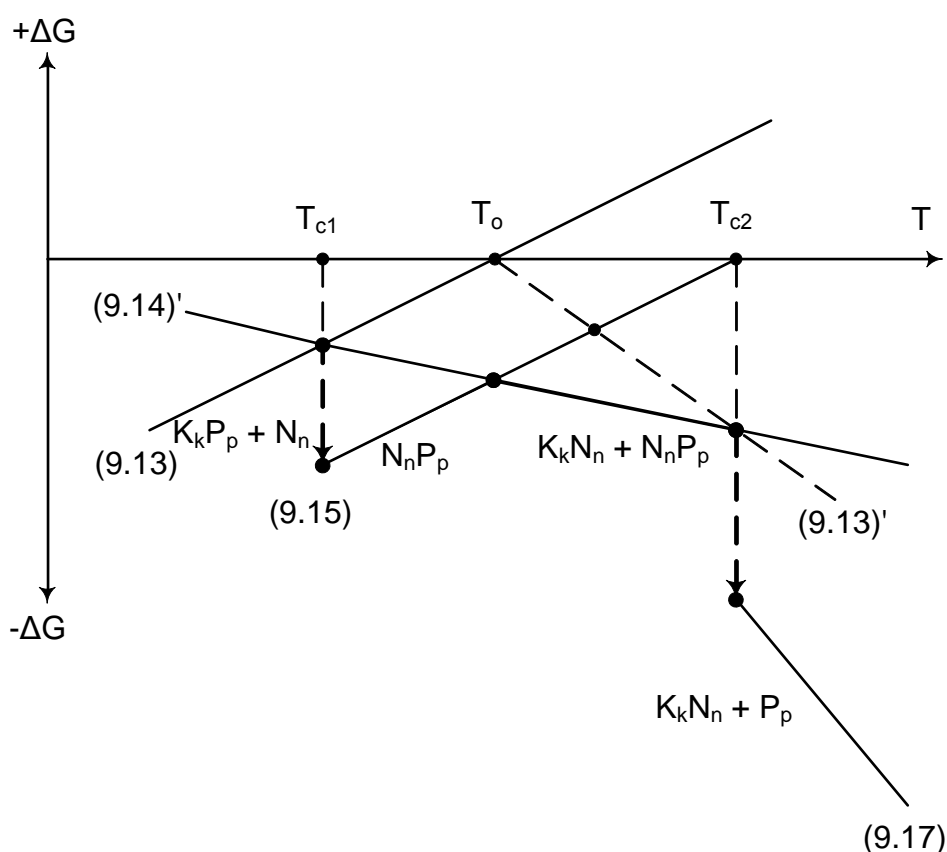


Рис. 9.3. Залежність  $\Delta G = f(T)$  для TOP (9.13), (9.14)', (9.15) і (9.17)

На рис. 9.3 найбільш термодинамічно ймовірний шлях фазової еволюції виділений "жирними" лініями, у разі температур спряження  $T_{c1}$  і  $T_{c2}$  стрілками позначені скачки значень  $\Delta G$  (для спрощення візуального сприйняття не враховано можливість "вторинного" сполучення реакцій (9.15) і (9.13)'), біля відрізків ламаної кривої позначені термодинамічно стабільні фазові комбінації, що формуються в процесі розвитку відповідних реакцій.

У субсолідусній будові системи  $K - N - P$  розглянуті реакційні взаємодії відображаються перебудовою конод зі зміною триангуляції концентраційного трикутника (рис. 9.4) у разі температур  $T_{c1}$  і  $T_{c2}$ .

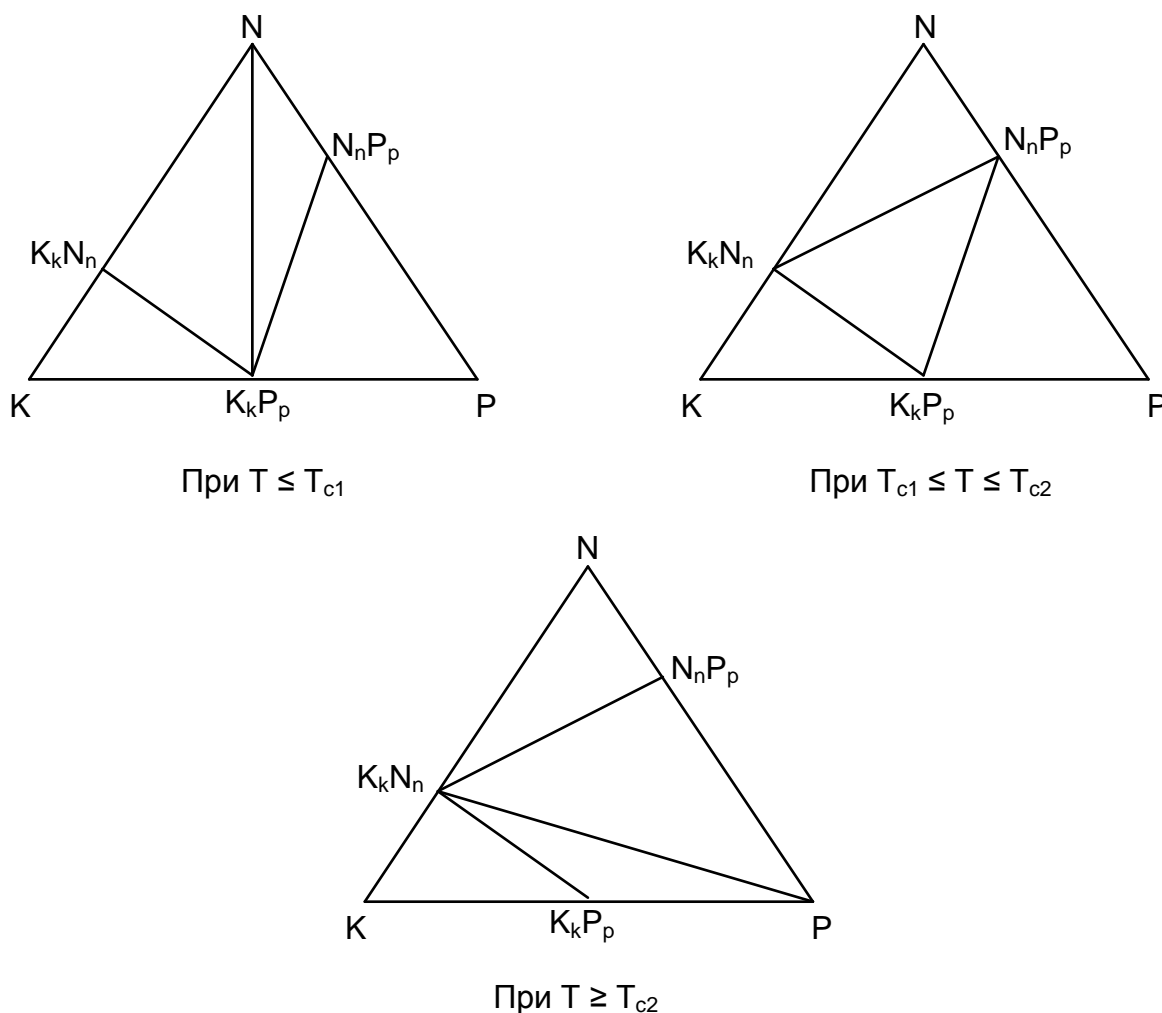


Рис. 9.4. Перебудова конод (з  $N - K_kP_p$  на  $K_kN_n - N_nP_p$ ) та зміна триангуляції системи  $K - N - P$  у разі температур спряження  $T_{c1}$  і  $T_{c2}$

### Контрольні запитання для самодіагностики

1. У чому полягає сутність спряження потоків у системі з дифузією та теплопровідністю?
2. Чому дорівнює функція дисипації у разі досягнення системою стаціонарного стану?
3. Охарактеризуйте розвиток уявлень про коливальні хімічні реакції.
4. Дайте визначення терміна "дисипативна структура".



5. Які прояви "розуму" хімічної системи, яка здатна до самоорганізації?
6. Поясніть переваги керування умовами спряження твердофазних хімічних реакцій.

## 10. Надійність технологічних систем

У багатьох областях науки і техніки використовують термін "система", маючи на увазі під ним сукупність якихось спостережуваних або уявних об'єктів, званих елементами і між якими існують взаємозв'язки. Інтуїтивно зрозуміло, що найбільш характерною ознакою будь-якої системи є складність. За походженням системи можна класифікувати на природні (неорганічні й біологічні) і штучні (технічні, хімічні, суспільні). У свою чергу, подібна класифікація може бути більш деталізована, зокрема, розподілом технічних систем на машинні, електричні, будівельні та ін. Прийом поділу (декомпозиції) системи на підсистеми є ефективним для зниження рівня складності, в тому числі, до окремих вузлів, деталей, елементарних процесів і речовин. Серед штучних систем часто не виокремлюються окремо технологічні системи, вважаючи їх подібними технічним системам. У разі такого підходу з розгляду невиправдано видаляють найважливішу смисловою характеристику технології – процес послідовної зміни стану, внутрішньої структури, властивостей, форми природних об'єктів у предметі споживання і засоби виробництва.

Призначення штучних систем визначено їх цілями – деякими ситуативними або матеріальними станами, які змінюються у процесі функціонування системи. Тобто поведінку ТС (технологічної системи) визначено послідовною в часі зміною її станів, а функцію ТС можна розглядати як цілеспрямовану поведінку. Під структурою ТС мають на увазі кінцеву за чисельністю сукупність елементів і взаємозв'язків між ними. Саме структура ТС задає функціонування, а зворотне твердження не однозначне, тому одна і та ж функція може бути реалізована різними структурами ТС.

Кожна система має властивості, які точно її визначають (розміри, маса, швидкість тощо). Властивістю є будь-яка істотна ознака об'єкта. Сукупність властивостей і значення властивостей (кількісне оцінювання якості) на певний момент часу – описують стан системи. Функціонування системи відбувається через зміни станів, тобто визначається різницею станів. Послідовна в часі зміна властивостей системи визначає поняття

процесу. Так само, як і системи, процеси можуть бути природні (старіння, вимивання, вивітрювання та інші) і штучні, в яких властивості об'єкта дії (операнд) зазнають відповідних змін за участю людей, технічних засобів і досягаються бажані стани операнда. В останньому випадку говорять про перетворення, маючи на увазі наслідки певних впливів на ТС, заснованих на фізичних, хімічних, біологічних явищах і описуваних деякою інструкцією (алгоритм, рецепт, програма і т. д.).

Під виробничим процесом розуміють сукупність дій, у результаті яких вихідна сировина, матеріали, напівфабрикати перетворюються в готову продукцію, відповідну основним призначенням ТС. Крім основних виробничих процесів можуть бути допоміжні, в яких виробляють продукцію необхідну для основного виробництва (електроенергія, інструменти, деталі для ремонту і т. д.). Головна частина виробничого процесу – технологічний процес, який є сукупністю операцій, безпосередньо пов'язаних із видобуванням, переробкою сировини в напівфабрикати і готову продукцію.

У зв'язку з тим, що все у Всесвіті складається з речовини, полів та інформації, то і будь-яка реальна система може обмінюватися з навколишнім середовищем речовиною, енергією та інформацією. У процесі розгляду конкретних ТС нехтують інформаційним обміном через нестачу знань людства про взаємовплив інформації на потоки речовини та енергії. Різні види речовин і енергії, що надходять до ТС, називають входами, а ті, що видаляються з ТС – виходами. Можливості стабільного функціонування ТС можуть і обов'язково розраховуються на основі рівнянь, де балансують всі види речовин і енергій на входах і на виходах ТС, що засновано на відомих законах збереження маси й енергії. Складання матеріального і енергетичного (теплогового найчастіше) балансів ТС є найважливішим розрахунком для проведення техніко-економічного аналізу ефективності виробництва.

З урахуванням усього різноманіття систем найбільш вживані критерії класифікації:

- за положенням в ієрархії (системи, підсистеми);
- за зв'язком з оточенням (ізольовані, закриті та відкриті);
- за зміною стану (статичні, динамічні);
- за характером функціонування (детерміновані, стохастичні);
- за типом елементів (реальні, абстрактні);
- за походженням (природні, штучні);

за характером залежності виходів (комбінаторні – вихід залежить тільки від входу, секвентивні – вихід залежить від входу і елементів структури);

за складністю (гранично складні – народне господарство країн, дуже складні – автоматизоване підприємство, складні – ракетний двигун, прості – клейове з'єднання пластин);

за видом елементів (типом "об'єкт", де елементи реальні предмети, типу "процес", де елементами є операції: виготовлення, перегонка, плавлення, шліфування, кристалізація та ін.).

Розглядаючи входи і виходи ТС, слід зазначити також можливість їх позитивного або негативного впливу на функціонування ТС. Зрозуміло, що деякі речові та енергетичні потоки можуть сприйматися не призначеними для цього елементами структури і привносити у взаємозв'язки перешкоди, тобто порушувати матеріально-енергетичний баланс ТС. Залежно від рівня та інтенсивності перешкод вони можуть надати різний вплив на структуру ТС і характер її функціонування. Фактично йдеться про надійність ТС – можливості якісного функціонування протягом заданого часу в певних умовах впливу зовнішнього середовища. Найбільш часто вплив різних чинників на функціонування ТС визначають на основі структурно-функціонального підходу в методі системного (послідовного) аналізу. Суть більшості методик за такого аналізу зводиться до виявлення найбільш значущих впливів – небезпек на рівні окремих взаємозв'язків, елементів і ТС у цілому. Для аналізу застосовують методи теорії ймовірності, топології, статистики та ін. ТС з урахуванням людини (оператора) аналізувати на надійність істотно складніше, ніж машинні ТС. Кількісною оцінкою небезпек є ризик, який оцінюється із залученням якісних методів аналізу: ефективності конструкторсько-технологічних рішень; наслідків відмов окремих елементів; технологічна схема "дерево наслідків"; потенційно допустимих відхилень; причинно-наслідкового взаємозв'язку і т. д.

Французький математик Борель довів теорему: частота появи випадкової події у разі необмеженої кількості експериментів наближається до ймовірності цієї події. У формульному вигляді запису:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P\{(m/n) \rightarrow P\} = 1, \quad (10.1)$$

де  $P$  – ймовірність події;

$n$  – кількість незалежних експериментів;

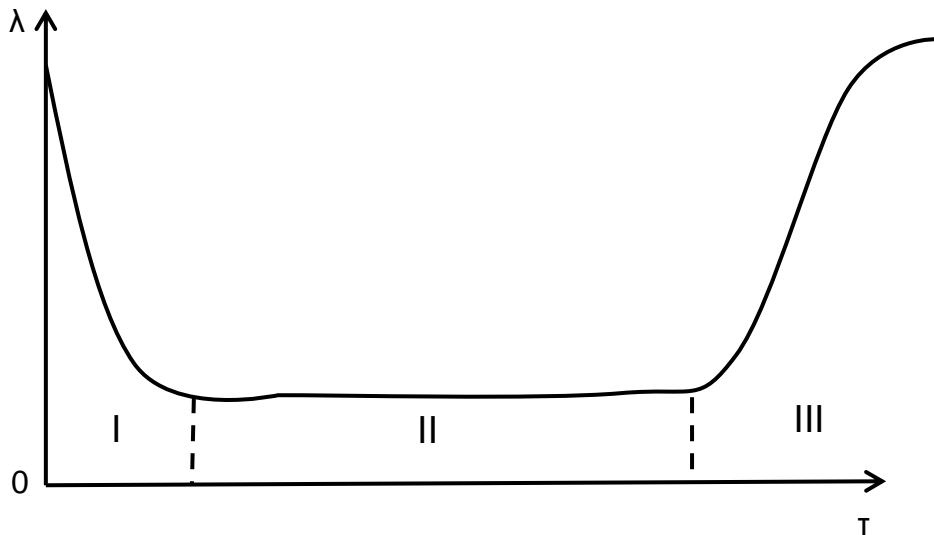
$m$  – кількість фіксування подій.

Для стохастичних систем, стан яких у кожен момент часу є випадковим, під час повторення деяких процесів через певні інтервали (дискретні процеси) розроблений спеціальний математичний апарат аналізу – ланцюги Маркова, в якому умовна ймовірність наслідків кожної наступної події залежить тільки від наслідків безпосередніх дій і не залежить від більш ранніх подій.

З поняттям "надійність ТС" безпосередньо пов'язане і поняття ефективності експлуатації ТС, оскільки чим вищі ймовірності відмов, тим нижча ефективність – здатність досягти поставленої мети в заданих умовах роботи з необхідною якістю.

Експлуатаційну ефективність ТС характеризують функціями у вигляді добутку узагальнених показників збурень зовнішнього середовища, ефективності технічних засобів і оператора. Взаємозв'язок "людина – машина – середовище" вивчається науковою дисципліною ергономікою, яка складає найважливішу частину комплексу дисциплін з охорони праці та безпеки життєдіяльності людини. Ефективність технічних засобів фактично зводиться до оцінки критеріїв надійності підсистеми – вузлів, деталей, агрегатів і машин. У ході цього головним поняттям є відмова – випадкова подія, у разі настання якої елементи і взаємозв'язки ТС втрачають свою роль у структурі з неможливістю функціонування системи. Відмови класифікують: за часом (короткі і стійкі, коли необхідний ремонт із повною заміною або регулюванням елемента, що відмовив); за наслідками (часткові і повні); за причинами виникнення (проектно-конструкторські, знос, старіння, несприятливий збіг умов роботи); за характером виявлення та ін. Слід зазначити, що залежність інтенсивності відмов ( $\lambda$ ) від тривалості експлуатації технічних засобів ( $t$ ) має характерний вигляд (рис. 10.1).

Падіння інтенсивності відмов у початковий період експлуатації (I, рис. 10.1) обумовлений приработкою деталей і вузлів під дією конкретних значень зовнішніх умов середовища. Період постійної інтенсивності відмов (II, рис. 10.1) тим більше за часом експлуатації, чим краще спроектовано та виготовлено технічний засіб. Так звана S-подібна ділянка (III, рис. 10.1) зростання інтенсивності відмов пояснюється поступовою зміною розмірів, форми, структури і фазового складу матеріалу виробів і вузлів починаючи з робочих поверхонь і глибше через явище старіння та зносу.



**Рис. 10.1. Залежність інтенсивності відмов технічних засобів від тривалості експлуатації**

Під критерієм безвідмовної роботи  $P(t)$  розуміють ймовірність того, що за заданий час  $t$  ймовірність появи відмови менше, тобто ймовірність безвідмовності – більше:

$$P(t) = P(t > \tau). \quad (10.2)$$

Реальне значення ймовірності безвідмовної роботи  $P^*(t)$  за час  $t$  визначають за результатами статистичних розрахунків у ході випробування ТС:

$$P^*(t) = N_0 - n(t) / N_0, \quad (10.3)$$

де  $N_0$  – загальна кількість однотипних технічних засобів під час випробування;

$n(t)$  – кількість відмов.

Інтенсивність відмов також визначається з результатів випробування й виражається відношенням кількості технічних засобів, які відмовили за одиницю часу, до їх кількості, продовжуючи функціонувати.

Основний закон надійності ТС формулюється: характер змін ймовірності надійної експлуатації технічного засобу залежить тільки від змін у часі інтенсивності відмов:

$$\ln P(t) = - \int_0^t \lambda \tau \, dt. \quad (10.4)$$

У разі постійного значення інтенсивності відмов (див II, рис. 10.1) формула спрощується:

$$\ln P(\tau) = -\lambda(\tau). \quad (10.5)$$

Закономірність, що відображається формулою (10.5) називають експоненціальним законом надійності.

Крім безвідмовної роботи часто використовують такі критерії надійності ТС, як коефіцієнт готовності технічного засобу ( $K_r$ ):

$$K_r = T_0 / (T_0 - T_n), \quad (10.6)$$

де  $T_0$  – період безвідмовної роботи технічного засобу;

$T_n$  – середній період простою.

Рідше застосовують розрахунки надійності ТС з урахуванням коефіцієнта оновлення технічних засобів протягом терміну експлуатаційної ефективності.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Яким чином за допомогою методу декомпозиції знижують складність технологічних систем?
2. Визначте терміни структури і мети функціонування технологічних систем.
3. За допомогою яких чинників встановлюють стан технологічних систем?
4. Дайте визначення терміна "виробничий процес".
5. Дайте визначення терміна "технологічний процес".
6. Назвіть класифікаційні ознаки технологічних систем.
7. Дайте визначення терміна ризик з урахуванням структури технологічної системи та її входів та виходів.
8. Дайте визначення поняття "ефективність експлуатації" та терміна "відмова".
9. Наведіть математичну форму основного закону надійності, який пов'язує критерій безвідмовності та зміну інтенсивності відмов.
10. Визначте сутність критерію готовності технологічного засобу.

## **11. Продукція, якість, стандартизація та метрологічне забезпечення технологічних процесів**

Еволюція людини визначена процесами виготовлення предметів споживання і засобів виробництва. Будь-які ТС створені людиною саме для отримання цих продуктів її праці, а функції ТС та їх різноманітність диктуються постійно мінливими потребами людей.

Кінцевою метою функціонування ТС є отримання на виході продукту, що відповідає конкретним вимогам людини. Часто в ТС отримують не один вид продукту, а декілька і тоді стверджують про продукцію. Поділяють основну продукцію, що відповідає товарним характеристикам для зовнішніх поставок, а також допоміжну продукцію або напівфабрикати, що застосовуються для внутрішніх потреб. Слід зазначити, що напівфабрикат може слугувати як готовий продукт, але для області призначення відрізняється від основної продукції. Зокрема, м'ясний фарш м'ясопереробного комбінату є напівфабрикатом для виготовлення основного продукту – ковбас, з іншого боку – готовим продуктом, що володіє товарною цінністю для використання на підприємствах громадського харчування або приватних кухнях.

На підприємствах машинобудівного профілю продукцію ідентифікують з виробами. Під виробом розуміють будь-який предмет або набір предметів виробництва, що підлягають виготовленню на підприємстві. Розрізняють неспецифіковані (не мають складових частин) і специфіковані вироби, які складаються з двох і більшої кількості частин. Неспецифікований вигляд виробу – деталь, виготовлена з однорідної за найменуванням і маркою серовини без застосування складальних операцій. До специфікованої відносять 3 види виробів:

складальна одиниця, в якій складові частини підлягають з'єднанню між собою за допомогою складальних операцій;

комплекс, у якому складові частини пов'язані між собою на підприємстві-виробнику, але призначені для виконання взаємопов'язаних експлуатаційних функцій;

комплект, у якому складові частини пов'язані між собою на підприємстві-виробнику, але становлять набір виробів із загальним експлуатаційним призначенням (часто допоміжного характеру).

У поняття механізм вкладається значення того, що він зібраний з складальних одиниць, має певне функціональне призначення, але не

має джерела енергії для приводу його в дію. Остання обставина є відмінною ознакою від поняття "машина".

У машинобудівній галузі господарства (що є комплексною через об'єднання різноманітних технологій для вирішення єдиних завдань і визначає рівень науково-технічного розвитку країн) поняття технології розширюється. Технологію розглядають не тільки як науку про сутність процесів виробництва, а й процесів відновлення техніки. У свою чергу, процеси відновлення техніки знаходяться у взаємозв'язку з раніше розглянутим поняттям надійність і зумовлюються новим найважливішим поняттям – взаємозамінність. Під взаємозамінністю мається на увазі властивість конструкції (складової частини виробу), що забезпечує її застосування замість іншої без додаткової обробки і зі збереженням функціональної здатності виробу, до складу якого вона входить. Розрізняють повну і часткову (обмежену) взаємозамінність, за якої допускаються процедури групового підбору елементів виробу, пригону, регулювання, застосування компенсаторів розмірів і т. д.

У машинобудуванні під виробничим процесом розуміють сукупність дій людей і машин для перетворення матеріалів у готову продукцію. Фактично в цьому понятті розглядається не тільки сума всіх технологічних процесів, а й організаційно-управлінська, а також матеріально-технічна та інформаційна діяльність персоналу. Під технологічним процесом мається на увазі послідовна зміна форм, розмірів та інших властивостей матеріалів від моменту надходження в обробку до отримання готового продукту. Іншими словами – це послідовність методів обробки матеріалу на конкретних видах обладнання, за умови конкретних режимів обробки і засобів контролю процесів. У складі технологічних процесів виокремлюють технологічні операції, які є його закінченими частинами за обробкою матеріалу або деталі, що виконуються безперервно на одному робочому місці до завершення виконання одиниці заданої роботи. Реальними ознаками для виділення технологічних операцій виступають: сталість предмета праці, робочого місця і виконавця (не обов'язково людини).

Технічні операції можуть бути також досить складними і їх декомпонують на складові елементи:

- перехід – частина технологічної операції, виконувана без зміни інструмента і без перестановки оброблюваної деталі за умови незмінного режиму обробки (в свою чергу, переходи поділяються на проходи);
- установка – частина технологічної операції, виконувана під час одного не змінюваного закріплення деталі;



- позиція – частина технологічної операції, що визначається кожним з різних положень оброблюваної деталі відповідно інструмента або обладнання;

- прийом – частина технологічної операції, що становить закінчену сукупність дій виконавця з певною метою.

Важливими поняттями для проектних і конструкторсько-технологічних робіт у машинобудівній галузі є бази (від грецьк. – основа). Розрізняють три види баз:

конструкторські, що становлять лінії і точки креслення, від яких задаються розміри (як правило, осьові лінії і лінії поверхонь деталі);

технологічні або виробничі, які ділять на:

- установочні бази – поверхні, використовувані для визначення місця розташування деталі в процесі обробки;

- вимірювальні бази – поверхні, від яких проводиться відлік розмірів під час вимірювання або розмітки деталей (часто збігаються з установочними базами);

- складальні бази – поверхні деталі, які спряжені з поверхнями інших деталей вузла, що збирають.

Усі передбачувані дії над матеріалом аж до виготовлення необхідного продукту відображаються у відповідній нормативно-технічній документації, яка складається згідно зі стандартами підприємства і відповідно до розпорядчих галузевих та державних норм. Багато видів документів, що раніше діяла, Єдиної Системи технологічної документації (ЄСТД), зараз піддаються істотним змінам у зв'язку з необхідністю гармонізації єдності вимог із країнами Європейського Союзу, Міжнародної організації торгівлі. В Україні діють Державні стандарти (ДСТУ) та Технологічні умови (ТУ), відповідно до яких регламентуються вимоги до продукції різних підприємств. Разом із тим, на підприємствах діють і такі технологічні документи, як Технічний процес (ТП), Технологічна інструкція (ТІ), Технологічні вимоги (ТВ), Технологічні карти (ТК). Подібні документи є взаємодоповнюючими і багато підприємств використовують лише деякі з них. Наприклад, наявність ТІ може виключати необхідність розробки ТП, оскільки за визначенням ТІ – технологічний документ, що містить опис технологічного процесу або його складових частин, прийомів роботи, правил експлуатації необхідних засобів технологічного оснащення, фізичних і хімічних явищ, що виникають під час окремих операцій. Навряд чи слід очікувати, що відносно ТК як основного документа з випуску виробів

можуть відбутися принципові зміни. Аргументом у цьому є те, що в разі виконання ТК характеризується не тільки рівень технологічної дисципліни, а й ефективність діяльності підприємства. У ході розробки ТК обов'язково передбачається їх простота, наочність, стислість, суворая послідовність прописаних і обов'язкових до використання дій, мінімум часу виконання дій, вибір раціональних умов обробки і надійних методів контролю, необхідних видів обладнання, інструментів і оснастки тільки в необхідній кількості. Навіть сам процес розробки ТК є творчим і спрямованим на мінімізацію всіх видів ресурсів підприємства, оскільки вимагає обов'язкової апробації та іноді багаторазової на конкретних робочих місцях за участю технолога і виконавця робіт, хронометриста та інших фахівців. ТК обов'язково затверджується та узгоджується з різними службами підприємства. У ній зазначаються всі відомості про оброблювані деталі; заготовки для неї (матеріал, розміри); найменування і № операції, переходів; обладнання, пристосування та інструмент із зазначенням найменування, розмірів, шифрів; режими і час обробки; розряди робіт за операціями; ескізи деталі в процесі обробки за операціями. Наявність ТК дозволяє отримувати продукцію з відтворюваними значеннями властивостей виробів і матеріалів, а інакше кажучи – з необхідною якістю, як властивості готового продукту задовольняти певні потреби людини. У цьому зв'язку, для машинобудівних виробництв особлива роль відводиться точності механічної обробки.

Ступінь точності механічної обробки визначається метрологічним забезпеченням виробництва, поверхнею приладів і похибкою вимірювальних інструментів, заходами з контролю якості. Для гарантованої відповідності розмірів деталей діє єдина система допусків і посадок. Допуск – різниця між найбільшим і найменшим граничними розмірами. Посадка – характер з'єднання деталей, який визначається величиною зазорів, які утворюються в ньому (радіус отвору більше радіусу вала) або натягів (радіус отвору менше радіусу вала до збірки). Для витримування ступеня точності застосовують 19 квалітетів – сукупність допусків для всіх номінальних розмірів (служує початком відліку відхилень і щодо нього визначають граничні розміри, які вказуються на кресленнях): 01; 0; 1; 2; 3; ... 17. Найвища ступінь точності визначена квалітетом 01, а найнижча – квалітетом 17.

Якість обробки деталей істотно залежить не тільки від дотримання "ступеня точності розмірів", а й від "чистоти" обробки поверхні, яка

визначається поняттям шорсткість. Шорсткість – це сукупність нерівностей з відносно малими кроками, що утворюють рельєф поверхні деталі і розглядаються в межах базової довжини. Геометро-статистичні вимірювання і відлік ведуть від базової лінії (середня лінія профілю, для якої середньо-квадратичне відхилення мінімально). Шорсткість визначають за шістьма параметрами, з яких найбільш часто застосовують перші три:

- середнє арифметичне відхилення профілю ( $R_a$ );
- висота нерівностей профілю по 10 точкам ( $R_z$ ) – сума середніх абсолютних значень висот 5 найбільших виступів і 5 глибин найбільших западин профілю в межах базової довжини;
- найбільша висота нерівностей профілю ( $R_{max}$ );
- середній крок нерівностей профілю ( $S_m$ );
- середній крок місцевих виступів профілю ( $S$ );
- відносна опорна довжина профілю ( $t_p$ ) – відношення опорної довжини профілю до базової довжини.

У питаннях якості продукції різного призначення важливо зазначити, що система жорстких обмежень на вихідну сировину, методи і засоби її контролю, послідовність і режими її переробки відповідно до ТУ або ДСТУ, разом із тим, дозволяє виробникам зберігати свою індивідуальність. Фактично це документи, що встановлюють схвалення для випуску продукції певної якості на рівні підприємства-виробника або держави. Часто в ТУ, ДСТУ вимоги до властивостей матеріалів або виробів виражені у вигляді марок або класів цих матеріалів або виробів. Марка або клас у тому випадку – умовний показник, встановлений за найголовнішими експлуатаційними характеристиками матеріалу або виробу. Причому, один і той же матеріал або виріб може мати кілька марок за різними властивостями (наприклад, за морозостійкістю і межами міцності під час стискання будівельної цегли). Побічно підтверджувати якість продукції може наявність власного товарного знака, що реєструється Агентством з патентних і товарних знаків. Для цієї ж мети застосовують і знаки відповідності, що класифікуються на міжнародні, регіональні і національні. Відомі приклади – знак європейського екологічного співтовариства "CE" або знак відповідності стандартам Франції "DIN".

З 1947 р. розробкою міжнародних стандартів займається міжнародна неурядова організація ISO (*International Organization for Standardization*), в яку входять представники 147 країн в особі керівників органів сертифікації на рівні держав. Цією організацією прийнято порядку 14 000 міжнародних

стандартів, що забезпечують сумісність різних технологій і процесів під час виробництва та споживання різних товарів, у тому числі визначають новітні галузі інформаційних технологій – цифрове кодування аудіо-відео сигналів для мультимедійних додатків. Розвиток міждержавних взаємин вимагає відповідної уніфікації ТУ і ДСТУ з міжнародними стандартами. В Україні з 1995 р. стандарти ISO рекомендовані для застосування, але підприємства самостійно визначають доцільність їх увпровадження, оскільки це складний, багатоетапний і витратний процес. У даний час найбільш широкого поширення набули дві серії стандартів: ISO 9000 – стандарт управління якістю та ISO 14000 – стандарт управління безпекою навколишнього середовища. В основі стандартів ISO 9000 (16 серій, із них часто зустрічаються ISO 9001 : 2000 та ISO 9004 : 2000) лежить 8 принципів: 1) орієнтованість на клієнта; 2) лідерство і відповідальність; 3) залучення співробітників у діяльність; 4) діяльність як процес досконалості системи; 5) системний підхід до управління; 6) безперервність поліпшення; 7) фактичний підхід під час прийняття рішень – на основі точної, надійної інформації; 8) взаємовигідні відносини із постачальниками. Єдиний стандарт у серії ISO 9000, за яким видається сертифікат відповідності – ISO 9001 : 2000 "Системи управління якістю – вимоги". Інші стандарти є лише рекомендаціями, наприклад, ISO 9004 : 2000 "Системи управління якістю – керівництво зі вдосконалення".

Об'єктом сертифікації за ISO 9000 є система якості – сукупність елементів виробництва, технологічних процесів і управлінських рішень, що підтримують на певному рівні і постійно вдосконалюють продукцію підприємства. Наявність сертифікату не гарантує якості конкретної продукції, а підтверджує лише наявність на підприємстві ефективної системи контролю всіх технологічних переділів. Лише в ідеалі – це гарантія якості продукції. Наявність сертифіката розширює можливості підприємства – участь у тендерах на держзамовлення; експортери можуть регулювати цінову політику, тому контрагенти не несуть додаткових витрат на випробування продукції; термін дії обов'язкових сертифікатів УкрСЕПРО продовжується до 5 років (на відміну від 1 – 2 років); пропуск у сфері бізнесу, де потрібна повна "прозорість" і точність управління всіма процесами. Система якості, на яку видано сертифікат ISO 9000, підтримується в активізованому стані – технагляд 1 раз на рік, аудит якості під час продовження терміну дії.

Не менш важлива для якості продукції різних підприємств і система державної метрологічної атестації засобів вимірювань та випробувального

обладнання. Метрологічна атестація – це визнання засобів вимірювань (випробувань) узаконеним для застосування на підставі ретельних досліджень характеристик цього засобу. Такій атестації піддають засоби вимірювань, дослідні зразки, вимірювальні прилади, імпортовані аналоги, вимірювальні системи та їх канали. Процедура атестації називається повіркою, в ході якої визначаються характеристики засобів та їх відповідність нормативним документам, перелік характеристик та об'єктів перевірки, випробування методики перевірки та оцінювання її адекватності. Для проведення перевірки на підприємствах розробляють і затверджують програму, а результати оформлюють протоколами та актами. У разі позитивних результатів підприємству видається свідоцтво про метрологічну атестацію за встановленою спеціалізованою організацією формою. В атестації засобів вимірювань та випробувального обладнання є відмінність, тобто для обладнання важливо підтвердити можливість відтворення умов випробувань у межах допустимої похибки і встановити його експлуатаційну придатність. Для метрології важливим поняттям є "єдність вимірювань", що охоплює завдання уніфікації одиниць фізичних величин, розробки систем відтворення величин і передачі їх розмірів робочим засобам вимірювань з заданою точністю.

Під відтворенням одиниці фізичної величини розуміється сукупність операцій з матеріалізації одиниці фізичної величини з найвищою точністю за допомогою державного еталона або зразкового засобу вимірювання. Основні одиниці фізичних величин (їх сім відповідно до міжнародної системи вимірювань СІ) відтворюють згідно з їх визначенням і застосовують для цього державні первинні еталони. Наприклад, фізична величина "маса" вимірюється в одиницях – кілограм і 1 кг точно відтворено у вигляді платиноїрідової гирі, яка зберігається у відповідних умовах в міжнародному бюро мір і ваг в якості міжнародного зразка. Всім іншим країнам роздані відтворення з цього еталона з номінальним значенням 1 кг. Похідні одиниці фізичних величин відтворюють на підставі непрямих вимірювань інших одиниць вимірювання, функціонально пов'язаних із вимірюваною точними формулами. Наприклад, одиниця вимірювання фізичної величини – сили ( $P$ ) є ньютон. Для відтворення 1 ньютон користуються відомою формулою механіки:  $P = m \cdot g$ , де  $m$  – маса,  $g$  – прискорення вільного падіння.

Під передачею розміру одиниці фізичної величини розуміють приведення розміру одиниці, що зберігається атестуючим засобом вимірювання,

до розміру одиниці, що відтворюється або зберігається еталоном, здійснюване під час повірки. Порядок передачі чітко визначений і реалізується за принципом зверху-вниз, тобто від більш точних засобів вимірювань до менш точних. Під зберіганням одиниці фізичної величини мається на увазі сукупність операцій, які забезпечують незмінність у часі розміру одиниці, властивого даному засобу вимірювання. Для перевірки умов зберігання первинного еталона проводять його регулярні дослідження, включаючи звірення з національними еталонами інших країн.

Еталон визначають як засіб чи комплекс засобів вимірювань, призначений для відтворення та зберігання одиниці фізичної величини, передачі її розміру нижчестоящим за перевірювальною схемою засобам вимірювань і затверджений в установленому порядку. До еталонів обов'язково висувають вимоги незмінності (утримання розміру відтворюваної величини в заданих межах похибки протягом тривалого часу), відтворюваності і подібності. Розрізняють такі види еталонів: первинні (це унікальні засоби вимірювань, часто становлять складні комплекси на основі сучасних досягнень науки і техніки), міжнародні (встановлюються відповідно до міжнародних угод), державні чи національні (створюються, зберігаються і застосовуються центральними метрологічними науковими інститутами країн; точність – на рівні кращих світових досягнень), вторинні (з їх допомогою організовуються повірки та забезпечується мінімальний знос державного еталона), еталони порівняння (для порівняння еталонів, які через будь-які причини не можуть бути звірині безпосередньо), робочі (застосовуються в процесах періодичної атестації для передачі розміру одиниці фізичної величини робочим засобам вимірювань). Залежно від кількості засобів вимірювань, що входять до еталону, розрізняють поодинокі зразки (у складі лише одна міра, вимірювальний прилад або еталонна установка), груповий (у складі сукупність засобів вимірювань одного типу, номінального значення або діапазону вимірювань), еталонний набір (у складі сукупність засобів вимірювань, що дозволяють відтворювати одиницю фізичної величини в діапазоні, що є об'єднанням діапазонів зазначених засобів вимірювань). Еталони можуть бути транспортовані і не транспортабельні (повіряти засоби вимірювань, що перевіряють, доставляються до них).

Повірочна схема є нормативним документом, що встановлює супідрядність засобів вимірювань, що беруть участь у передачі розміру одиниці фізичної величини від еталона до вивірених засобів вимірювань із

зазначенням методів і допустимих похибок. Державною повірочною схемою охоплюються всі засоби вимірювань даної фізичної величини в країні, а з їх урахуванням і без протиріч діють локальні перевірювальні схеми, поширювані на засоби вимірювань даної фізичної величини в конкретних регіонах, галузях, відомствах та окремих підприємствах. Перевірювальні схеми складаються з графічної частини і текстової частини, яка містить пояснення до креслення.

Державну метрологічну систему координує Державний комітет України зі стандартизації, метрології та сертифікації (Держстандарт України). Він є центральним органом виконавчої влади. Метрологічні центри та інститути Держстандарту України є в регіонах і великих містах, де контролюють і наглядають за дотриманням закону України "Про метрологію та метрологічну атестацію".

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Визначте терміни основної і допоміжної продукції, напівфабрикатів.
2. Як ідентифікують продукцію на машинобудівних підприємствах?
3. Назвіть відокремлюючі ознаки специфікованих та неспецифікованих виробів.
4. Охарактеризуйте види не специфікованих виробів.
5. Яка відокремлювальна ознака машини та механізму?
6. Охарактеризуйте поняття "взаємозамінність" та знайдіть схожість з поняттями "надійність", "співрозмірність".
7. Наведіть перелік елементів технологічних операцій.
8. Охарактеризуйте конструкторські, технологічні та збіркові бази.
9. Якими документами стандартизують товарну продукцію?
10. Назвіть основні завдання метрологічного забезпечення підприємств.
11. Охарактеризуйте призначення системи допусків та посадок і дев'ятнадцяти квалітетів точності.
12. Для чого потрібна метрологічна атестація засобів вимірювання та випробувального обладнання?

## **12. Діаграми стану як фізико-хімічні основи матеріалознавства**

Створення матеріалів із необхідними експлуатаційними властивостями є одним із головних завдань людства. У цьому напрямі людина робила

перші кроки інтуїтивно, емпірично підбираючи складові елементи матеріалу і піддаючи заготовку механічній або тепловій обробці. Лише в 30-х роках ХХ століття працями академіка Курнакова Н. С. закладений науковий фундамент матеріалознавства – вчення про діаграми стану та методи їх фізико-хімічного аналізу. Основи матеріалознавства розвивали надалі соратники та учні наукової школи Курнакова Н. С. Істотний внесок у розвиток фізико-хімічного аналізу зробив Анесов В. Я., а у вчення про багатоконпонентні діаграми стану речовин – Палатник Л. С. і академік НАНУ Бережний А. С. За багатьма діаграмами стану накопичені достовірні відомості і вони активно застосовуються для прогнозування умов отримання нових матеріалів із необхідним комплексом властивостей.

**Фізико-хімічна система** – це сукупність хімічних речовин, що виділяється в просторі, обмежених реальною фізичною чи уявною математичною поверхнею, які можуть взаємодіяти між собою у разі зміни зовнішніх параметрів.

Слід нагадати, що залежно від характеру взаємодії з навколишнім середовищем розрізняють фізико-хімічні системи (далі – системи) ізольовані, закриті та відкриті.

*Ізольовані системи* – це системи, які абсолютно не взаємодіють з навколишнім середовищем, тобто не обмінюються з ним ні речовиною, ні енергією, а, отже, мають постійний об'єм.

*Закриті системи* – це системи, що не обмінюються з навколишнім середовищем речовиною, але взаємодіють з ним шляхом передачі енергії (у вигляді теплоти або роботи).

*Відкриті системи* – це системи, що обмінюються з навколишнім середовищем речовиною (вони можуть, природно, обмінюватися і енергією).

Розрізняють також системи *гомогенні*, що не мають всередині себе поверхонь розділу між окремими частинами, які відрізняються за властивостями, і *гетерогенні*, що містять зазначені поверхні. Системи, що складаються тільки з твердих і (або) рідких речовин, називаються *конденсованими*.

Кожна система характеризується параметрами стану, в якості яких можуть виступати будь-які властивості системи – температура, тиск, концентрація, питомий або молярний об'єм, у деяких випадках – електричний потенціал, магнітне поле, поверхневий натяг та ін. Розрізняють зовнішні параметри, які визначаються впливом на систему зовнішніх щодо неї факторів (температура, тиск), і внутрішні параметри, що залежать від взаємодії частин, які складають саму систему (концентрація, питомий обсяг або інші питомі величини).



Крім того, параметри поділяють на *екстенсивні та інтенсивні*. До екстенсивних параметрів і властивостей, що визначаються ними, (об'єм, маса, внутрішня енергія, енергія Гіббса) відносяться параметри, значення яких пропорційні масі системи і адитивні, тобто дорівнюють сумі значень таких же параметрів окремих частин системи. Іntenсивні параметри (температура, тиск, концентрація, різні питомі і молярні властивості) не залежать від маси системи, а визначаються тільки її станом і характеризують собою специфічні властивості системи в даному стані. Величини інтенсивних параметрів не є адитивними.

Параметри системи взаємопов'язані, тому для однозначної характеристики системи досить вибрати лише деяку мінімальну кількість параметрів, званих незалежними, що повністю визначають стан системи і значення всіх інших (залежних) параметрів. Вибір тих чи інших параметрів залежить від конкретних умов. Найчастіше в якості незалежних вибирають такі параметри, які піддаються безпосередньому вимірюванню – температуру, тиск або пружність пару, концентрацію, молярний або питомий обсяг. Рівновага системи характеризується постійністю параметрів.

Аналітично стан системи виражається у вигляді рівнянь, що зв'язують між собою незалежні параметри, і знаходиться в рівновазі системи, які однозначно визначають її стан, звані рівняннями стану.

Для більшості реальних систем явний вигляд рівняння стану невідомий. У зв'язку з цим для термодинамічного опису систем користуються так званими функціями стану, які можуть бути однозначно визначені через параметри стану. Винятково важливу роль у вченні про фазові рівноваги і геометричної інтерпретації фазових рівноваг має одна з характеристичних функцій стану –  $G$ , звана ізобарно-ізотермічним потенціалом або *енергією Гіббса* (характеристичними називаються функції стану, за допомогою яких або їх похідних за відповідними даної функції параметрам можуть бути виражені в явному вигляді всі термодинамічні властивості системи). Енергія Гіббса для закритих систем є функцією незалежних параметрів – температури  $T$  і тиску  $p$  та визначається вираженням:

$$G = H - TS = U - TS + pV, \quad (12.1)$$

де  $H$  – ентальпія;

$U$  – внутрішня енергія;

$S$  – ентропія.

Повний диференціал енергії Гіббса за незалежним змінним  $T$  і  $p$  дорівнює:

$$dG = -S dT + V dp. \quad (12.2)$$

Енергія Гіббса – одна з функцій стану, яка, з одного боку, дозволяє встановити можливість самовільного (тобто без витрат енергії ззовні) протікання процесу в системах, що знаходяться у процесі постійної температури і тиску  $p$ , з іншого, є мірою стійкості системи в цих умовах, тобто дозволяє визначити умови рівноваги.

*Фаза* – це частина або сукупність гомогенних частин рівноважної системи, відокремлених від інших частин системи поверхнею розділу і характеризується за відсутності зовнішнього поля сил однаковими у всіх своїх точках складом і властивостями у разі незалежності від маси або не скачкоподібно змінюються властивості зі зміною складу (маси) і зовнішніх параметрів.

Основною ознакою фаз є їх індивідуальність, пов'язана з відмінністю у їх хімічній природі та структурі. Ця індивідуальність проявляється в тому, що кожна фаза має свої термодинамічні властивості і свою, властиву тільки їй залежність цих властивостей від параметрів стану. Ця залежність описується рівнянням стану фази. Тому з термодинамічної точки зору під фазою слід розуміти сукупність частин системи, термодинамічні властивості яких однаково залежать від параметрів стану або, іншими словами, описуються одним і тим же рівнянням стану. В якості рівнянь стану фази використовують рівняння термодинаміки, що описують зв'язок між характеристичними функціями і їх змінними.

Слід зазначити такі особливості фази, як частини гетерогенної термодинамічної системи:

- фаза в термодинамічному сенсі цього слова є частиною системи, що перебуває в рівновазі, і, отже, сама повинна знаходитися в стані рівноваги. Тому застосування терміна "фаза" до речовини, що знаходиться в метастабільному стані, є не зовсім правильним;
- кожна фаза має певні індивідуальні властивості і, отже, між фазами повинна існувати міжфазна межа – поверхня розділу, перехід через яку від однієї фази до іншої супроводжується різкою стрибкоподібною зміною властивостей. Кожну окрему фазу умовно можна розглядати як самостійну систему, щодо якої всі інші фази відіграють роль зовнішнього середовища;

- поняття фази застосовується лише до макроскопічних об'єктів, для яких властивості речовини в його обсязі є визначальними порівняно з поверхневими властивостями.

Будь-яка система складається з окремих складових частин, під якими розуміються всі вхідні в її фази речовини (сполуки), які можуть бути виокремлені з системи й існувати поза нею. Однак для опису складу і для утворення всіх фаз даної системи не обов'язково використовувати всі вхідні в неї речовини, оскільки в рівноважних умовах концентрації цих речовин пов'язані один із одним певними кількісними співвідношеннями. Іншими словами, вміст одних складових частин системи буде за даних умов однозначно визначатися вмістом інших і може бути виражен через них. Тому з усіх речовин, що складають систему, завжди можна вибрати якусь мінімальну кількість сполук, за допомогою яких можна утворити будь-яку фазу системи.

Прості або складні речовини, найменша кількість яких необхідна і достатня для утворення будь-якої з фаз даної системи, що перебуває в рівновазі, називаються *незалежними компонентами системи*.

Незалежні компоненти є такими сполуками даної системи, які не перетворюються одна в одну і загальний вміст (концентрація) їх в системі у разі даних параметрів не залежить від концентрації інших складових частин системи. Концентрації можуть змінюватися тільки за рахунок введення цих сполук у систему або видалення з неї (для гомогенних газових сумішей у разі невеликого тиску, коли гази підкоряються законам ідеальних газів, замість концентрацій можна використовувати пропорційні їм величини парціальних тисків).

У загальному випадку кількість незалежних компонентів  $K$  системи визначається за формулою:

$$K = K_0 - n, \quad (12.3)$$

де  $K_0$  – загальна кількість сполук, існуючих у системі;

$n$  – кількість незалежних рівнянь, за допомогою яких можна пов'язати концентрації речовин, що складають фази системи.

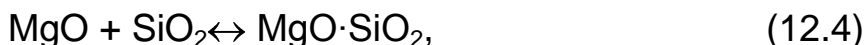
Залежно від кількості незалежних компонентів системи поділяються на одно-, дво-, три-, чотирьохкомпонентні і т. д. Правильний вибір числа незалежних компонентів є досить важливим, оскільки лише за цієї умови застосування до досліджуваної системи законів фазової рівноваги може

дати правильні результати. Кількість незалежних компонентів визначається не тільки характером самої системи, а й умовами, в яких вона знаходиться, і процесами, які в цих умовах можуть у ній відбуватися. Тому одна і та ж система в різних умовах її існування може мати різну кількість незалежних компонентів, тобто в одних умовах виступати, наприклад, як трьох-, а в інших як двокомпонентна і т. д.

У суто фізичних системах, тобто в системах, в яких не відбувається ніяких обумовлених хімічними реакціями перетворень одних складових частин системи в інші, всі сполуки, що утворюють систему, є незалежними компонентами, оскільки їх концентрації не залежать одне від одного і можуть змінюватися незалежно. Отже, в таких системах  $n = 0$  і  $K = K_0$ , тобто кількість незалежних компонентів дорівнює загальній кількості індивідуальних хімічних сполук, що існують у системі.

У хімічних системах, тобто в системах, в яких між складовими частинами перебігають оборотні хімічні реакції, концентрації лише частини сполук, що входять в систему, можуть змінюватися незалежно. У цьому випадку концентрації сполук, що беруть участь у реакціях, кількісно пов'язані одна з одною термодинамічними рівняннями хімічної рівноваги, кількість яких дорівнює числу оборотних реакцій, що незалежно відбуваються. Тому в таких системах кількість незалежних компонентів буде менше загальної кількості сполук, що існують в системі, і буде дорівнювати різниці між загальною кількістю сполук і кількістю реакцій, що незалежно перебігають. Співвідношення між концентраціями реагуючих речовин можуть також виражатися рівняннями, обумовленими заданими початковими умовами існування системи, наприклад, рівністю парціальних тисків газів у газових сумішах.

Слід розглянути систему, що складається з чотирьох індивідуальних хімічних сполук:  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO \cdot SiO_2$  і  $2MgO \cdot SiO_2$ . У цій системі можливі дві незалежні хімічні реакції:



Таким чином, для даної системи  $K_0 = 4$ ,  $n = 2$  і кількість незалежних компонентів  $K = 4 - 2 = 2$ , тобто система двокомпонентна. У розглянутій системі можлива ще одна реакція:



Однак вона буде залежною, оскільки концентрація  $MgO \cdot SiO_2$  визначається реакцією (2.4). В якості компонентів у цій системі будуть виступати оксиди  $MgO$  і  $SiO_2$ , загальний вміст яких у закритій системі не залежить від вмісту інших складових частин системи.

Як було зазначено, класична термодинаміка розглядає тільки системи, що знаходяться в рівноважному стані.

Рівноважним називається такий стан системи, який характеризується у ході постійних зовнішніх умовах незмінністю у часі термодинамічних параметрів і відсутністю в системі потоків речовини та енергії (зокрема, теплової).

Для сталої (стабільної) рівноваги будь-який нескінченно малий вплив на систему викликає тільки нескінченно мала зміна її стану, але не може викликати кінцеву зміну стану. Загальна умова стійкого рівноважного стану системи у разі постійних температур, тиску і складу полягає в тому, що система в цьому стані володіє мінімальною (порівняно з іншими можливими станами) енергією Гіббса  $G$ . Отже, під час усіх процесів, що не порушують сталості температури, тиску і складу системи, величина  $G$  залишається постійною або зростає. Таким чином, для рівноважних систем  $dG = 0$  і  $d^2G > 0$ .

Стійка рівновага означає рівновагу термічну, механічну і хімічну. У процесі термічної і механічної рівноваг відповідно температура і тиск у всіх точках системи однакові. У ході хімічної рівноваги відсутня рушійна сила для перенесення речовини всередині фаз і від однієї фази системи до інших фаз. Це означає, що хімічний потенціал  $\mu_i$  кожного компонента системи, що перебуває в рівновазі, однаковий у всіх її фазах, а також у межах кожної окремої фази. Важливою, особливо під час роботи з діаграмами стану, ознакою рівноважного стану є незмінність у системі з плином часу числа і природи існуючих фаз.

Термодинамічну рівновагу слід розглядати як рівновагу динамічну, тобто такий стан системи, який під час незмінних параметрів зберігається внаслідок перебігу в системі оборотних фазових і (або) хімічних перетворень, що йдуть з однаковою швидкістю в двох протилежних напрямках. Зміна параметрів рівноважної системи може викликати протікання в системі різних фазових і (або) хімічних процесів. Ці процеси слід розглядати як безперервну послідовність окремих рівноважних станів, за яких система переходить з одного рівноважного стану в інший, відповідний іншим параметрам.

Термодинамічними ступенями свободи  $f$  називаються незалежні параметри системи, що знаходиться в рівновазі, зміна яких у певних межах не викликає порушення фазової рівноваги, тобто не призводить до зміни природи і кількості існуючих фаз.

Таким чином, ступені свободи – це такі незалежні змінні параметри, які у відомих межах можна довільно міняти, не викликаючи зникнення одних і утворення інших фаз у системі. Оскільки до ступенів свободи відносять незалежні змінні параметри системи, кількість ступенів свободи буде визначатися різницею між загальною кількістю параметрів системи і максимально можливим числом співвідношень, що зв'язують ці параметри і виражаються незалежними рівняннями.

Кількість ступенів свободи рівноважної системи характеризує її варіантність, залежно від якої система може перебувати в інваріантному ( $f = 0$ ), моноваріантному ( $f = 1$ ), диваріантному ( $f = 2$ ) і тощо станах. У інваріантному стані система не має ступенів свободи, всі її параметри (наприклад, температура, тиск, концентрація) фіксовані і жоден з них не може змінюватися без порушення рівноваги, тобто без зникнення старих і появи нових фаз. Моноваріантний стан системи означає, що в деяких межах можна довільно змінювати один параметр (усі інші параметри відповідно до цього будуть набувати строго певних значень) без зміни кількості і природи фаз, під час диваріантного стану системи можна змінювати два параметри і т. д.

Значну роль у термодинаміці відіграють парціальні молярні величини компонентів системи. Вони є частковими похідними від будь-якої екстенсивної величини за кількістю речовини (молей) даного компонента під час постійних зовнішніх параметрів і кількості речовини (молей) усіх інших компонентів. У вченні про фазові рівноваги велике значення має парціальна величина, яка називається молярним хімічним потенціалом.

Молярний хімічний потенціал формально є частковою похідною якої-небудь характеристичної функції ( $U, H, F, G$ ) за кількістю речовини (молей)  $n_i$  одного з компонентів і в даній фазі у разі постійних відповідних зовнішніх параметрів стану і кількості речовини (молей) інших компонентів.

Найбільшого поширення набуло вираження хімічного потенціалу через енергію Гіббса  $G$ :

$$\mu_i = \left( \frac{dG}{dn_i} \right)_{T, p, n_1, n_2, \dots, n_{s-1}, n_{i+1}, \dots, n_k}, \quad (12.7)$$

де індекси означають, що похідна береться у разі постійної температури, тиску і кількості речовини (молей) усіх інших компонентів у даній фазі, крім  $i$ -го компонента.

Молярний хімічний потенціал, будучи парціальною молярною енергією Гіббса, характеризує стан будь-якого компонента і в фазі даного складу і залежить як від концентрації даного компонента, так і від виду та концентрації всіх інших компонентів даної фази. За фізичним змістом  $\mu_i$  виражає віднесене до 1 моль компонента прирощення енергії Гіббса даної фази, що знаходиться у разі постійних температур і тиску, у ході введення додаткової кількості  $i$ -го компонента до такої великої її кількості, що склад цієї фази не змінюється. Для фази, що складається тільки з одного компонента " $i$ ", хімічний потенціал останнього в цій фазі дорівнює його молярній енергії Гіббса ( $\mu_i = G / n_i$ ).

Хімічний потенціал є інтенсивною величиною і також, наприклад, як електричний потенціал, є рушійною силою. Він визначає кількісний розподіл (концентрації) компонентів за всіма фазами рівноважної системи і характеризує здатність компонента до виходу з даної фази шляхом розчинення, кристалізації, хімічної взаємодії і т. д. Причому перехід компонента мимовільно може відбуватися тільки з тієї фази, де його хімічний потенціал більше, в фазу, де він менше. Як відомо, у разі постійних температур і тиску мимовільно можуть протікати тільки процеси, що супроводжуються зменшенням енергії Гіббса ( $dG < 0$ ), а оскільки  $dG_{T,p} = \sum \mu_i dn_i$ , критерієм можливості таких процесів є нерівність:

$$\sum \mu_i dn_i < 0. \quad (12.8)$$

Коли хімічний потенціал компонентів системи у всіх фазах виявиться однаковим, система приходить у стан рівноваги, умовою якої є рівність:

$$\sum \mu_i dn_i = 0, \quad (12.9)$$

тобто алгебраїчна сума добутків хімічного потенціалу компонентів на зміну кількості речовини (молей) їх у фазах системи дорівнює нулю. Звідси випливає, що в системі, що знаходиться в рівновазі, хімічний потенціал кожного даного компонента повинен бути однаковим у всіх її фазах.

Правило фаз Гіббса – основний закон учення про фазові рівноваги в гетерогенних системах, що визначає умови рівноваги в таких системах.

Це правило встановлює співвідношення між кількістю ступенів свободи, кількістю незалежних компонентів і кількістю фаз для систем, що знаходяться в термодинамічній рівновазі.

Рівняння:

$$f = K + m - P, \quad (12.10)$$

є загальним математичним вираженням правила фаз: кількість ступенів свободи рівноважної системи  $f$  дорівнює числу незалежних компонентів  $K$  плюс число зовнішніх параметрів  $m$ , що впливають на стан системи, мінус число фаз у системі  $P$ .

Більш конкретний вид рівняння правила фаз залежить від числа  $m$ , тобто числа зовнішніх змінних параметрів, що визначають стан системи. Якщо в якості таких параметрів виступають температура і тиск, то  $m = 2$  і рівняння правила фаз набуває вигляду:

$$f = K + 2 - P. \quad (12.11)$$

Дуже часто для конденсованих систем тиск може прийматися постійним і не впливає на стан системи. Це справедливо, наприклад, для систем силікатних та інших тугоплавких сполук, що володіють досить незначною пружністю парау і взагалі для систем, дослідження яких проводиться у відкритих посудинах за умови атмосферного тиску. У ході цього в якості зовнішнього параметра буде виступати тільки температура і число  $m$  зменшиться на одиницю, тобто рівняння правила фаз набуває вигляду:

$$f = K + 1 - P. \quad (12.12)$$

Якщо ж крім температури і тиску стан системи визначається і іншими зовнішніми параметрами (наприклад, електричним потенціалом, магнітним полем тощо), що мають для всіх фаз однакове значення, то величина  $m$  може бути більше двох, рівняючись загальному числу таких параметрів.

Правило фаз Гіббса є фундаментальною основою побудови діаграм стану і застосовується під час їх побудови і роботи з ними. У ході дослідження складних гетерогенних систем, що знаходяться в різних умовах, правило фаз дозволяє апріорно встановити, чи знаходиться система в рівновазі, а якщо ні, то яка ступінь відхилення від рівноважного стану і які зміни слід очікувати в системі під час наближення її до



рівноважного стану. Наприклад, за умови даної температури в трикомпонентній конденсованій системі ( $p = \text{const}$ ) у рівноважних умовах максимальне число фаз у разі  $f = 0$  (кількість ступенів свободи не може бути негативною величиною) становить чотири:

$$P = K + 1 - f = 3 + 1 - 0 = 4. \quad (12.13)$$

Якщо в цих умовах в системі присутні більша кількість фаз, то це означає, що система не перебуває в рівноважному стані і під час наближення до нього з часом частина фаз, які є нерівновагими, буде зникати.

У процесі дослідження рівноважних систем кінцевою метою фізико-хімічного аналізу є встановлення залежності між параметрами системи, що характеризують її стан, і, зокрема, визначення складів рівноважних фаз за тих чи інших параметрів стану. Дана залежність поряд з аналітичною формою опису у вигляді рівнянь стану може бути виражена графічно у вигляді відповідних термодинамічних діаграм. Такий графічний опис станів рівноважних систем відрізняється, насамперед, компактністю і великою наочністю, що й обумовлює широке використання подібних діаграм на практиці.

Термодинамічна діаграма є діаграмою, на якій по осях координат відкладають значення термодинамічних параметрів або функцій стану. Такі діаграми встановлюють суворий взаємозв'язок між параметрами, що характеризують стан рівноважної системи, і дозволяють описати зміну властивостей системи під час зміни її параметрів. У якості властивостей можуть виступати будь-які властивості рівноважної системи. Якщо в якості властивості вибирається температура фазових перетворень, то одержуваний геометричний образ називається діаграмою стану або фазовою діаграмою.

Діаграма стану становить собою графічне зображення всіх можливих у даній системі рівноважних станів відповідних даному співвідношенню її параметрів. Оскільки стан системи повністю визначається її незалежними параметрами (ступенями свободи), кількість координатних осей діаграми стану має бути рівною найбільшій кількості ступенів свободи, можливій в системі.

Для багатоконпонентних рівноважних систем особливе значення мають діаграми складу – властивості, що будуються в координатах концентрація компонентів – температура фазових перетворень.

Для однокомпонентних систем замість параметра концентрація, який для таких систем втрачає сенс, зазвичай використовують тиск (пружність пару) або вільну енергію.

Особливість діаграм стану полягає в тому, що будь-яка точка на діаграмі має чіткий фізико-хімічний сенс, оскільки характеризує певний стан речовини і чисельні значення параметрів цього стану. Іншими словами, кожен стан системи зображується на діаграмах деякою точкою, яка називається фігуративною точкою. Цим діаграми стану відрізняються від інших діаграм, що зображують за допомогою, наприклад, кривих залежність між якими-небудь величинами, в яких фізичний зміст мають тільки точки цих кривих.

Діаграми стану мають виключно важливе значення для багатьох галузей промисловості, зокрема металургії, мікроелектроніки, нафтопереробки, хімічної технології, в тому числі технології силікатних і тугоплавких неметалічних матеріалів і т. д. Ці діаграми дозволяють вирішувати цілий ряд складних і важливих практичних і теоретичних проблем, пов'язаних з отриманням різноманітних речовин з різним поєднанням властивостей. Маючи розроблену діаграму стану системи, можна без проведення складних експериментальних досліджень відповісти практично на всі питання, що стосуються складу і поведінки матеріалів у цій системі у разі зміни умов їх існування.

Діаграма стану в багатьох випадках дає можливість пояснити і вдосконалити процеси, що протікають під час утворення даного матеріалу, встановити і пояснити вплив фазового складу продукту на його властивості і якість, тобто допомагає вибору правильної технології та складу для отримання матеріалів з наперед заданими властивостями.

Діаграми стану описують тільки системи, що знаходяться у термодинамічній рівновазі.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Охарактеризуйте поняття "фізико-хімічна система".
2. Визначте термін "фаза".
3. Які параметри стану використовують у  $C - P - T - X$  діаграмах?
4. Визначте термін "компонент".
5. Визначте математичне рівняння, яке відповідає правилу фаз Гіббса.
6. У чому полягає обмеження рівноважних діаграм стану для адекватного відображення реальних фізико-хімічних процесів?

### 13. Особливості будови діаграм стану однокомпонентних систем

До елементів будови діаграм стану однокомпонентних систем належать: координатні осі, лінії пружності пари (прикордонні лінії), області стабільного існування окремих фаз і потрійні точки.

На рис. 13.1 наведена загальна діаграма стану однокомпонентної системи, що складається з компонента К, існуючого в двох поліморфних модифікаціях – низькотемпературній  $K_1$  і високотемпературній  $K_2$ .

Однокомпонентні діаграми стану будуються в координатах температура (вісь абсцис) – тиск газоподібної фази або пружність парів над кристалічною або рідкою фазами (вісь ординат) (іноді на осі ординат у вигляді довільної шкали відкладається енергія Гіббса). Оскільки в даному випадку тиск приймається за змінний параметр системи, правило фаз використовується для характеристики рівноважних станів однокомпонентних систем у вигляді  $f = K + 2 - P$ . Зважаючи на складність вимірювання пружності пари над тугоплавкими силікатними фазами в конденсованому стані і її малої змінності зі зміною температури, віссю ординат часто слугує довільна шкала, тобто на ній не вказуються значення пружності пари, а позначається тільки напрям підвищення цього параметра.

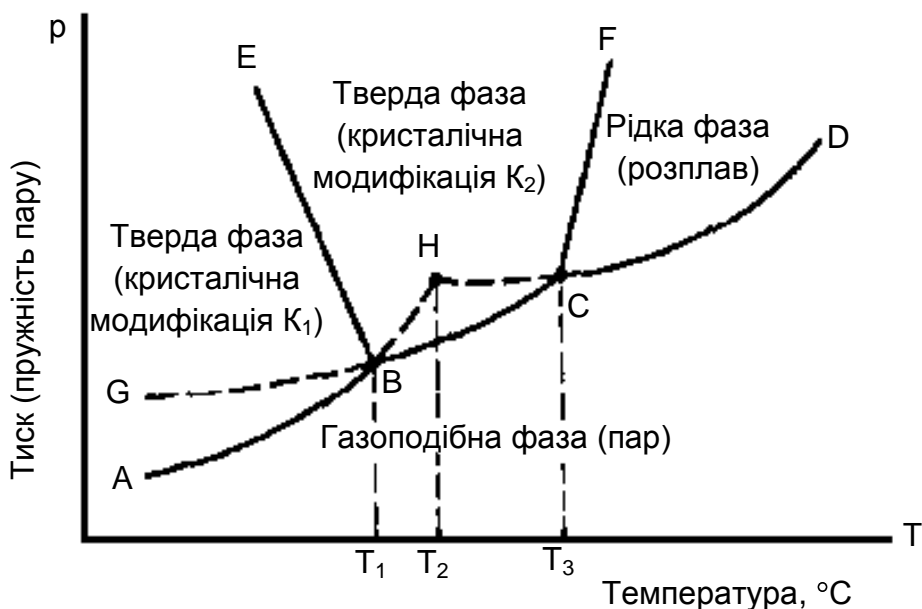


Рис. 13.1. Загальна діаграма стану однокомпонентної системи

Основним елементом будови однокомпонентних діаграм стану є лінії пружності пари (лінії AB, BC, CD, BE, CF, рис. 13.1), які поділяють все

поле діаграми на області стабільного існування окремих фаз (позначення цих фаз вказуються у відповідних областях діаграми). Нижче кривої ABCD знаходиться область газоподібної фази (пару), область ABE є областю рівноважного існування модифікації  $K_1$ , область EBCF – модифікації  $K_2$  і область FCD – рідкої фази (розплаву). Всі ці області є однофазними і згідно з правилом фаз для однокомпонентних систем диваріантні, тобто в межах цих областей можна довільно міняти два параметри (температуру і тиск), не порушуючи рівновагу в системі, тобто не змінюючи число і склад фаз. Уздовж ліній пружності пари AB, BC, CD, BE і CF, які поділяють області існування окремих фаз, у рівновазі знаходяться відповідно по дві фази: тверда фаза  $K_1$  – пар (AB), тверда фаза  $K_2$  – пар (BC), рідина – пар (CD), тверда фаза  $K_1$  – тверда фаза  $K_2$  (BE) і тверда фаза  $K_2$  – рідина (CF). Точкам цих ліній відповідає моноваріантний стан системи, тобто можна змінювати довільно без порушення рівноваги тільки якийсь один параметр системи, наприклад, температуру, у ході цього другий залежний параметр системи (тиск) відповідно до зміни температури буде набувати строго певного значення. Фігуративна точка, що виражає стан системи, буде переміщуватися у ході цього уздовж ліній пружності пари.

Як видно з діаграми (див. рис. 13.1), кожна поліморфна модифікація має свою область температур і тисків, у якій вона існує в стабільному (рівноважному) стані і ніяка інша модифікація цієї ж речовини в тій же області стабільної бути не може. Це впливає з того, що стабільна рівноважна форма кристалічної речовини повинна мати мінімальну енергію Гіббса. Якщо ж за умов даних температури і тиску існують дві модифікації однієї і тієї ж речовини з різною структурою, то енергія Гіббса їх повинна бути різною, тобто для однієї з модифікацій вона буде більшою і ця форма буде метастабільною щодо форми з мінімальною енергією Гіббса. Однак в області стабільності будь-якої поліморфної форми кристалічної речовини інші модифікації можуть існувати в метастабільному стані. Якщо продовжити лінію пружності пари модифікації  $K_2$  (крива BC) в область стабільного існування модифікації  $K_1$ , то отримана крива GB буде лінією пружності пари модифікації  $K_2$ , існуючої в метастабільному стані в області стабільного існування форми  $K_2$  (на діаграмах лінії пружності пари фаз у метастабільному стані зазвичай зображуються пунктирними лініями). Слід зазначити (і це видно з діаграми), що пружність пари над метастабільною формою (крива GB) завжди більше, ніж над стабільною (крива AB).

Потрійні точки В і С на однокомпонентних діаграмах стану утворені трьома лініями пружності пари, що сходяться. У цих точках у рівновазі перебувають три фази ( $K_1$ ,  $K_2$  і газоподібна фаза в точці В;  $K_2$ , рідка і газоподібна фази в точці С), тому відповідно до правила фаз за умови параметрів, які відповідають цим точкам, система інваріантна, тобто для збереження стану рівноваги всі параметри системи (в даному випадку температура і тиск) повинні бути строго фіксовані.

Усі точки ліній пружності пари, включаючи інваріантні точки В і С, характеризують параметри (температуру і тиск), у разі зміни яких одна фаза перетворюється в іншу. Наприклад, лінія ВЕ визначає температуру і відповідний їй тиск, під час зміни яких відбувається енантіотропний перехід  $K_1 \leftrightarrow K_2$ , лінія СF відповідає переходу  $K_2 \leftrightarrow$  рідина (розплав), тобто визначає собою за умов даного тиску температуру плавлення твердої фази  $K_2$ .

Кут нахилу ліній пружності пари ВЕ і СF до осі температур залежить від характеру зміни питомого обсягу і, отже, щільності під час фазових перетворень. Тангенс кута нахилу цих ліній до осі температур дорівнює  $dp / dT$ . Відповідно до рівняння Клаузіуса – Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T V_2 - V_1}.$$

У разі позитивного теплового ефекту фазового переходу  $Q$  (теплота поглинається)  $dp / dT < 0$  (тобто кут нахилу тупий, наприклад для лінії ВЕ) під час  $V_2 < V_1$ , тобто коли питомий обсяг  $V_2$  високотемпературної фази менше, а щільність більше, ніж питомий обсяг  $V_1$  і щільність низькотемпературної фази, і  $dp / dT > 0$  (тобто кут нахилу гострий, наприклад, для лінії СF) під час  $V_2 > V_1$ , тобто коли питомий обсяг  $V_2$  високотемпературної фази більший, а щільність менша, ніж питомий обсяг  $V_1$  і щільність низькотемпературної фази. Звідси випливає, що якщо високотемпературна фаза має менший питомий обсяг, тобто велику щільність, то з підвищенням тиску температура фазового переходу падає, тобто збільшення тиску прискорює фазове перетворення (кут нахилу відповідної лінії пружності пари тупий). Це, наприклад, має місце під час фазового переходу лід  $\rightarrow$  вода. Однак набагато частіше високотемпературна фаза має більший питомий об'єм, тобто меншу щільність. У ході цього з підвищенням тиску температура

фазового переходу зростає, тобто збільшення тиску ускладнює фазове перетворення (кут нахилу лінії пружності пари гострий). Наприклад, силікати у процесі плавлення збільшують свій об'єм ( $V_2 > V_1$ ), тобто для них кут нахилу до осі температур лінії пружності пари між областями стабільного існування твердої і рідкої фаз є гострим і збільшення тиску підвищує температуру фазового переходу (температуру плавлення).

Потрійна точка С характеризує температуру  $T_3$  плавлення в трифазній системі (тверда, рідка і газоподібна фази) кристалічної модифікації  $K_2$ . Температура плавлення  $T_2$  низькотемпературної модифікації  $K_1$  буде визначатися точкою Н перетину продовження лінії АВ пружності пари цієї модифікації з лінією CD пружності пари рідини. Однак це буде температура метастабільного плавлення, оскільки в рівноважних умовах, як це видно з діаграми (див. рис. 13.1), модифікація  $K_1$  у процесі підвищення температури безпосередньо не плавиться, а переходить в модифікацію  $K_2$ . Перевести модифікацію  $K_1$  безпосередньо в розплав у нерівноважних умовах іноді можна, наприклад, за рахунок дуже швидкого нагрівання, за якого структура низькотемпературної форми  $K_1$  не встигає перейти в структуру високотемпературної форми  $K_2$ . Температура метастабільного плавлення завжди нижче температури плавлення цієї речовини в рівноважних умовах ( $T_2 < T_3$ ).

Лінії пружності пари між рідиною і газом на однокомпонентних діаграмах завжди обмежені критичною точкою (D) на рис. 13.1 – під час певної температури і тиску немає відмінностей між насиченою рідиною паром і розрядженою рідиною.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Чому відповідає потрійна точка?
2. У чому причина наявності критичної крапки на пограничній лінії між рідкою та газовою фазами?
3. Як змінюється будова діаграми у разі наявності у речовини поліморфних перетворень?
4. Як аналізують діаграми під час ізотермічних процесів?
5. Яким чином здійснюють аналіз ізобарових перетворень?

## 14. Приклади однокомпонентних систем ( $\text{SiO}_2$ , $\text{MgO}$ , $\text{ZrO}_2$ ) та їх значення для технологій

### Система $\text{SiO}_2$

Єдиним стійким оксидом кремнію є кремнезем –  $\text{SiO}_2$ . Однокомпонентна діаграма стану системи  $\text{SiO}_2$ , побудована К. Феннером, наведена на рис. 14.1. Ця діаграма має істотне значення для технології виробництва динасових вогнетривів, виробів тонкої кераміки (фарфор, фаянс), кварцового скла тощо, в яких  $\text{SiO}_2$  є основою або вельми важливою складовою частиною.

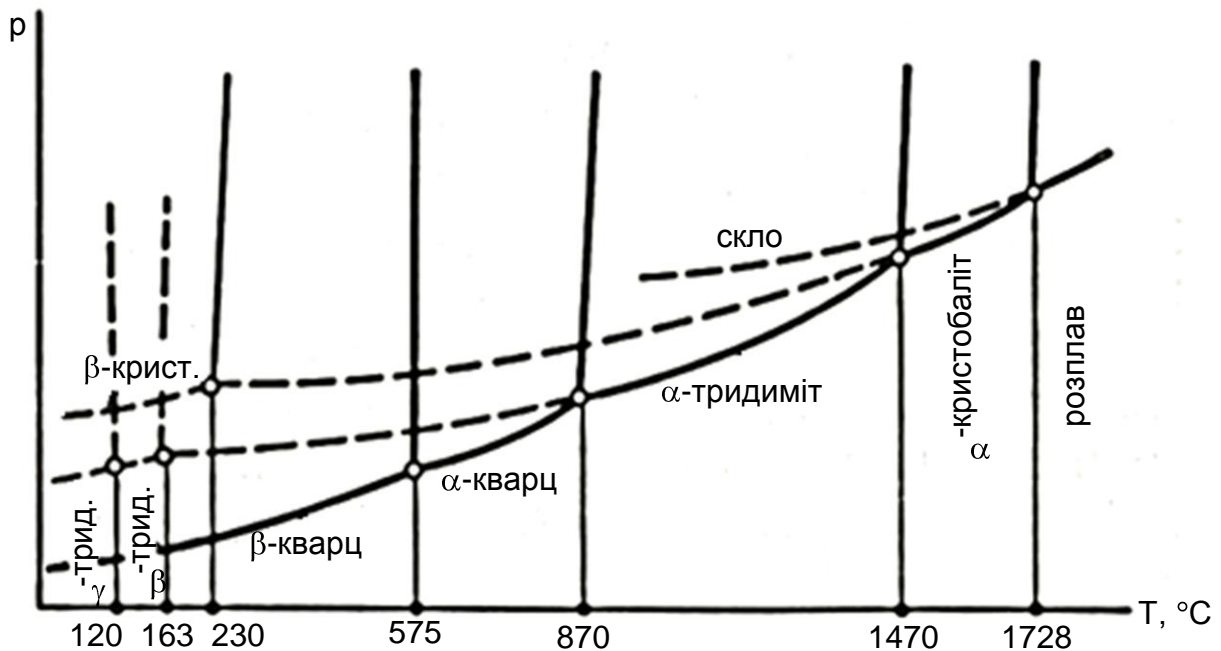


Рис. 14.1. Діаграма стану  $\text{SiO}_2$

Кремнезем утворює багато поліморфних модифікацій, з яких на діаграмі Феннера наведені тільки основні форми  $\text{SiO}_2$ , що зустрічаються в звичайних умовах в природних і технічних продуктах. Як видно з діаграми,  $\text{SiO}_2$  утворює три головні модифікації: кварц, тридиміт і кристобаліт, кожна з яких, у свою чергу, має кілька різновидів (відрізняються структурою і властивостями):  $\alpha$ - і  $\beta$ -кварц,  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ -тридиміт,  $\alpha$ - і  $\beta$ -кристобаліт.

Усі кристалічні форми  $\text{SiO}_2$ , наведені на діаграмі, можуть бути розділені на дві групи. До першої групи відносяться форми, які мають у разі нормального тиску (за якого і була побудована діаграма Феннера) температурні області стабільного існування (на діаграмі вони позначені

суцільними лініями). До них належать  $\beta$ -кварц (стійкий до  $575\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\alpha$ -кварц ( $575 - 870\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\alpha$ -тридиміт ( $870 - 1\ 470\text{ }^\circ\text{C}$ ) і  $\alpha$ -кристобаліт ( $1\ 470 - 1\ 728\text{ }^\circ\text{C}$ ). До другої групи належать форми, які під час нормального тиску існують тільки в метастабільному стані (пунктирні лінії на діаграмі):  $\gamma$ -тридиміт (нижче  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\beta$ -тридиміт ( $120 - 163\text{ }^\circ\text{C}$ ) і  $\beta$ -кристобаліт (нижче  $230\text{ }^\circ\text{C}$ ). Послідовність фазових переходів у системі  $\text{SiO}_2$  схематично зручно подати на рис. 14.2.

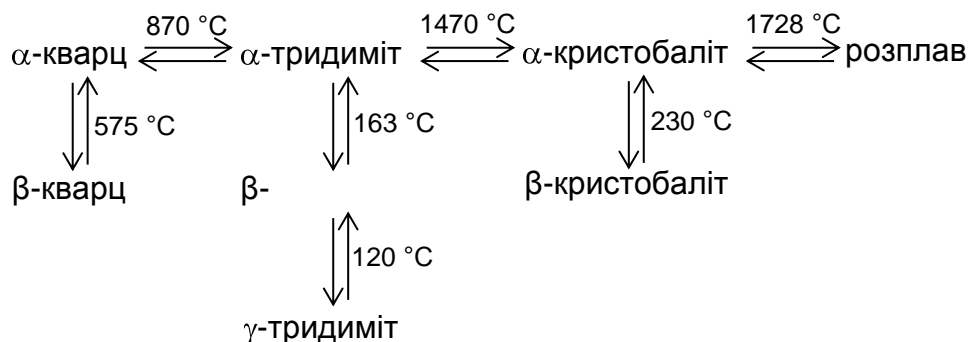


Рис. 14.2. Послідовність фазових переходів у системі  $\text{SiO}_2$

Зазначена послідовність фазових перетворень у системі  $\text{SiO}_2$ , за К. Феннером в деяких роботах поставлена під сумнів. Було виявлено, що з високочистого кварцу навіть у ході дуже тривалого його нагрівання в межах температур  $870 - 1\ 470\text{ }^\circ\text{C}$  (область стабільного існування  $\alpha$ -тридиміта за Феннером) тридиміт не утворюється, а область існування  $\alpha$ -кварцу простягається аж до температури його перетворення в  $\alpha$ -кристобаліт. Звідси був зроблений висновок, що тридиміт як самостійна фаза чистого кремнезему не існує. Однак тридиміт утворюється в системі  $\text{SiO}_2$  під час наявності навіть дуже невеликого вмісту ( $0,5 - 1,0\%$ ) домішок – мінералізаторів (зокрема, оксидів лужних металів та інших сполук) або у ході нагрівання чистого  $\text{SiO}_2$  під тиском у водному середовищі, яка також, мабуть, відіграє роль мінералізатора аналогічно лугів. Слід зазначити, що в більшості технічних продуктів, що містять  $\text{SiO}_2$ , практично завжди присутні домішки, які є мінералізаторами. Тому діаграма Феннера, фазові перетворення в якій досліджені в присутності іонів лужних металів, на практиці правильно відображає процеси в системі  $\text{SiO}_2$  і дозволяє давати правильні прогнози, що стосуються поведінки кремнезему у процесі отримання різних технічних продуктів. Однак під час роботи з високочистим кремнеземом слід мати на увазі можливість істотних відхилень від діаграми Феннера, викликаних описаними причинами.



Дуже важливим для практики, наприклад у процесі виробництва динасових вогнетривів, є зміни щільності та обсягу під час поліморфних перетворень  $\text{SiO}_2$ . У процесі переходу від низькотемпературних форм  $\text{SiO}_2$  до високотемпературних щільність зменшується, а питомий обсяг збільшується. Найбільш щільна з наведених на діаграмі Феннера форм  $\text{SiO}_2$   $\beta$ -кварц (щільність  $2,65 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ), найменш щільна – кристобаліт ( $2,32 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ). Об'ємні зміни під час фазових переходів у системі  $\text{SiO}_2$  (розширення під час нагрівання, стиснення у разі охолодження) можуть досягати досить значних величин (до 15 %) і слугувати причиною руйнування виробів на основі  $\text{SiO}_2$  (наприклад, динасової цегли).

Крім зазначених на діаграмі Феннера в даний час відомо ще кілька метастабільних за умов звичайного тиску і температури форм кремнезему, до яких належать отримані у разі високого тиску китит, коесит і стішовіт, а також волокнистий кремнезем.

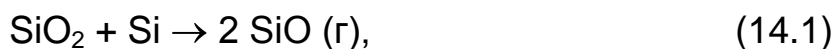
Китит отриманий в 1954 р. П. Кітом гідротермальним синтезом із лужних розчинів кремнієвої кислоти під час температури  $380 - 585 \text{ }^\circ\text{C}$  і тиску  $35 - 126 \text{ МПа}$ . Щільність китита  $2,50 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . У процесі прожарення на повітрі за температури  $\sim 1\ 600 \text{ }^\circ\text{C}$  він переходить у кристобаліт. У природі не виявлений.

Коесит був отриманий в 1953 р. Л. Коесом шляхом прожарювання суміші метасилікату натрію з дифосфатом амонію за температури  $500 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$  і тиску  $3\ 500 \text{ МПа}$  протягом 15 год. Цей різновид кремнезему може бути отриманий і з інших кремнеземвмісних сумішей за температури  $> 800 \text{ }^\circ\text{C}$  і тиску  $3\ 500 - 13\ 500 \text{ МПа}$ . Коесит є прозорим тонкозернистим різновидом  $\text{SiO}_2$ , що володіє порівняно з кварцом підвищеною щільністю ( $3,01 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ) і твердістю. Легко перетворюється в кварц за високих температур в області стійкості останнього, при  $1\ 700 \text{ }^\circ\text{C}$  переходить у кристобаліт. Виявлено в природі в метеоритних кратерах.

Стішовіт (стіповеріт) вперше був отриманий в 1961 р. радянськими вченими Стішовим С. М. і Поповою С. В. за температури  $1\ 200 - 1\ 400 \text{ }^\circ\text{C}$  і тиску  $> 1,6 \cdot 10^4 \text{ МПа}$ . Утворюється з чистого кварцу у разі зазначених температур в області тисків  $(1 - 1,8) \cdot 10^4 \text{ МПа}$ . Стішовіт є найбільш щільною ( $4,35 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ) модифікацією з відомих різновидів кристалічного  $\text{SiO}_2$ , від інших форм  $\text{SiO}_2$  відрізняється нерозчинністю в  $\text{HF}$ . Прожарювання стішовіта за  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  призводить до його перетворення в кристобаліт. Виявлено в природі в метеоритних кратерах.

Окремою модифікацією  $\text{SiO}_2$  слід уважати і волокнистий кремнезем (кремнезем W), синтезований у 1954 р. під час нагрівання до температури

1 200 – 1 400 °С стехіометричної суміші дисперсних SiO<sub>2</sub> і Si в атмосфері чистого кисню. У ході цього спочатку утворюється нестійкий монооксид кремнію:



який потім окислюється розрідженим киснем (тиск 0,133 Па) з утворенням волокнистого кремнезему:



Волокна, що утворюються в процесі конденсації досить міцні на розтяг, довжиною 5 – 9 мм і товщиною 2 – 25 мкм здатні розщеплюватися на більш тонкі волокна. Волокнистий кремнезем із щільністю  $(1,96 – 1,98) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  є досить нестійкою формою SiO<sub>2</sub>; зокрема, під час поглинання води повітря він перетворюється на аморфну форму. У разі тривалої витримки у разі температури 200 – 800 °С волокнистий кремнезем переходить у тридиміт, а за умови 1 400 °С – в кристобаліт.

Останнім часом отримано ще один різновид SiO<sub>2</sub> – кремнезем O, нестабільна форма SiO<sub>2</sub>, близька за структурою до α-кварцу. Ця форма утворюється, наприклад, у системі Li<sub>2</sub>O – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> як крайній член ряду твердих розчинів за умови температури 867 °С або під час бомбардування кварцу нейтронами.

Області стабільного або метастабільного існування всіх описаних нестійких за звичайних температур і тиску форм SiO<sub>2</sub> поки з достатньою точністю не встановлені.

### **Система Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Глинозем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> може утворювати багато поліморфних різновидів. Крім α-, β- і γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зустрічається вказівка на існування δ-, η-, θ-, κ-, ρ- і χ-форми глинозему. Єдиної думки щодо кількості і властивостей, температурних областей стабільного або метастабільного існування і навіть термінології різновидів глинозему поки не існує. Індивідуальність багатьох із зазначених форм глинозему остаточно не доведена. Багато різновидів глинозему, наприклад θ-, κ-, ρ- і χ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, були виявлені під час вивчення процесу дегідратації гідроксидів алюмінію – гідраргіліта Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O або Al(OH)<sub>3</sub>, беміта і діаспора Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O або AlOOH. Їх слід розглядати як

нестійкі проміжні утворення, що виникають під час переходу гідратів у безводний  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Калініна А. М., наприклад, виявила, що під час дегідратації гідраргіліта за  $200\text{ }^\circ\text{C}$  утворюється суміш  $\chi$ -фази і фази  $\text{AlOOH}$  (беміт), кожна з яких у ході подальшої термічної обробки зазнає незалежних один від одного змін, перетворюючись через ряд проміжних продуктів у  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  за схемою, поданою на рис. 14.3.

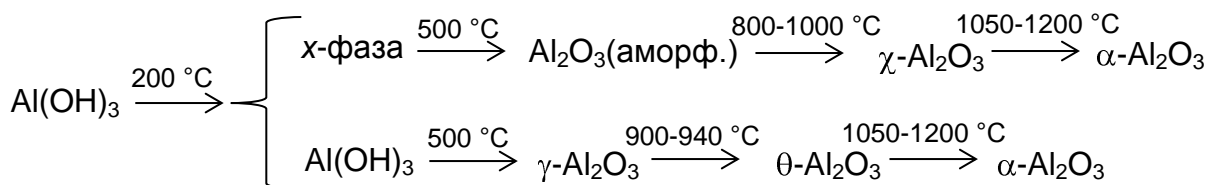


Рис. 14.3. Дегідратація гідраргіліта

Можливо, що деякі з нестійких різновидів глинозему можуть існувати тільки будучи стабілізованими незначними домішками сторонніх оксидів.

У даний час доведено, що  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  не є окремою модифікацією  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а є гексагональною високоглиноземистою сполукою (алюмінати) глинозему з оксидами лужних і лужноземельних металів із загальною формулою  $\text{R}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$  або  $\text{RO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ , де R – відповідно лужний і лужноземельний метал, а n може досягати 11 – 12.

Дійсно доведеним можна вважати лише існування двох самостійних модифікацій глинозему:  $\alpha$ - і  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  зустрічається в природі у вигляді мінералу корунду, є найбільш стійкий у широкому інтервалі температур різновид глинозему. Корунд – кінцевий продукт термічної обробки всіх інших різновидів глинозему. Його можна отримати прожарюванням гідратів або солей алюмінію під час температури  $> 1\ 000 - 1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$  або плавленням за  $2\ 100 - 2\ 500\text{ }^\circ\text{C}$  технічного глинозему  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  або бокситів – природних порід, що містять гідраргіліт, беміт, діаспор.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (технічний глинозем) – важлива в практичному відношенні штучна форма глинозему, існуюча залежно від способу отримання в декількох формах. Дрібнодисперсна кубічна форма  $\gamma$ -глинозему утворюється прожарюванням гідратних форм глинозему за температури  $600 - 950\text{ }^\circ\text{C}$ . Особливістю цієї форми є вміст у ній структурно зв'язаної води в кількості 1 – 2 %. Явно кристалічний (щільний)  $\gamma$ -глинозем утворюється під час охолодження алюмосилікатних і алюмофосфатних розплавів, що містять

літій. Мабуть, цю форму слід уважати твердим розчином  $\text{Li}_2\text{O}$  у глиноземі. Існують відомості також про  $\gamma'$ -форму  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що утворюється на електродах під час електролітичного отримання алюмінію і некубічної модифікації  $\gamma$ -глинозему.

Усі зазначені форми  $\gamma$ -глинозему у ході нагрівання монотропно переходять у  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунд). Точну температуру цього перетворення вказати важко, оскільки вона залежить від багатьох факторів, зокрема від характеру попередньої термічної обробки глинозему, наявності домішок і т. д. Мабуть, перетворення  $\gamma$ -глинозему в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  починається вже за порівняно низьких температур ( $\sim 800$  °С), однак відбувається дуже повільно й інтенсифікується тільки за температури  $> 1\,000 - 1\,200$  °С. За деякими даними підвищеною стійкістю володіє кристалічний (щільний)  $\gamma$ -глинозем, стабілізований  $\text{Li}_2\text{O}$ , який переходить у  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  лише за температури  $> 1\,600$  °С.

Система  $\text{Al}_2\text{O}_3$  має істотне значення для технології високовогнетривких, абразивних, хімічно стійких та інших керамічних матеріалів. У вигляді монокристалів корунд знаходить застосування в квантових оптичних генераторах, парамагнітних підсилювачах, квантових лічильниках для реєстрації інфрачервоного випромінювання і т. д.

### **Система MgO**

Оксид магнію  $\text{MgO}$  – єдина киснева сполука магнію. Ця сполука не виявляє поліморфних перетворень і існує в єдиній кристалічній формі, названій периклазом. Периклаз кристалізується в кубічній системі (структурний тип  $\text{NaCl}$ ) і належить до одного з найбільш тугоплавких оксидів (температура плавлення  $2\,825$  °С).

$\text{MgO}$  є штучним матеріалом, одержуваним хімічною та термічною обробкою природних сполук магнію-магнезиту  $\text{MgCO}_3$ , доломіту  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ , бруситу  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , спалюванням металевого магнію в кисні, а також із морської води. Властивості продукту, що утворюється, значно залежать від виду сировинного матеріалу, способу отримання та температури термічної обробки.

Слабовипалений  $\text{MgO}$  (каустичний магнезит), що утворюється в результаті випалення за температур менше  $1\,000$  °С, має підвищену схильність до гідратації і використовується як зв'язувальна речовина. Випал за високої температури порядку  $1\,700 - 1\,750$  °С і вище призводить до спікання  $\text{MgO}$ , супроводжуваного зазвичай процесом рекристалізації, тобто зростанням зерен. Такий спечений  $\text{MgO}$  є вже керамічним матеріалом.

Спечений MgO, як керамічний матеріал, має досить хорошу міцність, високу вогнетривкість і лугостійкість. Однак дуже часто ці позитивні якості кераміки з MgO не можуть бути реалізовані на практиці через сукупності деяких негативних властивостей. До них, зокрема, належать: здатність навіть високовипаленого MgO гідратувати не тільки у воді, але і на повітрі за умови звичайного вмісту водяної пари, низької термостійкості, обумовленої великим коефіцієнтом термічного розширення, і, нарешті, підвищеною летючістю MgO за високих температур, особливо в відновному середовищі й у вакуумі (за деякими даними, під час випаровування MgO відбувається його дисоціація на елементи, причому головними складовими частинами в парі MgO є газоподібні Mg, O і O<sub>2</sub>). У зв'язку з цим, незважаючи на дуже високу температуру плавлення, практично область застосування кераміки з MgO в атмосферних умовах обмежується температурою 2 000 – 2 200 °С, а в відновному середовищі і вакуумі ~ 1 700 °С.

MgO у вигляді периклазу є найважливішою мінералогічною складовою різних видів основних вогнетривів – периклазових, доломітових, периклазохромітових. Вироби з зернистих мас на основі MgO можна застосовувати для футерування високо-температурних печей, що працюють за температури до 2 000 °С на повітрі або навіть у парах лужних металів. Тиглі з MgO використовують для плавки високочистих металів (не відновлюється MgO). Отримана також прозора кераміка із MgO з високою світлопропускну здатністю у видимій та інфрачервоній областях спектру.

### Система ZrO<sub>2</sub>

Діоксид цирконію ZrO<sub>2</sub>, природною формою якого є мінерал баделеїт, – єдиний стійкий оксид цирконію, що належить до сполук із винятково високою тугоплавкістю (температура плавлення чистого ZrO<sub>2</sub> становить 2 715 °С).

ZrO<sub>2</sub> має досить складний поліморфізмом, утворюючи три поліморфні модифікації: моноклінну (α-ZrO<sub>2</sub>), тетрагональну (β-ZrO<sub>2</sub>) і кубічну, перетворення між якими можна зобразити схемою, поданою на рис. 14.4.

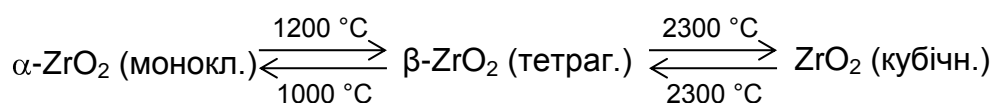


Рис. 14.4. Перетворення між модифікаціями ZrO<sub>2</sub>

Усі зазначені перетворення для чистого  $ZrO_2$  належать до енантіотропних. До температури порядку 1 000 – 1 200 °C стійка низькотемпературна моноклінна форма  $ZrO_2$ , яка вище цих температур переходить у тетрагональний різновид  $ZrO_2$ . Відношення довжин осей  $a : c$  в тетрагональній формі становить 1,018, тобто наближається до відношення в кубічній формі. Тому тетрагональну модифікацію іноді називають псевдокубічною. Щільність моноклінної форми становить  $5,7 \cdot 10^3$ , а тетрагональної  $6,10 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, тому перетворення моноклінної форми в тетрагональну супроводжується зменшенням, а зворотний перехід під час охолодження – збільшенням об'єму (приблизно на 7,7 %). За температури ~ 2 300 °C тетрагональна форма переходить у високотемпературну кубічну модифікацію  $ZrO_2$ . Кубічна і тетрагональна форми  $ZrO_2$  мають структуру типу флюориту  $CaF_2$ , а моноклінна – деформовану решітку, проміжну між флюоритом і рутилом.

Об'ємні зміни під час переходу  $ZrO_2$  (монокл.)  $\leftrightarrow$   $ZrO_2$  (тетраг.) можуть призводити на практиці до руйнування виробів із  $ZrO_2$ . Запобігають цьому переходу за допомогою кристалохімічної стабілізації  $ZrO_2$  за рахунок введення в його склад деяких оксидів, що утворюють з  $ZrO_2$  тверді розчини заміщення з кубічною решіткою, стійкі за умови всіх температур (у тому числі за нормальної). Як стабілізатори використовують оксиди, іонний радіус яких близький до іонного радіусу  $Zr^{4+}$ , найчастіше  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Y_2O_3$ , а також  $ThO_2$ ,  $CeO_2$  та інші в кількостях зазвичай 10 – 15 % (молярних).

Важливе практичне значення у ході виготовлення виробів із  $ZrO_2$  має ступінь стабілізації  $ZrO_2$ , що визначає стійкість кубічних твердих розчинів, що утворюються. Недостатня ступінь стабілізації може призвести до розпаду твердих розчинів (дестабілізації), що супроводжується розпушенням виробів, підвищенням їх пористості і зниженням міцності. Ступінь стабілізації залежить від виду стабілізатора, його кількості, температури випалу виробів, наявності домішок у  $ZrO_2$  і т. д. Наприклад, тверді розчини, стабілізовані  $CaO$  і  $Y_2O_3$ , менш схильні до розпаду, ніж тверді розчини, стабілізовані  $MgO$ . Деякі домішки, присутні в  $ZrO_2$ , наприклад  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$  та інші, здатні зв'язувати стабілізатор, можуть полегшувати процес дестабілізації. Мінімальна температура випалу виробів із  $ZrO_2$ , що забезпечує повну стабілізацію, залежить від виду стабілізатора і ступеня частоти  $ZrO_2$ . Зазвичай стабілізуючий випал виробів на основі чистого  $ZrO_2$  проводять за 1 700 – 1 750 °C, проте для повної стабілізації технічного  $ZrO_2$  який містить домішки, температура повинна бути підвищена до ~ 1 900 °C.

Система  $ZrO_2$  має велике значення для виробництва різних виробів і керамічних мас на основі діоксиду цирконію, які застосовуються як тверді електроліти для роботи з високими температурами, високотемпературними нагрівачами, футеруванням сталерозливних ковшів, високотемпературною теплоізоляцією, захисною обмазою деяких вогнетривів, захистом від корозії та ерозії деталей реактивних двигунів, для виготовлення тиглів для високотемпературної плавки різних металів, як конструкційний матеріал і т. д.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Визначте параметри метастабільного існування поліморфних модифікацій кремнезему.
2. Визначте температуру плавлення кремнезему.
3. Яка температура фазового перетворення  $\alpha$ -тридиміту в  $\beta$ -тридиміт?
4. У чому прикладне значення для металургії сталі діаграми стану  $MgO$ ?
5. Яка особливість фазового переходу моноклінного до тетрагонального  $ZrO_2$ ?
6. Що дозволяє використовувати  $ZrO_2$  як високотемпературний електроліт?
7. Які принципи трансформаційного зміцнення спрацьовують у матеріалах, що містять частково стабілізований  $ZrO_2$ ?

## **15. Особливості будови двокомпонентних діаграм стану**

До основних елементів будови двокомпонентних (бінарних) діаграм стану належать: координатні осі; вертикалі складів; ізотерми; точки складів хімічних сполук; криві ліквідусу, сольвусу і солідусу; точки евтектики і перитектики; евтектоїдні точки; ізотерми поліморфних перетворень; бінодальні криві.

На рис. 15.1 зображена загальна (буквенна) діаграма стану двокомпонентної системи, на якій подані практично всі основні елементи будови двокомпонентних діаграм. Усе поле діаграми розділяється цими елементами будови на ряд областей, відповідних рівноважному існуванню певних фаз (позначення цих фаз зазвичай пишеться у відповідній області діаграми).

Двокомпонентні діаграми стану будуються в координатах температури (вісь ординат) і концентрації (вміст) компонентів (вісь абсцис). Параметр тиск (пружність пару) для двокомпонентних силікатних систем приймається за постійну величину, тобто правило фаз Гіббса під час роботи з ними використовується у вигляді  $f = K + 1 - P$ . Цифри на осі абсцис (рис. 15.1) вказують вміст якого-небудь одного компонента найчастіше в % (мас.) (вміст іншого компонента знаходиться за різницею:  $\% A = 100 - \% B$ ). Точки А і В на початку і наприкінці осі абсцис відповідають 100 %-вому вмісту компонента, позначення якого стоїть у цій точці.

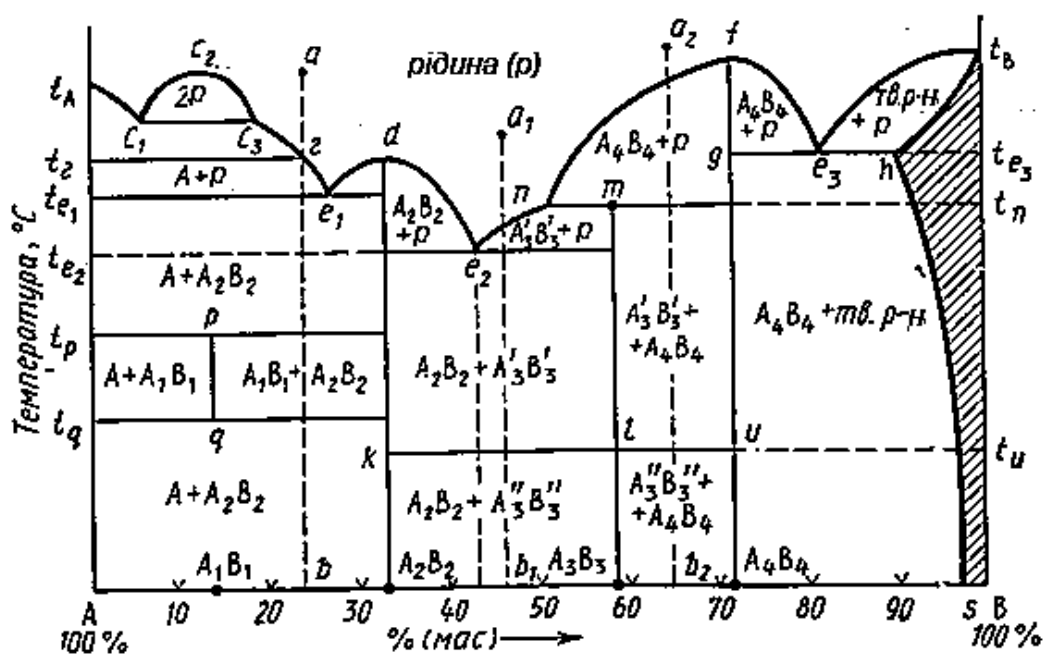


Рис. 15.1. Основні елементи будови діаграми стану двокомпонентної системи

Вертикаллю складу називається перпендикуляр, опущений з будь-якої точки діаграми на вісь концентрацій або відновлений до неї з будь-якої точки цієї осі (наприклад, вертикалі  $ab$ ,  $d-A_2B_2$ ,  $a_1b_1$ ,  $m-A_3B_3$  і т. д.). Усім точкам цього перпендикуляра відповідає один і той же склад, з однаковим вмістом компонентів.

Ізотермами на двокомпонентних діаграмах стану є прямі, проведені паралельно осі концентрацій (наприклад, прямі, відповідні точкам  $t_{e1}$ ,  $t_{e2}$ ,  $t_p$ ,  $t_q$  і т. д. на осі температур).

Склади бінарних хімічних сполук позначаються точками на осі концентрацій (наприклад, точки  $A_1B_1$ ,  $A_2B_2$  і т.д. на рис. 15.1), відповідним



вмістом компонентів у цих сполуках. Кожній хімічній сполуці відповідає своя вертикаль складу (наприклад, вертикалі  $A_2B_2$  - d,  $A_3B_3$  - m і т. д.).

Залежно від характеру процесу, що відбувається під час нагрівання сполук і виникаючих у ході цього фазах, розрізняють три типи хімічних сполук:

- що плавляться без розкладання (конгруентно) – під час плавлення кристалічної сполуки певного складу утворюється тільки рідина (розплав) того ж складу;
- що плавляться з розкладанням (інконгруентно) – утворюється рідина і виділяються кристали іншої сполуки. Природно, склад як рідини, так і сполуки, що утворюється, відрізняються від складу вихідної сполуки;
- що розкладаються (або утворюються) під час зміни температури в твердому стані – до третього типу сполук відносяться сполуки, які ще до утворення рідкої фази розкладаються (або утворюються) у процесі зміни температури в твердому стані.

Найважливішим елементом будови двокомпонентних діаграм стану є *криві ліквідусу* (наприклад, криві  $t_{AC_1}$ ,  $c_3e_1$ ,  $e_1d$ ,  $de_2$ ,  $e_2n$ ,  $nf$ ,  $fe_3$ ,  $e_3f_B$  на рис. 15.1). Точки кривих ліквідусу показують склад рідкої фази (розплаву), насиченої за відповідної температури (температури ліквідусу) щодо однієї твердої кристалічної фази, тобто існуючої з нею в рівновазі (наприклад, на кривій  $c_3e_1$  у рівновазі з рідкою фазою знаходяться кристали сполуки A, на кривій  $fe_3$  – кристали сполуки  $A_4B_4$  і т. д.). Точки кривих ліквідусу показують також температуру початку кристалізації розплаву під час його охолодження або температуру кінця плавлення твердої речовини під час його нагрівання.

Інший важливий елемент будови – *криві солідусу*, точки яких показують склад твердої фази, зокрема насиченого твердого розчину (наприклад, крива  $ht_B$  на рис. 15.1), що знаходиться в рівновазі з рідкою фазою (склад якої показують точки кривої ліквідусу), а також температуру початку плавлення твердої фази у процесі її нагрівання або кінця кристалізації у ході охолодження розплаву. Солідус може бути поданий також і ламаною лінією (наприклад,  $fge_3 - ht_B$  на рис. 15.1). *Криві сольвусу* відокремлюють на діаграмах область існування твердих розчинів (заштрихована область на рис. 15.1).

Оскільки вздовж кривих ліквідусу і солідусу в рівновазі знаходяться дві фази – рідка й одна тверда, за правилом фаз усі точки цих кривих (крім потрійних точок і точок, що відповідають складам індивідуальних

хімічних сполук) виражають моноваріантний стан системи ( $f = K + 1 - P = 2 + 1 - 2 = 1$ ). Однофазна область рідкої фази над кривими ліквідусу є диваріантною.

Гілки кривих ліквідусу перетинаються в точках, так званих *точками евтектики* (наприклад, точки  $e_1, e_2, e_3$  і т. д. на рис. 15.1), а склади, що відповідають цим точкам, називаються евтектичними. *Евтектичний склад* суворо постійний для кожної даної приватної двокомпонентної системи (на рис. 15.1 частковими щодо всієї системи  $A - B$  є системи  $A - A_2B_2, A_2B_2 - A_4B_4, A_4B_4 - B$ ) і розташовані між точками складів сполук, що утворюють цю приватну систему. Плавлення або кристалізація будь-якого складу таких систем відбувається (починається і закінчується) за однієї і тієї ж строго постійної і нижчої (порівняно з усіма іншими складами цієї приватної системи) температури, званої *евтектичною температурою* (наприклад, температури  $t_{e1}, t_{e2}$  на рис. 15.1).

У точках евтектики в рівновазі перебувають три фази: одна рідка і дві тверді (наприклад, у точці евтектики  $e_2$  – рідка фаза складу цієї точки і тверді фази  $A_2B_2$  і  $A_3B_3$ ), тому відповідно до правила фаз точки евтектики виражають інваріантний стан системи ( $f = K + 1 - P = 2 + 1 - 3 = 0$ ). Це означає, що система з точкою евтектики стану, яка характеризується, не може перейти в інший стан (тобто не може змінити свої параметри – температуру і концентрацію), поки не зникне хоча б одна фаза. Слід зазначити, що в точках евтектики відбувається тільки фізичний процес кристалізації (під час охолодження) або плавлення (у разі нагрівання) і кристалізація в цій точці завжди закінчується (тобто рідка фаза зникає).

Точка (п на рис. 15.1) перетину кривої ліквідусу (nf) з ізотермою ( $t_n$ ) інконгруентного плавлення хімічної сполуки ( $A_3B_3$ ), плавиться з розкладанням, називається *точкою перитектики*, а відповідна їй температура – *перитектичною температурою*. Подібні точки, так само, як і точки евтектики, виражають інваріантний стан системи (в точці п в рівновазі перебувають три фази: рідка – складу цієї точки – і дві тверді – кристали сполук  $A_3B_3$  та  $A_4B_4$ ). На відміну від евтектичної точка перитектики є точкою хімічної реакції і залежно від вихідного складу кристалізація в цій точці перитектики може закінчитися (рідка фаза зникне) або продовжиться далі (зникне одна тверда фаза) до точки евтектики. Різниця між точками евтектики і перитектики полягає також у тому, що перші завжди лежать нижче температур кристалізації (або плавлення) чистих компонентів, а другі між зазначеними температурами.

Аналогічна точці евтектики інваріантна точка ( $\epsilon_3$  на рис. 15.1) у системах з обмеженим рядом твердих розчинів називається *евтектоїдною точкою*, а відповідна їй температура – *евтектоїдною температурою* ( $t_{e3}$ ).

За наявності в двокомпонентній системі сполук, що існують в декількох поліморфних модифікаціях (наприклад, сполука  $A_3B_3$  на рис. 15.1 існує у вигляді поліморфних форм  $A_3'B_3'$  і  $A_3''B_3''$ ), на діаграмі стану з'являється ізотерма ( $kl_u$ ), що розділяє температурні області стабільного існування цих форм (вище температури  $t_u$  сполука  $A_3B_3$  існує у вигляді  $A_3'B_3'$ , а нижче – у вигляді  $A_3''B_3''$ -форми).

Якщо в двокомпонентній системі має місце явище ліквідації (фазового розділення однорідної рідкої фази на дві не змішувані рідини) або фазовий розпад твердого розчину на тверді розчини іншого складу, то на кривій ліквідусу з'являється характерна горбоподібна крива (наприклад,  $c_1, c_2, c_3$  на рис. 15.1), звана бінодальною кривою, що обмежує область ліквідації. Точки лівої і правої гілок цієї кривої ( $c_2c_1$  і  $c_2c_3$ ) характеризують склади двох рідких фаз, що знаходяться за даної температури в рівновазі. В області ліквідації до початку кристалізації розплаву двокомпонентна система моноваріантна, а після початку кристалізації – інваріантна.

У системах з утворенням обмеженого твердого розчину бінодальними кривими або лініями сольвуса називають також криві (наприклад,  $hs$  на рис. 15.1), що характеризують склади які знаходяться в рівновазі твердих розчинів нижче евтектоїдної температури ( $t_{e3}$ ).

*Конодами* на діаграмах стану називаються відрізки прямих, що з'єднують своїми кінцями точки складів фаз, що знаходяться в рівновазі за даної температури. На діаграмах двокомпонентних систем конодами є відрізки прямих, паралельних осі концентрацій, тобто коноди збігаються з ізотермами (наприклад, конода  $c_1c_3$ , що лежить своїми кінцями на кривій ліквідусу, показує, що за відповідної температури в рівновазі знаходяться рідкі фази, склади яких виражаються точками  $c_1$  і  $c_3$ , конода  $kl$ , що лежить своїми кінцями на вертикалях складу сполук  $A_2B_2$  і  $A_3B_3$ , показує, що в рівновазі знаходяться фази, склад яких виражається точками  $k$  і  $l$ , а саме, сполуки  $A_2B_2$  і  $A_3B_3$  і т. д.).

## Контрольні запитання для самодіагностики

1. Яким чином побудовано вісь концентрацій двокомпонентних діаграм стану?
2. Сформулюйте правило з'єднувальної прямої.

3. Сформулюйте правило важеля.
4. Як відображується характер плавлення сполуки на кривій ліквідусу?
5. Чому відповідає солідус системи?
6. Чому відповідає сольвус системи?
7. Визначте сутність поняття "твердий розчин".
8. Визначте сутність евтектичних і перитектичних взаємодій та їх відображення на діаграмі.

## 16. Основні види діаграм стану двокомпонентних систем

Діаграми стану дозволяють, насамперед, визначити для будь-якого складу в даній системі шлях кристалізації і шлях плавлення. Під умовним терміном "шлях кристалізації" розуміється описувана на діаграмі послідовність фазових змін і змін складів рідкої і твердої фаз під час охолодження розплаву даного складу; під "шляхом плавлення" – та ж послідовність, але для твердої суміші, що піддається нагріванню аж до її повного розплавлення. Слід зазначити, що для одного і того ж складу графічно шлях кристалізації і шлях плавлення ідентичні, але протилежні за напрямом і послідовністю фазових перетворень.

Визначення послідовності фазових змін на діаграмах стану ґрунтується на правилах роботи з ними. Ці правила зручно розглядати на окремих типах двокомпонентних діаграм стану в їх загальному вираженні (тип діаграми визначається найбільш характерним набором елементів будови цієї діаграми). У процесі графічної будови шляхів кристалізації або плавлення слід мати на увазі, що у ході перетину будь-якого елемента будови на діаграмі відбуваються певні фазові зміни.

Для визначення концентрації компонентів у рідкій фазі або їх вмісту в твердій речовині даного складу в двокомпонентних діаграмах стану необхідно з фігуративної точки, що виражає цей склад, опустити на вісь концентрацій вертикаль складу і відрахувати за цією віссю вміст компонентів.

Наприклад (див. рис. 15.1), вміст компонентів у рідкій фазі складу точки *a* (або будь-якої іншої точки, що лежить на відповідній вертикалі складу) визначиться точкою *b* на осі концентрацій (вертикаль складу *ab*), тобто ~ 76% А і 24 % В (відлік вмісту даного компонента ведеться від протилежної сторони осі концентрацій з нульовим вмістом даного компонента, тобто аналогічно принципу важеля в механіці).

Діаграма стану дає можливість навіть без побудови шляху кристалізації відразу ж визначити кінцеві для даного складу фази кристалізації (під кінцевими фазами кристалізації розуміються умовно тверді кристалічні фази, що утворюються не тільки після закінчення кристалізації розплаву, але і після подальшого охолодження твердої системи до мінімальної температури, позначеної на діаграмі). Для визначення кінцевих фаз кристалізації необхідно з точки складу вихідного розплаву опустити вертикаль складу на вісь концентрацій.

Кінцевими фазами кристалізації є ті кристалічні фази (сполуки), між точками складів яких (на осі концентрацій) потрапляє зазначена вертикаль складу. Фактично застосовується *правило сполучної прямої* – для визначення фаз, які співіснують (не реагують між собою) з фігуративної точки необхідно провести ізотерму до перетину з прикордонними кривими і ці точки вкажуть на склад співіснуючих фаз.

Наприклад (див. рис. 15.1), кінцевими фазами кристалізації складу  $a_1$  будуть сполуки  $A_2B_2$  та  $A_3B_3$ , оскільки вертикаль складу  $a_1b_2$  потрапляє на осі концентрацій між точками ( $A_2B_2$  і  $A_3B_3$ ) складів цих сполук; кінцевими фазами кристалізації складу  $a_2$  будуть сполуки  $A_3B_3$  і  $A_4B_4$  і т. д. Будь-які склади, точки яких лежать на одній і тій же вертикалі складу, дадуть одні й ті ж кінцеві фази кристалізації.

Положення на діаграмі стану вертикалей складів індивідуальних хімічних сполук щодо кривих ліквідусу й ізотермам визначають характер поведінки цих сполук під час нагрівання або взагалі у разі зміні температури.

Якщо вертикаль складу (наприклад,  $A_2B_2 - d$  на рис. 15.1) сполуки ( $A_2B_2$ ) доходить до кривої ліквідусу, яка в точці їх перетину має максимум (точка  $d$ ), то ця сполука плавиться без розкладання (конгруентно).

Точка ( $d$ ) температурного максимуму на кривій ліквідусу називається *дистектикою*.

Якщо вертикаль складу (наприклад,  $A_3B_3 - m$ ) сполуки ( $A_3B_3$ ) не доходить до кривої ліквідусу, а обмежена ізотермою ( $t_n$ ), що перетинає криву ліквідусу, яка має в точці перетину  $n$  перегин, то ця сполука плавиться з розкладанням (інконгруентно).

Якщо вертикаль складу ( $pg$  на рис. 15.1) сполуки ( $A_1B_1$ ) обмежена ізотермами ( $t_p$  і  $t_g$ ), що лежать нижче ізотерми евтектичної температури, то ця сполука стійка тільки в інтервалі температур, відповідних цим ізотермам, тобто під час зміни температури поза цим інтервалом вона розкладається в твердому стані.

На рис. 16.1 наведений тип діаграми стану двокомпонентної системи А – В з евтектикою (без бінарних хімічних сполук і твердих розчинів).

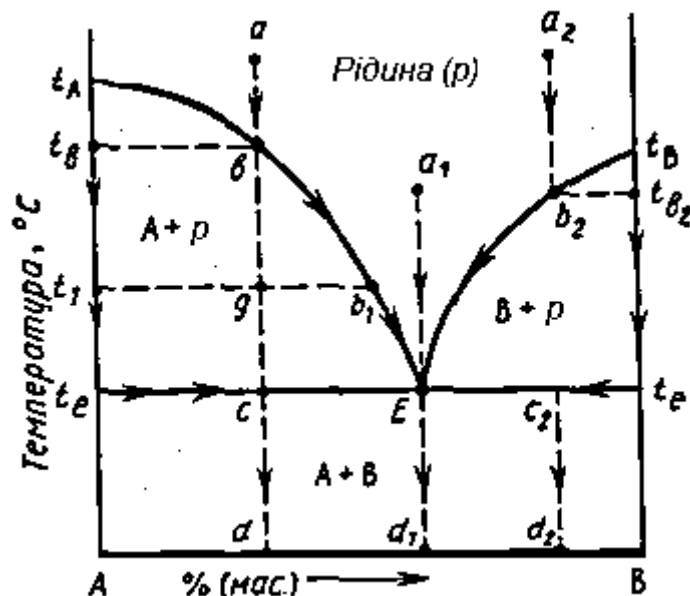


Рис. 16.1. Діаграма стану двокомпонентної системи з евтектикою (без бінарних хімічних сполук і твердих розчинів)

Слід розглянути шлях кристалізації розплаву складу  $a$ . Насамперед необхідно визначити, що кінцевими фазами кристалізації будь-якого бінарного складу в цій системі будуть компоненти А і В (співвідношення між ними за правилом важеля:  $dB\%$  – компонент А і  $dA\%$  – компонент В), а кристалізація всіх подібних складів буде закінчуватися у разі евтектичної температури  $t_e$  у точці евтектики. Під час зниження температури від точки  $a$  до  $b$  відбуватиметься тільки охолодження розплаву. У разі досягнення температури ліквідусу  $t_b$  рідка фаза (розплав) складу  $b$  виявиться насиченою щодо компонента А (в області  $t_A t_e E$  в рівновазі з рідиною знаходяться кристали А, що вказується на діаграмі відповідним позначенням:  $A + p$ ) і останній під час подальшого охолодження буде кристалізуватися з розплаву. Склад рідкої фази буде змінюватися у ході цього за кривою ліквідусу від точки  $b$  до точки  $E$  (система моноваріантна). У разі досягнення евтектичної температури  $t_e$  рідина, що відповідає евтектичному складу  $E$ , кристалізується з одночасним виділенням кристалів А і В, оскільки точка  $E$  належить одночасно обом кривим ліквідусу ( $t_A E$  і  $t_B E$ ) і, отже, рідина складу  $E$  насичена щодо обох компонентів. У ході цього поки не зникне вся рідка фаза, температура  $t_e$  і склад ( $E$ ) рідкої фази будуть

залишатися постійними, оскільки система за цих параметрів інваріантна (температура під час відведення від системи теплоти буде підтримуватися постійною за рахунок виділення теплоти кристалізації). Кристалізація закінчиться в точці евтектики  $E$ .

Таким чином, для складу, що виражається точкою  $a$ , шлях зміни складу рідкої фази під час охолодження можна схематично зобразити таким чином:  $a \rightarrow b \rightarrow E$ .

Тепер буде розглянуто шлях зміни складу твердої фази під час кристалізації того ж розплаву. Перші кристали компонента  $A$  починають виділятися за температури  $t_b$ . Від цієї температури і до температури  $t_e$  тверда фаза буде складатися тільки з кристалів  $A$  (100 %  $A$ , вважаючи на тверду фазу). У ході кристалізації евтектичної рідини склад твердої фази, починає збагачуватися компонентом  $B$  і фігуративна точка, що виражає сумарний склад твердої фази, буде зміщуватися від точки  $t_e$  направо по лінії евтектичної температури. Рідина зникне в той момент, коли співвідношення кристалів  $A$  і  $B$  у твердій фазі стане рівним їх співвідношенню у вихідному розплаві, тобто коли зазначена фігуративна точка досягне точки  $c$ , що лежить на вертикалі  $ad$  складу вихідного розплаву  $a$ . У разі подальшого зниження температури буде відбуватися тільки охолодження твердої суміші кристалів  $A$  і  $B$  по лінії  $cd$ .

Таким чином, шлях зміни складу твердої фази можна схематично зобразити таким чином:  $t_b \rightarrow t_e \rightarrow c \rightarrow d$ .

Розглядаючи повністю закристалізований складу під мікроскопом, можна виявити, що характер кристалів, які утворюються, різний. Вирізняється спочатку з розплаву компонент, наприклад, компонент  $A$  (для вихідної точки складу  $a$ ), кристалізується, як правило, у вигляді великих досить добре оформлених кристалів, оскільки їх зростання відбувається за високої температури достатньою мірою вільно, без перешкод у разі великого вмісту рідкої фази. У процесі кристалізації евтектичного складу, яка відбувається вже в більш обмежених умовах (менший вміст рідкої фази, наявність кристалів компонента  $A$ , що раніше випали), утворюється вже дрібнокристалічна суміш кристалів  $A$  і  $B$ . Цим евтектична суміш відрізняється від великих кристалів компонента, що спочатку виділяється за більш високих температур.

Якщо взяти інший склад розплаву, наприклад,  $a_2$ , то шлях кристалізації визначається аналогічно вже розглянутого, тільки в якості первісної

твердої фази буде кристалізуватися компонент  $B$ , а склад рідкої фази буде змінюватися від точки  $t_b$ , по кривій ліквідусу  $t_bE$ . Цей розплав також остаточно твердне за евтектичної температури  $t_e$  з одночасним виділенням кристалів  $A$  і  $B$ .

Якщо вихідним є не розплав, а суміш твердих компонентів, що відповідає за складом, наприклад, точці  $d$  (див. рис. 16.1), шлях фазових змін (шлях плавлення) під час нагрівання графічно буде зворотним порівняно зі шляхом кристалізації. На ділянці  $dc$  буде відбуватися тільки підвищення температури твердої суміші; в точці  $c$  за евтектичної температури  $t_e$  починається плавлення суміші з утворенням рідини евтектичного складу  $E$ ; після того, як кристали компонента  $B$  повністю перейдуть у розплав, у суміші залишиться надлишок компонента  $A$  і відбуватиметься плавлення його кристалів, у ході цього склад рідини буде змінюватися від точки  $E$  до точки  $b$  за кривою ліквідусу  $Eb$ ; у точці  $b$  зникнуть останні кристали компонента  $A$  і утвориться однофазний розплав, надалі відбуватиметься тільки підвищення його температури по лінії  $ba$ .

Якщо вихідний розплав точно відповідає евтектичному (наприклад, розплав складу  $a_1$  або тверда суміш складу  $d_1$ ), то у разі досягнення евтектичної температури він буде відразу весь кристалізуватися, виділяючи евтектичну суміш кристалів  $A$  і  $B$  (якщо охолоджувати розплав), або плавитися, утворюючи рідину евтектичного складу (якщо нагрівати суміш твердих компонентів). Усе це відбуватиметься за постійної температури. Точно так само за постійної температури відбуватиметься плавлення та кристалізація чистих компонентів  $A$  і  $B$  (відповідно за умови температур  $t_A$  і  $t_B$ ).

На рис. 16.2 наведена діаграма стану двокомпонентної системи з індивідуальною хімічною сполукою  $AB$ , що плавиться без розкладання. Цю діаграму можна розглядати як сукупність двох найпростіших двокомпонентних діаграм стану з евтектиками: одну – діаграму системи  $A - AB$ , в якій компонентами є сполуки  $A$  і  $AB$ , і другу – систему  $AB - B$  із компонентами  $AB$  і  $B$ . Відповідно до правила визначення кінцевих фаз кристалізації всі склади, що лежать ліворуч від вертикалі складу  $t_{AB} - AB$ , закінчують кристалізуватися в евтектиці  $E_1$ , а ті, що лежать вправо, – в евтектиці  $E_2$ . Шляхи кристалізації у ході цього аналогічні розібраним для двокомпонентної діаграми стану з евтектикою. Оскільки сполука  $AB$  є індивідуальною хімічною сполукою, склад точно відповідає цій сполуці, повністю закристалізується (або розплавиться) у разі постійної температури  $t_{AB}$ .



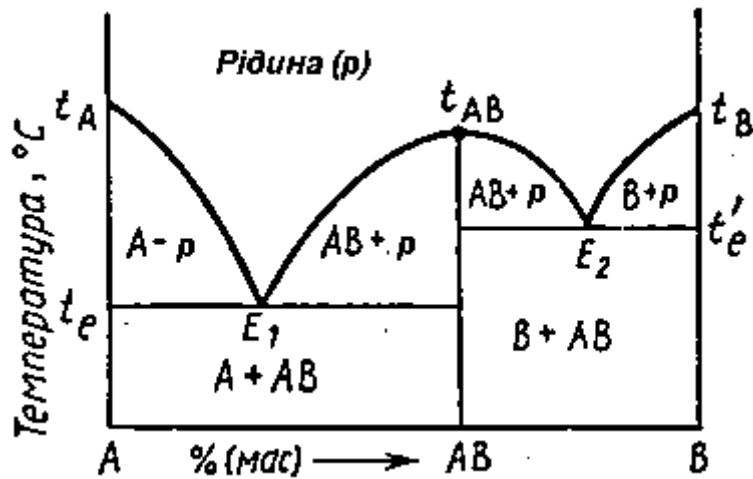


Рис. 16.2. Діаграма стану двокомпонентної системи з хімічною сполукою, що плавиться без розкладання (конгруентно)

На рис. 16.3 наведена діаграма стану двокомпонентної системи з хімічною сполукою АВ, що плавиться з розкладанням. Характерною точкою цієї діаграми є інваріантна точка n перитектики.

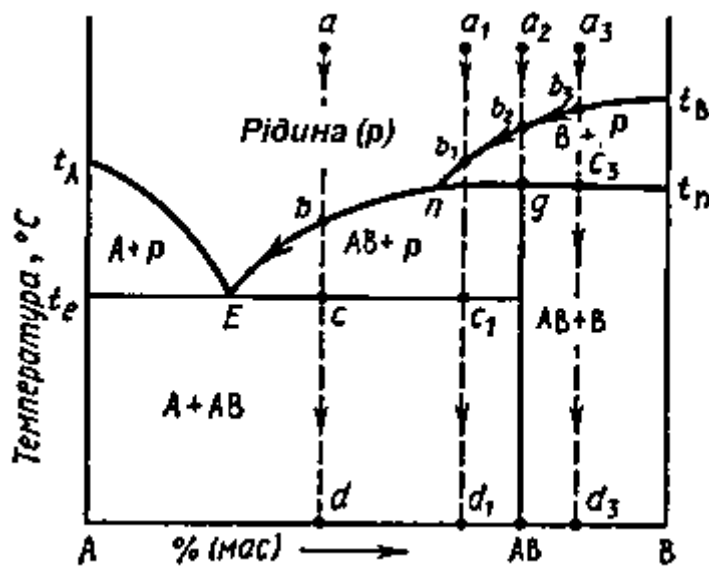


Рис. 16.3. Діаграма стану двокомпонентної системи з хімічною сполукою, що плавиться з розкладанням (інконгруентно)

За умови відповідних цієї точці складу рідини і перитектичної температури  $t_n$  під час охолодження або нагрівання системи за постійної температури  $t_n$  відбувається хімічна реакція, схему якої можна зобразити таким чином:



тобто під час охолодження розплаву останній реагує з кристалами В, що раніше випали, з утворенням сполуки АВ (реакція проходить зліва направо), а у ході нагрівання твердої речовини сполука АВ розкладається на рідину складу  $n$  і кристали В (реакція проходить справа наліво).

У результаті першої реакції кристали В повністю або частково зникають (таке повне або часткове розчинення твердої фази, що раніше виділилася, називається резорбцією).

Необхідно зазначити, що у даній системі під час нагрівання твердої суміші, що містить сполуку АВ, вона у процесі плавлення розкладається за перитектичної температури, навпаки, під час охолодження розплаву вона утворюється за тієї же температури за рахунок взаємодії розплаву з кристалами В. Причому це дійсно тільки для складів, що лежать правіше точки перитектики  $n$  (див. рис. 16.3); для складів, що лежать лівіше цієї точки, сполука АВ плавиться під час нагрівання твердих сумішей за евтектичної температури  $t_e$  без розкладання або просто кристалізується з рідкої фази під час охолодження розплаву. Це пов'язано з тим, що для цих складів процеси плавлення і кристалізації відбуваються нижче перитектичної температури  $t_n$ , за якої відбувається зазначена реакція.

У розглянутій системі остаточно кристалізація розплаву може закінчитися або за евтектичної температури в точці Е, або за перитектичної температури в точці  $n$ . Відповідно до правила визначення кінцевих фаз кристалізації всі склади, що лежать правіше вертикалі складу сполуки АВ (лінія АВ –  $g$  –  $a_2$ ), закінчать кристалізуватися за перитектичної температури  $t_n$  у точці  $n$ , оскільки в цьому випадку під час реакції В + рідина  $\rightarrow$  АВ першою зникне (витратиться) рідина, тобто кристалізація закінчується з утворенням АВ і В. Усі склади, що лежать лівіше лінії АВ –  $g$  –  $a_2$ , закінчать кристалізуватися за евтектичної температури в точці евтектики Е, оскільки, якщо первинною кристалічною фазою будуть кристали компонента В, у результаті реакції першими зникнуть саме ці кристали, а рідина залишиться і кристалізація триватиме до точки евтектики, де вона закінчиться з виділенням кристалів А і АВ.

Слід розглянемо шляхи кристалізації деяких складів у цій системі (див. рис. 16.3).

*Склад а.* Усі склади, що лежать лівіше точки  $n$ , у тому числі і склад, який виражається точкою  $a$ , кристалізуються аналогічно складам у бінарній системі з евтектикою.

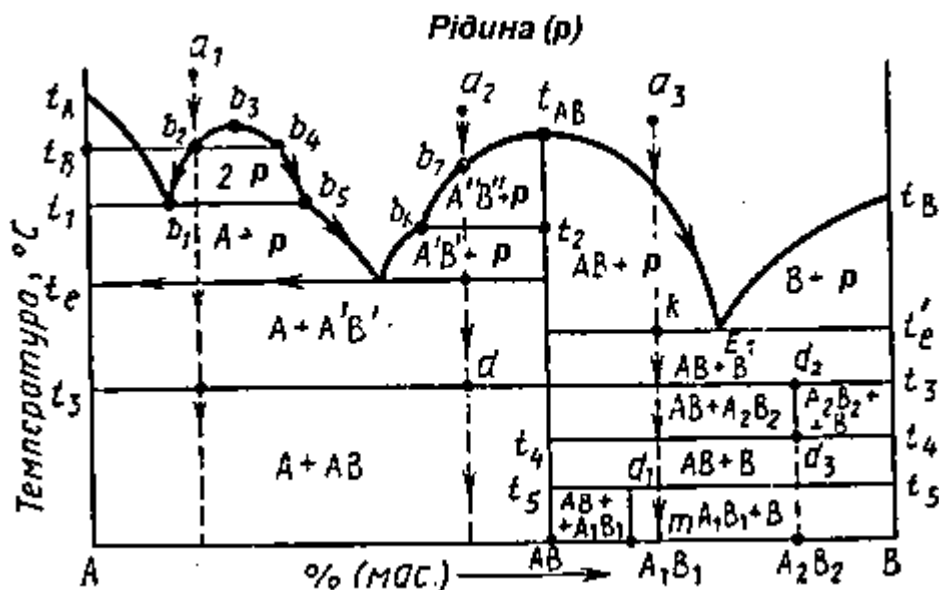
*Склад  $a_1$ .* Під час охолодження розплаву складу  $a_1$  на ділянці  $a_1b_1$  відбувається зниження його температури. За температури, яка відповідає точці  $b_1$  на кривій ліквідусу, почнеться кристалізація компонента В, а склад рідкої фази буде змінюватися за кривою ліквідусу (ділянка  $b_1n$ ) під час одночасної кристалізації В. У точці перитектики  $n$  за постійної температури  $t_n$  відбувається перитектична реакція  $B + \text{рідина} \rightarrow AB$ , у результаті якої виділяється АВ. Для даного вихідного складу розплав кристалізація в точці перитектики закінчитися не може, оскільки кінцевими фазами кристалізації складу  $a_1$  є сполуки А і АВ (вертикаль складу  $a_1d_1$  потрапляє між точками складу сполук А і АВ), а компонент А в продуктах кристалізації за перитектичної температури відсутній. Тому в результаті перитектичної реакції повністю зникне компонент В, а рідина залишиться. Надалі склад рідкої фази змінюється за кривою ліквідусу  $nE$  з виділенням кристалів АВ і, нарешті, в точці евтектики Е кристалізація закінчується з одночасним виділенням кінцевих фаз кристалізації – кристалів А і АВ. Нижче евтектичної температури буде відбуватися під час зниження температури тільки охолодження суміші кристалів А і АВ (по вертикалі складу  $c_1d_1$ ). Таким чином, шлях зміни складу рідкої фази у процесі охолодження розплав  $a_1$  можна схематично зобразити таким чином:  $a_1 \rightarrow b_1 \rightarrow n \rightarrow E$ .

*Склад  $a_2$ .* Насамперед, слід зазначити, що єдиною кінцевою фазою кристалізації цього складу є сполука АВ. Це впливає з того, що склад вихідного розплаву точно відповідає складу сполуки АВ (вертикаль складу розплав  $a_2$  не потрапляє між складами будь-яких сполук, а точно потрапляє в точку АВ). У разі охолодження розплав  $a_2$  початковий шлях кристалізації (до точки  $n$ ) у принципі не відрізняється від такого для складу  $a_1$ . За перитектичної температури після досягнення рідкою фазою складу  $n$  відбувається перитектична реакція  $B + \text{рідина} \rightarrow AB$ , в результаті якої одночасно зникають кристали В і рідина, тобто кристалізація закінчується. В якості кінцевої фази залишаються тільки кристали АВ, що утворюються в результаті реакції. Шлях зміни складу рідкої фази:  $a_2 \rightarrow b_2 \rightarrow n$ .

*Склад  $a_3$ .* Кінцевими фазами кристалізації розплав складу  $a_3$  є сполуки АВ і В (вертикаль складу  $a_3d_3$  потрапляє між точками складів сполук АВ і В). До точки перитектики початковий шлях кристалізації цього складу не відрізняється від розібраного для складів  $a_1$  і  $a_2$ . За перитектичної температури відбувається також реакція  $B + \text{рідина} \rightarrow AB$ , в результаті якої повністю зникає рідина, тобто кристалізація в точці перитектики  $n$  закінчується, а надлишок кристалів В, які не розчинилися в рідині, і

кристали АВ, що утворюються в результаті реакції, залишаються в якості кінцевих фаз кристалізації (у даному випадку кристалізація не може тривати до точки евтектики Е, оскільки в ній обов'язково повинні з'явитися кристали А, а вони не входять до складу кінцевих фаз кристалізації). Шлях зміни складу рідкої фази для даного складу:  $a_3 \rightarrow b_3 \rightarrow n$ .

На рис. 16.4 наведена діаграма стану двокомпонентної системи з ліквациєю (область  $b_1b_3b_5$ ), поліморфними перетвореннями (сполука АВ існує в трьох поліморфних формах: АВ, А'В' і А''В'') і сполуками ( $A_1B_1$  і  $A_2B_2$ ), що розкладаються або утворюються під час зміни температури у твердому стані.



**Рис. 16.4. Діаграма стану двокомпонентної системи з ліквациєю, поліморфними перетвореннями і хімічними сполуками, що розкладаються або утворюються під час зміни температури в твердому стані**

Слід розглянути шляхи кристалізації деяких складів у цій системі.

**Склад  $a_1$ .** Під час охолодження розплаву складу  $a_1$  до температури  $t_b$ , коли фігуративна точка  $b_2$  досягне бінодальної кривої  $b_1b_3b_5$ , вихідна однорідна рідина розкладається на дві рідини, складу яких визначаються кінцями коноди  $b_2b_4$ , що лежать на гілках цієї кривої (точки  $b_2$  і  $b_4$ ). На кривій  $b_1b_3b_5$  (крім точок  $b_1$  і  $b_5$ ) у рівновазі знаходяться дві рідкі фази і система моноваріантна ( $f = 2 + 1 - 2 = 1$ ). У разі подальшого охолодження системи складу цих двох рідин (без кристалізації) змінюються за відповідними гілками бінодальної кривої ( $b_2 \rightarrow b_1$ ,  $b_4 \rightarrow b_5$ ). За умови досягнення

температури  $t_1$ , відповідної основи  $b_1b_5$  бінодальної кривої, починається кристалізація компонента А. Система за цієї температури стає інваріантною, оскільки тут крім двох рідин з'являються кристали компонента А ( $f = 2 + 1 - 3 = 0$ ). Температура надалі не буде знижуватися до того часу, поки не зникне одна з фаз, у даному випадку зникає рідка фаза складу  $b_1$ , багатша компонентом А, виділяючи кристали цього компонента, в результаті чого залишаються рідка фаза складу  $b_5$  і кристали А. Під час подальшого зниження температури склад рідини змінюється за кривою ліквідусу  $b_5E$  і кристалізація проходить, зазвичай, як у двокомпонентній системі з евтектикою. Шлях зміни складу рідкої фази для складу  $a_1$  можна схематично зобразити таким чином:



*Склад  $a_2$ .* Шлях кристалізації розплаву складу  $a_2$  графічно нічим не відрізняється від шляхів кристалізації складів у системі з евтектикою. Однак сполука АВ має три поліморфні форми: низькотемпературну АВ, стабільну до температури  $t_3$ , форму А'В' з областю стабільного існування від температури  $t_3$  до  $t_2$  і високотемпературну форму А"В", існуючу вище температури  $t_2$ , тому під час зазначених температур одна поліморфна форма переходить в іншу (система за умови цих температур інваріантна).

У процесі охолодження складу  $a_2$  після досягнення кривої ліквідусу (точка  $b_7$ ) починають випадати кристали поліморфної модифікації А"В", потім за температури  $t_2$  вона переходить у модифікацію А'В' (на кривій ліквідусу за цієї температури є перегин – точка  $t_6$ ). За евтектичної температури  $t_e$  рідина повністю кристалізується, виділяючи кристали А і А'В', у процесі подальшого охолодження суміші цих кристалів за температури  $t_3$  (точка  $d$ ) модифікація А'В' переходить у АВ і в кінцевому підсумку утворюється суміш кристалів А і АВ

*Склад  $a_3$ .* На складі  $a_3$  ілюструється послідовність фазових змін у разі наявності в системі хімічної сполуки, що утворюється або розкладається під час зміни температури в твердому стані, тобто нижче евтектичної температури.

Цей випадок наведений в правій частині діаграми (див. рис. 16.4) на приватній системі АВ – В. Хімічна сполука  $A_1V_1$  утворюється в цій системі між сполуками АВ і В (на це вказує наявність вертикалі складу цієї сполуки  $A_1V_1 - d_1$ ), стійка нижче температури  $t_5$ , вище якої під час нагрівання вона

розкладається на АВ і В. Навпаки, у разі охолодження за цієї ж температури  $t_5$  ця сполука утворюється з компонентів АВ і В. Точно так само інша сполука  $A_2B_2$  (його вертикаль складу  $d_2 - d_3$ ) стійка тільки в температурному інтервалі  $t_3 - t_4$ . Слід зазначити, що за відповідних температур утворення або розкладання зазначених сполук система інваріантна, тобто ці процеси відбуваються за постійної температури.

Під час охолодження рідини складу  $a_3$  на кривій ліквідусу виділяються кристали АВ, склад остаточно затвердіє за евтектичної температури  $t_e'$ , утворюючи суміш кристалів А + В, нижче евтектичної температури буде відбуватися охолодження суміші кристалів АВ і В (по вертикалі km). За температури  $t_3$  за рахунок взаємодії цих сполук утворюється сполука  $A_2B_2$  і залишається надлишок кристалів АВ, за температури  $t_4$  сполука  $A_2B_2$  розкладеться на В і АВ і суміш знову буде складатися тільки з кристалів цих сполук, за температури  $t_5$  за рахунок взаємодії між АВ і В утворюється сполука  $A_1B_1$  і в надлишку залишаються кристали В, тобто система складатиметься з кристалів  $A_1B_1$  і В.

На рис. 16.5 наведена діаграма стану двокомпонентної системи з безперервним рядом твердих розчинів.

Вище кривої ліквідусу  $t_{AB}t_B$  знаходиться однофазна область ненасиченої рідкої фази, між кривими ліквідусу і солідусу  $t_{AC_2}t_B$  – двофазна область рідини і твердого розчину між компонентами А і В, позначеного  $S_{AB}$ , і нижче кривої солідусу  $t_{AB}t_B$  – однофазна область твердого розчину  $S_{AB}$  (твердий розчин – одна фаза). Слід зазначити, що в даній системі, яка не має розривів безперервності в складах твердого розчину, утворюється завжди один і той же твердий розчин змінного складу, тобто твердий розчин одного і того ж структурного типу, причому всі двокомпонентні склади кристалізуються тільки у вигляді твердого розчину  $S_{AB}$ , а в чистому вигляді компоненти А і В із таких складів не випадають.

Шляхи кристалізації всіх двокомпонентних складів у цій системі ідентичні. Слід розглянути, наприклад, розплав складу а. За температури  $t_1$  (точка b на кривій ліквідусу) рідка фаза виявиться насиченою щодо твердого розчину, склад якого визначиться кінцем проведеної з точки b коноди bc, що лежить на кривій солідусу (точка c). Під час подальшого охолодження склад рідкої фази буде змінюватися по кривій ліквідусу (від точки b до точки  $b_2$ ), а склад твердого розчину, що кристалізується, – по кривій солідусу (від точки c до точки  $c_2$ ). Коли склад твердого розчину виявиться однаковим із вихідним складом рідини, тобто коли точка складу твердого

розчину, в даному випадку точка  $c_2$ , виявиться на вертикалі вихідного складу ( $abc_2d$ ), за температури  $t_3$  відбудеться остаточне затвердіння розплаву, який в цей момент буде мати склад  $b_2$ . Таким чином, шлях зміни складу рідкої фази зобразиться як  $a \rightarrow b \rightarrow b_2$ , а твердої –  $c \rightarrow c_2 \rightarrow d$ .

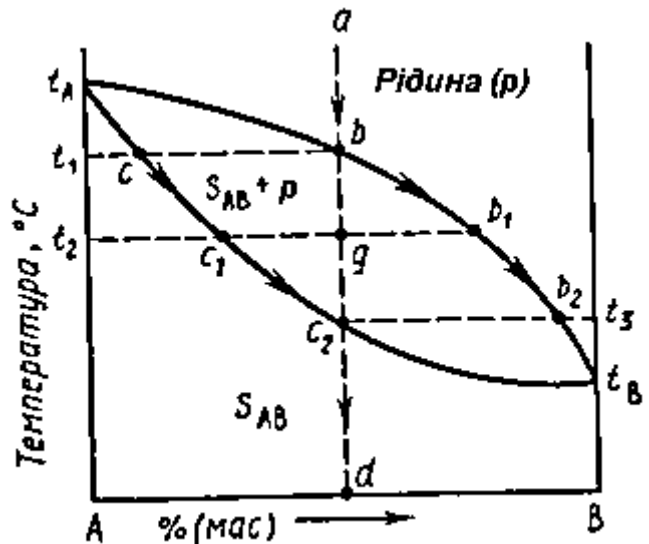


Рис. 16.5. Діаграма стану двокомпонентної системи з безперервним рядом твердих розчинів

Слід також зазначити, що оскільки в ході кристалізації за різних температур із розплаву випадають кристали твердого розчину різного складу (наприклад, за  $t_1$  складу  $c$ , за  $t_2$  складу  $c_1$  і т. д.), може скластися враження, що повністю затверділий розплав повинен становити суміш кристалів твердого розчину різного складу. Однак у разі рівноважних умов (а діаграми стану виражають тільки рівноважний стан речовини) цього не станеться. Остаточно затверділий розплав буде складатися тільки з одних однорідних кристалів твердого розчину складу  $c_2$ , що збігається зі складом вихідного розплаву. Це відбудеться саме тому, що точки кривої солідусу виражають такий стан системи, коли рівновага вже встановилася, а це передбачає, що процес дифузії пройшов до кінця. Оскільки на кривій солідусу даній температурі відповідає у рівноважних умовах тільки один якийсь певний склад твердого розчину, кристали, що раніше випали, іншого складу повинні зникнути. В результаті дифузії відбудеться перерозподіл речовини між рідиною і кристалами, що раніше випали, і утворюються тільки кристали складу, що визначається відповідною температурою. Оскільки процес дифузії протікає порівняно повільно, в реальних умовах досить швидкого охолодження він не завжди встигає пройти до

кінця. Тому в природі спостерігається часто утворення неоднорідних кристалів із зональною структурою, тобто кристалів, внутрішні та зовнішні шари яких мають різний хімічний склад. Для таких систем рівновагу не досягнуто, вони зафіксувалися в нерівноважному метастабільному стані.

На рис. 16.6 наведена діаграма стану системи з обмеженим рядом твердих розчинів і евтектоїдною точкою.

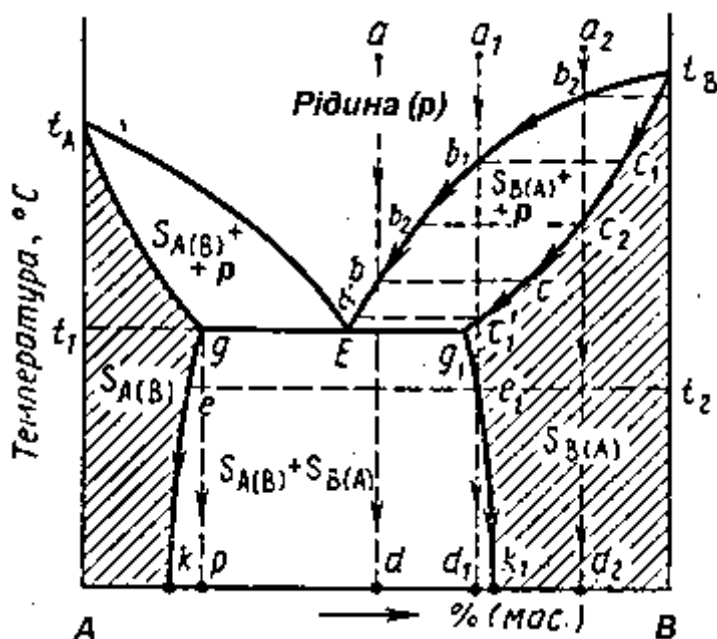


Рис. 16.6. Діаграма стану двокомпонентної системи з обмеженим рядом твердих розчинів і евтектоїдною точкою

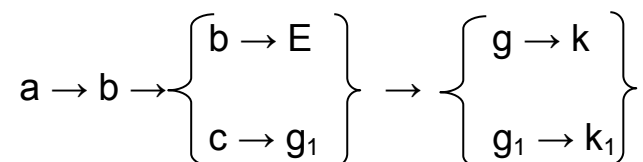
У цій системі розчинність компонентів A і B один в одному обмежена певними межами. Компонент B може розчинятися в A, утворюючи твердий розчин, позначений  $S_{A(B)}$  (твердий розчин на основі структури компонента A), тільки в межах концентрацій від нуля (точка A) до концентрації, яка виражається точкою g (або відповідної їй точкою p на осі концентрацій). Компонент A може розчинятися в компоненті B, утворюючи твердий розчин, позначений  $S_{B(A)}$  (твердий розчин на основі структури компонента B) у межах концентрацій від нуля (точка B) до точки g<sub>1</sub>. Таким чином, точки g і g<sub>1</sub> визначають собою граничні концентрації твердих розчинів. Однофазні діваріантні області твердих розчинів  $S_{A(B)}$  і  $S_{B(A)}$  на діаграмі заштриховані. В межах концентрацій між точками g і g<sub>1</sub> тверді розчини між компонентами A і B не утворюються (розрив безперервності), тобто чисті компоненти не мають здатність до взаємної розчинності в таких співвідношеннях. В області kgg<sub>1</sub>k<sub>1</sub> також стійкі тільки тверді розчини (оскільки в системі,



наведеної даною діаграмою, компоненти у всіх випадках випадають не в чистому вигляді з двокомпонентних розплавів, а у вигляді твердих розчинів), але їх склади, які виражаються точками бінодальних кривих  $gk$  і  $g_1k_1$  лежать лівіше точки  $g$  або правіше точки  $g_1$ . Потрібно також підкреслити, що на відміну від системи з безперервним рядом твердих розчинів у даній системі існує не один, а два різних твердих розчина різного структурного типу: один  $S_{A(B)}$  на основі структури компонента  $A$  і інший  $S_{B(A)}$  на основі структури компонента  $B$ .

Слід розглянути шлях кристалізації деяких складів у цій системі.

*Склад а.* Після досягнення кривої ліквідусу (точка  $b$ ) з розплаву цього складу починають виділятися кристали твердого розчину  $S_{B(A)}$  складу  $c$  (точка на кривій солідусу). У разі подальшого охолодження склад рідини буде змінюватися за кривою ліквідусу від точки  $b$  до евтектоїдної точки  $E$ , а склад випадаючих твердих розчинів – за кривою ліквідусу від точки  $c$  до точки  $c_1$ . За евтектоїдної температури  $t_1$  рідина евтектоїдного складу  $E$  повністю кристалізується з виділенням двох твердих розчинів –  $S_{A(B)}$  складу  $g$  і  $S_{B(A)}$  складу  $g_1$ . Під час подальшого охолодження склади цих двох твердих розчинів, що знаходяться в рівновазі, будуть змінюватися за бінодальними кривими  $gk$  і  $g_1k_1$ . Таким чином, графічно шлях кристалізації розплаву складу  $a$  можна зобразити таким чином:



*Склад а<sub>1</sub>.* Початковий шлях кристалізації розплаву цього складу аналогічний попередньому: склад рідини під час охолодження змінюється від  $b_1$  до  $b_1'$ , а склад твердого розчину  $S_{B(A)}$  – від  $c_1$  до  $c_1'$ . Остаточне затвердіння розплаву відбудеться за температури, що відповідає точці  $c_1'$ . Під час подальшого охолодження відбувається зниження температури твердого розчину від точки  $c_1$  до точки  $e_1$ , що лежить на бінодальній кривій  $g_1k_1$ . За температури  $t_2$ , відповідної точці  $e_1$ , твердий розчин  $S_{B(A)}$  виявляється насиченим щодо компоненту  $A$ , який починає виділятися, але не в чистому вигляді, а вигляді іншого твердого розчину  $S_{A(B)}$ , склад якого (точка  $e$ ) визначається кінцем коноди  $e_1e$ , що лежить на бінодальній кривій  $gk$  (цей процес за аналогією з процесом ліквідації можна подати як "розшарування" одного твердого розчину на два твердих розчина, які

не змішуються). У процесі подальшого охолодження склади, що утворилися, твердих розчинів змінюються за бінодальними кривими відповідно від точки  $e_1$  до  $k_1$  і від точки  $e$  до  $k$ .

*Склад  $a_2$ .* Шлях кристалізації розплаву складу  $a_2$  нічим не відрізняється від такого, що в системі з безперервним рядом твердих розчинів (див. рис. 16.5).

На рис. 16.7 зображена діаграма стану системи з обмеженим рядом твердих розчинів і перитектикою.

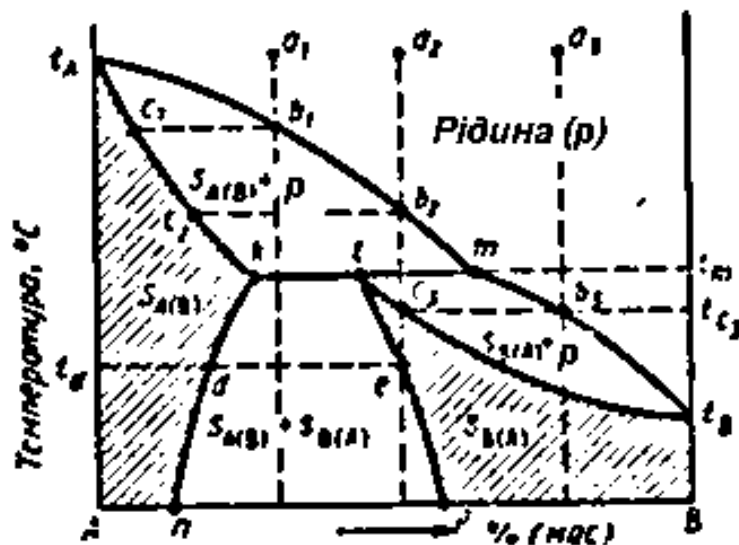


Рис. 16.7. Діаграма стану двокомпонентної системи з обмеженим рядом твердих розчинів і перитектикою

На відміну від попередньої діаграми стану (див. рис. 16.6) з евтектичною точкою на цій діаграмі існує інваріантна точка  $m$  хімічної реакції – точка перитектики. У разі відповідної їй температури  $t_m$  відбувається перитектична реакція:



тобто під час охолодження за постійної температури  $t_m$  твердий розчин  $S_{A(B)}$  складу  $k$  взаємодіє з рідиною  $m$  з утворенням твердого розчину  $S_{B(A)}$  складу  $l$ , а під час нагрівання, навпаки, твердий розчин  $S_{B(A)}$  складу  $l$  розкладається на рідину  $m$  і твердий розчин  $S_{A(B)}$  складу  $k$ .

Слід розглянути шляхи кристалізації деяких складів у цій системі.

*Склад  $a_1$ .* Під час охолодження розплаву складу  $a_1$  склад рідкої фази змінюється за кривою ліквідусу  $t_{Am}$  від точки  $b_1$  до точки  $m$ , а склад

твердого розчину, що кристалізується,  $S_{A(B)}$  – за кривою солідусу  $t_A k$  від точки  $c_1$  до точки  $k$ . За температури  $t_m$  відбуватиметься зазначена вище реакція, тобто кристали твердого розчину  $S_{A(B)}$  складу  $k$  взаємодіють із рідиною складу  $m$  з утворенням твердого розчину  $S_{B(A)}$  складу точки  $l$ . В результаті цієї реакції рідина повністю зникає, а надлишок кристалів твердого розчину  $S_{A(B)}$  залишається, тобто кристалізація закінчується з утворенням твердих розчинів  $S_{A(B)}$  (точка  $k$ ) і  $S_{B(A)}$  (точка  $l$ ), складу яких під час подальшого охолодження змінюються за відповідними бінодальними кривими  $kn$  і  $lp$ .

*Склад  $a_2$ .* Так само, як і для попереднього випадку, під час охолодження розплаву складу  $a_2$  склад рідкої фази буде спочатку змінюватися за кривою ліквідусу  $t_A m$  від точки  $b_2$  до точки  $m$ , а склад твердого розчину, що кристалізується,  $S_{A(B)}$  – за кривою солідусу  $t_A k$  від  $c_2$  до  $k$ . За перитектичної температури  $t_m$  відбуватиметься перитектична реакція, але на відміну від попереднього складу в результаті цієї реакції повністю зникнуть кристали твердого розчину  $S_{A(B)}$ , а надлишок рідкої фази складу  $m$  залишиться, тобто кристалізація в результаті перитектичної реакції не закінчиться і після закінчення реакції система складатиметься з твердого розчину  $S_{B(A)}$  складу  $l$  і рідкої фази  $m$ . Під час подальшого охолодження склад рідкої фази, що залишилася, буде змінюватися за кривою ліквідусу  $mt_B$  від точки  $m$  до точки  $b_3$  під час одночасної кристалізації твердого розчину  $S_{B(A)}$ , склад якого буде  $v$ , свою чергу, змінюватися за кривою солідусу  $lt_B$  від точки  $l$  до точки  $c_3$ . За температури  $t_{c3}$ , відповідній точці  $c_3$ , кристалізація закінчується. Температура твердого розчину  $S_{B(A)}$ , що утворився, буде знижуватися від точки  $c_3$  до точки  $e$  на бінодальній кривій, за температури  $t_d$ , що відповідає цій точці, однорідний твердий розчин  $S_{B(A)}$  розпадається на два твердих розчини, склад одного з них у разі подальшого охолодження буде змінюватися за бінодальною кривою  $lp$  від  $e$  до  $p$ , а другий – за кривою  $kn$  від  $d$  до  $n$ .

*Склад  $a_3$ .* Шлях кристалізації складу  $a_3$  в цій системі не відрізняється від такого для системи з безперервним рядом твердих розчинів (див. рис. 16.5).

### **Система $Na_2O - SiO_2$**

На рис. 16.8 зображена найбільш повно вивчена частина діаграми стану системи  $Na_2O - SiO_2$  за  $\Phi$ . Крачеком, починаючи з складів, що містять менш  $\sim 70\%$  (мас.)  $Na_2O$ .

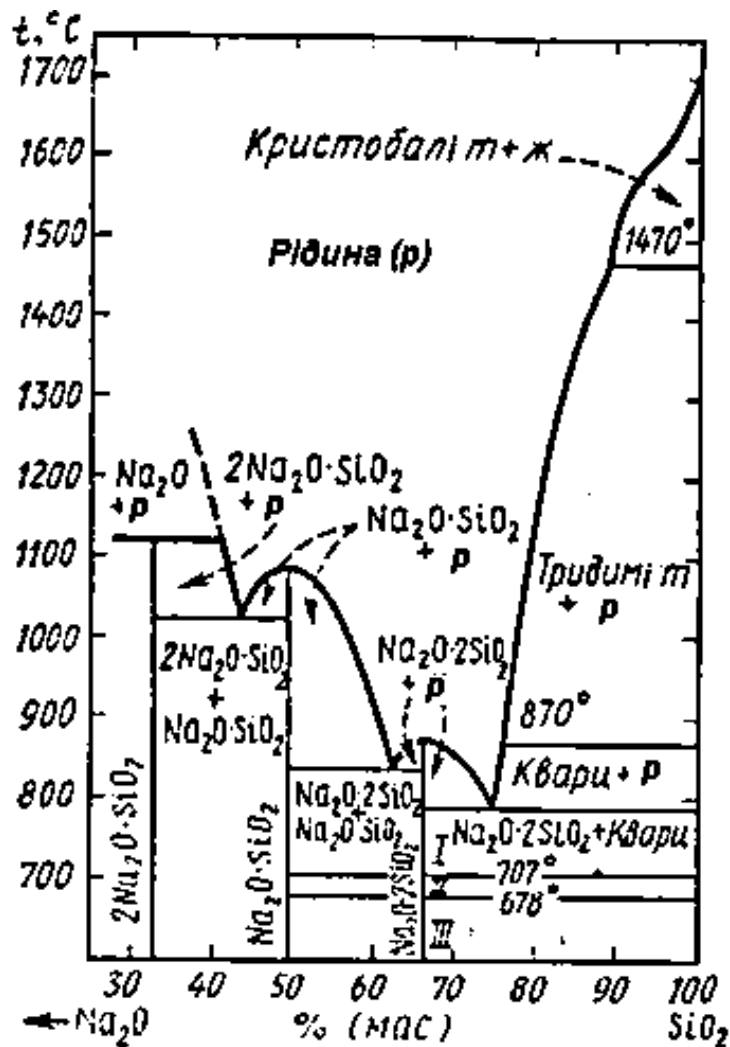


Рис. 16.8. Діаграма стану системи Na<sub>2</sub>O – SiO<sub>2</sub>

У цій частині системи існують такі подвійні сполуки: ортосилікат натрію  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ , метасилікат натрію  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  і дисилікат натрію  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ . Ортосилікат натрію плавиться інконгруентно за температури  $1118^\circ\text{C}$ , розкладаючись на рідину складу 59,3 % (мас.)  $\text{Na}_2\text{O}$  та 40,7 % (мас.)  $\text{SiO}_2$  і кристали  $\text{Na}_2\text{O}$ , мета- і дисилікат натрію плавляться конгруентно: перший за  $1089^\circ\text{C}$  і другий за  $874^\circ\text{C}$ . Дисилікат натрію має кілька поліморфних різновидів: на діаграмі стану вони позначені I, II і III з температурами поліморфних перетворень  $707^\circ\text{C}$  (I → II) і  $678^\circ\text{C}$  (II → III). Крім цих поліморфних перетворень Ф. Крачеком були виявлені також поліморфні переходи дисилікату натрію за температурами  $593$ ,  $573$  і  $549^\circ\text{C}$ . Таким чином, за Ф. Крачеком,  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  має шість поліморфних різновидів.

Існують і дещо інші дані щодо зазначеної частини діаграми стану системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ . Зокрема, деякі автори відносять  $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  до спо-

лук, що плавляться конгруентно за  $1\ 083\ ^\circ\text{C}$  і мають поліморфні перетворення при  $960\ ^\circ\text{C}$ . Є також дані про існування інших кристалічних силікатів натрію, крім наведених на діаграмі, зокрема,  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  з температурою конгруентного плавлення  $1\ 122\ ^\circ\text{C}$  і трисилікат натрію  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  з температурою плавлення  $750\ ^\circ\text{C}$ .

Сполуки системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  порівняно з більшістю інших силікатних сполук дуже легкоплавкі. Діаграма  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  є яскравим прикладом того, наскільки сильно може знижуватися температура плавлення сумішей за рахунок утворення евтектики. Наприклад, температура ліквідусу знижується від  $1\ 728\ ^\circ\text{C}$  для чистого  $\text{SiO}_2$  до  $790\ ^\circ\text{C}$  для евтектики між  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ , що містить  $73,9\ \%$  (мас.)  $\text{SiO}_2$  і  $26,1\ \%$  (мас.)  $\text{Na}_2\text{O}$ , тобто майже на  $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ . Цим пояснюється характерний для цієї діаграми різкий підйом кривої ліквідусу від евтектики між  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  до температури плавлення кристобаліту. Це дозволяє отримувати в цій системі різні легкоплавкі стекла.

Система  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  є складовою щодо багатьох полікомпонентних систем великого прикладного значення, наприклад, щодо систем  $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  і  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ , важливим для склопромисловості, до системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , що має значення для пояснення процесів магматичної диференціації і т. д. Двокомпонентна система  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  має спеціальне значення для технології виготовлення натрієвих розчинних (рідких) стекел, що становлять склоподібні силікати натрію змінного складу із загальною формулою  $m\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ .

### **Система $\text{CaO} - \text{SiO}_2$**

Діаграма стану системи  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  (рис. 16.9) побудована в основному за даними Г. Ранкіна і Ф. Райта з урахуванням нових даних щодо характеру плавлення трикальцієвого силікату. У системі  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  існують такі бінарні сполуки: однокальцієвий силікат (метасилікат кальцію)  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  або  $\text{CaSiO}_3$ ; трикальцієвий дисилікат  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  або  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ; двокальцієвий силікат (ортосилікат кальцію)  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  або  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ; трикальцієвий силікат  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  або  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ .

Метасилікат кальцію  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  має дві поліморфні модифікації: низькотемпературну форму  $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (волластоніт), стійку до температури  $1\ 125\ ^\circ\text{C}$ , вище якої вона переходить у високотемпературну форму  $\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (псевдоволластоніт), що плавиться конгруентно за  $1\ 544\ ^\circ\text{C}$ .

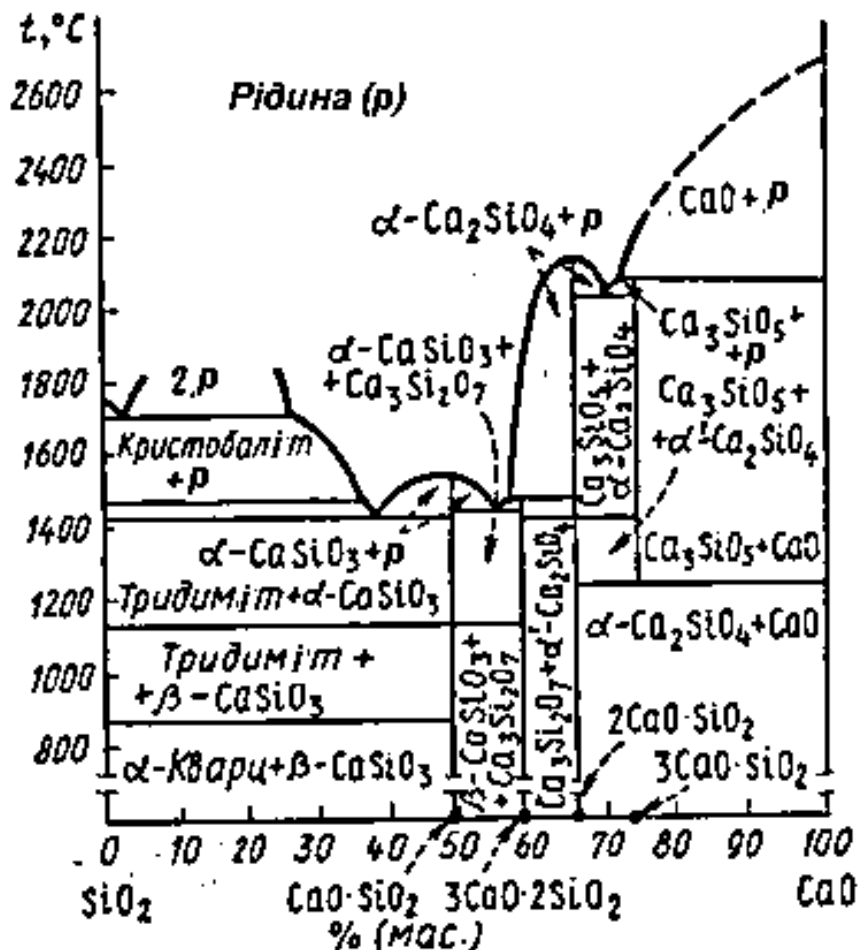


Рис. 16.9. Діаграма стану системи CaO – SiO<sub>2</sub>

Трикальцієвий дисилікат  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  плавиться інконгруентно за  $1464^\circ\text{C}$ , розкладаючись на рідину складу  $58,2\%$  (мас.) CaO і  $41,8\%$  (мас.) SiO<sub>2</sub> і кристали  $\alpha\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ .

Є дані про існування двох поліморфних модифікацій  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  – ранкініта і низькотемпературного різновиду - кілхоаніта (на діаграмі рис. 16.9 не відмічені).

Двокальцієвий силікат  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  – сполука, що плавиться конгруентно за  $2130^\circ\text{C}$ , та володіє складним і до кінця не вивченим поліморфізмом. На рис. 16.10 наведена діаграма стану однокомпонентної системи  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , запропонована Х. Бредінгом, відповідно до якої ортосилікат кальцію існує в чотирьох поліморфних формах:  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$  і  $\gamma$ .

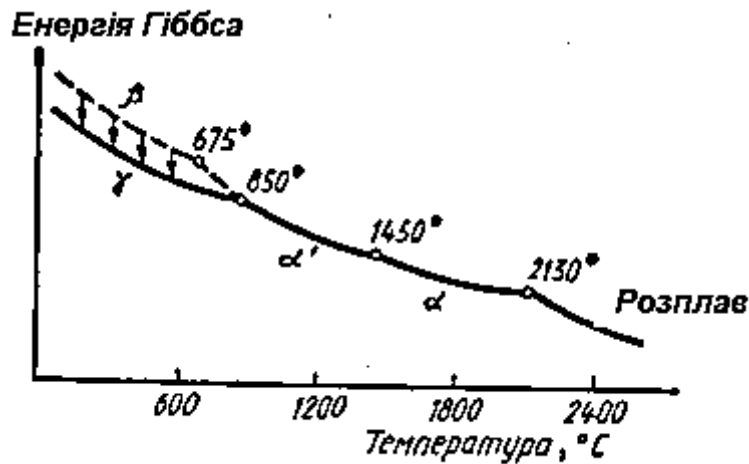
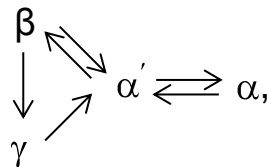


Рис. 16.10. Діаграма стану  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  за Х. Бредінгом

Три з них енантіотропні, тобто мають температурні області стабільного існування: низькотемпературна  $\gamma$ -форма (до  $850^\circ\text{C}$ ),  $\alpha'$ -форма ( $850 - 1450^\circ\text{C}$ ) і високотемпературна  $\alpha$ -форма ( $1450 - 2130^\circ\text{C}$ ). Четверта  $\beta$ -форма за умови звичайного тиску не має температурної області стабільного існування, тобто є метастабільною (нижче  $675^\circ\text{C}$ ) і монотропною щодо  $\gamma$ -формі. Характер поліморфних перетворень у чистих препаратах  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  можна подати такою схемою:



тобто під час охолодження  $\alpha'$ -форма спочатку переходить у метастабільну  $\beta$ -форму, а остання в стійку за низької температури  $\gamma$ -форму. Перехід  $\beta \rightarrow \gamma$  супроводжується значним зменшенням щільності і збільшенням питомого обсягу (на  $\sim 13\%$ ), що призводить до саморозсипу спечених препаратів  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (запобігти переходу  $\beta \rightarrow \gamma$  можна, наприклад, за рахунок кристалохімічної стабілізації). Подальші дослідження системи  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  дозволили зробити висновок про більш складний характер поліморфізму  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , ніж це впливає з діаграми Бредінга. Зокрема, на рис. 16.11 наведена діаграма стану системи  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  за Д. Смітом, А. Маджумаром і Ф. Ордвеем, згідно з якою  $\alpha'$ - і  $\beta$ -форми ортосилікату кальцію мають два різновиди: високотемпературні  $\alpha'_H$ - і  $\beta_H$ -форми і низькотемпературні  $\alpha'_L$ - і  $\beta_L$ -форми, причому температура енантіотропного перетворення  $\alpha'_H \rightarrow \alpha'_L$  становить  $\sim 1160^\circ\text{C}$ .

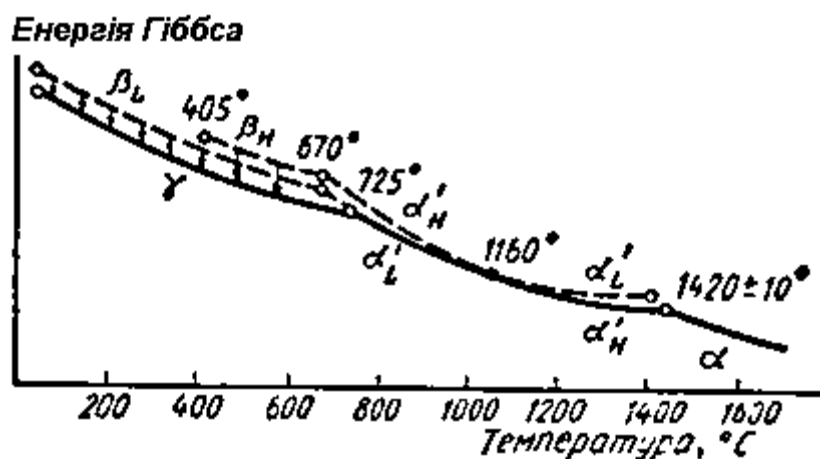


Рис. 16.11. Діаграма стану  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  за Д. Смітом, А. Маджумаром і Ф. Ордвеем (безперервні лінії належать до стабільних, а пунктирні – до метастабільних фаз)

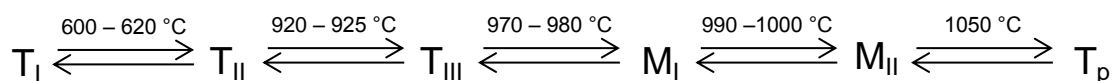
$\alpha'_H$ -форма утворюється під час охолодження з  $\alpha$ -форми у разі  $1\,420\text{ }^\circ\text{C}$  і далі за температури  $\sim 670\text{ }^\circ\text{C}$  переходить у  $\beta_H$ -фазу, яка за  $\sim 405\text{ }^\circ\text{C}$  швидко і повністю переходить у стабільну  $\gamma$ -форму з розсипанням зразків. Під час охолодження препаратів  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  після термічної обробки за максимальної температури нижче температури поліморфного перетворення  $\alpha' \leftrightarrow \alpha$  ( $1\,420\text{ }^\circ\text{C}$ ) виникає  $\alpha'_L$ -різновид, що потім переходить у  $\beta_L$ -різновид, перетворення якого в стабільну  $\gamma$ -форму утруднене (припускають, що перехід  $\beta_H \rightarrow \gamma$  має більш низьку енергію активації, ніж перехід  $\beta_L \rightarrow \gamma$ ), тому в цьому випадку в препаратах фіксується не тільки  $\gamma$ -, але і  $\beta$ -форма.

Крім цих різновидів  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  К. Міджлі вказує на існування ще однієї форми ортосилікату кальцію –  $\alpha'_m$ , більш низькотемпературну порівняно з  $\alpha'_H$ - та  $\alpha'_L$ -формами, і дає такі температурні області стабільності поліморфних модифікацій  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ :  $\gamma$ -форма – від кімнатної до  $711\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\alpha'_m$ -форма – від  $717$  до  $979\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\alpha'_L$ -форма – від  $979$  до  $1\,177\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\alpha'_H$ -форма – від  $1\,177$  до  $1\,447\text{ }^\circ\text{C}$  і  $\alpha$ -форма  $> 1\,447\text{ }^\circ\text{C}$ .

Ще однією сполукою в системі  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  є трикальцієвий силікат  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Ця сполука має область стабільного існування від  $1\,250$  до  $2\,070\text{ }^\circ\text{C}$ . Нижче температури  $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$  вона нестабільна і розкладається в твердому стані на  $\alpha'$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  і  $\text{CaO}$ , а за  $2\,070\text{ }^\circ\text{C}$  плавиться інконгруентно на рідину складу:  $73,6\%$  (мас.)  $\text{CaO}$  і  $26,4\%$  (мас.)  $\text{SiO}_2$  і кристали  $\text{CaO}$ . Трикальцієвий силікат має шість поліморфних різновидів, що



мало відрізняються один від одного за своєю структурою, переходи між якими належать до поліморфних перетворень зі зміщенням, пов'язаних зі змінами у вторинній координаційній сфері. До температури 600 °С стійка триклинна форма  $T_I$ , яка при 600 – 620 °С і 920 – 925 °С переходить відповідно в форми  $T_{II}$  і  $T_{III}$ , що є різновидами, які належать до тієї ж триклинної системи. За 970 – 980 °С триклинна форма  $3CaO \cdot SiO_2$  переходить у моноклінну форму  $M_I$ , а за 990 – 1 000 °С у інший різновид моноклінної форми  $M_{II}$  і, нарешті, за 1 050 °С утворюється тригональна (ромбоедрична) модифікація ( $T_p$ ), стійка аж до температури інконгруентного плавлення трикальцієвого силікату. Послідовність поліморфних перетворень  $3CaO \cdot SiO_2$  можна зобразити схематично таким чином:



У висококремнеземистих складах цієї системи спостерігається фазовий поділ однорідного розплаву на дві незмішувані рідини, причому за температури 1 698 °С у трифазній інваріантній рівновазі з кристобалітом знаходиться рідина, що містить 0,6 % (мас.) CaO і 99,4 % (мас.)  $SiO_2$  і рідина, що містить 28,0 % (мас.) CaO і 72,0 % (мас.)  $SiO_2$ .

Значення системи CaO –  $SiO_2$  визначається тим, що існуючі в ній сполуки є важливою складовою частиною багатьох технічних продуктів – цементів, доломітових та інших вогнетривів, деяких видів кераміки, шлаків чорної металургії і т. д. Зокрема,  $3CaO \cdot SiO_2$  у вигляді мінералу аліту становить головний мінерал портландцемент (аліт є твердим розчином у  $3CaO \cdot SiO_2$  невеликою кількості домішкових оксидів, насамперед  $Al_2O_3$  і MgO). До складу портландцементу входить також  $\beta$ -форма  $2CaO \cdot SiO_2$  у вигляді мінералу беліту і т. д.

### **Система $Al_2O_3 - SiO_2$**

Система  $Al_2O_3 - SiO_2$  (рис. 16.12) вперше була детально вивчена Н. Боуеном і Д. Грейгом, за даними яких у системі існує тільки одна бінарна сполука – муліт, склад якої відповідає формулі  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ .

За Н. Боуеном і Д. Грейгом, муліт плавиться інконгруентно за 1 810 °С, розкладаючись на корунд  $\alpha-Al_2O_3$  і рідину складу ~ 45 % (мас.)  $SiO_2$  і 55 % (мас.)  $Al_2O_3$ .

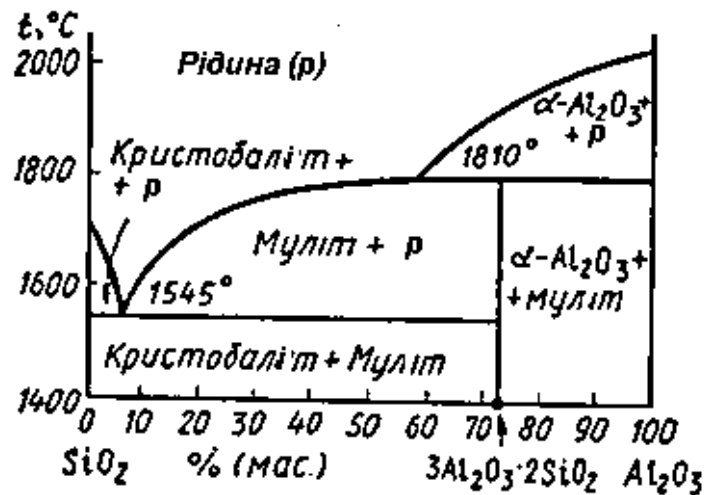


Рис. 16.12. Діаграма стану системи Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> за Н. Боуеном і Д. Грейгом

Пізніші дослідження, проведені радянськими вченими Тороповим Н. А. і Галаховим Ф. Я., дозволили внести істотні зміни в діаграму стану системи Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>. Насамперед, було показано, що виділення корунду під час плавлення муліту (тобто його інконгруентне плавлення) спостерігається тільки в тих випадках, коли не вживаються заходи проти летючості кремнезему за умови високих температур з розплаву мулітового складу. В умовах же, коли розплави охороняються від можливого часткового випаровування кремнезему, муліт плавиться не розкладаючись, тобто характеризується конгруентним плавленням. Крім того, було виявлено, що муліт утворює з корундом тверді розчини і визначено область їх існування.

Діаграма стану системи Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> за Тороповим Н. А. і Галаховим Ф. Я. наведена на рис. 16.13.

Згідно з цією діаграмою муліт плавиться конгруентно за 1 910 °С і утворює дві евтектики: одну з SiO<sub>2</sub> за 1 585 °С і другу (у вигляді твердого розчину) з Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за 1 850 °С, відповідну вмісту 79 % (мас.) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і 21 % (мас.) SiO<sub>2</sub>. Область твердих розчинів муліту з корундом простягається від складу муліту (3 : 2), відповідного вмісту 71,8 % (мас.) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і 28,2 % (мас.) SiO<sub>2</sub>, до граничного складу (2 : 1), відповідного вмісту ~ 78 % (мас.) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і 22 % (мас.) SiO<sub>2</sub>. Подальші дослідження Буднікова П. П., Тресвятського С. Г. і Кушаковського В. І., а також С. Арамакі і Р. Роя підтвердили принципovu правильність діаграми стану Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>, запропоновану Тороповим Н. А. і Галаховим Ф. Я. Деякі вчені вказують також на можливість утворення обмежених твердих розчинів між мулітом і SiO<sub>2</sub>.

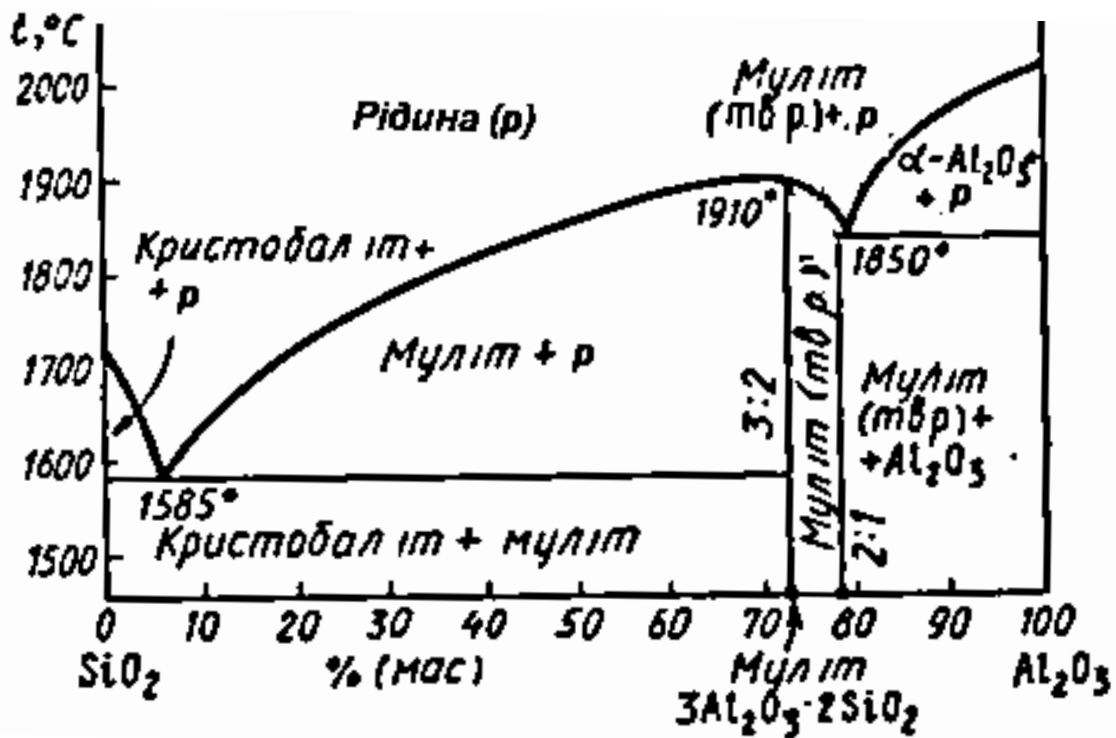


Рис. 16.13. Діаграма стану системи Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> за Тороповим Н. А. і Галаховим Ф. Я.

Слід розглянути деякі особливості системи Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>.

Перш за все, потрібно звернути увагу на те, що на діаграмі стану цієї системи відсутній будь-який максимум на кривій ліквідусу, який би відповідав сполуку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub> [62,9 % (мас.) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і 37,1 % (мас.) SiO<sub>2</sub>], поширеній в природі у вигляді мінералів групи силіманіту (силіманіт і його різновиди – кіаніт і андалузит). Це пояснює діаграма. Сполука Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub> не має галузі сталого рівноважного стану. Однак, як показують деякі дослідження, за умови високих тисків такі області на діаграмі стану системи Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub> з'являються. Так, наприклад, у разі тиску 2 520 МПа стійкою бінарною сполукою у цій системі є вже не муліт, а кіаніт, що плавиться інконгруентно за температури ~ 1 500 °С. У природі мінерали групи силіманіту утворилися з каолініту Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O у специфічних умовах під впливом високих температур і тисків. Синтетично ж за звичайного тиску їх отримати не вдається, тому що під час нагрівання вони необоротно переходять у муліт і кристобаліт:



Інша особливість діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , що чинить значний вплив на практичне застосування деяких технічних продуктів, склад яких лежить у цій системі, полягає в досить пологом характері кривої ліквідусу в області кристалізації муліту, що лежить ліворуч від його складу. Такий пологий хід кривої ліквідусу обумовлює дуже швидке наростання вмісту рідкої фази під час нагрівання сумішей, що містять від 5,5 % (мас.) (евтектика за 1 585 °C) до ~ 72 % (мас.)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Звідси випливає, що за температур вище 1 600 °C для складів, що містять зазначену кількість  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , міст рідкої фази в системі буде значно залежати від співвідношення у зразках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{SiO}_2$ .

Діаграма стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  має фундаментальне значення в технології силікатних матеріалів і геохімії. Для геохіміків першочерговою залишається проблема встановлення меж термодинамічної стабільності мінералів силіманітової групи, що відповідають формулі  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  і зумовлюють фізико-хімічні закономірності утворення найбільш численних мантийних порід Землі в координатах: тиск – температура – склад. Матеріалознавців-силікатників більшою мірою цікавить муліт ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) та відповіді на запитання: чи становить він стехіометричну сполуку або твердий розчин, який кордон стабільності і характер твердих розчинів у системі  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , хімізм утворення і характер плавлення муліту. Будова системи  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  до теперішнього часу залишається дискусійним питанням.

Сучасний вид діаграми  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (за Логвінковим С. М.) наведено на рис. 16.14. Для збереження наочності на побудованому варіанті діаграми стану в глиноземистій частині відображена тільки спінодаль, що обмежує лабільні області твердих розчинів (тв. р-н 3 на рис. 16.14).

Технологічні перспективи варіанта діаграми стану  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (рис. 16.14), засновані на можливості розглядати муліт і силіманіт як індивідуальні сполуки, що є граничними складами твердих розчинів і які утворюються в евтектоїдно-перетектоїдній твердофазній взаємодії, реалізуються під час вибору ефективного режиму випалу вогнетривкої глини з метою підвищення ступеня її мулітизації. Ці результати досліджень рекомендовано використовувати в технологічній практиці виробництва шамоту, шамотних вогнетривів, неформованих мас і виробів технічної кераміки, в сировинних складах яких застосовується вогнетривка глина.

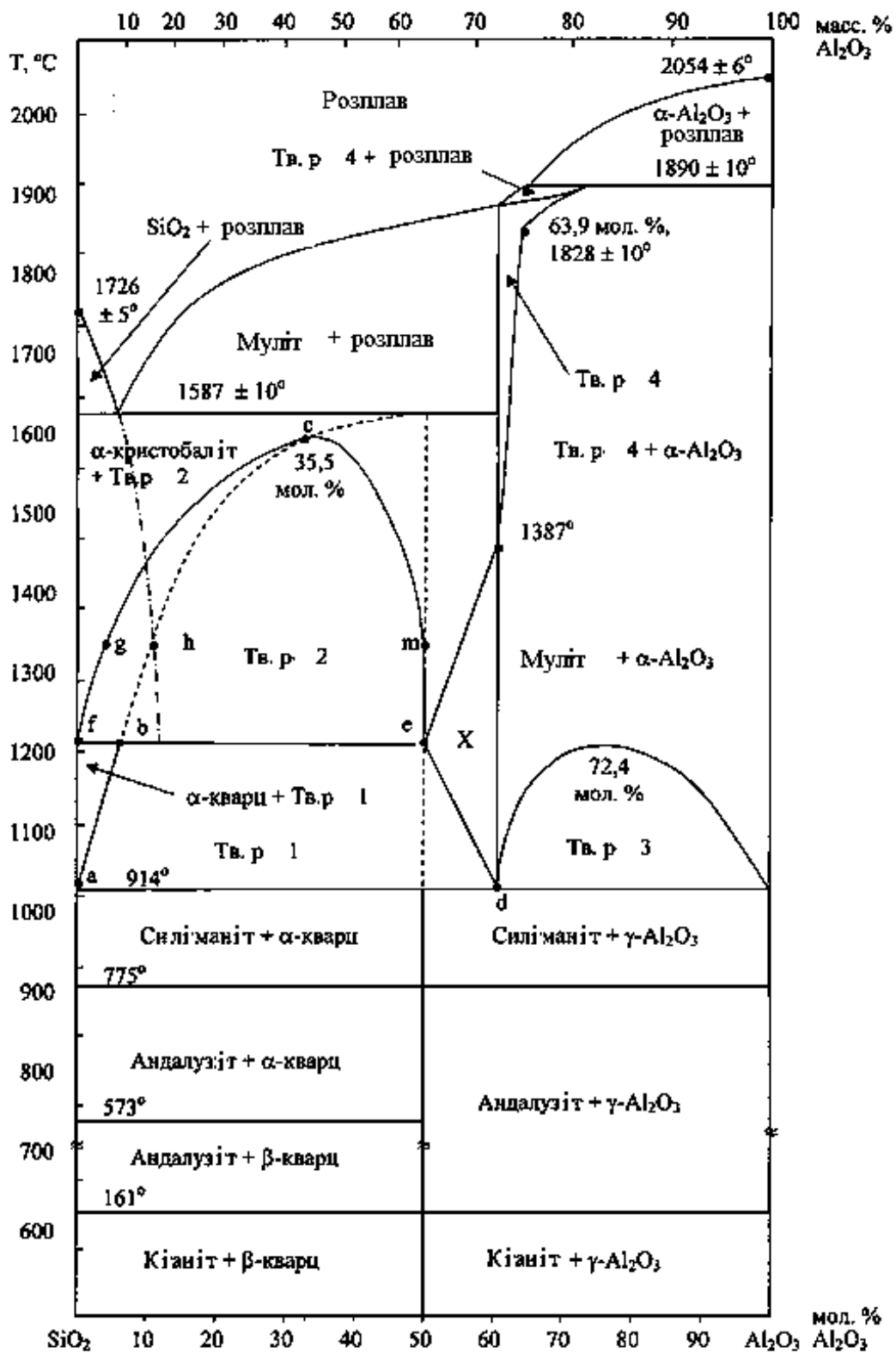


Рис. 16.14. Діаграма стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  за Логвінковим С.М.

### Система $\text{MgO} - \text{SiO}_2$

Діаграма стану системи  $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ , вперше детально вивчена Н. Боуеном і О. Андерсеном, наведена на рис. 16.15.

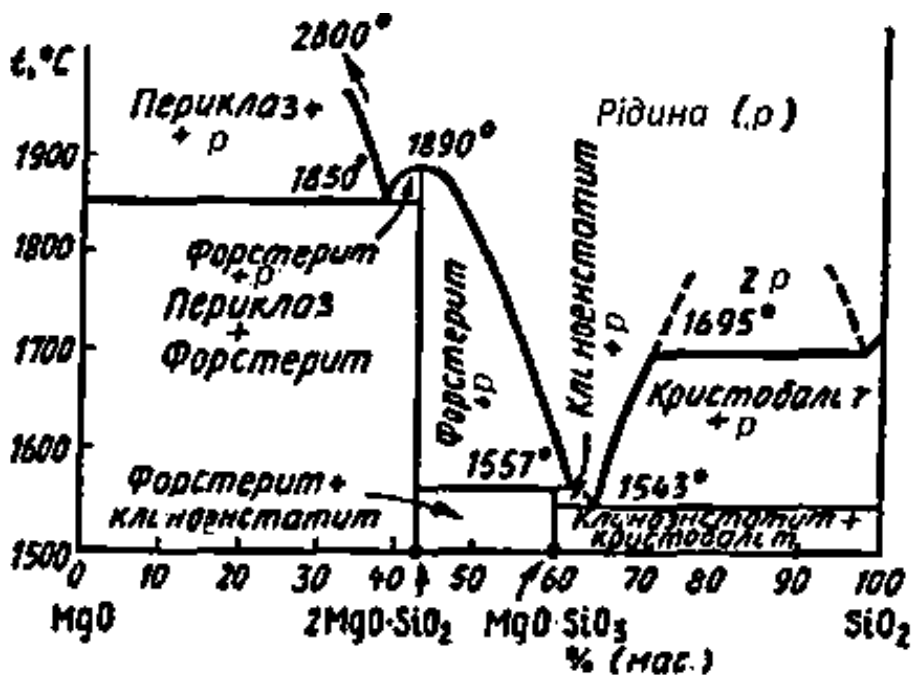


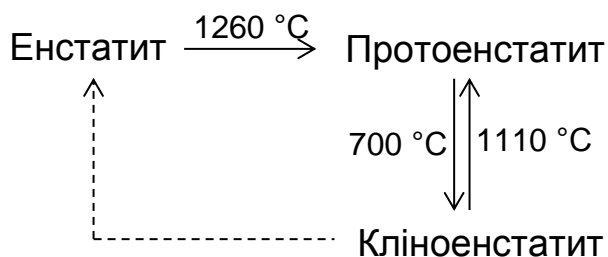
Рис. 16.15. Діаграма стану системи MgO – SiO<sub>2</sub>

У системі існують дві бінарні сполуки: ортосилікат магнію 2MgO·SiO<sub>2</sub> і метасилікат магнію MgO · SiO<sub>2</sub>.

Ортосилікат магнію (форстерит) – сполука, яка не має поліморфних різновидів, плавиться конгруентно за 1 890 °С (за іншими даними за 1 860 °С). У природі форстерит зустрічається головним чином у вигляді твердих розчинів з ортосилікатом оксиду заліза (II) – фаялітом 2FeO · SiO<sub>2</sub>, званих олівінами, склад яких відповідає загальній формулі (Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Форстерит з фаолітом утворюють безперервний ряд твердих розчинів, у яких форстерит є одним з кінцевих членів олівінового ряду твердих розчинів.

Метасилікат магнію плавиться інконгруентно за 1 557 °С, розкладаючись на рідину складу 37,5 % (мас.) MgO і 62,5 % (мас.) SiO<sub>2</sub> і кристали 2MgO · SiO<sub>2</sub>. На відміну від ортосилікату метасилікат магнію має три поліморфні різновиди: енстатит, кліноенстатит і протоеенстатит. Щодо схеми поліморфних перетворень, області стійкості зазначених форм і температури їх взаємного перетворення існують суперечливі дані. За даними Д. Сарвера і Ф. Гуммеля, тільки енстатит і протоеенстатит мають області сталого існування. За 1 042 °С енстатит, стабільний за низьких температур, переходить у високотемпературний протоеенстатит. Кліноенстатит за цими даними – метастабільна фаза, причому температура метастабільного перетворення між кліноенстатитом і протоеенстатитом становить

865 °C. Ця схема до певної міри узгоджується зі схемою поліморфних перетворень метасилікату магнію, запропонованою В. Фостером:



За цією схемою енстатит розглядається як низькотемпературна форма метасилікату магнію, необоротно переходить за 1 260 °C у протоенстатит, а останній під час охолодження перетворюється не в енстатит, а в кліноенстатит, який може при відповідних умов перейти в енстатит.

За іншими даними схема поліморфізму метасилікату магнію має інший характер. Деякі взагалі заперечують існування протоенстатиту як самостійної модифікації, розглядаючи його як енстатит або кліноенстатит з дефектною недосконалою решіткою. Стійкою за високих температур фазою вважається при цьому кліноенстатит, а енстатит розглядається як низькотемпературна форма, яка перетворюється в кліноенстатит за 1 260 °C. Поки що питання про поліморфізм  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ , на характер якого впливає дуже багато чинників, слід уважати остаточно не вирішеним. На діаграмі стану системи  $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ , наведеної на рис. 16.15, кліноенстатит розглядається як стійка високотемпературна форма метасилікату магнію.

У природі метасилікат магнію зустрічається найчастіше у вигляді твердого розчину з  $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ , що входить до складу поширених мінералів групи піроксенів.

У висококремнеземистих складах системи  $\text{MgO} - \text{SiO}_2$  спостерігається явище ліквідації, причому за температури 1 695 °C в рівновазі з кристалами кристобаліту знаходяться дві рідини: одна, яка містить 0,8 % (мас.)  $\text{MgO}$  і 99,2 % (мас.)  $\text{SiO}_2$ , і друга, яка містить 31,0 % (мас.)  $\text{MgO}$  і 69,0 % (мас.)  $\text{SiO}_2$ . Слід зазначити високу тугоплавкість складів у цій системі. Навіть евтектичні склади мають дуже високі температури плавлення, зокрема, евтектика між  $\text{MgO}$  і  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  1 850 °C, а евтектика між  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  і  $\text{SiO}_2$  1 543 °C.

Система  $\text{MgO} - \text{SiO}_2$  має велике значення в кераміці для технології виробництва різних видів магнезійальних вогнетривів і магнезійальних керамічних матеріалів, зокрема олівінової, магнезитової, талькової, стеатитової

кераміки. Необхідно зазначити також значення цієї системи для метрології та стандартизації високотемпературних процесів у зв'язку з включенням форстериту в число міжнародних стандартних зразків щодо температури плавлення, яка перевіряється і уточнюється в призначені терміни атестації.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Охарактеризуйте форму кривих ліквідусу та солідусу у системах, де розчинність компонентів не обмежено у рідкому та твердому станах.
2. Чи можливо здійснити декомпозицію діаграми стану системи, у якій існують сполуки з конгруентним характером плавлення?
3. Яка характерна риса є на кривій ліквідусу, якщо сполука має інконгруентне плавлення.
4. Охарактеризуйте форму кривої солідусу, якщо компоненти мають обмежену розчинність у твердому стані.
5. Яку назву має крива, що відокремлює область існування твердого розчину?
6. Назвіть етапи фізико-хімічного аналізу шляху кристалізації розплаву.



## Розділ 3. Основні процеси технологічних систем

### 17. Нестійкість процесів. Основи теорії подібності та методу аналізу розмірності

Навколишні людини природні об'єкти безперервно змінюються, рухаються. Рух розглядається як форма існування матерії, що фактично рівнозначно твердженню про не існування матерії без руху. У свою чергу, рух неможливо зазначити поза простором і часом. Для сучасної людини стало природним розглядати зміну послідовних у часі станів об'єкта або просування об'єкта в просторі як процес. Складні і різноманітні зміни в природі (явища) називаються *природними процесами*, а процеси переробки продуктів природи в засоби праці і предмети споживання – *виробничими або технологічними процесами*. Раніше розглядалися питання, пов'язані з розумінням рушійних сил процесів, із принципом симетрії П. Кюрі про взаємодію фізичних явищ і про дисиметрію, що створює явища. Також розглядалися деякі особливості характеру перебігу процесів, що створює передумови для подальшої деталізації і виокремлення основних технологічних процесів.

Загальноновизнаною класифікацією технологічних процесів до теперішнього часу не створено через їх різноманіття. Однак у кожній технології найчастіше можна виокремити *періодичні, безперервні і комбіновані процеси*.

Зокрема, в хімічній технології періодичний процес характеризується постійністю місця перебігу окремих стадій і несталим станом у часі. Такі процеси здійснюють в апаратах періодичної дії, з яких готовий продукт вивантажується через певні проміжки часу, завантажується знову вихідна сировина і виробничий цикл повторюється. Несталий стан означає, що в будь-якій точці оброблюваного матеріалу параметри процесу і стану речовини змінюються за час перебігу процесу.

Безперервний процес відрізняється єдністю часу реалізації усіх його стадій, які встановилися станом і безперервним відбором кінцевого продукту. В апаратах безперервної дії в будь-якій точці маси оброблюваного матеріалу або в будь-якому перетині такого апарату всі макроскопічні параметри (температура, тиск, концентрація, теплоємність, швидкість і т. д.) залишаються практично постійними.

У комбінованих процесах окремі стадії безперервного процесу можуть проводитися періодично або, протилежна ситуація, коли деякі стадії періодичного процесу проводяться безперервно.

Слід зазначити, що у ході опису періодичних процесів вжито термін "несталий" стан. Фактично, йдеться про нестійкість процесу, що безпосередньо пов'язано з раніше розглянутими – рівновагою, стабільністю і мінливістю складних систем.

Поняття нестійкості не є тривіальним. Можна виокремити багато типів несталості – структурна, функціональна, фазова, просторово-часова та ін. Розгляд наявності різноманітних типів несталості слід почати з того, що процеси можна умовно розподілити на *детерміновані* (їх результат можна точно спрогнозувати, зумовити) і *стохастичні* (результат можна спрогнозувати лише з імовірністю).

До першого типу належать процеси, описувані законами ньютонівської механіки. Всі теплові процеси належать до стохастичних (слід згадати, що в структурі рівняння для внутрішньої енергії тіла є ентропійний фактор, який відповідає за безповоротну втрату частини енергії у процесі передачі тепла від одного матеріального тіла іншому, а ентропія визначається через ймовірність розподілу станів). Умовність виокремлення детермінованих процесів часто демонструють на простому уявному експерименті. Якщо на певну матеріальну кульку, розташовану над посудиною, діє сила гравітації, то він однозначно впаде на дно посудини. Але якщо на дні посудини є тонка перегородка, точно розміщена під центром кульки, то передбачити місце положення кульки після падіння, тобто частини посудини, де вона виявиться, – однозначно неможливо.

За допомогою детермінованих процесів зручно пояснити поняття обмежень стійкості. Якщо масивна кулька покоїться на гладкій нескінченно протяжній площині під дією сили тяжіння, то її стійкість повністю визначена наявністю або відсутністю інших зовнішніх сил. У разі появи будь-якої зовнішньої сили (наприклад, горизонтальної сили  $F$ ), кулька втрачає стан спокою і котиться нескінченною площиною (рис. 17.1а), тобто нестійкість необмежена.

У випадках, коли кулька знаходиться не на нескінченній плоскій поверхні, нестійкість у зміні системи залежить від багатьох причин (геометрії поверхні та розміру кулі, величини діючої сили, початкового положення кулі на "вершині" або в "ямі", маси кулі, тривалості дії, що збурює сили, висоти обмежень і т. д.).

Деякі приклади наведені на рис. 17.1(б – е). Важливо зрозуміти, що навіть у детермінованих механічних системах абсолютного спокою абстрактне поняття, завжди є фактори збурення, здатним впливати на систему по-різному (одноразово, періодично, випадковим чином) і з різною силою. У ході цього розвиток нестійкості залежить від багатьох факторів, а рівновага – лише точка відліку в зміні стану складної системи під впливом збурення.

Очевидно, що і в економічних системах спостерігаються подібні нестійкості (коливання курсів цінних паперів, девальвація, крах, зміни попиту у разі появи контрафактну на ринку товарів і т. п.).

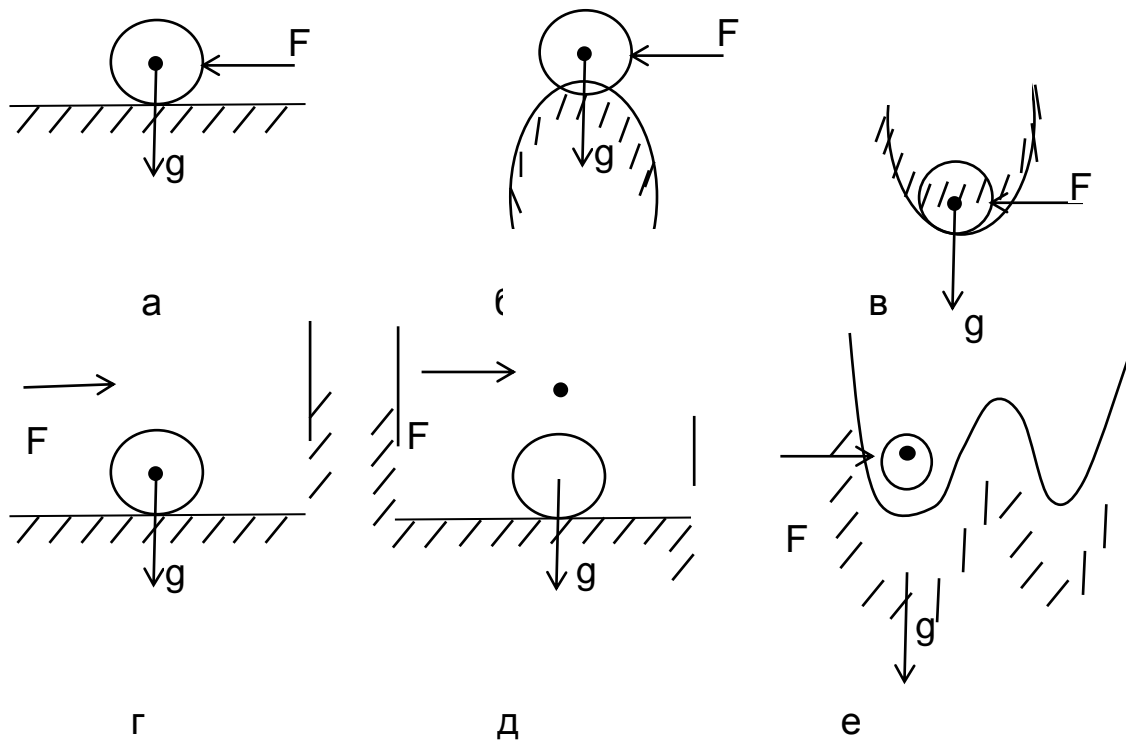


Рис. 17.1. Приклади нестійкості і обмежень:

(а – необмежена нестійкість, б – абсолютна нестійкість (лабільність), в – абсолютна стійкість (стабільність), г – односторонньо обмежена нестійкість (метастабільність), д – метастабільність (стійкість зліва і лабільність праворуч), е – відносна стійкість)

Слід зазначити, що теорія нестійкості для фізико-хімічних систем розвинулася під впливом необхідності пояснювати такі явища, як механічне биття, резонанс, критичні фазові переходи, розпад твердих розчинів та ін. Найбільш повно охоплює всі напрацювання флуктуаційно-біфуркаційна теорія (флуктуація – мале відхилення системи від рівноваги під дією збурень, біфуркація – значне відхилення системи під дією постійно

діючих збурень), теорія катастроф, теорія особливостей і автоколивальних режимів, теорія фазових портретів і аттракторів та ін. У спеціальних розділах математичної фізики напрацьовані методи аналізу нестійкості, застосовані до найскладніших процесів.

Технологічні процеси в більшості випадків подано комбінацією фізичних і хімічних явищ, описуваних диференціальними рівняннями. Для аналізу "елементарного" процесу його слід виокремити із загальної комбінації, а диференціальне рівняння або систему диференціальних рівнянь потрібно обмежити додатковими умовами, що додають однозначність трактування. Умови однозначності зазвичай ураховують: 1) розміри і конфігурацію системи (апаратури); 2) фізико-хімічні параметри речовин, що знаходяться в системі; 3) стан системи на її кордонах; 4) початкові параметри стану (температура, концентрація, тиск, швидкість і т. д.).

Умови однозначності можуть бути задані рівняннями, що взаємопов'язують ті чи інші фізичні величини і не тільки виділяють дане явище із загального процесу, а й дозволяють дати йому більш повну, деталізовану характеристику. Більш того, рішення диференціального рівняння безпосередньо залежить від установлених меж умов однозначності, а отримані рішення застосовують у технологічній практиці. Іноді диференціальні рівняння не можуть бути вирішені в загальній аналітичній формі і тоді умови однозначності вимагають додаткових експериментальних даних. Отримані під час цього рішення є приватними і поширюються на конкретний випадок досліджуваного процесу. Для узагальнення приватних рішень плідний підхід із застосуванням до обробки даних теорії подібності і методу аналізу розмірності.

Перш ніж розглянути основи теорії подібності, варто приділити увагу одиницям розмірності фізико-хімічних величин, що характеризують різні технологічні процеси. У 1960 р. на XI Генеральній конференції з мір та ваг прийнята міжнародна система одиниць СІ (міжнародне скорочення SI за першими літерами *System International*), уточнена на наступних конференціях. У даний час прийняті сім основних одиниць СІ, а всі інші є похідними від них.

Кожної основної одиниці СІ присвоєно символ (вказано в дужках):

- 1) час – секунда (Т);
- 2) довжина – метр (L);
- 3) кількість речовини – моль (N);
- 4) маса – кілограм (M);

- 5) сила світла (J);
- 6) термодинамічна температура – кельвін (Θ);
- 7) електричний струм (I).

Порядок вказівки символів розмірності прийнятий: LMTIΘNJ. Для позначення розмірності застосовують скорочення dim (від *dimension* – розмір). Так, розмірність щільності  $\dim \rho = L^{-3}M$ , розмірність обсягу  $\dim V = L^3$ , розмірність енергії  $\dim E = L^2MT^{-2}$  і т. п. Якщо всі ступені розмірності рівні нулю, то величина безрозмірна. Трохи випереджаючи цю тему, слід зазначити позитивне застосування принципу розмірності Макса Планка. Коли він увів, під час розгляду мікросвіту, дві фундаментальні постійні ( $h = 6,62618 \cdot 10^{-34}$  Дж·с і  $k = 1,38066 \cdot 10^{-23}$  Дж·к), то звернув увагу на можливість побудувати систему одиниць, що не вимагає штучних еталонів і ґрунтується лише на значеннях фундаментальних констант. У ході цього одиниці Планка визначають і граничний масштаб відповідних величин:

$$\text{довжина } l_n = \left( \frac{j \cdot h}{c^3} \right)^{0,5} = 5,110 \cdot 10^{-31} \text{ м};$$

$$\text{час } t_n = \left( \frac{j \cdot h}{c^5} \right)^{0,5} = 1,7016 \cdot 10^{-43} \text{ с};$$

$$\text{маса } m_n = \left( \frac{h \cdot c}{j} \right)^{0,5} = 6,189 \cdot 10^{-9} \text{ кг};$$

$$\text{частота } \omega_n = \left( \frac{c^5}{h \cdot j} \right)^{0,5} = 0,5863 \cdot 10^{43} \text{ с}^{-1};$$

$$\text{енергія } \varepsilon_n = \left( \frac{h \cdot c^5}{j} \right)^{0,5} = 0,5563 \cdot 10^9 \text{ Дж};$$

$$\text{температура } t_n = \frac{1}{k} \left( \frac{h \cdot c^5}{j} \right)^{0,5} = 4,029 \cdot 10^{31} \text{ К},$$

де  $j$  – гравітаційна стала;

$c$  – швидкість світла в вакуумі.

У теорії подібності явища вважають подібними, якщо відношення величин, що сходні і які їх характеризують, постійні. Розрізняють такі види

подібності: 1) геометрична; 2) тимчасова; 3) фізичних величин; 4) початкових і граничних умов.

Геометрична подібність означає, що подібні розміри даного тіла і порівнюваного – паралельні і їх відношення виражається постійною величиною (константою подібності).

Якщо розглянута система (тіло) знаходиться в русі, то всі її точки (за наявності геометричної подоби) переміщуються тільки за подібними траєкторіями і проходять подібний шлях.

Тимчасова подібність означає, що подібні точки й елементи будови подібних систем, рухаючись геометрично подібними траєкторіями, проходять геометрично подібні шляхи в проміжки часу, відношення яких є постійною величиною.

Подібність фізичних величин припускає, що в порівнюваних системах відношення фізичних характеристик двох будь-яких подібних точок або частинок, аналогічно розміщених у просторі і часі, є величина постійна. Цей вид подібності включає і подібність сукупності значень фізичної величини або полів фізичної величини.

Подібність початкових і граничних умов передбачає витримування геометричної, тимчасової та фізичної подібності в початкових умовах розвитку процесу і за граничних значень умов.

Константи подібності (інваріанти, симплекси, критерії) безрозмірні і під час переходу від однієї системи до подібної – зберігають своє значення (зазвичай їх позначають у вигляді  $i = idem$  (те ж саме)). Іноді інваріанти подібності можуть бути виражені не тільки у вигляді відношення простих однорідних величин, але й у вигляді відношення більш складних різнорідних величин. У таких випадках вживається термін "критерій" і часто позначається початковими буквами імен видатних учених. Наприклад, за законом Ньютона – рівнодіюча зовнішніх сил  $f$  дорівнює добутку маси тіла ( $m$ ) на його прискорення ( $\frac{d\omega}{d\tau}$  – зміна швидкості  $\omega$  за зміною часу  $\tau$ ), тобто:

$$f = m \cdot \frac{d\omega}{d\tau}. \quad (17.1)$$

З цього закону для подібних систем інваріант подібності:

$$idem = \frac{f \cdot \tau}{m \cdot \omega}. \quad (17.2)$$

Цей інваріант є відношенням складних різнорідних величин, його правильно назвати критерієм подібності (він відображає сутність явища) і позначають його ( $Ne$ ):

$$Ne = \frac{f \cdot \tau}{m \cdot \omega} = \text{idem}. \quad (17.3)$$

Теорією подібності розроблені багато питань і доведені необхідні теореми. Основних теорем три і вони характеризують:

1. Зв'язок між константами подібності, що дозволяють дати аналітичні вираження для критеріїв подібності. Подібні явища мають однакові критерії подібності. З цього випливає, що в подібних системах критерії подібності зберігають своє значення і їх відношення рівні одиниці. Наприклад, для критерію Ньютона у деяких двох подібних системах 1 і 2:

$$\frac{\frac{f_1 \cdot \tau_1}{m_1 \cdot \omega_1}}{\frac{f_2 \cdot \tau_2}{m_2 \cdot \omega_2}} = 1 \quad (17.4)$$

або

$$\frac{\frac{f_1 \cdot \tau_1}{f_2 \cdot \tau_2}}{\frac{m_1 \cdot \omega_2}{m_2 \cdot \omega_1}} = 1. \quad (17.5)$$

Таким чином, є можливість записати таке відношення через константи подібності відповідних видів ( $a$ ):

$$\frac{a_f \cdot a_\tau}{a_m \cdot a_\omega} = 1 = C. \quad (17.6)$$

Величину  $C$  називають індикатором подібності, яка для подібних явищ дорівнює одиниці. Якщо константи подібності знайдені з умов однозначності, то утворені в такому випадку критерії мають назву визначальних.

Розглянута теорема встановлює, які величини треба вимірювати експериментально (всі ті, які входять до критеріїв подібності).

2. Як треба обробляти експериментальні дані, щоб встановити можливість подати інтеграл процесу як функцію від критеріїв подібності диференціального рівняння. Відповідно до цієї теореми, будь-яка залежність між змінними, що характеризують процес, може бути подана у вигляді залежності між критеріями подібності  $k_1, k_2, \dots, k_n$  в узагальненій формі критеріального рівняння:  $f(k_1, k_2, \dots, k_n) = 0$ . Тому експериментальні дані можна подати у вигляді функцій від критеріїв подібності.

3. Які умови необхідні і достатні, щоб процеси були подібні? Для подібних явищ, умови однозначності, що подібні і визначають критерії, складені з умов однозначності, чисельно однакові.

Перераховані теореми теорії подібності застосовують для випадків, коли вдається скласти диференціальне рівняння складного процесу. У багатьох випадках описати складний процес вдається лише в найзагальнішому вигляді, у формі невизначеної функції шуканої величини від визначальних її величин. Наприклад, під час руху рідини коефіцієнт тепловіддачі стінці апарату залежить від геометрії стінки ( $l$ ), швидкості рідини ( $\omega$ ), її щільності ( $\rho$ ), в'язкості ( $\mu$ ), теплоємності ( $c$ ), теплопровідності ( $\lambda$ ) та ін. В аналітичній формі диференціальне рівняння процесу записати не є можливим і вдається лише вказати невизначену функцію вигляду:  $\alpha = f(l, \omega, \rho, \mu, c, \lambda \dots)$ . У такому випадку така функціональна залежність може бути конкретизована за допомогою теорії розмірності.

Основу теорії розмірності становить  $\pi$ -теорема: загальна функціональна залежність, що зв'язує між собою  $n$  величин за умови  $m$  основних одиниць, може бути наведена у вигляді залежності між  $(n - m)$  безрозмірними відношеннями цих величин, а у разі наявності подоби – у вигляді зв'язку між  $(n - m)$  критеріями подібності.

Слід розглянути загальну схему застосування теорії розмірності з використанням зазначеної теореми. Нехай складний процес описується п'ятьма фізичними величинами ( $\alpha, \beta, j, t, \mu$ ), кожна з яких виражається трьома основними одиницями вимірювання ( $L, T, M$ ), тобто  $n = 5, m = 3$ . Загальна функціональна залежність невизначеного виду  $f(\alpha, \beta, j, t, \mu) = 0$  на підставі  $\pi$ -теореми може бути виражена двома  $(n-m)$  безрозмірними відношеннями у вигляді функції  $\phi(\pi_1, \pi_2) = 0$ , де  $\pi_1, \pi_2$  – відповідні безрозмірні відношення. Для спрощення прикладу, слід взяти незначний вплив на процес величини  $\mu$  (нехтувати нею), а за шукану величину прийняти  $\alpha$ . Тоді:

$$\alpha = f_1(\beta, j, t). \quad (17.7)$$



На підставі π-теорема α можна виразити добутком величин, що визначають її, в деяких ступенях (x, y, z):

$$\alpha = \beta^x \cdot j^y \cdot \tau^z. \quad (17.8)$$

Варто записати розмірності величин в аналогічній формі:

$$[\alpha] = [L^a \cdot T^b \cdot M^c], \quad (17.9)$$

$$[\beta] = [L^d \cdot T^e \cdot M^f], \quad (17.10)$$

$$[j] = [L^g \cdot T^k \cdot M^l], \quad (17.11)$$

$$[\tau] = [L^n \cdot T^p \cdot M^r]. \quad (17.12)$$

Підставляючи (17.9) – (17.12) у (17.8), буде отримано:

$$[L^a \cdot T^b \cdot M^c] = [L^d \cdot T^e \cdot M^f]^x \cdot [L^g \cdot T^k \cdot M^l]^y \cdot [L^n \cdot T^p \cdot M^r]^z. \quad (17.13)$$

Розкриваючи дужки в правій частині (17.13) і групуючи однорідні члени, буде отримано:

$$[L^a \cdot T^b \cdot M^c] = L^{dx+gy+nz} \cdot T^{ex+ky+pz} \cdot M^{fx+ly+rz}. \quad (17.14)$$

Порівнюючи показники ступенів за умови однакових основних одиниць лівої і правої частин рівняння (17.14), буде отримано:

для одиниць довжини ( $a = dx + gy + nz$ );

для одиниць часу ( $b = ex + ky + pz$ );

для одиниць маси ( $c = fx + ly + rz$ ).

Три отриманих рівняння з трьома невідомими можуть бути об'єднані в систему і вирішені. Рішення дає чисельні значення показників (x, y, z). Нехай ці рішення такі:  $x = A$ ,  $y = B$ ,  $z = C$ . Тоді рівняння (17.8) набуде вигляду:

$$\alpha = \beta^A \cdot j^B \cdot \tau^C. \quad (17.15)$$

Такого виду рівняння легко проводяться до безрозмірного вигляду діленням лівої частини на праву:

$$\frac{\alpha}{\beta^A \cdot j^B \cdot \tau^C} = 1 \quad \text{або} \quad \Phi \left( \frac{\alpha}{\beta^A \cdot j^B \cdot \tau^C} \right) = 0. \quad (17.16)$$

Якщо умовами однозначності явище, що розглядається, видокремлюється в якості одиничного, то:

$$\varphi \left( \frac{\alpha_1}{\beta_1^A \cdot j_1^B \cdot \tau_1^C} \right) = 0. \quad (17.17)$$

Тоді за наявності подібності будь-який інший процес буде описуватися рівнянням:

$$\varphi_i \left( \frac{\alpha_i}{\beta_i^A \cdot j_i^B \cdot \tau_i^C} \right) = 0. \quad (17.18)$$

Безрозмірний комплекс  $\frac{\alpha}{\beta^A \cdot j^B \cdot \tau^C}$  буде критерієм подібності.

На закінчення слід зазначити, що за умови рівності кількості фізичних величин, що описують процес; кількості одиниць їх розмірностей (тобто  $N = m$ ) – аналіз неможливий і в остаточний результат повинні ввійти або інші комбінації величин, або вихідне рівняння не містить усіх величин, що характеризують процес (наприклад, величиною  $\mu$  неможливо було нехтувати). Крім того, за допомогою теорії розмірності неможливо визначення умов однозначності, що можуть бути встановлені тільки шляхом виведення диференціальних рівнянь для аналізованого складного процесу.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Наведіть приклади різних видів механічної нерівноваженості.
2. Наведіть основні умови однозначності фізико-хімічних процесів.
3. Які одиниці вимірювання прийнято за основні у міжнародній системі СІ?
4. Охарактеризуйте такі види подібності, як геометрична, часова, фізичних величин, початкових та граничних умов.
5. Дадайте визначення поняттю "інваріант подібності".
6. Які можливості надає використання теорем теорії подібності під час аналізу складних фізико-хімічних процесів?

## 18. Гідродинамічні процеси

У технологічних системах матеріали піддаються обробці найчастіше в рідкому і газоподібному станах. Речовини в рідкому і газоподібному станах можуть бути неоднорідними, поданими сумішшю з іншими речовинами, які можуть бути, в свою чергу твердими, рідкими, газоподібними або змішаними речовинами. Цією обставиною зумовлене і широке поширення процесів, пов'язаних із розподілом неоднорідних речовин гідромеханічними методами: відставання, флотація, фільтрація, центрифугування, а також процеси змішування. Усі ці процеси ґрунтуються на загальних законах руху, пізнаваних прикладною механікою у розділах гідростатики і гідродинаміки. У цілому в гідравліці прийнято об'єднувати рідини, гази і пари під єдиним об'єктом вивчення – рідиною. Подібне наближення обґрунтоване, оскільки за умови швидкостей руху і газів, і рідин нижчих швидкості звуку закони руху однакові і виконуються з високою точністю.

У гідравліці вводять поняття про гіпотетичну ідеальну рідину, яка відрізняється від реальної (в'язкої) рідини абсолютною нестисливістю під дією тиску і яка не змінює густини під час змін температури, а також не володіє в'язкістю. Реальні рідини підрозділяють на краплинні і пружні (пари і гази). Краплинні рідини володіють дуже малим стисненням під час дії тиску і дуже малим коефіцієнтом об'ємного розширення у разі підвищення температури. Пружні рідини здатні змінювати свій об'єм під час дії на них температури або тиску. Їх щільність з певною похибкою може бути розрахована на основі рівняння стану для ідеальних газів:

$$PV = \frac{m}{n} R \cdot T, \quad (18.1)$$

де  $P$  – тиск,  $\text{Н/м}^2$ ;

$T$  – температура,  $\text{К}$ ;

$m$  – маса 1 кмоль газу ( $\text{кг}$ );

$M$  – молекулярна маса газу ( $\text{кг}$ );

$R = 8,314 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{К}$ .

З рівняння (18.1):

$$\rho = \frac{m}{n} = (P \cdot M) / RT. \quad (18.2)$$

Рідина завжди чинить тиск на дно і стінки посудини, в якому вона знаходиться, а також на поверхню будь-якого тіла, в неї зануреного. Тиск рідини, що припадає на одиницю поверхні, називають питомим тиском. Для вимірювання тиску рідин або газів усередині посудин, трубопроводів застосовують прилади (манометри), які показують різницю тиску абсолютного (всередині судини) і тиску атмосфери зовнішнього середовища (барометричного), тобто вимірюють по суті надлишковий тиск. Якщо барометричний тиск вище тиску рідини, то стверджують про вимірювання розрідження (в посудині вакуум, ступінь глибини якого і замірюється). Тиск у будь-якій точці рідини, що спочиває, однаковий в усіх напрямках, в іншому випадку рідина б переміщалася всередині займаного нею обсягу судини.

Характерною властивістю всіх рідин є *в'язкість* – здатність чинити опір зусиллям, що викликає відносне переміщення її частинок. Причиною наявності в'язкості є внутрішнє тертя. З позицій атомно-молекулярної будови речовини рідину розміщену між двома паралельними плитами площею  $F$  можна розглядати як таку, що складається з нескінченно великого числа елементарних шарів товщиною  $dn$ . У разі прикладання дотичної сили  $T$  до однієї з пластин шари починають рухатися, причому кожен (за умови нерухомої нижньої пластини) шар рухається зі швидкістю  $W + dW$ , тобто на нескінченно малу величину  $dW$  більш швидше нижнього шару. У ході цього дотична сила  $T$  пропорційна ще й площі пластин  $F$ :

$$|T| = \mu \cdot F \left| \frac{dW}{dn} \right|, \quad (18.3)$$

де  $\mu$  – коефіцієнт пропорційності або динамічний коефіцієнт в'язкості.

Відношення  $|T|$  до  $F$  позначають і називають *напругою внутрішнього тертя* (напругою зсуву або дотичним напруженням):

$$\tau = \mu \cdot \left| \frac{dW}{dn} \right|. \quad (18.4)$$

Величина завжди позитивна, а знак (18.4) без урахування модуля повинен залежати від градієнта швидкості. Прийнято нормаль до поверхні шарів рідини, що переміщаються, проводити в напрямі зменшення

швидкості і вважають градієнт швидкості завжди спадаючим, що перетворює (18.4):

$$\tau = -\mu \cdot \frac{dW}{dn}. \quad (18.5)$$

Рівняння (18.5) є вираженням *закону внутрішнього тертя Ньютона* – напруга внутрішнього тертя між шарами рідини прямо пропорційна градієнту швидкості її перебігу.

У міжнародній системі вимірювання (СІ) одиницею величини динамічної в'язкості є  $[\text{Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2]$ . Розмірність  $\mu$  легко перевірити відповідно до розмірностей інших фізичних величин, що входять в (18.5). Іноді в'язкість рідин характеризують кінематичною в'язкістю (або кінематичним коефіцієнтом) – відношення динамічної в'язкості до щільності рідини. Одиницею вимірювання цієї величини є  $[\text{м}^2 / \text{с}]$ . В'язкість крапельних рідин знижується зі зростанням температури, а в'язкість газів – навпаки. Рідини, що підкоряються (18.5) називають нормальними або ньютонівськими, але на практиці часто доводиться мати справу з не ньютонівськими рідинами – розчинами полімерів, розплавами солей, густими суспензіями і т. д.

Іншою важливою характеристикою рідин є *поверхнєве напруження*. Під час контакту крапельних рідин з газом або іншими рідинами, які майже не змішуються, поверхня розділу між ними прагне до мінімуму під дією поверхневих сил. Так, краплі в гравітаційному полі набувають форми близької до кулі через те, що молекули рідини усередині обсягу відчують практично однаковий вплив, а молекули на поверхні розділу фаз притягуються внутрішніми молекулами сильніше, ніж молекулами навколишнього середовища. Відповідно, на поверхні рідини виникає тиск, вектор якого спрямований всередину по нормалі до поверхні. Цей тиск прагне зменшити поверхню до мінімуму, чому відповідає сферична форма. Тому для відриву "частинки" рідини, тобто для збільшення поверхні розділу потрібна витрата енергії проти такого тиску. Отже, роботу з подолання внутрішніх сил і необхідну для утворення нової одиниці поверхні можна вважати міжфазним або поверхневим натягом ( $\sigma$ ). Розмірність цієї фізичної величини нескладно визначити з наведеного формулювання:  $[\sigma] = [\text{Дж} / \text{м}^2] = [\text{Н} \cdot \text{м} / \text{м}^2] = [\text{Н} / \text{м}]$ . Фактично, поверхневий натяг можна розглядати в якості сили, що діє на одиницю довжини поверхні розділу між рідиною і дотичним з нею середовищем. Очевидно, що зі збільшенням температури поверхневий натяг зменшується.

У гідростатиці розглядається рівновага рідин і газів, що знаходяться в умовах відносного спокою, коли навіть під час руху рідини її частки не перемішуються один з одним, а значить внутрішнє тертя відсутнє і рідину можна вважати ідеальною. У стані відносного спокою форма об'єму рідини незмінна і вона переміщується як єдине ціле, подібно твердим тілам. Прикладом відносного спокою рідини (щодо стінок судини) можна вважати рівномірно рухливу цистерну з водою, рідина в центрифугі за умови постійної кутової швидкості її обертання і т. д. Разом із тим, під час відносного спокою не нехтують дією тиску і силою тяжіння, а також силою інерції рідини, що переміщується спільно з посудиною.

Диференціальні рівняння Ейлера визначають умови рівноваги елементарного об'єму рідини і показують, що гідростатичний тиск ( $P$ ) у довільно взятій точці рідини (щільністю  $\rho$  і координатами  $x, y, z$ ) не залежить від вибраного напрямку:

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{\partial p}{\partial x} = 0, \\ -\frac{\partial p}{\partial y} = 0, \\ -\rho \cdot g - \frac{\partial p}{\partial z} = 0. \end{array} \right. \quad (18.6)$$

Рівняння (18.6) виведені за умови спрямованості сили тяжіння паралельно осі  $z$ . Якщо сила тяжіння буде спрямована під деяким кутом до осей координат, то у відповідні рівняння (18.6) увійдуть величини проекції цієї сили. Від приватних диференціалів (18.6) можна перейти до повного диференціалу – до форми запису загального вираження закону розподілу гідростатичного тиску в об'ємі рідини в посудині у формі паралелепіпеда з ребрами  $dx, dy, dz$ :

$$-\left( \frac{\partial p}{\partial x} dx + \frac{\partial p}{\partial y} dy + \frac{\partial p}{\partial z} dz \right) - gdz = 0$$

або 
$$dp - gdz = 0. \quad (18.7)$$

Основне рівняння гідростатики виводять інтегруванням (18.7):

$$z + \frac{p}{\rho} = z_0 + \frac{p_0}{\rho}, \quad (18.8)$$

де  $z$  і  $z_0$  – висота занурення двох точок у рідині;

$p$  і  $p_0$  – гідростатистичний тиск у цих точках;

$$j = \rho \cdot g.$$

Величину  $p / j$  називають напором тиску або п'єзометричним напором. З рівняння (18.8) видно, що для кожної точки рідини, що спочиває, сума висоти занурення і напору тиску є постійною величиною. Доданки (18.8) мають певний енергетичний сенс. Напір тиску характеризує питому енергію, що припадає на одиницю ваги рідини [Дж / Н]. Висота занурення (іноді називають нівелірною висотою або геометричним тиском) під час домноження і розподілу на одиницю ваги рідини набуває енергетичну розмірність і характеризує питому потенційну енергію положення точки над обраною площиною порівняння. Тому сума відповідних енергетичних величин у (18.8) дорівнює загальній потенційній енергії щодо одиниці ваги рідини. Цю суму називають повним гідростатичним напором, а рівняння (18.8) є окремим випадком закону збереження енергії – питома потенційна енергія у всіх точках рідини, що спочиває, є величина постійна.

В іншій формі запису рівняння (18.8) відомо під назвою *закону Паскаля*:

$$p = p_0 + \rho \cdot g(z_0 - z). \quad (18.9)$$

Згідно з (18.9) тиск, що створюється в будь-якій точці рідини, що спочиває і не стикається, передається однаково всім точкам її обсягу. Закон Паскаля широко використовується в практиці для визначення висоти підняття рідин у сполучених посудинах під час вимірювання рівнів заповнюваності, а також у ході розрахунків співвідношень діаметрів поршнів і переданих зусиль у гідравлічних пресах.

У гідродинаміці рушійною силою під час перебігу рідин вважають різницю тисків, створюваних насосами або компресорами, або створюваних внаслідок різниці рівнів або щільності рідин. Тому закони гідродинаміки дозволяють визначати різницю тиску, необхідну для переміщення деякої кількості рідини з необхідною швидкістю і втратою енергії на це переміщення. Може вирішуватися і зворотне завдання. Рух рідин визначає ряд факторів, які розглядаються стосовно до певного каналу або труби. За витрати рідини приймають її обсяг, що протікає через який-небудь поперечний переріз труби в одиницю часу [ $\text{м}^3 / \text{с}$ ]. Середня швидкість

рідини визначається як частка від ділення обсягу рідини, що проходить в одиницю часу, на площу поперечного перерізу каналу або труби [м / с]. Очевидний взаємозв'язок витрати (Q), швидкості течії рідини (W) і площі перетину каналу (S):

$$W = \frac{Q}{S}. \quad (18.10)$$

Масову витрату рідини (M) можна отримати з урахуванням щільності рідини  $\rho$ :

$$M = \rho \cdot W \cdot S [\text{кг/с}]. \quad (18.11)$$

У (18.11) величина  $\rho \cdot W$  є масовою швидкістю рідини [кг / м<sup>2</sup> · с].

Важливою характеристикою під час руху рідин є поняття сталого потоку. Рух рідини вважається сталим або стаціонарним, якщо швидкість часток потоку та інші фактори руху (щільність, тиск, температура тощо) не змінюються в часі в кожній фіксованій точці простору, через яку проходить рідина. Відповідно, для кожного перерізу потоку витрати рідини постійні в часі. У ході цього будь-який з факторів руху (наприклад, швидкість  $W_x$  у деякому напрямі  $x$ ) може мати різні значення в різних точках  $W_x = f(x, y, z)$ , але в будь-якій точці швидкість не змінюється з часом, тобто  $\frac{\partial W_0}{\partial \tau} = 0$ . Для несталого потоку фактори руху будуть

функцією не тільки просторових координат, але й часу, тобто  $\frac{\partial W_0}{\partial \tau} \neq 0$ .

Рух рідин може характеризуватися режимом течії, який вперше досліджував О. Рейнольдс (1883 р.). За умови ламінарного режиму течії всі частинки рідини рухаються паралельними траєкторіями. Іноді цей режим називають струминним, оскільки кожний струмінь рідини рухається паралельно іншим. Під час збільшення швидкості рідини понад певного граничного значення окремого потоку набуває хвилеподібний рух, який починає розмиватися і змішуватися з іншими. Фактично окремі частки рідини перестають рухатися паралельними траєкторіями, перемішуються в поперечному напрямі. Режим течії, за якого окремі частинки рідини рухаються заплутаними, хаотичними траєкторіями, у той час, коли вся



маса рідини переміщається в одному напрямі, називають *турбулентним*. За умови турбулентного режиму відбуваються пульсації швидкостей, під дією яких частинки рідини відчувають поперечні імпульси і переміщуються перетином потоку, приводячи до його інтенсивного перемішування. Очевидно, що турбулентний режим вимагає великих енергетичних витрат на переміщення рідини.

Практичні експерименти показали, що перехід від ламінарного до турбулентного режиму течії відбувається тим легше, чим менша в'язкість рідини  $\mu$  і більша масова швидкість рідини  $\rho \cdot g$  і діаметр каналу  $d$ . Рейнольдс об'єднав ці величини в безрозмірному комплексі  $w d \rho / \mu$ , який дозволяє судити про реальний перебіг рідин і має назву критерію Рейнольдса (Re):

$$Re = \frac{w \cdot d \cdot \rho}{\mu}. \quad (18.12)$$

По суті Re відображає співвідношення між силами в'язкості та інерції в рухомій рідині. Під час руху багатьох рідин прямими гладкими трубами встановлено критичне значення критерію. Для рідин, що мають менше значення Re, спостерігається ламінарний режим течії, у разі значень Re в інтервалі від 2 320 до  $\sim 10\,000$  режим течії перехідний, нестійкий турбулентний, а у разі значення Re вище 10 000 наголошується встановлення розвиненої турбулентності. Багато поколінь студентів для запам'ятовування (18.12) вдаються до асоціації з фразою "ві-д-ро меду".

На практиці частіше спостерігаються режими течії, що відрізняються від ламінарного, в яких розподіл швидкостей за перетинами каналу істотно залежить від значення Re, тобто  $w / w_{\max} = f(Re)$ . Під час ламінарної течії  $w = 0,5w_{\max}$ , за  $Re = 10\,000$  значення середньої швидкості потоку стає ближче до максимальної швидкості струменя  $w = 0,8w_{\max}$  і ця тенденція зберігається у процесі підвищення Re (за  $Re = 10^8 w = 0,9w_{\max}$ ). У перетині каналу умовно розрізняють центральну зону або ядро потоку, де зазначається розвинена турбулентність, а також прикордонна зона поблизу стінок каналу, де відбувається перехід від режиму турбулентної до ламінарної течії. У самої стінки є тонкий шар, для якого сили в'язкості надають переважаючий вплив на рух рідини і швидкість потоку прагне до нуля в контактному шарі. Цей дуже тонкий шар відіграє істотну роль у створенні гідравлічного опору і значно впливає на розвиток процесів тепло- і масообміну в рухомих рідинах.

Залежність між швидкостями будь-якої точки потоку (в координатах  $x, y, z$ ) легко задається в приватних похідних за умови суцільності потоку або нерозривності руху, тобто в потоці відсутні порожнечі, не заповнені рідиною:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \frac{\partial(\rho w_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho w_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w_z)}{\partial z} = 0. \quad (18.13)$$

Це рівняння нерозривності потоку для несталого руху стисливої рідини. Для крапельних рідин можна прийняти значення  $\rho = \text{const}$ , оскільки вони практично нестисливі. Таке ж припущення справедливо для газів за умови ізотермічності і швидкостей значно менших швидкості звуку. У цьому випадку (18.13) перетвориться в диференціальне рівняння нерозривності потоку нестисливої рідини:

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} = 0. \quad (18.14)$$

Інтегруванням (18.14) за площею потоку буде одержано рівняння сталості витрат:

$$\rho w s = \text{const}. \quad (18.15)$$

Рівняння (18.15) показує, у разі усталеного руху рідини, що повністю заповнює канал, через кожен його поперечний переріз площею  $S$  проходить однакова маса рідини. Для каналних рідин  $\rho_1 = \rho_2 = \text{const}$  і  $w s = \text{const}$ , оскільки об'ємні витрати рідини постійні для різних перетинів, а площі цих перерізів обернено пропорційні швидкостям потоку в цих перетинах.

Згідно з (18.15) масова витрата рідини через початковий перетин каналу повинна бути рівна її витраті через кінцевий перетин каналу, тобто це окремий випадок закону збереження маси який виражає матеріальний баланс потоку.

Для сталого потоку ідеальної рідини (не володіє в'язкістю, рухається без тертя) Ейлером отримані диференціальні рівняння руху:

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{dw_x}{d\tau} = -\frac{\partial p}{\partial x}; \\ \rho \frac{dw_y}{d\tau} = -\frac{\partial p}{\partial y}; \\ \rho \frac{dw_z}{d\tau} = -\rho \cdot g - \frac{\partial p}{\partial z}. \end{array} \right. \quad (18.16)$$

Або повні диференціали швидкостей за часом визначаються приватними похідними швидкостей за координатами:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dw_x}{d\tau} = \frac{\partial w_x}{\partial x} \cdot w_x + \frac{\partial w_x}{\partial y} \cdot w_y + \frac{\partial w_x}{\partial z} \cdot w_z; \\ \frac{dw_y}{d\tau} = \frac{\partial w_y}{\partial x} \cdot w_x + \frac{\partial w_y}{\partial y} \cdot w_y + \frac{\partial w_y}{\partial z} \cdot w_z; \\ \frac{dw_z}{d\tau} = \frac{\partial w_z}{\partial x} \cdot w_x + \frac{\partial w_z}{\partial y} \cdot w_y + \frac{\partial w_z}{\partial z} \cdot w_z. \end{array} \right. \quad (18.17)$$

Для реальних, в'язких рідин крім сил тиску і тяжкості необхідно врахувати тертя, з урахуванням якого отримано рівняння Нав'є – Стокса:

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{dw_x}{d\tau} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \cdot \nabla^2 \cdot w_x; \\ \rho \frac{dw_y}{d\tau} = -\frac{\partial p}{\partial y} + \mu \cdot \nabla^2 \cdot w_y; \\ \rho \frac{dw_z}{d\tau} = -\rho \cdot g - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \cdot \nabla^2 \cdot w_z. \end{array} \right. \quad (18.18)$$

У (18.18)  $\nabla^2$  – оператор Лапласа або сума других похідних за осями координат:

$$\nabla^2 w_x = \frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial z^2}. \quad (18.19)$$

У лівих частинах (18.18) записані проекції рівнодіючої сили інерції, тобто добуток маси одиниці об'єму на проекцію її сил прискорення. У правих частинах доданок  $\rho \cdot g$  відображає вплив сили тяжіння, приватні похідні тиску за координатами – вплив мінливого гідростатичного тиску, а

добуток в'язкості на суму других похідних проекцій швидкості – вплив сил тертя на рух потоку рідини. Кожен член рівняння (18.18) має різницю відповідної сили (тяжкості, тиску, тертя або інерції), віднесеної до одиниці об'єму рідини. Для ідеальної рідини рівняння (18.18) зводиться до рівняння руху Ейлера (18.16) або (18.17). На практиці найбільш повний опис руху рідин отримують у разі спільного вирішення рівняння суцільності потоку і рівняння Нав'є – Стокса. Самостійне рішення рівняння руху Ейлера дає під час інтегрування рівняння Бернуллі:

$$z + \frac{p}{\rho \cdot g} + \frac{w^2}{2 \cdot g} = \text{const.} \quad (18.20)$$

Рівняння Бернуллі цінне тим, що для будь-яких двох поперечних перерізів потоку гідродинамічний напір залишається постійним, тобто:

$$z_1 + \frac{p_1}{\rho \cdot g} + \frac{w_1^2}{2 \cdot g} = z_2 + \frac{p_2}{\rho \cdot g} + \frac{w_2^2}{2 \cdot g}. \quad (18.21)$$

Два перших доданків у гідродинамічному напорі ( $z$  і  $p/\rho g$ ) входили в основне рівняння гідростатики (нівелірна висота і натиск тиску) і складають статичний напір. Ці величини можуть бути виражені в одиницях довжини і в одиницях питомої енергії, тобто енергії одиниці ваги рідини. Третю складову (18.20) називають швидкісним або динамічним напором, що характеризує питому кінетичну енергію в даній точці потоку, що також має розмірність довжини. Таким чином, сенс (18.20) у збереженні постійної суми потенційної і кінетичної енергії рідини для кожного поперечного потоку, тобто це окремий випадок закону збереження енергії і виражається він енергетичним балансом потоку. Для реальних в'язких рідин рівняння Бернуллі має вигляд:

$$z_1 + \frac{p_1}{\rho \cdot g} + \frac{w_1^2}{2 \cdot g} = z_2 + \frac{p_2}{\rho \cdot g} + \frac{w_2^2}{2 \cdot g} + h_n, \quad (18.21)$$

де  $h_n$  – втрачений напір, що характеризує питому енергію, яка витрачається на подолання гідравлічного опору під час руху рідини від точки 1 до точки 2.

У технологічній практиці закони гідростатики та гідродинаміки мають найширше застосування для опису технологічних процесів (витікання і перекачування рідин, рух тіл у рідинах і газах, створення псевдозріджених шарів, барботаж, кавітація тощо) і створення різного устаткування і технічних пристроїв (пневмометричні прилади, мірні діафрагми і сопла, насоси та компресори, системи трубопроводів і т.д.).

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Надайте визначення терміна "ідеальна рідина".
2. Визначте розподіл рідин на крапельні та пружні.
3. Охарактеризуйте таку властивість рідин, як в'язкість.
4. Охарактеризуйте таку властивість рідин, як поверхневий натяг.
5. Чому гідростатичний тиск у будь-якій точці рідини не залежить від обраного напрямку (рівняння Ейлера)?
6. Чому згідно з основним рівнянням гідростатики сума висоти занурення та напору тиску для кожної точки рідини є сталою величиною?
7. Як пов'язані витрати, швидкість течії та площа каналу?
8. Надайте сутність поняттю "стаціонарний потік".
9. Надайте математичну форму запису для визначення критерію Рейнольдса.
10. Надайте характеристику ламінарного та турбулентного режимів течії.
11. Які прикладні проблеми розв'язують закони гідростатики та гідродинаміки?

## **19. Теплові процеси**

Технологічні процеси часто можуть відбуватися лише за певної температури, яку забезпечують шляхом підведення або відведення теплової енергії. Технологічні процеси, швидкість яких визначається швидкістю підведення або відведення тепла, називають тепловими процесами. Рушійною силою перенесення тепла від одного тіла до іншого є різниця температур цих тіл, а сам процес передачі теплової енергії від більш нагрітого тіла менш нагрітому називають *теплообміном*. У міру вирівнювання температур у результаті теплообміну інтенсивність руху частинок (молекул, атомів, вільних електронів) у більш нагрітому тілі знижується, а в менш

нагрітому – зростає. Тіла, які беруть участь у теплообміні, називають теплоносіями.

Особливості та закономірності процесів розповсюдження тепла – теплопередача – вивчаються науковою дисципліною, в якій розрізняють три основних способи поширення тепла: теплопровідність, конвекція і теплове випромінювання.

*Теплопровідність* – вид теплообміну, за якого перенесення тепла відбувається в умовах тісного контакту внаслідок хаотичного руху і зіткнення мікрочастинок зіткнених тіл. Для твердих тіл теплопровідність є основним видом поширення тепла.

*Конвекція* – вид теплообміну, за якого перенесення тепла відбувається внаслідок руху та перемішування мікроскопічних об'ємів газів або рідин, що мають розходження питомих ваг у різних точках їх обсягу, нерівномірний просторовий розподіл температур або перебувають під впливом зовнішніх механічних впливів.

*Теплове випромінювання* – вид теплообміну, за якого безпосередній контакт відсутній, а тепла енергія одного тіла виділяється у формі променевої енергії, поширюється в просторі і знову перетворюється на теплову енергію у разі часткового або повного поглинання променистої енергії іншим тілом. Промениста енергія є електромагнітними коливаннями з різною довжиною хвиль, визначених тепловим рухом атомів або молекул випромінюючого тіла. Як правило, під час променистого теплообміну враховують лише процеси випромінювання і поглинання.

У реальних ситуаціях тепло передається не яким-небудь окремим видом теплообміну, а комбінованим способом із певним ступенем внеску кожного з видів у сумарний процес. У безперервно діючих апаратах температура в різних точках експлуатаційного простору не змінюється в часі, процес є сталим або стаціонарним через зрівнювання швидкостей підведення і віддачі теплової енергії. Періодичні апарати працюють в умовах нестаціонарності процесів теплообміну. Для проведення теплових процесів попередньо розраховують матеріальний баланс технологічної системи, в якій він реалізується. На відміну від балансу матеріального, який реалізує закон збереження маси речовин, що поступають та виділяються з системи, тепловий баланс ґрунтується на законі збереження енергії. Основне рівняння тепловіддачі (Ньютона) висловлює кінетичну залежність між тепловим потоком  $Q$  і поверхнею теплообміну  $F$ :

$$Q = k \cdot F \cdot \Delta t_{cp} \cdot \tau, \quad (19.1)$$

де  $k$  – коефіцієнт тепловіддачі, що визначає середню швидкість подачі тепла вздовж всієї поверхні теплообміну;

$\Delta t_{\text{ср}}$  – середня різниця температур між теплоносіями, що визначає "температурний напір" – середню рушійну силу процесу;

$\tau$  – час.

$$\text{Розмірність коефіцієнта теплопередачі} \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{град}} \right] = \left[ \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{град}} \right],$$

а фізичний зміст полягає у вказівці кількості тепла, що проходить за 1 с від більш нагрітого до менш нагрітого теплоносія через 1 м<sup>2</sup> поверхні теплообміну за умови середньої різниці температур на 1 градус між теплоносіями.

Основне рівняння теплопередачі в своїй основі подібно закону Фур'є, виведеному для процесу передачі тепла теплопровідністю:

$$dQ = -\lambda \cdot \frac{\partial t}{\partial n} \cdot dF \cdot d\tau, \quad (19.2)$$

де  $\frac{\partial t}{\partial n}$  – температурний градієнт на ділянці довжини теплопровідної поверхні;

$\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності.

Розмірність  $\lambda$  дещо відрізняється від розмірності  $k$ :  $\left[ \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{град}} \right] = \left[ \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{град}} \right]$ . Коефіцієнт теплопровідності показує, яка кількість тепла за одиницю часу проходить через одиницю теплопровідної поверхні під час падіння температури на 1 градус на одиницю довжини нормалі до ізотермічної поверхні. Знак "-" в (19.2) показує, що тепло переміщується в бік падіння температури. Коефіцієнт теплопровідності, помножений на температурний градієнт, визначає щільність теплового потоку  $q$ , що впливає з (19.2):

$$q = \frac{dQ}{dF \cdot d\tau} = -\lambda \cdot \frac{\partial t}{\partial n}. \quad (19.3)$$

Тепловий потік визначає кількість тепла, яке передається через одиницю теплопровідної поверхні в одиницю часу.

До теплового випромінювання відносять невидимі людиною електромагнітні хвилі інфрачервоної частини спектру (0,8 – 40 мкм). Тверді тіла мають суцільний спектр випромінювання, тобто здатні випромінювати хвилі будь-якої довжини, але інтенсивність теплового випромінювання зростає з підвищенням температури, особливо, вище 600 °С. Променистий теплообмін між твердими тілами і газами стає домінуючим за високих температур. Теплове випромінювання частково поглинається, частково відбивається і частково може проходити через тіло:

$$Q_{\text{заг.}} = Q_{\text{погл.}} + Q_{\text{відб.}} + Q_{\text{пр.}}, \quad (19.4)$$

де  $Q_{\text{заг.}}$  – загальна кількість енергії потрапляючих на тіло променів, а індексами "погл.", "відб." і "пр." вказані частини променів, які поглинені, відбиті і пройшли через тіло.

У нормованому вигляді (19.4) запишеться:

$$\frac{Q_{\text{погл.}}}{Q} + \frac{Q_{\text{відб.}}}{Q} + \frac{Q_{\text{пр.}}}{Q} = 1. \quad (19.5)$$

Характерні властивості тіла визначають відповідний внесок доданків у (19.5).

Зокрема, якщо  $Q_{\text{відб.}} / Q$  і  $Q_{\text{пр.}} / Q$  дорівнюють нулю, то  $Q_{\text{погл.}} / Q = 1$ , тобто тіло повністю поглинає всі падаючі на нього промені і називається абсолютно чорним.

Навпаки, якщо  $Q_{\text{погл.}} / Q$  і  $Q_{\text{пр.}} / Q$  дорівнюють нулю, то  $Q_{\text{відб.}} / Q = 1$  і тіло віддображає всі падаючі промені – абсолютно біле тіло.

За  $Q_{\text{погл.}} / Q$  і  $Q_{\text{відб.}} / Q$  рівними нулю, і  $Q_{\text{пр.}} / Q = 1$  тіло повністю пропускає всі промені, що на нього потрапляють, – абсолютно прозоре або діатермічне тіло.

Реальні тіла не володіють абсолютизмом і їх називають сірими.

Випромінювальною здатністю  $E$  називають кількість енергії, випромінюваної тілом в одиницю часу у всьому інтервалі довжин хвиль (від 0 до  $\infty$ ) одиницею поверхні  $F$ :

$$E = \frac{Q}{F \cdot \tau}. \quad (19.6)$$



Інтенсивність випромінювання  $I$  визначають через випромінювальну здатність, віднесену до довжин хвиль від  $\lambda$  до  $\lambda + d\lambda$ , тобто к інтервалу довжин хвиль:

$$I = \frac{dE}{d\lambda}. \quad (19.7)$$

Ураховуючи залежність Планка між енергією теплового випромінювання, абсолютною температурою і довжиною хвилі, можна інтегруванням (19.7) встановити залежність для випромінювальної здатності абсолютно чорного тіла  $E_0$ :

$$E_0 = k_0 \cdot T^4, \quad (19.8)$$

де  $k_0 = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}^4$  – константа випромінювання абсолютно чорного тіла;

$T$  – абсолютна температура поверхні тіла, К.

Рівняння (19.8) виражає закон Стефана – Больцмана і є наслідком закону Планка. Для сірих тіл (19.8) має вигляд:

$$E = \varepsilon \cdot c_0 \cdot \left( \frac{T}{100} \right)^4, \quad (19.9)$$

де  $\varepsilon = c/c_0$  – відносний коефіцієнт випромінювання або ступінь чорноти сірого тіла;

$c_0, c$  – коефіцієнт випромінювання абсолютно чорного і сірого тіл. Значення  $\varepsilon$  завжди менше одиниці і для реальних тіл зазвичай у межах від 0,055 до 0,95.

Важливу залежність для співвідношення випромінювальної і поглинальної здатності сірих тіл встановлює *закон Кирхгофа* – відношення випромінювальної здатності будь-якого тіла до його променопоглинаючої здатності за тієї ж температури є величиною постійною і рівною випромінювальної здатності абсолютно чорного тіла:

$$\frac{E_1}{A_1} = \frac{E_2}{A_2} = \dots = \frac{E_n}{A_n} = \frac{E_0}{A_0} = E_0 = f(T), \quad (19.10)$$

де  $A_1, A_2 \dots$  поглинаюча здатність тіл  $\epsilon = Q_{\text{погл.}} / Q_{\text{в}}^{\text{в}}.$

Слід зазначити важливу обставину – шорсткість поверхні тіл обумовлює багатократне відображення променів і сприяє кращому поглинанню променевої енергії порівняно з гладкою поверхнею. Відповідно до (19.10) шорсткі поверхні, відповідно володіють кращою випромінювальною здатністю. Гладкі, поліровані поверхні мають знижену випромінювальну здатність.

Процес переходу тепла шляхом конвекції (тепловіддача) є більш складним порівняно з теплопровідністю і тепловим випромінюванням. Він може бути природним, обумовленим різницею питомих об'ємів рідини в різних точках простору внаслідок неоднакової температури в цих точках, а також примусовим, за якого рух рідини викликано застосуванням зовнішньої механічної енергії або інших видів енергії.

Природна конвекція під дією сили тяжіння в двох точках рідини з урахуванням об'ємного коефіцієнта температурного розширення  $\beta$ :

$$\rho - \rho_1 \rho_1 = \beta \cdot \Delta t. \quad (19.11)$$

Для конвекції спрощено приймають за основний закон Ньютона (19.1), але коефіцієнт тепловіддачі в цьому випадку ( $\alpha$ ) залежить від великої кількості факторів і загальної аналітичної форми для його запису дати неможливо, що обумовлює необхідність застосування методу подоби. У приватних диференціалах отримано рівняння конвективного теплообміну Фур'є – Кірхгофа:

$$\omega_x \frac{\partial t}{\partial x} + \omega_y \frac{\partial t}{\partial y} + \omega_z \frac{\partial t}{\partial z} = \alpha \left( \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right), \quad (19.12)$$

де  $\omega_{x,y,z}$  – швидкість рідини, яка задана в координатах  $x, y, z$ ;

$\alpha$  – коефіцієнт теплопровідності рідини:

$$\alpha = \lambda / C_p \cdot j, \quad (19.13)$$

де  $C_p$  і  $j$  – теплоємність і питома вага рідини.

У методі подібності виділяють ряд найбільш важливих критеріїв, що дозволяють кількісно описувати закономірності конвекції.

Критерій Пекле (Pe):

$$Pe = 3600 \cdot \omega \cdot \ell / \alpha, \quad (19.14)$$

де  $\ell$  – параметр, що характеризує розмір стінки.

Критерій Нусельта (Nu):

$$Nu = \alpha \cdot \ell / \lambda. \quad (19.15)$$

Критерій Ейлера (Eu):

$$Eu = \Delta p / \rho \cdot \omega^2, \quad (19.16)$$

Критерій Галілея (Ga):

$$Ga = g \cdot \ell^3 / \nu^2, \quad (19.17)$$

де  $\nu$  – коефіцієнт кінематичної в'язкості.

Критерій Архімеда (Ar):

$$Ar = \ell^3 \cdot \rho_2^2 (\rho_2 - \rho_1) g / \mu^2 \cdot \rho_2. \quad (19.18)$$

Критерій Грасгофа:

$$Gr = g^3 \cdot \rho^2 \cdot \beta \cdot \Delta t / \mu^2. \quad (19.19)$$

Критерій Прандтля (Pr):

$$Pr = \frac{Pe}{Re} = 3600 \mu / (\alpha \cdot \rho) = 36000 \cdot \mu \cdot g \cdot C_p / \lambda. \quad (19.20)$$

Існує функціональний взаємозв'язок зазначених критеріїв між собою, а конкретний вид функцій визначається дослідним шляхом і виражається статечними рівняннями:

$$Nu = C \cdot Re^k \cdot Pr^m \cdot Gr^n \cdot \left( \frac{\ell}{\ell_0} \right)^p, \quad (19.21)$$

де  $C, k, m, n, p$  – постійні, що визначаються експериментально.

Важливим для застосування є вирішення завдання про теплопровідність плоскої стінки, в тому числі багат шарової. Нехай температура зовнішньої стінки  $t_1$  більше температури внутрішньої стінки  $t_2$  і потік тепла має сталий характер, тобто кількість підведеного і відведеного тепла рівні між собою і не змінюються в часі. З диференціального рівняння теплопровідності розподіл температур за товщиною стінки вздовж осі  $x$  буде:

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} = 0. \quad (19.22)$$

Інтегруючи (19.22) буде отримано:

$$t = C_1 x + C_2, \quad (19.23)$$

де  $C_1, C_2$  – константи інтегрування.

Рівняння (19.23) показує лінійний характер зміни температури  $t$  зі зміною товщини стінки  $x$ . Для граничних умов:  $x = 0$  и  $t = t_1$ ,  $x = \delta$  и  $t = t_2$  константи інтегрування:

$$t_1 = C_2 \quad \text{і} \quad t_2 = C_1 \cdot \delta + t_1 \quad \text{або} \quad C_1 = \frac{t_2 - t_1}{\delta}.$$

Підставляючи значення констант інтегрування в (19.23), буде одержано:

$$t = \frac{t_2 - t_1}{\delta} \cdot x + t_1,$$

або диференціюючи:

$$\frac{dt}{dx} = \frac{t_2 - t_1}{\delta}. \quad (19.24)$$

З урахуванням формули (19.24) рівняння теплопровідності може бути записано для плоскої стінки завтовшки  $\delta$ :

$$dQ = -\lambda \frac{t_2 - t_1}{\delta} \cdot dF \cdot d\tau \quad \text{або} \quad Q = \frac{\lambda}{\delta} (t_1 - t_2) F \cdot \tau. \quad (19.25)$$

Якщо стінка складена з  $n$  шарів, що відрізняються теплопровідністю і товщиною, то під час сталого потоку через кожен шар стінки пройде однакова кількість тепла і може бути складено рівняння для кожного шару за аналогією до формули (19.25).

Склавши праві і ліві частини таких рівнянь нескладно отримати для багат шарової стінки ( $i$  – порядковий номер шару):

$$Q = (t_1 - t_2) F \cdot \tau / \left( \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i} \right). \quad (19.26)$$

У технологічній практиці важливим питанням є раціональний вибір взаємного напрямку руху теплоносія (рис. 19.1).

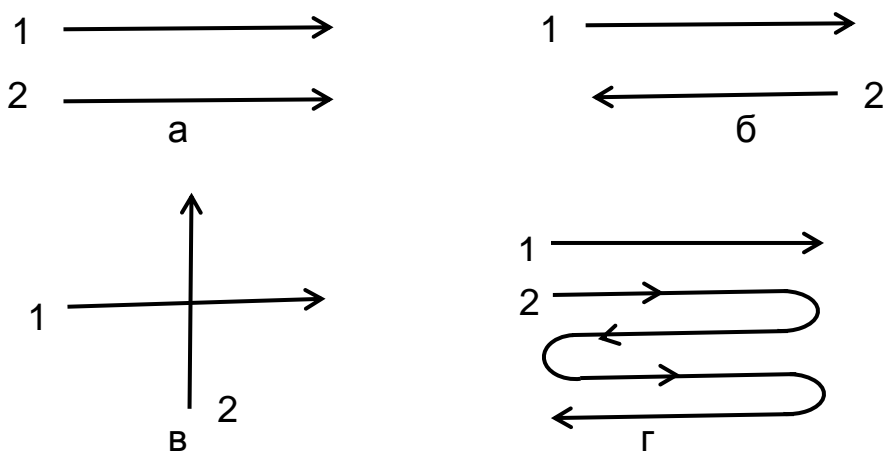


Рис. 19.1. **Схеми напрямів руху теплоносіїв:**  
 а) прямиотечія; б) протитечія; в) перехресна течія;  
 г) змішана течія

Якісне порівняння варіантів прямо- і протитечії виконати нескладно. У ході цього можна зазначити економічний ефект для схеми протитечії через можливість зменшення витрати теплоносія, якщо не враховувати витрат на збільшення розмірів теплообмінного апарату. Підвищена швидкість теплообміну обумовлюється більшою різницею температур під час

протитечії, але технічно не завжди допустимо перегрівати висушуваний матеріал (з причин зміни агрегатного стану, окислення окремих складових, омилення і т. д.). У теплообмінних апаратах, крім того, застосовують різні нагрівальні і теплоохолоджуючі агенти, які мають узагальнену назву теплоносії. Відповідно, на практиці існує величезна різноманітність технічних пристроїв і теплотехнічного обладнання, що реалізують теоретичні закономірності теплових процесів.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Розкрийте основний зміст трьох способів розповсюдження тепла – теплопровідність, конвекція та теплове випромінювання.
2. Визначте фізичний зміст коефіцієнта теплопровідності.
3. Надайте сутність поняттю "тепловий потік".
4. Які складові враховують для теплової енергії під час дії на тіло теплового випромінювання?
5. Надайте сутність поняттям абсолютно чорне, абсолютно біле та абсолютно прозоре (діатермічне) тіла.
6. Які критерії найбільш характерні у ході опису конвективного теплообміну?
7. Які схеми напрямів теплоносіїв використовують у теплових агрегатах?
8. Назвіть переваги та недоліки прямо- та протиточної схем теплообміну.
9. Перелічіть теплові процеси, які найбільш часто використовуються на практиці.

## **20. Дифузійні процеси**

Під поняттям "дифузія" мають на увазі перенесення певних компонентів суміші з однієї фази в іншу. Дифузія має важливе значення для технологічних процесів сушки, розчинення, кристалізації, екстракції твердих і рідких речовин, адсорбції і абсорбції газів і парів, перегонки рідин, а також для встановлення механізму масопередачі в різних хімічних взаємодіях. Про дифузійний режим хімічної взаємодії зазначають, якщо умови проведення реакції і її швидкість визначаються або істотно залежать від швидкості дифузії реагентів: а) самодифузію, якщо реагенти розподілені

рівномірно за обсягом реактора і швидкість лімітована частотою ефективних зіткнень реагентів; б) взаємодифузію, якщо між реагентами є градієнт концентрацій і швидкість лімітована перерозподілом окремих компонентів із вирівнюванням концентрацій.

Для проведення значної кількості дифузійних процесів необхідно знати залежність від температури тиску парів рідин, що входять до складу поділюваних сумішей. Крім емпіричних методів встановлення таких залежностей існують і розрахункові методи, засновані на законі Клаузиуса – Клапейрона:

$$\frac{dH}{dV} = T \cdot \frac{dP}{dt}, \quad (20.1)$$

де  $H$  – теплота фазового переходу;

$V$  – мольний об'єм речовини;

$T$  – температура фазового переходу;

$P$  – тиск;

$t$  – час.

Для побудови діаграм відповідних залежностей в двофазних системах рідина-пар можна в області малих тисків знехтувати молярним об'ємом рідини, який зникаючи малий порівняно з молярним об'ємом пару, а потім, проінтегрувавши формулу (20.1), отримати рівняння:

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (20.2)$$

де  $R$  – універсальна газова постійна, а індекси 1 і 2 належать до двох різних речовин, одну з яких беруть базовою для порівняння, наприклад, пари води.

У деяких дифузійних процесах важливу інформацію про рівноважний склад фаз у системі "газ-розчин газу в рідині" можна отримати на основі закону Генрі:

$$p = \psi \cdot x, \quad (20.3)$$

де  $p$  – парціальний тиск газу над розчином;

$x$  – молярна частка газу в розчині;

$\psi$  – коефіцієнт пропорційності.

Згідно з формулою (20.3) розчинність газу в рідині за певної температури пропорційна його парціальному тиску над рідиною. Закон Генрі виконується тільки у разі температур, вищих за критичні значення. Якщо температура нижче критичної і система двофазна "рідина – насичений пар", то рівновага встановлюється між рідиною складу  $x$  з рідиною насиченої пари  $y_p$ . У цьому випадку застосовують закон Рауля, згідно з яким парціальний тиск парів будь-якого компонента ( $P_k$ ) над їх рідкою сумішшю дорівнює пружності насиченої пари цього компонента ( $P_H$ ) за конкретної температури, помноженої на його молекулярну частку в рідині ( $x$ ):

$$P_k = P_H \cdot x. \quad (20.4)$$

Ураховуючи, що для будь-якого компонента виконується умова, що його парціальний тиск дорівнює молярному рівноважному вмісту даного компонента в газовій суміші ( $y_p$ ), помноженому на загальний тиск у системі ( $P$ ), буде отримано з формули (20.4):

$$y_p = \frac{P_H \cdot x}{P}. \quad (20.5)$$

Варто враховувати, що за законом Дальтона для двокомпонентної суміші (компоненти А і В):

$$P = P_A + P_B = P_A \cdot x + P_B \cdot (1 - x). \quad (20.6)$$

Підставляючи значення  $P$  у формулу (20.5), буде отримано:

$$y_p = P_A \cdot x / [P_A \cdot x + P_B \cdot (1 - x)]. \quad (20.7)$$

Якщо врахувати, що відносна летючість компонентів суміші ( $\alpha$ ) визначається як  $P_A / P_B$ , то рівняння (20.7) можна виразити:

$$y_p = \alpha \cdot x / [1 + x(\alpha - 1)]. \quad (20.8)$$

Математичний сенс формули (20.8) у тому, що для ідеальних розчинів рівноважна залежність між складами рідини і пару над рідиною відображається гіперболою, що проходить через основу ( $x = 0$ ) і вершину ( $x = 1$ ) прямокутної системи осей координат. Для більш складних сумішей потрібні експериментальні дані для побудови залежності  $y_p = f(x)$ .



У рівновазі склад фаз постійний, дифузійні процеси реалізуються тільки під час порушення фазової рівноваги, коли компонент, що розподіляється між фазами, переходить з однієї фази в іншу. Якщо середовище є нерухомим, то маса компонента переміщується з внутрішніх шарів даної фази до поверхні розподілу фаз у місці контакту. Рушійна сила молекулярної дифузії – градієнт концентрації ( $c$ ) у напрямі ( $x$ ), який відображає зміну концентрації на одиницю шляху диференційованої речовини. З іншого боку, швидкість дифузії можна визначити відношенням кількості речовини, яка продифундувала, ( $G$ ) через одиницю поверхні ( $F$ ) в одиницю часу ( $\tau$ ). Приймаючи, що зі збільшенням дифузійного шляху концентрація зменшується, можна скласти рівняння:

$$\frac{dG}{F \cdot d\tau} = -D \frac{dc}{dx}, \quad (20.9)$$

де  $D$  – коефіцієнт пропорційності або коефіцієнт дифузії.

Рівняння (20.9) є основним законом дифузії (закон Фіка).

Вирішуючи рівняння (20.9), можна отримати рівняння щодо кількості речовини, яка продифундувала:

$$G = -D \cdot F \cdot \frac{dc}{dx} \cdot \tau. \quad (20.10)$$

Смислове значення коефіцієнта дифузії полягає в можливості характеризувати проникаючу здатність речовин в яке-небудь інше речовинне середовище. Фактично цей коефіцієнт становить кількість речовини, що переходить через одиницю поверхні за одиницю часу під час одиничного зниження концентрації цієї речовини на одиницю довжини за напрямом дифузії.

Молекулярна дифузія відбувається порівняно повільно в нерухомому середовищі і для практичного застосування більш важливі закономірності конвективної дифузії, коли перенесення речовини з фази в іншу фазу здійснюється не тільки під дією молекулярного руху, але і внаслідок руху фаз одна щодо іншої. Для усталеного стану руху у разі конвективної дифузії та умови суцільності потоку речовини, які дифундують, отримано рівняння:

$$D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = \omega_x \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + \omega_y \cdot \frac{\partial c}{\partial y} + \omega_z \cdot \frac{\partial c}{\partial z}, \quad (20.11)$$

де  $\omega_x, \omega_y, \omega_z$  – відповідні проекції швидкості руху на координатні осі  $x, y, z$ .

Рівняння (20.11) є основним для перенесення в рухомому середовищі (другий закон Фіка), де крім концентрації є й інша змінна – швидкість руху потоку. За структурою рівняння (20.11) є аналогом раніше розглянутого диференціального рівняння конвективного теплообміну.

Не менш важливі для практичного застосування процеси дифузії під дією температури (термодифузія), тиску (бародифузія), хімічних взаємодій (реакційна дифузія), капілярного тиску в тонких порах твердих речовин (Кнудсенівська дифузія), електричних сил (електродифузія) та інших факторів, що впливають на масоперенесення. Для багатьох перерахованих випадків отримані теоретичні та напівемпіричні залежності між щільністю потоку речовин, що переміщуються, та їх концентрацією. Під час розгляду конкретних факторів, що впливають на масоперенесення, в основне рівняння дифузії (20.9) вводять додаткові доданки, які визначають їх вплив на швидкість зміни концентрації речовини, що дифундує.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Визначте поняття само- та взаємодифузії.
2. Як взаємопов'язані парціальний тиск газів над розчином із молярною часткою газу в розчині (закон Генрі)?
3. Визначте поняття "коефіцієнт дифузії".
4. Яким чином можливо інтенсифікувати молекулярну дифузію?
5. Назвіть спільні риси між процесами теплообміну та дифузією.

## **21. Механічні процеси**

Механічні процеси належать до найбільш тривало застосовуваних людиною процесів. Безумовно, що ці процеси є і найпоширенішими в технологічній практиці, тому вони засновані на різних видах механічного руху і взаємодії матеріальних тіл. Широко поширені різного роду переміщення вантажів, складання предметів, перемішування, сортування, дозування,

подрібнення. Зі значної кількості різноманітних механічних процесів слід коротко розглянути лише основні принципи процесів перемішування, сепарації і подрібнення.

У технологічних системах *перемішування* застосовують найбільш широко в хімічній промисловості та під час видобутку речовин природних копалин. Особливо важливі процеси отримання емульсій, суспензій, сумішей твердих речовин, а також підготовчі операції для подальшої інтенсифікації масо- і теплообміну, реакційної здатності.

Умовно можна розглядати перемішування в рідкому середовищі, а також у твердому сипучому і тістоподібному середовищах. Важливо враховувати, що поєднання різних процесів накладає на процес перемішування багато обмежень і тільки теорія подібності дозволяє надати напівемпіричні формули, що відображають реальні закономірності в досить адекватній формі.

Будь-який процес перемішування з позицій гідродинаміки може моделюватися ситуацією з обтіканням тіл потоком рідини. З гідродинамічних теорій виокремлюється істотна залежність процесу від швидкості подібного обтікання. В узагальненому вигляді опір середовища під час перемішування може бути виражений через відповідні критерії:

$$E_u = f(Re, Fr). \quad (21.1)$$

Зокрема, для лопатевих мішалок можна знехтувати впливом сил тяжіння на хвилеутворення на поверхні (лопаті мішалки глибоко занурені в рідину) і можна виключити з рівняння (21.1) критерій Фруда. У цьому випадку можна отримати вираз для визначення робочої потужності (N) мішалки, що витрачається на подолання сил тертя лопатей об рідину:

$$N = (2\pi)^3 \cdot j \cdot \xi \cdot n^3 \cdot h \cdot r^4 / 4g, \quad (21.2)$$

де  $j$  – питома вага рідини;

$n$  – кількість оборотів лопатей в одиницю часу;

$h$  – висота лопаті;

$r$  – радіус (довжина) лопаті;

$\xi$  – коефіцієнт опору середовища, що рухається (видозмінений критерій гідродинамічної подоби Ейлера).

Лопатеві мішалки – найбільш тривіальний вид змішувального обладнання і в промислових умовах застосовують різноманітні їх варіації: багатолопатеві, пропелерні, рамні, якірні, лопатево-дифузійні, планетарні, турбінні з додатковим барботажем за рахунок бульбашок газу, шнекові та ін.

Під дробленням або *подрібненням* мають на увазі процес зменшення розмірів шматків твердих матеріалів. Ці терміни вживають щодо великих шматків, а для зменшення розмірів дрібних шматків ( $< 50$  мм) матеріалів використовують терміни розмелювання або помел. Найбільш поширені методи сухого і мокрого подрібнення (помолу). Для мокрого помолу до подрібненого матеріалу додається певна кількість води або інших рідин (частіше – спиртів), що інтенсифікує процес за рахунок ефекту Ребіндера – створення рідиною розклинювального тиску в мікротріщинах шматків матеріалу. Ефективність процесу опосередковано може оцінюватися за ступенями подрібнення, що досягається,  $(n)$  – відношення поперечного розміру найбільш великих шматків матеріалу до подрібнення ( $D$ ) до поперечного розміру найбільш великих шматків матеріалу після подрібнення ( $d$ ).

Найбільш характерні способи подрібнення (рис. 21.1): удар (а), роздавлювання (б), стирання (в) і розколювання (г).

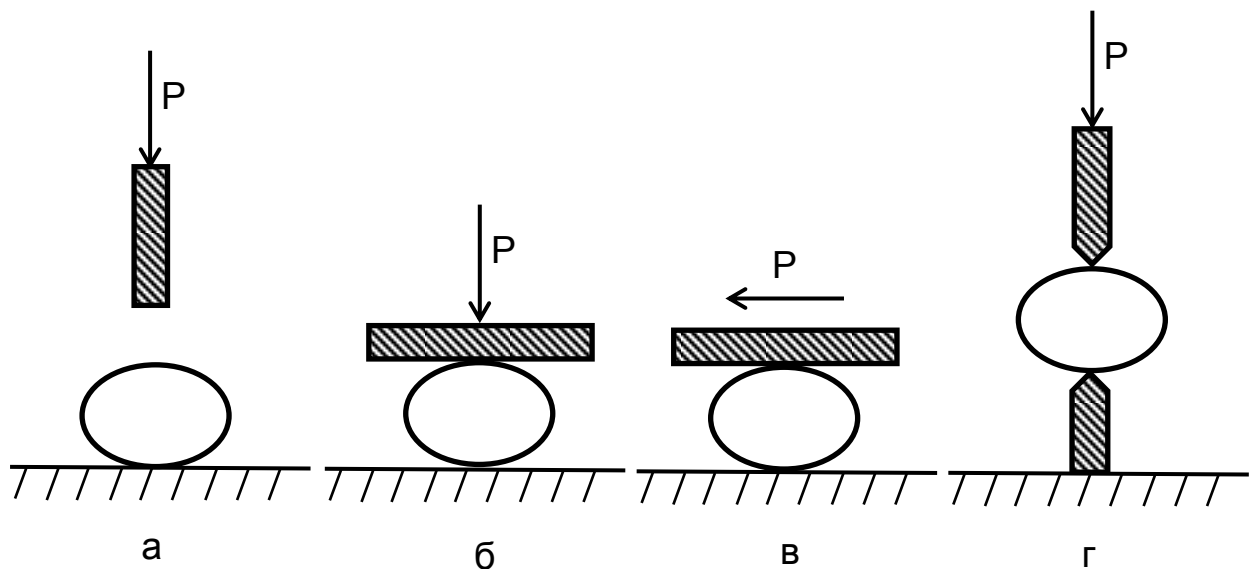


Рис. 21.1. Типові способи подрібнення матеріалів

Як дроблення, так і помол вимагають значної витрати механічної енергії, що обумовлює необхідність комбінування способів подрібнення та оптимізацію умов проведення процесу (зокрема, наднизькі температури

заморожування матеріалів, що подрібнюють, ефективні під час отримання порошків високої дисперсності).

Визначення величини корисної роботи процесів подрібнення або помолу можна виконати, виходячи із двох гіпотез. За першою гіпотезою корисна робота пропорційна утвореній поверхні подрібненого матеріалу. Слід розглянути гіпотетичний шматок матеріалу у формі куба з ребром  $D$ , який дробиться за поверхнями паралельними його граням.

Легко встановити, що між ступенем подрібнення, кількістю площин дроблення і кількістю утворених дрібних кубиків існує взаємозв'язок: у разі рівності площ площин розпаду площі грані первісного куба, – кількістю дрібних кубиків дорівнює  $n^3$ , а кількість площин розпаду дорівнює  $3(n - 1)$ . Тоді сумарна площа поверхонь розділу, що утворилися ( $F$ ):

$$F = 3(n - 1)D^2. \quad (21.3)$$

Якщо прийняти, що для отримання одиниці нової поверхні потрібна питома витрата корисної роботи  $A$ , то загальна витрата корисної роботи ( $M$ ) визначається:

$$M = 3A(n - 1)D^2. \quad (21.4)$$

У разі високого ступеня подрібнення  $n \approx n - 1$  і фактично робота прямо пропорційна ступеню подрібнення. Через необхідність урахування конкретних властивостей подрібнених матеріалів, відхилень початкових і кінцевих форм шматків від кубічної, – потрібно доповнити рівняння (21.4) поправочним коефіцієнтом  $k$ . Реальне значення цього коефіцієнта знаходять експериментально і воно знаходиться в межах  $1,2 - 1,7$ . У деяких випадках зручніше використовувати рівняння (21.4) з урахуванням коефіцієнта  $k$  виходячи із заданих початкових поперечних розмірів шматків ( $D$ ) і кінцевих розмірів частинок ( $d$ ):

$$M = 3Ak(1 / d - 1 / D). \quad (21.5)$$

Згідно з іншою гіпотезою, корисна робота під час подрібнення пропорційна зменшенню обсягу утворюваних шматків матеріалу і визначається відповідно до закону Гука як робота деформації матеріалу у ході роздавлювання:

$$M = \sigma^2 \cdot \Delta V / 2E, \quad (21.6)$$

де  $\sigma$  – руйнівне зусилля,  
E – модуль пружності матеріалу,  
 $\Delta V$  – різниця обсягів шматків матеріалу.

Якщо порівнювати два подрібнюваних матеріали з урахуванням рівності швидкості деформації в обох випадках, то співвідношення корисної роботи буде визначатися співвідношенням обсягів:

$$M_1 / M_2 = V_1 / V_2. \quad (21.7)$$

Ураховуючи, що робота визначається добутком сили P на шлях (деформацію в даному випадку) S, а деформації тіл за законом Гука пропорційні лінійним розмірам тіла (a), буде одержано:

$$M_1 / M_2 = P_1 \cdot S_1 / P_2 \cdot S_2 = V_1 / V_2 = a_1^3 / a_2^3. \quad (21.8)$$

Як можна побачити з формули (21.8), робота подрібнення пропорційна кубам лінійних розмірів шматків подрібнюваних матеріалів.

Обидві розглянуті гіпотези не є точними, мають багато припущень, але перша гіпотеза дає більш близькі дані до дійсних результатів під час помолу, а друга – під час дроблення. Разом із тим, вони дають комплексне розуміння підходів до ефективної організації процесу: "Не подрібнювати нічого зайвого!". Цей основний принцип деталізують такі положення:

- проводити подрібнення тільки до тієї міри, яка потрібна для подальшого застосування матеріалу, а всі частинки необхідної дисперсності слід негайно видаляти з помельного агрегату;
- за високих ступенів подрібнення доцільно реалізувати процес у кілька стадій;
- не слід допускати побічних процесів, тому тільки подолання сил зчеплення між частинками є корисною роботою на подрібнення (за винятком спеціально організованих процесів механічної активації матеріалу).

До помольного обладнання висуваються загальні вимоги:

- 1) рівномірність величин часток, отриманих під час подрібнення;
- 2) забезпечення видалення часток необхідної дисперсності з робочого простору;
- 3) максимально можлива автоматизація вантажно-розвантажувальних робіт і доцільність безперервної подачі матеріалу;

4) мінімальні втрати матеріалу за рахунок пилоутворення або протікання під час сухого і мокрого способів подрібнення, відповідно;

5) можливість регулювання ступеня подрібнення і легкість зміни швидкозношуваних деталей;

6) мінімізація габаритів, негативних ефектів (шум, вібрація тощо) та витрати енергії на одиницю продукції.

У технологічній практиці знайшли найбільш широке застосування для грубого подрібнення щоківі і конусні дробарки різних габаритів і потужності.

Для середнього подрібнення використовують дробові валки (вальці), бігуни, ударно-відцентрові млини (молоткові, дискові, струменеві, стрижневі інтегратори та ін.).

Для тонкого помолу в різноманітних галузях промисловості застосовують багато типів млинів. Наприклад, у керамічній і будівельній галузях промисловості широко поширені кульові барабанні млини різних конструкцій, кільцеві і вальцево-пружинні млини – для твердих, а для пластичних матеріалів прагнуть поєднати стругачі і глинорізки з розпуском у воді під час інтенсивного перемішування. В лакофарбовій промисловості для тонкого мокрого помолу застосовують колоїдні і бісерні млини.

Сортування тонкоподрібнених матеріалів виробляють найчастіше повітряними або водяними *сепараторами*, що використовують принципи різної дії на частинки з різною масою відцентрових, інерційних і гравітаційних сил.

Пристрої для завантаження дробильного і помольного обладнання називають живильниками або дозаторами. Найчастіше застосовують дозування за об'ємом або за масою матеріалу. Найбільшого поширення набули ящикові, шнекові, лоткові, тарілчасті та ін. У деяких варіантах живильників використовують вібрацію для полегшення переміщення дозованого матеріалу.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. З якою метою використовують процеси змішування на підприємствах хімічної промисловості?

2. У чому різниця пускової та робочої потужностей лопатних змішувачів?

3. Які основні види сепарації використовують у практиці розподілу твердих сумішей?

4. У чому полягає зміст гіпотези збільшення площі поверхні матеріалу, що подрібнюється?

5. У чому полягає зміст гіпотези зменшення об'єму часток матеріалу, що подрібнюється?

6. Як теорія найбільш ущільненої упаковки часток використовується для прогнозування фракційного складу бетонних сумішей?

7. Наведіть основні агрегати для грубого та тонкого помолу твердих речовин, які використовують у будівельній промисловості.

## 22. Хімічні процеси

Хімічні процеси є основоположними для отримання будь-яких штучних матеріалів, оскільки, на відміну від механічних процесів, у ході їх перебігу змінюється склад первинних матеріалів. Хімічні виробництва відіграють важливу економічну роль у розвитку всіх галузей промисловості, будучи для них джерелом необхідних матеріалів. Ці процеси визначають ефективність виробництва чавуну, сталі, кольорових металів, цементу, скла, коксу, пластмас, хімічних волокон, каучуку, мінеральних добрив. Безумовно, що в сучасних хімічних виробництвах розглядаються процеси, взаємопов'язані з механічними, фізико-хімічними та іншими, але завжди виступають в якості основних технологічних процесів, а будь-які інші – допоміжних. У таких випадках йдеться про хіміко-технологічні процеси як різновид виробничого процесу. У них завжди можуть бути виокремлені стадії: підготовки вихідних інгредієнтів, власне хімічне перетворення, концентрування і виділення готового продукту. Для проведення хімічних процесів основним агрегатом є реактор, який може мати найрізноманітніші назви і конструкцію залежно від основної мети хімічного перетворення.

Як і будь-який агрегат, хімічний агрегат за способом організації проведення процесу може бути періодичним, безперервним або комбінованим із різною кратністю обробки сировини (циклічності).

Вид використовуваної сировини поділяє реактори для переробки рослинної, тваринної, мінеральної або змішаної сировини.

Залежно від сумарного теплового ефекту хімічних реакцій процес може йти з виділенням тепла (екзотермічний) або поглинанням тепла (ендотермічний). Для підвищення ефективності процесу прагнуть збалансувати тепловий ефект за рахунок раціонального вибору стадій хімічної



взаємодії та організації теплообміну між ендо- й екзотермічними частинами реактора. У разі повної компенсації теплових ефектів стверджують про автотермічність реактора.

Швидкість хімічного процесу визначається швидкістю найбільш повільної реакції в сумарному механізмі взаємодії. Питання про швидкість протікання хімічних реакцій вивчає хімічна кінетика. Залежно від агрегатних станів речовин, які беруть участь у хімічній взаємодії, наявності побічних продуктів, складності механізму реакції, умов проведення процесу та інших факторів, – хімічна кінетика вирішує пряме завдання про витрату реагентів та утворення продуктів на основі кінетичної схеми, яка враховує закономірні швидкості елементарних стадій і початкових умов проведення процесу.

Хімія розглядає молекулу як найменшу частку конкретної речовини, що володіє його властивостями і здатну до самостійного існування. Якщо розглядати молекулу без урахування її поступального руху, то в її енергію вносять вклад три види руху: руху електронів у полі ядер ( $E_{\text{ел}}$ ), коливання ядер щодо положення рівноваги ( $E_{\text{кол}}$ ) й обертання молекули навколо осі, що проходить через центр мас ( $E_{\text{об}}$ ). Причому  $E_{\text{ел}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{об}}$ .

Хімічним зв'язком називають взаємодію атомів, що призводять до утворення молекул. Подібні взаємодії різноманітні. Відповідно розрізняють і багато типів хімічних зв'язків – ковалентний, іонний, донорно-акцепторний, водневий та ін. Проте, всі ці взаємодії описуються з позицій єдиного хімічного зв'язку, що враховує позиції квантової механіки: молекули, як і атоми, побудовані з ядер і електронів, а щодо мікрочастинок справедливий положення корпускулярно-хвильового дуалізму.

Для характеристики міжмолекулярної взаємодії неполярних молекул ( $U$ ) застосовують формулу Леннарда – Джонса ("потенціал 6 – 12"):

$$U = 4\varepsilon[(\sigma/S)^{12} - (\sigma/S)^6], \quad (22.1)$$

де  $\sigma$ ,  $\varepsilon$  – постійні ( $\sigma$  – дорівнює тому значенню відстані між центрами молекул  $S$ , за якого  $U = 0$  (діаметр зіткнення);  $\varepsilon$  - максимальна енергія взаємодії за умови  $S_0 = 2^{1/6} / E = 1,22 \sigma$  (глибина потенційної ями)).

На рис. 22.1 поданий графічний вигляд залежності

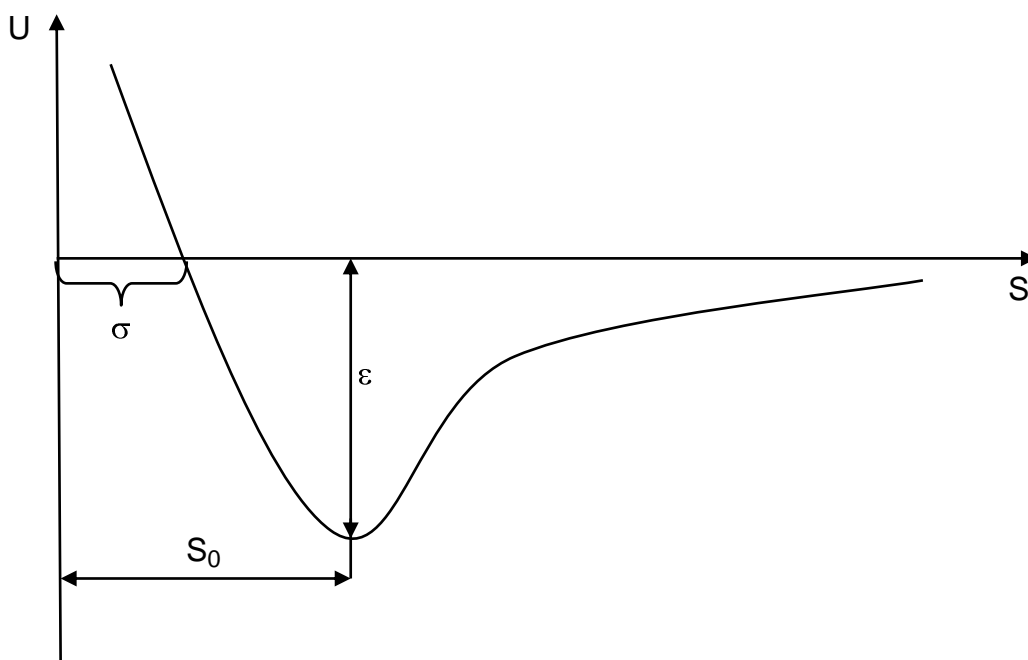


Рис. 22.1. Потенційна крива взаємодії двох молекул

Як випливає з рис. 22.1, на значних відстанях енергія міжмолекулярної взаємодії прагне до нуля. Якщо зближувати молекули, то зростає енергія тяжіння, що досягає максимального значення у разі відстані  $S_0$ . Якщо продовжувати зближувати молекули, то енергія тяжіння дуже швидко зменшується, звертаючись у нуль при відстані між молекулами, що відповідають діаметру зіткнення  $S_0$ . Під час спроби подальшого зближення стрімко зростає енергія міжмолекулярного відштовхування, що перешкоджає об'єднанню їх ядер.

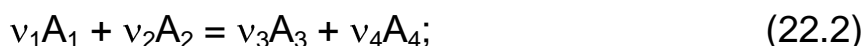
Елементарним хімічним актом вважають акт перетворення часток (молекул, атомів, радикалів, іонів) вихідних речовин у частинки продуктів реакції. У такому акті в молекулах вихідних речовин хімічні зв'язки розриваються і виникають нові хімічні зв'язки внаслідок зміни відстаней між ядрами і перерозподілом електронної густини в системі. Щоб акт хімічної взаємодії реалізувався, молекули повинні зблизитися на відстань порівнянну з між'ядерними відстанями в молекулах. Тільки за цих умов виникає перекриття електронних орбіталей молекул.

Збільшення енергії внутрішнього руху молекул відбувається за рахунок їх кінетичної енергії, яка під час зіткнення перерозподіляється за внутрішніми ступенями свободи руху, що може не тільки послабити, а й розірвати зв'язки в молекулах вихідних речовин. Розрив "старих" зв'язків і утворення нових відбувається фактично синхронно через прагнення

системи компенсувати витрати енергії на розрив зв'язків енергією, яка виділяється під час утворення зв'язків. З цієї причини, елементарний хімічний акт розглядають у вигляді безперервного взаємного перетворення кінетичної енергії молекул у внутрішню енергію руху ядер і електронів. У ході цього відносно розташування ядер змінюється безперервно і, відповідно, безперервно змінюється розподіл електронної щільності в реакційній системі.

Зрозуміло, що для здійснення електронного хімічного акту молекули, що реагують, повинні подолати певний енергетичний бар'єр, інакше енергії може бути недостатньо для розриву зв'язків. Але перш ніж вивести вираження для визначення енергії активації, потрібно визначити поняття *швидкості хімічної реакції*. Під швидкістю хімічної реакції (тобто та, що протікає без стадій, шляхом прямого перетворення вихідних речовин у продукти реакції) мають на увазі кількість однотипних елементарних актів хімічних перетворень, скоєних в одиницю часу в одиниці об'єму або на одиниці поверхні реакційного простору. Часто швидкість реакції позначають  $r$  (від англ. *rate* – швидкість). Безпосередньо визначити кількість елементарних актів у ході протікання хімічних реакцій неможливо через їх велику кількість. Тому швидкість хімічної реакції виражають через величину, пропорційну кількості елементарних актів, – кількість речовини, що реагує або утворюється за рахунок реакції в одиницю часу в одиниці об'єму реакційного простору. Разом із тим, зміна кількості речовини може бути і результатом обміну з навколишнім середовищем у відкритих системах. Тому слід розрізняти це поняття для термодинамічно закритих і відкритих систем.

У закритій системі зміна кількості кожного з реагентів не є незалежною, а строго заданою стехіометрією реакції. Зокрема, для реакції:



$$d\xi = dn_1 / \nu_1 = dn_2 / \nu_2 = dn_3 / \nu_3 = dn_4 / \nu_4, \quad (22.3)$$

де  $dn_i$  – зміна кількості  $i$ -го реагента (моль),

$\nu_i$  – стехіометричні коефіцієнти,

$d\xi$  – величина пробігу реакції (моль).

Відповідно, для закритої системи:

$$r_i = dn_i / Vdt, \quad (22.4)$$

де  $r_i$  – швидкість витрачання  $i$ -го реагента,  
 $V$  – об'єм реакційного простору,  
 $t$  – час.

Між швидкостями утворення і витрати реагентів є взаємозв'язок, подібний до формули (22.3):

$$dn_1 / v_1 V dt = dn_2 / v_2 V dt = dn_3 / v_3 V dt = dn_4 / v_4 V dt = d\xi / V dt. \quad (22.5)$$

Величина  $d\xi / V dt$  не залежить від вибору реагента і характеризує швидкість реакції в цілому:

$$r = v_i^{-1} \frac{dn_i}{V dt}. \quad (22.6)$$

Величина швидкості реакції завжди величина позитивна, тому під час визначення її значення через вихідні речовини стехіометричний коефіцієнт потрібно брати зі знаком мінус (кількість вихідних реагентів спадає  $dn_i / dt < 0$ ), а для продуктів реакції – зі знаком плюс ( $dn_i / dt > 0$ ).

Для гетерогенних реакцій у формулі (22.6) замість обсягу слід застосовувати площу поверхні між фазами, що вступають у хімічну реакцію.

Якщо в ході реакції змін обсягу немає, то  $dn_i / V = dc_i$ , де  $c_i$  – концентрація  $i$ -го реагента. Тоді:

$$r_i = \frac{dc_i}{dt} \quad \text{і} \quad r = v_i^{-1} \frac{dc_i}{dt}. \quad (22.7)$$

Для відкритих систем слід розглянути дві моделі: реактор ідеального змішування (РІЗ) і реактор ідеального витіснення (РІВ), схеми яких наведені на рис. 22.2 і 22.3.

Модель РІЗ передбачає безперервне надходження вихідних речовин і безперервне відведення продуктів реакції. Нехай деяка мішалка ідеально перемішує ідеальну рідину так, що концентрація  $A$  і продуктів реакції у всіх точках реакційного простору однакова. Розчин, що подається, надходить із постійною швидкістю  $v$  і концентрацією  $C_0$  (моль / м<sup>3</sup>), а виводиться реакційна суміш із тією ж швидкістю, залишаючи обсяг реакційного простору постійним. Зміна кількості реагента  $A$  за одиницю часу  $dn_A / dt$  в РІЗ складається із швидкості подачі речовини  $A$  ( $v \cdot c_0$  (моль / с)) за вирахуванням швидкості відводу речовини  $A$  з реакційного простору

$(v \cdot c_i)$  і швидкості перетворення речовини А в продукти взаємодії ( $r_A \cdot V$  (моль / с)):

$$dn_A / dt = v \cdot c_0 - v \cdot c_i - r_A \cdot V. \quad (22.8)$$

Розділивши ліву і праву частину (22.8) на  $V$  і знаючи, що  $dn_A / V = dc_A$ , буде отримано:

$$dc_A / dt = v \cdot V(c_0 - c_i) - r_A. \quad (22.9)$$

Виражаючи  $r_A$ , буде отримано:

$$r_A = v \cdot V(c_0 - c_i) - \frac{dc_A}{dt}. \quad (22.10)$$

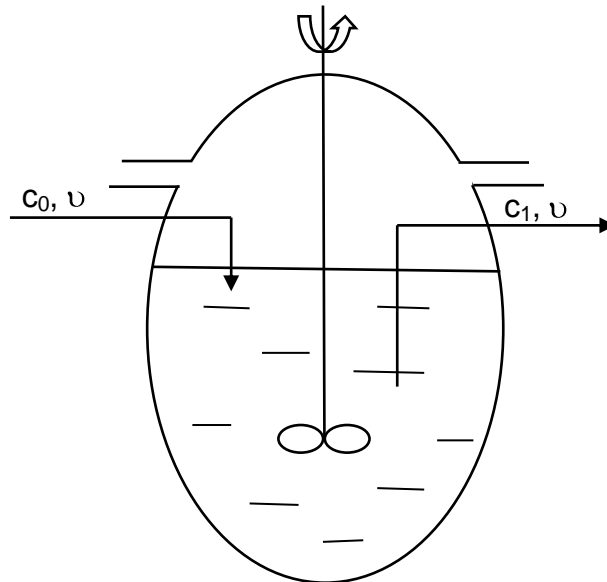


Рис. 22.2. Схема реактора ідеального змішування

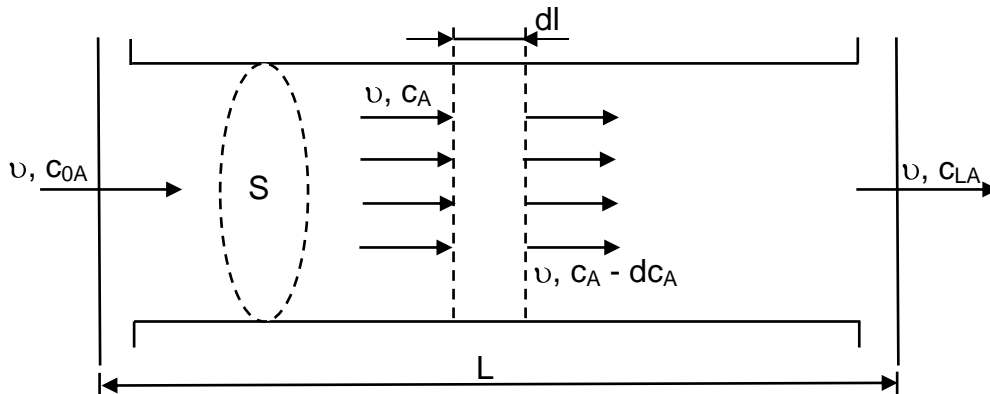


Рис. 22.3. Схема реактора ідеального витіснення

Для розрахунку швидкості реакції із застосуванням рівняння (22.10) необхідно в кожен момент часу розраховувати похідну  $dc_A/dt$ . З метою спрощення розрахунків використовують можливість виходу процесів у відкритих системах на стаціонарний режим, коли швидкість подачі реагента А стає рівною сумі швидкостей його виведення з реактора і хімічного перетворення:

$$v \cdot c_0 = v \cdot c_i + r_A \cdot V. \quad (22.11)$$

Тоді  $dc_A/dt = 0$ , згідно з рівнянням (22.8), і концентрація реагента А, і продуктів взаємодії в реакторі залишаються постійними (стаціонарний процес):

$$r_A = v \cdot (c_0 - c_{\text{стац.}}), \quad (22.12)$$

де  $c_{\text{стац.}}$  – стаціонарна концентрація.

Для розрахунку швидкості перетворення речовини А за рівнянням (22.12) не слід розраховувати похідну, що збільшує точність визначення швидкості реакції  $r = r_A \cdot v_A$ .

Для моделі РІВ (див. рис. 22.3) передбачається, що перемішування реакційної суміші уздовж осі руху відсутнє, тобто певний елемент об'єму  $S \cdot dl$  ( $S$  – площа перерізу РІВ,  $dl$  – одиничний елемент довжини РІВ) рухається подібно до поршня в циліндрі. Оскільки реакційна суміш постійно подається і виводиться з РІВ, то в ньому через певний час встановиться стаціонарний процес, у якому концентрація реагента А в початковий момент  $c_{0,A}$  буде змінюватися до кінцевої концентрації  $c_{L,A}$ . З боку введення в елемент перетину  $S \cdot dl$  за одиницю часу входить  $v \cdot c_A$ , а виходить  $v(c_A - dc_A)$  молей речовини А, де  $v$  – об'ємна швидкість руху реакційної суміші ( $\text{м}^3/\text{с}$ ). Тоді:

$$v \cdot c_A - v(c_A - dc_A) = r_A \cdot S \cdot dt. \quad (22.13)$$

Виражаючи  $r_A$ , буде отримано:

$$r_A = v \cdot S \cdot \frac{dc_A}{dl}. \quad (22.14)$$

Концентрацію речовини А за довжиною РІВ можна виміряти і, розраховавши похідну  $dc_A / dl$ , можна визначати швидкість перетворення речовини А і далі швидкість реакції:

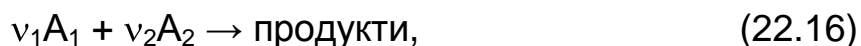
$$r = v_A^{-1} \cdot v \cdot S \cdot \frac{dc_A}{dl} \quad (22.15)$$

У РІВ, на відміну від РІЗ, швидкість реакції зменшується за довжиною реактора через зниження концентрації реагента А під час переміщення елемента об'єму від початку до кінця реактора. Швидкість реакції залежить від багатьох факторів: концентрацій реагентів, температури, тиску, природи розчинника, кількісного співвідношення фаз та ін.

Реально хімічні реакції, що протікають, є сукупністю безлічі, які протікають за одиницю часу елементарних хімічних актів. Кількість молекул, що беруть участь в елементарному хімічному акті, називають молекулярністю реакції (ціле позитивне число: 1 – моно-, 2 – бі-, 3 – тримолекулярного).

Чотиримолекулярні реакції не розглядають тому, що ймовірність одночасного зіткнення в елементарному акті відразу чотирьох молекул мізерно мала. У мономолекулярних реакціях швидкість реакції пропорційна кількості реагуючих молекул в одиниці об'єму, в бі- і тримолекулярних – добутку концентрацій реагуючих речовин. Уперше, положення про те, що швидкість хімічної реакції пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні реакції, – сформульовано в 1867 р. Гульдбергом і Вааге і відоме під назвою *закону діючих мас*.

Для елементарної хімічної реакції:



кінетичний закон діючих мас записується так:

$$r = k \cdot c_1^{v_1} \cdot c_2^{v_2}. \quad (22.17)$$

Це рівняння обґрунтовано Пфаундлером (1867 р.) із позицій молекулярно-кінетичної теорії та зазначено, що сума  $v_1$  і  $v_2$  дорівнює молекулярності реакції, а коефіцієнт "k" у (22.17) названий константа швидкості реакції (визначає швидкість реакції під час концентрацій, рівних одиниці). Згідно з визначенням, константа швидкості реакції не залежить від

концентрації реагентів і часу. Якщо в реакційній суміші здійснюються елементарні хімічні акти як з утворенням продуктів складної взаємодії, так і з утворенням вихідних реагентів, то такі реакції називають двосторонніми і для них закон діючих мас записується:

$$r = r_1 - r_{-1} = k_1 \cdot c_1^{v_1} \cdot c_2^{v_2} - k_2 \cdot c_3^{v_3} \cdot c_4^{v_4}, \quad (22.18)$$

де  $c_3, c_4$  і  $v_3, v_4$  – концентрації і стехіометричні коефіцієнти для продуктів реакцій,

$r_1$  і  $r_{-1}$  – швидкість реакції в напрямі утворення продуктів і реагентів.

Під час термодинамічної рівноваги двосторонніх реакцій  $r_1 = r_{-1}$  та згідно з рівнянням (22.18):

$$k_c = k_1 \cdot k_{-1}^{-1} = \frac{c_3^{-v_3} c_4^{-v_4}}{c_1^{-v_1} c_2^{-v_2}}, \quad (22.19)$$

де  $k_c$  – константа рівноваги.

Часто закон діючих мас формально застосовують для складних реакцій, без знання елементарних стадій і механізму їх участі у взаємодії. Тоді показники ступеня в кінетичному рівнянні (22.19) називають порядком реакції за даним компонентом, а їх суму – порядком реакції. Порядок реакції за  $i$ -м компонентом не дорівнює стехіометричному коефіцієнту в хімічному рівнянні складної реакції, він неоднозначно пов'язаний з молекулярними стадіями, через які проходить дана реакція. Тільки експериментально визначають значення порядку реакції, він може набувати не тільки цілих, але й дробових, негативних значень і навіть бути рівним нулю.

Для початку хімічної реакції, якщо вона термодинамічно можлива, молекули вихідних речовин повинні подолати певний енергетичний бар'єр, тобто володіти надлишковою енергією для переходу в збуджений стан. Диференціальне рівняння для визначення енергії активації ( $E_a$ ) отримано С. Арреніусом:

$$\frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} = \frac{d \ln k}{dT}. \quad (22.20)$$



Інтегруючи (22.20):

$$k = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}}, \quad (22.21)$$

де  $A$  – постійна, сенс якої буде визначений далі.

Ідеї С. Арреніуса покладені в основу теорії активних хімічних зіткнень. Справа в тому, що з великої загальної кількості зіткнень молекул на частку активних зіткнень припадає лише  $10^{-20} - 10^{-10}$ . Із залученням даних молекулярно-кінетичної теорії отримано рівняння:

$$A = \pi d^2 (8kT/\pi m^*)^{0.5} \cdot N_A, \quad (22.22)$$

де  $d$  – середній діаметр молекул;

$$m^* = (m_1 \cdot m_2) / (m_1 + m_2);$$

$m_1$  і  $m_2$  – маси молекул, які зіштовхуються;

$N_A$  – число Авагадро;

$k$  – постійна Больцмана;

$\pi d^2$  – перетин зіткнень.

Множник  $A$  в рівнянні (22.21) показує кількість зіткнень у  $1 \text{ см}^3$  за  $1 \text{ с}$  (виражено в молях) у разі рівності концентрацій  $1 \text{ моль} / \text{см}^3$ , а множник  $e^{\frac{E_a}{RT}}$  визначає частку активних зіткнень. Для обліку орієнтації молекул у просторі в момент зіткнення щодо один одного в рівнянні (22.21) іноді вводять поправочний множник  $P$ . За сприятливої орієнтації  $P = 1$ , а за несприятливої  $P < 1$ . Часто множники перед експонентою в (22.21) називають стеричним фактором.

Ідеї С. Арреніуса послужили основою створення теорії активованого комплексу. Вона базується на тому, що будь-який хімічний акт протікає через деякий перехідний стан – активований комплекс, коли в реагуючій системі зникають одні зв'язки у вихідних молекулах і виникають нові зв'язки, характерні для продуктів взаємодії. Опускаючи подробиці цієї теорії, слід зазначити, що вона дозволяє отримати рівняння для стеричного фактора:

$$P = e \cdot \alpha \cdot kT_h \cdot \frac{1}{A} (RT)^{-\Delta v} \cdot e^{\frac{\Delta S_p}{R}} (PP^0), \quad (22.23)$$

де  $\alpha$  – трансмісійний коефіцієнт, що враховує можливість розпаду активованого комплексу на вихідні молекули;

$\Delta \nu$  – зміна стехіометричних коефіцієнтів під час утворення активованого комплексу;

$\Delta S_p$  – зміна ентропії в процесі утворення активованого комплексу;

$PR^0$  – добуток концентрацій реагентів;

$e^{\frac{\Delta S_p}{R}}$  – ентропійний множник.

Стеричний фактор  $P$  у більшості визначається ентропією утворення перехідного комплексу і іноді його називають ентропійний фактор.

У зв'язку з тим, що  $\Delta S_p$  може бути негативним, позитивним і рівним нулю, то теорія перехідного стану пояснює можливість значень  $P > 1$  (теорія активних зіткнень не пояснює реакції з  $P > 1$ ). За значеннями  $P$  прийнято поділяти хімічні реакції:

$P > 1$  ( $\Delta S_p \gg 0$ ) – "швидкі",

$P \approx 1$  ( $\Delta S_p \approx 0$ ) – "нормальні",

$P < 1$  ( $\Delta S_p \ll 0$ ) – "повільні".

Ступінь досконалості хіміко-технологічних процесів оцінюють за виходом цільового продукту і його якістю. Вихід продукту визначають відношенням реально отриманої цільової речовини до теоретично можливого, яке розраховують з кількості вихідних реагентів і рівняння реакції. Часто вихід продукту для хімічних реакцій називають ступенем перетворення речовини (в процесах масоперенесення – ступенем поглинання, уловлювання). Зрозуміло, що фактичний вихід продукту залежить від ефективності проведення процесу і є важливим техніко-економічним показником.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Чим відрізняються хімічні процеси від механічних?
2. Надайте сутність поняттям "реагент" і "продукт хімічної реакції".
3. Охарактеризуйте основні типи зв'язків у хімічних сполуках.
4. Перелічіть положення теорії активних співударів.
5. Наведіть формулу кривої, що відображає залежність енергії зв'язку від відстані між електроном та ядром атому.
6. Що мається на увазі під час використання понять "енергетичний бар'єр" та "енергія активації"?
7. Чому термодинамічні параметри речовин відображають квантово-механічні особливості їх будови?

8. Чому необхідно забезпечити комплекс умов (термодинамічних, кінетичних та стеричних) для реалізації хімічних взаємодій?
9. Що визначає рівновага хімічної реакції та константа рівноваги?
10. Надайте сутність поняттю "швидкість хімічної реакції".

## 23. Біохімічні процеси

До біохімічних процесів належать усі явища, що відбуваються в живих організмах і забезпечують їх існування. Ці процеси надзвичайно складні, вивчаються спеціалізованою наукою – біохімією і лише в останні десятиліття активно пізнаються. Безумовна роль біохімічних процесів у розвитку сучасної медицини, генетики, фармацевтики та інших споріднених наук. До числа найбільш значущих досягнень біохіміків можна віднести розшифровку генома людини, вирощування штучних замінників шкіри та окремих біологічних тканин людських органів. Разом з тим, для технологічних систем біохімічні процеси застосовуються лише частково, зазвичай складаючи дуже значущі, але окремі стадії промислових процесів.

Під біотехнологічними процесами мають на увазі технічне використання живих клітин, спільнот мікроорганізмів і будь-яких інших біологічних об'єктів для реалізації або цільових перетворень над вихідними речовинами. На відміну від хімічних процесів майже всі процеси в біологічних об'єктах є каталітичними, причому ефективність роботи специфічних біологічних каталізаторів (ферментів, ензимів) дуже висока. Пізнання механізмів каталітичного впливу таких каталізаторів на різні біохімічні реакції особливо актуально на сучасному етапі промислового виробництва і складають предмет "ноу-хау" технологій найбільш передових компаній. Отримання спеціальних ензимів у промислово необхідних обсягах надзвичайно важливо для економічних показників реалізації процесів, тому вони володіють не тільки високою активністю, а й селективністю (вибірковістю) дії на конкретні речовини, характеризуються високою швидкістю перетворень, не вимагають високих температур і тисків. Каталітичну роль у біохімічних процесах можуть виконувати гормони і вітаміни, що сприяє нарощуванню біомаси сільськогосподарських рослин і тварин.

Продуктивність окремих культур мікроорганізмів може перевищувати їх масу в 30 – 50 разів, що важливо для отримання кормових дріжджів, бактеріальних добрив і засобів боротьби з бур'янами рослинами в сільському господарстві.

Біотехнологічні процеси людина застосовує дуже давно, але найчастіше в їх основі лежать не теоретичні знання про механізм протікання, а емпіричні спостереження. Перш за все, були освоєні молочно-кисле, дріжджове, спиртове і винно-кисле бродіння. У даний час використовують мікробіологічні процеси виробництва медичних і фармацевтичних препаратів – амінокислот (глутамінова кислота, лізин, триптофан), вітамінів, полісахаридів, гормонів, антибіотиків та ін. Деякі мікробіологічні процеси використовують у промисловому виробництві органічних кислот, спиртів, деяких барвників, розчинників і для очищення стічних вод. Зокрема, більшість заводів України, які виробляли етиловий спирт методом ректифікації, переведені на ензимні технології, які суттєво здешевили виробництво. Однак ензимні технологи у виробництві харчового етилового спирту мають істотний недолік – дуже складно і дорого проводити 100 % очищення готового продукту від мікробіологічних культур, які залишаються в розлитій тарі, продукти їх життєдіяльності здатні накопичуватися в міру зберігання коньячно-горілчаних виробів і чинити негативний вплив на людину під час вживання. У цьому причина обмеження терміну придатності коньячно-горілчаної продукції. Незважаючи на подібні недоліки, біотехнологічні процеси мають ряд суттєвих переваг – реалізуються за умови порівняно низьких температур і високих швидкостей, не вимагають складного обладнання, а отже, зменшуються капіталовкладення та експлуатаційні витрати. Крім того, мікроорганізми культивують на дешевій, недефіцитній сировині, побічних продуктах промисловості: нафта, сапропель (озерний мул), меляса (побічний продукт цукрового виробництва), патока, молочна сироватка, відходи целюлозної промисловості. Розрізняють два принципово різні види мікроорганізмів – *анаеробні й аеробні*. Перший вид мікроорганізмів у процесі своєї життєдіяльності не вимагає наявності кисню, а другий вид – вимагає.

Основним процесом можна вважати бродіння, в якому виділяються молочно-кисле, спиртове та олійно-кисле бродіння.

У разі молочно-кислого бродіння в якості сировини використовують цукор, полісахариди і різні побічні продукти, в яких їх рівень достатній для діяльності відповідних мікроорганізмів. Цей вид бродіння є основою виробництва кефіру, йогуртів, сиру та інших молочних продуктів. Не менш важливим цей вид бродіння є для хлібопекарської галузі промисловості, процесів квашення та силосування кормів.

У спиртовому бродінні беруть участь дріжджі з мікроорганізмів класу грибків. Воно найбільш поширене у виноробстві, квасо- і пивоварінні,

кондитерсько-пекарській галузі промисловості. Під час спиртового бродіння з полісахаридів отримують спирт, оцтовий альдегід, гліцерин. У даний час етиловий спирт ензимними технологіями отримують не тільки із зернових культур, а й із кислотних гідролізатів клітковини, а також сульфітного луку – відходу переробки деревини в целюлозно-паперовій промисловості. З цієї ж сировини у процесі спиртового бродіння отримують ацетон, бутиловий та ізобутиловий спирти.

Олійно-кислотне бродіння крохмалю, полісахаридів, клітковини є основою отримання ацетону, масляної кислоти, вищих спиртів. Олійно-кислотні бактерії використовують для первинної обробки льону, коноплі, джуту, сизалю. Джут – однорічна трав'яниста або кустоподібна рослина, місце основного, вирощання якого Індія і Зондські острови у Південно-Східній Азії. Однак є й інші види природних волокон, які виготовляють не з джуту, а з джутоподібних стебел рослин – африканський джут отримують з коноплевидного гібіскусу, китайський джут – із канатника Теофраста. Сизаль отримують з листя рослини – агава сізалева. І джут і сизаль застосовують для виготовлення екологічно чистого тканого матеріалу – мішківини. Міцність і еластичність волокон сизалю більш висока, але принципово їх виробництво мало відрізняється від виробництва джуту: сировина проходить спеціальне замочування (у ході цього розчиняється пектин і хлорофіл), обробка бактеріями і грибками відокремлює волокна від рослинної маси (вихід волокон 4 – 7 %).

Мікробіологічний синтез газів із побутових харчових відходів і нецільових рослин сільського господарства є перспективним напрямом альтернативної енергетики.

Технологічні стадії біотехнологій можуть значно відрізнитися, але найбільш складними з них вважають: приготування і стерилізація живильного середовища для мікроорганізмів, зберігання і розмноження посівних культур мікроорганізмів, ферментація, виділення цільових продуктів із культурної рідини, упаковка і зберігання готової продукції. Найбільш відповідальна стадія – ферментація, яку проводять у відповідному агрегаті, забезпеченому необхідними контрольованими-вимірювальними приладами і регулюючими технологічними параметрами пристроями. Часто ферментатори виконують з нержавіючої сталі у формі герметичних ємкостей об'ємом від сотень літрів до 200 м<sup>3</sup>. В обсязі ферментатора одночасно відбуваються складні процеси, тому на мікрорівні здійснюються біохімічні реакції, а на макрорівні здійснюються масо- і теплопередача.

Останнім часом накопичено значний експериментальний матеріал за специфічною дією мікроорганізмів на різні речовини, що використовуються для мікробіологічної трансформації органічних молекул за рахунок виборчого проведення реакцій окиснення, гідролізу, фосфорування, відновлення та деяких інших. Про деякі практичні застосування біотехнологічних процесів до теперішнього часу інформація надзвичайно обмежена, що пов'язано з їх перспективністю у разі селективного збагачення поліметалічних руд, вилучення та концентрування благородних металів, рідкісних і розсіяних хімічних елементів. Подібна ситуація з мікроорганізмами, здатними активно переробляти нафто-масляні суміші на поверхні морської і прісної вод під час великих аварій транспортних засобів. Більш традиційне використання біохімічних процесів під час очищення стічних вод – стадія біологічного очищення. Біохімічне очищення може проводитися в природних і штучних умовах. У першому випадку її проводять на полях зрошення, полях фільтрації або в біологічних ставках. У штучних умовах біохімічна очистка реалізується на спеціальних біостанціях в спорудах і агрегатах типу аеротенків, біофільтрах із застосуванням аеробних бактерій, продуктами, життєдіяльності яких є вуглекислий газ, вода й азот. Слід враховувати, що швидкість окислення і остаточної переробки різних речовин у стічних водах сильно розрізняються. Порівняно швидко біологічно розкладаються вуглеводи, білки, повільніше – жири, а важко окислюються – целюлоза, парафіни, бензол, нафтові олії, практично не розкладаються – фторопласти, поліетилен, хлорбензол, нітрофенол, хлороформ.

У висновку слід зазначити, що багато мікробіологічних процесів можуть бути основою дуже вдалим маркетингових заходів. Відомі продукти, які проходять біохімічні перетворення в процесі травлення деяких видів тварин. Найбільш типовим є просування на ринках особливих сортів кави, в обробці якого брали участь тварини – *animalharvestcoffe*. Найвідоміший з таких сортів Суматра "Корі Лювак" (Індонезія). З індонезійського: *kori* – кава, *luwak* – місцевий звір (азіатська пальмова цивета). Цивета – невеликий хижак, улюбленими ласощами якого є стиглі кавові ягоди. Цей звір довго вважався шкідником кавових плантацій і винищувався. Невідомо, кому прийшла ідея вибрати з продуктів життєдіяльності цивети кавові зерна, піддані в шлунку тварини обробці специфічним ферментом анальних залоз – цібетином. Ця речовина має різкий запах, але з оброблених зерен приготована кава є надзвичайно делікатною з яскравими смаковими

відчуттями нуги, какао й особливою "вершковою" текстурою. Завдяки рекламним ходам ця кава дуже дорого цінується і користується величезним попитом. Зараз цивета розводять на спеціальних зооферми або спеціально підгодовують прямо на кавових плантаціях. Подальший рух подібних сортів кави було отримано після виділення перероблених зерен із продуктів життєдіяльності оленів мунджак (Індонезія, Малайзія) – "кору Мунчак". Далі – більше і бразильські фермери пропонують на ринку кави зерна, перероблені в шлунку птаха Туана, відомої як Жаку (*jacu*). У Таїланді та Індії помітили прихильність слонів до стиглих кавових зерен і завдяки тривалому (близько 30 годин) циклу травлення вони фактично позбавляються гіркоти. Через вільне проживання слонів ціна такої кави до 1 000 доларів за 1 кг. Є й сорти кави, що не побували в шлунках тварин, але не менш екзотичні. Так, дрібні кажани на Карибських островах у Коста-Ріці об'їдають м'якоть і злизують багатий цукром і пектином мусіляж (пергаменто подібна оболонка зерна) найбільш стиглих ягід. Очищені зернятка природним чином сохнуть на сонці, збираються вручну, така кава має яскравий квітково-фруктовий профіль смаку і делікатну кислотність. В Індонезії виробляють і інший дуже рідкісний вид кави, який піддається ферментації шляхом закопування зібраних ягід у землю, де хробаки поїдають м'якоть зерен, але іноді пролазять і в зерна, де частково і залишаються. Смак такої кави описують як дуже солодкий з ароматом спецій. Відомо, що вперше цей сорт кави був запропонований на ринок фермером, у якого на складі залежалася зіпсована кава, в якості маркетингового ходу. Зараз заповзятливі фірми спеціально виробляють зіпсовану хробаками каву і мають надвисокі доходи.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Відзначте відмінності біологічних процесів від хімічних.
2. Наведіть основні види бродіння, які найбільш поширені у промисловості.
3. Який основний агрегат застосовують для біохімічних процесів?
4. Перелічіть переваги та недоліки біохімічних процесів.
5. Які параметри середовища потрібно контролювати у ферментаторах?
6. Дайте визначення поняттю "мікробіологічна трансформація".
7. Визначте переваги мембранних технологій для розподілу мікробіологічних продуктів.
8. Надайте приклади сучасних біотехнологій.

## 24. Фізико-хімічні та комбіновані процеси

Багато процесів, що відбуваються у складних речовинах і сумішах речовин, проблематично чітко класифікувати на фізичні або хімічні. Зокрема, у виробництві керамічних виробів високотемпературні процеси супроводжують хімічні реакції. Чим більш складний склад речовини, тим вища ймовірність його плавлення інконгруентно, тобто з розкладанням (хімічний процес). На практиці дуже складно відрізнити цей вид плавлення від чітко фізичного процесу – конгруентного плавлення без розкладання. Тому, багато високотемпературних процесів, у тому числі каталітичні, належать до *фізико-хімічних*. До таких процесів відносять: отримання будівельних матеріалів, вогнетривких виробів, цементів різного призначення; процеси переробки палива; коксування вугілля; фракційну перегонку нафти; термічний крекінг мазуту; отримання багатьох мінеральних речовин.

В окремий клас фізико-хімічних процесів виділяють електрохімічні процеси. Їх відмінна особливість – безпосередній перехід електричної енергії в хімічну без проміжного перетворення в теплову форму. Поширення в промисловому виробництві електрохімічні процеси отримали після винаходу в 1870 р. динамо-машини. Перші промислові підприємства застосовували електрохімічні процеси для рафінування металів. В основі електрохімії лежать роботи таких вчених як: Л. Гальвані, А. Вольт, В. Петров, Г. Деві, М. Фарадей, С. Арреніус, Ж. Гуї та ін. Закони електролізу відкриті М. Фарадеєм в 1833 р. Електроліз використовується в металургії легких і кольорових металів, отриманні хімічних речовин (хлор, луги, кисень, водень, багато солів, окислювачі). Електрохімічні процеси дозволяють захищати метали від корозії, отримувати декоративні та спеціальні покриття (гальваностегія), виготовляти зі сплавів копії виробів (гальванопластика), отримувати хімічні джерела струму, створювати електрохімічні перетворювачі інформації (хемотроніка).

На відміну від хімічних процесів, в електрохімічних процесах вдається отримувати багато речовин високої чистоти за порівняно простими технологічними схемами. Недоліком слід вважати підвищені витрати на випрямні пристрої, оскільки основні електрохімічні процеси реалізують із застосуванням постійного струму. Основними агрегатами для проведення електрохімічних процесів є гальванічні ванни і електролізери.



Взаємні перетворення електричної та хімічної форм енергії здійснюється в системах, що містять такі елементи:

- провідники II роду – речовини, що володіють іонною провідністю (електроліти);
- провідники I роду – речовини, що володіють електронною провідністю (електроди) і знаходяться в контакті з електролітом (на межі реалізується електрохімічна реакція з перенесенням електричного заряду);
- провідники, що забезпечують проходження струму між електродами – зовнішній ланцюг.

Залежно від напрямку взаємного перетворення електричної та хімічної форм енергії розрізняють дві групи електрохімічних систем – електролізер і гальванічний елемент (рис. 24.1 а і б відповідно).

У процесі електролізу в електролізері (рис. 24.1а) за рахунок зовнішньої електричної енергії в системі відбуваються хімічні перетворення. На межах 1 і 2 електрод віддає електрони, отримані від зовнішнього джерела струму, учасникам реакції і відбувається процес відновлення (наприклад, катіонів  $K^{Z+} + z \cdot e^- \rightarrow K$ ). На межі 1 і 3 у результаті реакції окислення (наприклад, аніонів  $A^{Z-} \rightarrow A + z \cdot e^-$ ) електрони вивільняються і надходять у зовнішній ланцюг.

У гальванічному елементі (хімічному джерелі струму) енергія хімічного процесу переходить в електричну (рис. 24.1б). На межі 1 і 3 відбувається окислювання і вивільняються електрони, які надходять через зовнішній ланцюг до межі 1 і 2, де реалізується реакція відновлення катіонів.

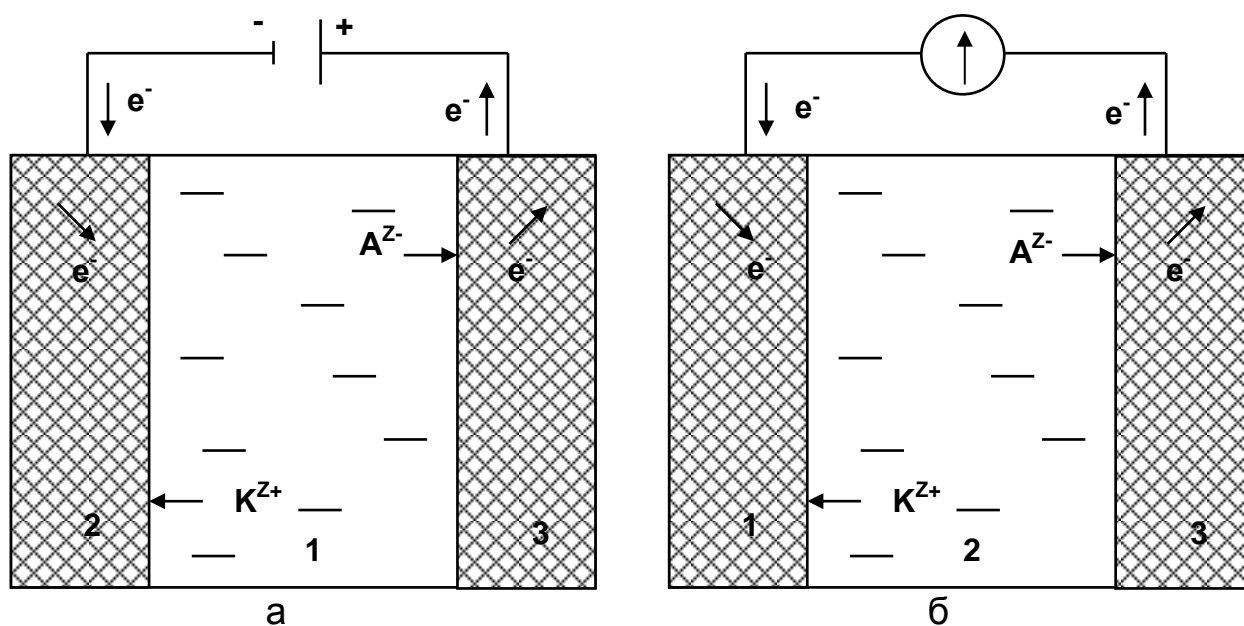


Рис. 24.1. Схема електрохімічних систем

В електрохімії прийнято називати реакції відновлення *катодними процесами*, а реакції окислення – *анодними процесами*. Важливе значення має поняття "електроліт", яке фактично означає, що розчини і розплави речовин (також і деякі тверді кристалічні речовини з переважно іонним типом зв'язків) є динамічною системою з позитивно (катіони) і негативно (аніони) зарядженими частинками. Саме вони є переносниками електричного заряду. Розподіл електролітів на слабкі і сильні, а також основні закономірності утворення іонів вивчає теорія електролітичної дисоціації, а виникнення зарядів на контакті електрод/електроліт – теорія подвійного електричного шару. Не вдаючись у деталі, слід зазначити, що між кількістю електрики і масами речовин, що прореагували, в електрохімічних системах існує кількісне співвідношення, що виражається двома законами Фарадея:

1. Маса речовини ( $m$ ), що зазнає хімічне перетворення під дією електричного струму, пропорційна кількості пройденої електрики ( $g$ ) і часу ( $t$ ):

$$m = k_e \cdot g \cdot t, \quad (24.1)$$

де  $k_e$  – електрохімічний еквівалент – маса речовини, яка прореагувала, під час протікання одиниці кількості електрики за одиницю часу, г/Кл або г/А · год.

2. У процесі проходження через різні електроліти однієї і тієї ж кількості електрики маси різних речовин, що беруть участь в електродних реакціях, пропорційні їх молярним масам ( $M$ ):

$$m_1 / m_2 / m_3 = M_1 / M_2 / M_3. \quad (24.2)$$

З другого закону випливає, що для електрохімічного перетворення 1 моля будь-якої речовини потрібно однакова кількість електрики, так зване число Фарадея ( $F$ ) і рівне 96 485 Кл/моль або 26,8 А · год/моль.

Об'єднане рівняння для законів Фарадея:

$$m = M \cdot I \cdot t / Z \cdot F, \quad (24.3)$$

де  $I$  – сила струму;

$Z$  – кількість електронів, що беруть участь в електрохімічній реакції.

Обидва закони Фарадея є точними, але в практиці електролізу завжди є відхилення від теорії через одночасність перебігу побічних електрохімічних процесів, хімічних реакцій за участю продукту електролізу, втрат цього продукту та ін. Тому ефективність проведення електрохімічних процесів оцінюється таким показником, як вихід за струмом – відношення фактично виділеної речовини до теоретично можливої її кількості. Швидкість електрохімічних реакцій характеризує поняття щільність струму – кількість електрики, що пройшла в одиницю часу через одиницю поверхні електрода на його кордоні з електролітом. Розрахункове значення визначають, як відношення сили струму до геометричної площі електрода. Витрачена на електроліз електрична енергія прямо пропорційна напрузі на електродах і кількості електрики, необхідної для вироблення продукту. Різницю рівноважних потенціалів на аноді і катоді називають *напругою розкладання*, яке під час значень струму близьких до нуля і за наявності умов взаємної оборотності електродних реакцій – характеризує початок електролізу. *Перенапруженням* називають різницю між фактичним потенціалом електрода під час електролізу і його рівноважним потенціалом.

Найбільш промисловий розвиток отримали *електрохімічні процеси* для гідроелектрометалургії – електролізом із водних розчинів виробляють і рафінують (очищають) такі метали, як: Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Ag, Au, Sn, Pb, Cd та ін. У таких процесах можуть використовувати розчинні і нерозчинні електроди, на аноді виділяється галоген або кисень, регенерується кислота, а на катоді осідає чистий метал. Для поділу катодного й анодного простору в електролізері можуть застосовувати розділові перегородки (діафрагми) – у ході цього істотно полегшується збирання і видалення газоподібних галогенів, підвищується вихід по струму. Розчинні аноди виготовляють з металу, що вимагає рафінації (попередньо отриманого в пірометалургійних процесах). Основними стадіями гідроелектрометалургійних процесів є: підготовка рудоконцентрату для його переведення в розчинну форму у воді (частіше у водних розчинах лугів – вилуговування); розчинення та очищення електроліту; коригування концентрації електроліту; електроліз і відбір продукту; видалення побічних продуктів.

Разом із тим, лужні і лужноземельні метали отримувати не вдається, що зумовлено їх активністю щодо води. Є протипоказання щодо отримання з розчинів тугоплавких металів (Zr, Th, Nb та ін.) і рідкоземельних елементів. Тому поширення знайшли процеси електролізу в розплавлених середовищах, які здатні проводити електричний струм (провідники

II роду). Електроліт складають найчастіше з розплавленої суміші солей (для зниження температури плавлення і в'язкості, підвищення електропровідності). Залежно від щільності електроліту, одержуваний метал або впливає над дзеркалом розплаву, або опускається на дно електроліту. Тому готовий продукт може відбиратися з поверхні електроліту або зливатися в нижній частині електролізера, з під шару розплавленого електроліту.

До *комбінованих процесів* належать *фотохімічні*, які характеризуються протіканням хімічних перетворень під дією електромагнітного випромінювання світлового діапазону довжин хвиль, частіше, видимого світла (400 – 700 нм). Механізм фотохімічних процесів заснований на подоланні енергії активації, збудженні молекул реагуючих речовин під впливом поглинання енергії світлового випромінювання, пропорційної тривалості впливу та енергії фотонів  $h\nu$  ( $h$  – стала Планка,  $\nu$  – частота випромінювання, рівна зворотній величині довжини хвилі). Енергія від поглинених фотонів збуджує електрони зовнішніх оболонок атомів, забезпечуючи реакційну здатність всієї молекули речовини.

Фотохімічні процеси умовно поділяють на прямі і сенсibilізовані. У прямих випромінювання поглинається безпосередньо одним або декількома реагентами, які беруть участь у взаємодії. У сенсibilізованих процесах, енергія випромінювання поглинається спеціальною речовиною, яка діє на процес подібно каталізатору, але саме на кінцевій стадії залишається у тій же кількості.

Фотохімічні процеси знайшли широке застосування в промисловому отриманні органічних і елементоорганічних полімерів. У таких процесах на першій стадії утворюються короткоживучі ізомери з підвищеною електронною енергією, радикали, окремі атоми. Вони мають обговорені електронні оболонки або неспарені електрони і легко вступають на наступній стадії у взаємодію з основною масою мономерів – реагентів. Передача збудження від однієї молекули іншій, залучаючи у взаємодію все більшу кількість вихідних реагентів, становить суть сенсibilізації. Усі фотохімічні процеси можна розділити на три групи відповідно до ролі і характеру впливу світлового випромінювання на реакційну систему:

1. Екзотермічні процеси, де світлове випромінювання у вигляді імпульсу активує цінні процеси, після чого реакція відбувається мимовільно, в тому числі зі швидкістю вибуху (галогенування вуглеводнів, полімеризація стиролу в полістирол, синтез хлороводню).

2. Процеси, що вимагають постійного підведення світлової енергії (біохімічні процеси, в тому числі фотосинтез природним хлорофілом; функціонування сонячних батарей, кремнієвих фотоперетворювачів; фотографія – розкладання галогенідів срібла під дією фотонів).

3. Фотокаталітичні, в яких світлова енергія активується каталізаторами (ZnO, CuO, CdO, SnO): синтез органічних кислот окисненням альдегідів; полімеризація стоматологічних матеріалів; синтез ситалів – спеціально закристалізованих скломатеріалів; процеси зміни кольору в фотосклі та ін.

Близькі до фотохімічних процесів, по своїй суті, *радіаційно-хімічні процеси*. Вони активно почали розвиватися з початку становлення ядерної енергетики, тому в них використовується енергія ядерних випромінювань. На відміну від фотохімічних процесів енергія іонізуючих випромінювань у сотні разів перевищує енергію хімічних зв'язків, що не тільки сприяє утворенню вільних радикалів, залишків ядер, але і реалізує трансмутації – ядерні перетворення речовин зі зміною ізотопного і навіть елементного їх складу. Для іонізації застосовують потоки заряджених частинок великої енергії, електронне випромінювання,  $\alpha$ ,  $\beta$ -частинки, нейтрони, залишки ядер, високочастотні коливання (рентгенівське,  $\gamma$ -випромінювання). Не враховуючи трансмутації, які є предметом вивчення ядерної фізики, радіаційно-хімічних процесах можна виділити в три стадії:

1. Фізична, коли відбувається поглинання первинного випромінювання речовиною і перерозподілом енергії з утворенням вдруге заряджених частинок, що взаємодіють з електронами атомів і іонізацією нових молекул речовин.

2. Фізико-хімічна, коли відбувається швидка взаємодія хімічно активних іонів, осколків ядер з іншими молекулами, результатом чого є активація вторинних речовин до радикалів, іонів.

3. Хімічна, в якій відбувається синтез нових речовин (радіаційно-хімічне зшивання молекул).

Швидкість протікання всіх стадій процесу дуже висока; практично не залежить від температури; розподіл центрів ініціювання в об'ємі речовини дуже рівномірний через високу проникаючу здатність іонізуючих випромінювань; швидкістю процесів можна управляти шляхом зміни дози випромінювання; процес одностадійний, як правило.

Поряд із перевагами радіаційно-хімічні процеси мають і суттєві недоліки: особливі правила безпеки, необхідність мати джерело іонізуючих випромінювань, проблема захоронення радіоактивних відходів.

До *комбінованих процесів* належать і хімічні перетворення, що протікають з речовинами в особливому стані речовини – плазмі. У разі сильного нагрівання всі речовини переходять у газоподібний стан, в якому енергія розподілена нерівномірно і частина молекул розпадається на атоми, іони, осколки молекул, радикали, аж до електронів. Якщо в подібному газоподібному стані більше 1 % молекул іонізовані, то цей стан речовини і є плазмою. Плазма квазінейтральна, тому кількість позитивних і негативних заряджених частинок приблизно однакова. На відміну від газу плазма світиться, активно проводить електричний струм і взаємодіє з магнітними полями. Умовно виділяють холодну (температура до 10 000 К) і гарячу плазму (до сотень мільйонів градусів, наприклад, у ході термоядерних реакцій, у надрах зоряної речовини). Холодна плазма утворюється під час електричних розрядів у газах, найчастіше її отримують у плазмотронах, що діють на принципах електричної дуги або надвисоко-частотного розряду. Плазмохімічні процеси знайшли практичне застосування для різання і зварювання тугоплавких матеріалів; наплавлення покриттів з тугоплавких, ерозійно-стійких матеріалів; синтезу в ультрадисперсному стані порошків металів і тугоплавких неметалічних матеріалів.

Плазмохімічні процеси мало чутливі до домішок у вихідній сировині, реалізуються з високою швидкістю, можуть протікати з використанням сировини, що важко переробляється і не вимагають габаритних агрегатів та устаткування. Разом із тим плазмохімічні процеси надзвичайно енергоємні, механізм реакцій багато в чому непередбачуваний через неповну вивченість та нерівноважність умов у плазмі. Крім плазмотрона і реактора для проведення плазмохімічних процесів потрібен гартівний пристрій, що забезпечує високі швидкості охолодження продуктів взаємодії, які запобігають їх розпаду.

У деяких випадках плазму отримують під дією лазерного випромінювання і це ще один вид комбінованих процесів. Для підвищення ефективності подібних процесів доцільно передбачати герметизацію устаткування (часто працює під дуже високим тиском) і організувати замкнутий цикл газоподібних продуктів.

Є багато спільних деталей процесів у плазмі і зварювальних процесів. На відміну від процесу пайки, який належить до фізичних процесів для умовно рознімного типу з'єднання деталей (деталі можна розняти без пошкодження після нагрівання), зв'язка з'єднує деталі, утворюючи нероз'ємний тип з'єднання деталей. У місці зварювання утворюється шов

не з допоміжної речовини (припою), як у разі пайки, а з взаємно проди-  
 фундованої речовини деталей один в одного з виникненням міцних зв'яз-  
 ків між атомами з'єднувальних деталей. І в пайці і в зварюванні засто-  
 совують флюси – спеціальні речовини, здатні знижувати температуру  
 плавлення, поверхневий натяг розплаву і запобігати окислення або припою  
 (під час пайки), або матеріалу зварювального шва. Найбільш поширені  
 види зварювання плавленням – газове та дугове електрозварювання.  
 Електродугове зварювання можна проводити як змінним, так і постійним  
 струмом (на ~ 40 % менш економічна через необхідність застосовувати  
 не тільки трансформатор струму, але і випрямляючий пристрій).  
 Зварювальна дуга, що живиться змінним струмом, горить дуже нестійко.  
 Цей недолік істотно усувається нанесенням на поверхню електрода ста-  
 білізуючих обмазок (на постійному струмі, як правило, використовується  
 тільки зварювальний дріт). Електрод є стрижнем до 450 мм зі зварюва-  
 льного дроту, на який нанесено шар обмазки – суміш речовин для зни-  
 ження температури плавлення, посилення іонізації, захисту від окислення  
 повітрям, підвищення адгезії зварювальних деталей. Через електрод або  
 зварювальний дріт проводиться збудження і підтримання електричної  
 дуги. Вибір електрода визначається рядом факторів: типу матеріалу і  
 товщини зварюваних деталей, роду струму, взаємного розташування де-  
 талей (у стик, у нахлест, кутове, таврове), положення зварювальних швів  
 (нижні, горизонтальні, вертикальні і стельові). Режим зварювання визна-  
 чається сукупністю характеристик зварювального процесу, що забезпе-  
 чують отримання нероз'ємних з'єднань заданих розмірів, форми і якості.  
 У разі ручного зварювання для режиму зварювання важливі такі параме-  
 три: діаметр електрода, сила зварювального струму, швидкість перемі-  
 щення електрода уздовж шва, рід струму, полярність (для зварювання  
 постійним струмом). Співвідношення між діаметром електрода і товщи-  
 ною листів зварювальних деталей вибирають із їх приблизної рівності, а  
 за умови товщини аркушів понад 6 мм застосовують великі електроди  
 (діаметром 4 – 5 мм). За обраним діаметром електрода оцінюється необ-  
 хідна сила струму:

$$I = (40 / 50) \cdot d_{\text{ел.}} \quad (24.4)$$

У разі  $d_{\text{ел.}} > 6$  мм сила струму  $I(A)$ :

$$I = (20 + 6 \cdot d_{\text{ел.}}) \cdot d_{\text{ел.}} \quad (24.5)$$

У разі зварювання постійним струмом розрізняють пряму (позитивний полюс джерела струму під'єднується до деталі, а негативний – до електрода) і зворотну полярності. Це важливо для зварювання тонкостінних виробів, оскільки виділяється велика кількість тепла на позитивному полюсі. Відповідно, зворотна полярність сприятиме запобіганню пропалюванню тонкостінних деталей. Електродугове зварювання на постійному струмі рідко застосовують для металів, схильних до утворення окисних плівок (спеціальні добавки в складі обмазки електродів для зварювання змінним струмом регулюють склад газового середовища в місці зварювання, перешкоджаючи окисленню).

Газове зварювання – це зварювання плавленням за допомогою газового пальника, за якої нагрів проводиться завдяки хімічній реакції горіння ацетилену або інших газів. Застосування газового зварювання ефективно для труб із товщиною стінки 1 – 3 мм, для наплавлення твердих сплавів на вироби, для виправлення дефектів лиття та в інших випадках. Залежно від зварюваного матеріалу, його товщини і виду виробів важливими параметрами режиму газової звари є потужність полум'я (регулюється вибором номера наконечника пальника – чим товщий лист, тим більший номер пальника), марка і діаметр присадного дроту. Найбільш поширені переносні генератори ацетилену, що визначило застосування ацетилен-кисневого газового зварювання. У цьому виді зварювання джерелом нагрівання металу є тепло, що виділяється в ході протікання екзотермічної реакції горіння ацетилену в суміші з окислювачем – киснем. До місця проведення робіт кисень доставляють в балонах для зберігання газів під тиском і за окремим шлангом проводиться до газового пальника. Іншим шлангом до газового пальника підводиться ацетилен із переносного генератора. У спеціальному кошику з металевих прутів розміщують подрібнений на шматки до 3 – 4 см карбід кальцію та занурюють їх в воду, заздалегідь залиту в генератор. Генератор герметизують. У результаті взаємодії карбіду кальцію і води утворюється ацетилен і надходить у газовий пальник. Для запалювання полум'я пальника спочатку відкривають вентиль подачі ацетилену, потім відкривають вентиль подачі кисню і роблять підпалювання. Газовий киснево-ацетиленовий пальник може застосовуватися не тільки для зварювання металів, але і для їх різання. У цьому випадку присадний дріт не застосовується, а необхідне місце різання спочатку розігрівається до червоного розжарювання, після чого



вентиль подачі ацетилену перекривається і використовується тільки подача кисню до місця різання. Газове різання засноване на властивості металів та їх сплавів згоряти в струмені кисню з виділенням великої кількості тепла, необхідного для подальшого підтримування режиму різання. Газовому різанні піддають метали, які мають температуру займання в кисні нижче температури свого плавлення, тобто коли метал згоряє в твердому нерозплавленому стані.

У даний час розроблено значну кількість методів різання і зварювання металів. Зокрема, зварювання деталей тертям передбачає розігрів місця зварювання до необхідної температури за рахунок швидкісного руху деталей один про одного, після чого рух припиняють і притискають деталі до охолодження. Для зварювання проводів знайшли застосування спеціальні вироби у формі циліндрів з отворами певного діаметру, що виготовляються з багатокомпонентних термітних сумішей, які здатні після їх займання виділяти значну кількість теплової енергії та розплавляти контактну зону виробів, що зварюються. Цей же принцип використовують для проведення високотемпературного синтезу деяких хімічних речовин. У складі подібних сумішей часто використовують порошкоподібний Al і Mg, окислюють ці речовини і речовини, які потрібно розплавити і які після хімічної взаємодії та охолодження, – складають основу метала шва або синтезованої речовини.

Високотемпературний синтез знайшов ефективно застосування під час гарячого ремонту футеровок теплових агрегатів, тобто під час ремонту внутрішньої поверхні пічного простору без повного охолодження всього агрегату. У цьому випадку до складу ремонтної суміші входять суміш Al, Mg, тугоплавкого матеріалу близького за складом до матеріалу футеровки і тимчасова зв'язка. Раніше подібні суміші вимагали особливих заходів безпеки, тому роботи виконувалися їх розпиленням під тиском через сопло, до кінця якого подавався за окремим шлангом кисень, що становило дуже високий ризик з вибухонебезпечності. В даний час розроблені матеріали для сумішей і процес окислення ведуть не киснем, а вуглекислим газом, що принципово вирішує питання вибухобезпеки.

Розглянуті приклади комбінованих процесів підтверджують, що вони можуть бути більш ефективними, ніж індивідуальні процеси.

## **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Перехід яких форм енергії здійснюється в електрохімічних процесах?
2. Дайте визначення поняттю "електрохімічний еквівалент".
3. Дайте визначення поняттю "вихід по струму".
4. На яких законах базується гальванопластика та гальваностегія?
5. Наведіть приклади гідроелектрометалургії.
6. Визначте фізико-хімічні засади ультразвукових та електроерозійних процесів під час обробки поверхні виробів.
7. Які кооперативні процеси здійснюються у ході лазерного випромінювання та як це використовують у процесі обробки матеріалів?
8. Наведіть основи газо- та електрозварювання.
9. Яке фізико-хімічне підґрунтя комбінованих процесів?
10. Надайте сутність особливому стану речовин – плазмі та визначте переваги і недоліки плазмохімічних процесів.

## **Розділ 4. Основні методи і прибори для контролю якості матеріалів і параметрів процесів у технологічних системах**

### **25. Завдання випробувань матеріалів. Визначення термодинамічних параметрів речовин**

Вибір матеріалу для будь-якої певної мети буде абсолютно випадковим і може бути абсолютно не відповідним для майбутніх умов служби, якщо його не визначають на основі його хімічного і фазового складів, мікроскопії мікроструктури, фізико-механічних і хімічних властивостей. Матеріалознавство є узагальнювальною наукою і однією з її областей є випробування матеріалів і опис комплексу їх властивостей і характеристик за характерними ознаками, які висловлюються в кількісній формі (у вигляді певних параметрів). Крім того, необхідно регулярно контролювати зміну властивостей у процесі виготовлення виробів і виявляти дефекти з метою виробничого контролю якості виробів та аналізу їх надійності. Безумовно, необхідний і контроль агрегатів і машин в ході експлуатації для виявлення неприпустимої зміни властивостей матеріалів, а в разі пошкоджень – для визначення причин і ремонтпридатності. Такі завдання зумовлюють необхідність застосування різноманітних способів випробування матеріалів під час розробки, виготовлення та застосування матеріалів. У ході цього необхідно вирішувати багато проміжних завдань, пов'язаних із коректним відбором проб, відтворюваності результатів випробувань, правильності критичних умов експлуатації. У процесі розробки матеріалів і під час їх виробництва важливу роль відіграють термодинамічні параметри речовин, із яких передбачається або виготовляється матеріал. Термодинамічними розрахунками прогнозують найбільш ефективні значення параметрів процесу синтезу матеріалу і контроль підтримання цих параметрів на необхідному рівні, що забезпечує раціональність умов проведення технологічних процесів. З багатьох термодинамічних параметрів найважливіше значення мають температура ( $T$ ), тиск ( $P$ ), ентропія утворення речовини з елементів ( $S$ ), зміна ентальпії утворення речовини з елементів ( $\Delta H$ ), залежність зміни теплоємності речовини у разі постійного тиску від температури ( $C_p = f(T)$ ).

*Тиск* – це фізична величина, чисельно рівна силі, що діє на одиницю площі поверхні тіла у напрямі нормалі до цієї поверхні. Для вимірювання у виробництві різних матеріалів найчастіше застосовують манометри і тензодатчики. Принцип дії пружинних манометрів заснований на відповідності деформації пустотілої пружини і тиску газу або рідини, що заповнюють порожнину. У тензометричних датчиках чутливий елемент реалізує п'єзоелектричний ефект. Під час його деформації на його кінцях скупчуються електричні заряди різних знаків та їх значення тим більше, чим більший тиск.

*Температура* з латинської перекладається як змішування в належному співвідношенні. Історія виникнення терміна пов'язана з ім'ям лікаря Галена (II ст.), який приписував лікам охолоджуючу і зігріваючу дію, а ступінь цієї дії визначалася градусами (ступенями з латинської). Гален запропонував оцінювати дію ліків за восьмиградусною шкалою (чотири градуси тепла і стільки ж холоду). Ліки потрібно змішувати так, щоб вони могли знизити жар або зігріти хворого. Гален, стверджував, що темперамент людини створюється змішуванням чотирьох рідин, про які говорив ще Гіппократ (кров, слиз, чорна жовч і жовта жовч, які в різних комбінаціях породжували сангвініків, флегматиків, меланхоліків і холериків). Термін "температура" довгий час (до XVII ст.) в науці не застосовувався, поки не навчилися вимірювати ступінь нагріву тіл.

До Галілея про точні вимірювання стверджувати не доводиться у зв'язку з відсутністю загальноприйнятих еталонів довжини, часу (сонячні, водяні, пісочний годинник не дозволяли робити точні виміри невеликих інтервалів часу). Перші термометри Галілея (1597 р.) мали скляну сферу, заповнену повітрям і від якої відходила трубка, частково наповнена водою і кінець якої був занурений у воду нижньої судини. Ступінь нагріву сфери впливала на нагрів або охолодження газу, що викликало його розширення або стиснення. Відповідно, змінювався рівень води в трубці. Звичайно, висота стовпчика в трубці залежала і від атмосферного тиску, але лише учень Галілея – Торичеллі зміг пов'язати температуру і тиск. Шкали на термометрі Галілея не передбачалися і виразити кількісно температуру не було можливості.

Лікар з університету м. Падуя Санкторіо вже градував скляну, вигнуту зигзагоподібну трубку. Для вимірювання температури тіла верхній кінець трубки хворий поміщав у рот, а нижній був опущений у посудину з водою. Санкторіо вимірював не власне значення температури, а швидкість її зміни за 10 хитань маятника певної довжини.

До кінця XVII ст. у Голландії наукова школа Боргафа стала систематично досліджувати температуру людського тіла. Використовувалися термометри, що виготовлялися флорентійськими майстрами – складувами.

В італійському м. Тоскані вперше стали вимірювати тиск, вологість і температуру повітря.

У цей же період часу відомий натураліст і бургомістр м. Магдебурга Отто фон Геріке (у фізиці відомий досвідом з мідними півкулями з шкіряною прокладкою, з яких відкачали повітря і які не могли роз'єднати 16 коней) на конструкції свого термометра вибрав опорну точку температурної шкали. Термометр Геріке складався з латунної сфери та U-подібної трубки зі спиртом. Поплавок на поверхні спирту у відкритому кінці трубки був зв'язаний через блок із покажчиком на шкалу температур. В якості опорних точок обрані температури танення льоду ( $0^{\circ}$ ) і кипіння води ( $100^{\circ}$ ). Були й інші удосконалення (Гюйгенс, Ньютон, Гук), які не прижилися на практиці.

Перший запаяний термометр зробив Гійом Амонтон у Франції, забезпечивши незалежність показань від атмосферного тиску.

Перший сучасний термометр був описаний в 1709 р. Даніелем Фаренгейтом – голландським інструментальником. Його термометри давали високу збіжність результатів через застосування під час їх градування кілька опорних (реперних) точок. У 1714 р. Фаренгейт замінив спирт на ртуть, яка розширювалася і стискалася значніше краче спирту і давала більш точні результати. У його шкалі перша опорна точка – температура кристалізації води; друга – температура танення суміші льоду, кухонної солі і нашатирю; третя – температура тіла здорової людини ( $96^{\circ}$ ), четверта – температура кипіння води ( $212^{\circ}$ ). Досі в Англії та США використовують цю шкалу температур. У Франції значного поширення з 1740 р. отримала шкала Реомюра, в якій точка замерзання води прийнята за нуль, а точка кипіння води за  $80^{\circ}$ . Реомюр уважав, що вода розширюється в інтервалі температур між опорними точками на восьми десятитисячних свого об'єму (більш точно сучасне значення 84 тисячних).

У 1742 р. шведський ботанік Цельсій запропонував свою шкалу температур, але йому не подобалося оперувати негативними числами і спочатку була "перевернута" шкала – нуль містився в точці кипіння води, а  $100^{\circ}$  – в точці її замерзання. Така шкала не прижилася на практиці і була "перевернута" назад. Сучасного вигляду медичний термометр набув із 1870 р. (стовпчик ртуті вже не падає під час прибирання від пацієнта). Його виготовив Кліфферд Олбіт і шкала Цельсія увійшла в практику.

Але розвиток науки і техніки вимагав великої точності, у тому числі відтворення умов, за яких тоне лід або кипить вода, ступінь їх чистоти. Залишилося і питання про значення одного градуса – однакове воно поблизу 0 °С і 100 °С? Відповідь могла дати абсолютна шкала температур, придатна в широкому діапазоні значень, адже сучасна наука та промисловість використовує інтервал температур від тисячних градусів Кельвіна під час вивчення квантових властивостей речовин до мільйонів градусів Кельвіна в дослідницьких установках термоядерного синтезу. Ці температури важливо не тільки створювати, а й досить точно вимірювати. Створенню такої шкали температур сприяло відкриття Дальтоном і Люссаком у 1702 р. залежності обсягу газу ( $V$ ) від температури:

$$V = (1 + \alpha \cdot t) \cdot V_0, \quad (25.1)$$

де  $V_0$  – об'єм газу за  $t = 0^\circ\text{C}$ ;

$\alpha$  – коефіцієнт відповідності, який Гей-Люссак вважав рівним  $1 / 266$ , Карно –  $1 / 267$ , Менделєєв застосовував майже точне сучасне значення  $1 / 273$ .

За міжнародною угодою 1968 р. прийнята абсолютна (термодинамічна) шкала температур, в якій застосовується одиниця виміру градус Кельвіна (точніше, слід говорити просто коливань) –  $1 / 273,16$  частина шкали. За реперну температуру прийнята температура потрійної точки води  $0,01^\circ\text{C}$  у разі тиску 1 атмосфера (співіснують рідка, газова і тверда фаза  $\text{H}_2\text{O}$ ). Таким чином,  $0,01^\circ\text{C}$  приймається відповідним  $273,16\text{K}$ , а звичайний нуль шкали Цельсія відповідає значенню  $273,15\text{K}$ . Слід розглянути, яким чином введена така шкала. Для ідеальних газів справедливий закон Клапейрона – Менделєєва:

$$PV = R \cdot T, \quad (25.2)$$

де  $R$  – універсальна газова постійна.

У рівнянні (25.2) добуток  $R \cdot T$  є універсальною функцією температури  $\Theta$ , яка має лінійний характер. Нехай вид цієї функції в більш загальній формі:

$$\Theta = \alpha \cdot P \cdot V + \beta, \quad (25.3)$$

де  $\alpha$  і  $\beta$  – константи.

Тоді для температури плавлення льоду і температури кипіння води (у градусах Цельсія) можна записати:

$$0 = \alpha \cdot (P \cdot V)_0 + \beta \text{ і } 100 = \alpha \cdot (P \cdot V)_{100} + \beta. \quad (25.4)$$

Рівняння (25.4) можна застосувати для визначення  $\alpha$  і  $\beta$ :

$$\alpha = \frac{100}{(PV)_{100} - (PV)_0}; \quad \beta = \frac{100(PV)_0}{(PV)_{100} - (PV)_0}. \quad (25.5)$$

Підставляючи  $\alpha$  і  $\beta$  в рівняння (25.3), буде отримано:

$$\theta = \frac{PV - (PV)_0}{(PV)_{100} - (PV)_0} \cdot 100 \text{ (}^\circ\text{C)}. \quad (25.6)$$

В експериментах на розріджених газах отримано значення  $(PV)_{100} / (PV)_0 = 1,366$ :

$$PV = (PV)_0 \cdot (1 + 0,00366 \cdot \theta). \quad (25.7)$$

Графічна залежність (25,7) наведена на рис. 25.1 і на ній PV звертається в нуль у разі

$$\theta_0 = -1 / 0,00366 = -273,15 \text{ }^\circ\text{C}. \quad (25.8)$$

Якщо перенести початок відліку температури до  $-273,15 \text{ }^\circ\text{C}$ , то буде отримано:

$$T(\text{K}) = \theta - \theta_0 = (\theta + 273,15). \quad (25.9)$$

У разі тиску 1 атм. і за  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  один моль газу займає згідно з законом Авогадро 22,414 л, що з урахуванням підстановки рівняння (25.9) у рівняння (25.7) дає:

$$PV = (PV)_0 \frac{T}{273,15} = \frac{22,414}{273,15} T = R = 8,314 \text{ (Дж / моль} \cdot \text{K)}. \quad (25.10)$$

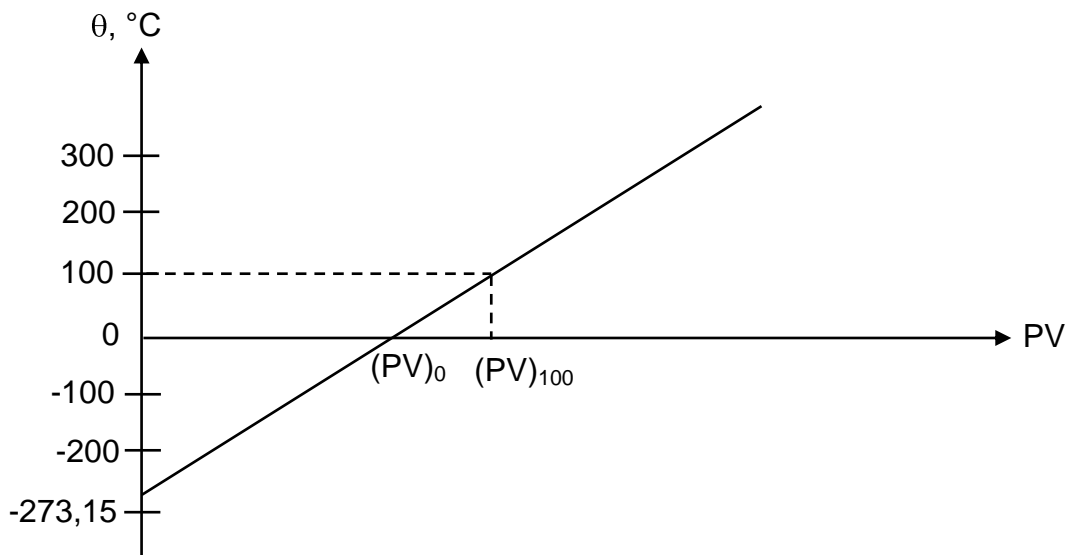


Рис. 25.1. Залежність  $\theta$  від  $PV$

Як можна побачити, значення універсальної газової постійної визначається з урахуванням значення градуса Кельвіна.

У промисловості температури періодично перевіряють не тільки за температурами кипіння і замерзання води, але і з інших реперних температур: кипіння кисню –  $182,97\text{ }^\circ\text{C}$  ( $90,18\text{ K}$ ), кипіння сірки –  $44,60\text{ }^\circ\text{C}$  ( $717,15\text{ K}$ ), плавлення срібла –  $960,80\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1\ 233,95\text{ K}$ ), плавлення золота –  $1\ 063,00\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1\ 336,15\text{ K}$ ).

Прилади для вимірювання температури не обмежуються тільки термометрами різних типів. У технологічних процесах часто застосовують термопари, пірометри, а також метод піроскопа. Застосування піроскопа (спеціально виготовленої з визначеною у кількісному відношенні суміші глинистих матеріалів тригранної усіченої піраміди (іноді для краткості називають конусом)) диктувалося необхідністю контролювати металургійні процеси. До теперішнього часу стандартні піроскопи слугують для визначення найважливішої хімічної характеристики матеріалів – вогнетривкості. Вогнетривкість – властивість матеріалу протистояти дії високих температур. Вогнетривкими вважають матеріали, які за температури  $1\ 580\text{ }^\circ\text{C}$  містять не більше  $10\%$  розплаву. У разі вмісту більше  $10\%$  розплаву матеріали здатні деформуватися під власною вагою. Саме деформаційна здатність піроскопа певного складу і геометричної форми становить суть методу. Склад стандартних піроскопів (номер піроскопа відповідає 10-ти кратній температурі, за якої його вершина торкається спеціальної підставки, наприклад, ПК 158 відповідає температурі падіння конуса  $1\ 580\text{ }^\circ\text{C}$ )



підбирається спеціально. На вогнетривкій підставці по периметру встановлюють стандартні піроскопи з інтервалом в 20 – 40 °С, зазвичай 6 штук – по два піроскопи кожного номера (номери розрізняються на 10 °С). У центрі підставки встановлюють випробуваний зразок, виготовлений у такому ж вигляді, як і стандартні піроскопи. Випробування на визначення вогнетривкості проводять доти, поки не підберуть піроскопи, які деформуються за умови тієї ж температури, що і досліджуваний матеріал. Якщо випробуваний зразок деформується в інтервалі падіння двох суміжних піроскопів, то значення його вогнетривкості знаходиться між їх температурами і її позначають таким чином ПК 171 – ПК 173 (1 710 – 1 730 °С).

Термопари є чутливим елементом термоелектричних пірометрів, які мають і реєструючий вимірювальний прилад (мілівольтметр, потенціометр). Основою методу вимірювання є ефект виникнення у замкнутому ланцюзі термоелектрорухомої сили (Е) між двома різнорідними металами або сплавами, що грають роль електродів. Величина Е залежить від температури і складу електродів. Результівна термоелектрорухома сила тим більша, чим більша різниця температур на холодному і гарячому шарі (вводиться в досліджуваний об'єкт на відміну від холодного спаю, що підключається безпосередньо до приладу). До матеріалів електродів (спаю) термопари пред'являються певні вимоги і найбільш часто застосовують такі поєднання: платинородій (10 % родію) – платина; платинородій (30 % родію) – платинородій (6 % родію); хромель – алюмель; хромель – копель; вольфрамореній (5 % ренію) – вольфрамореній (з 10 або 20 % ренію); мідь – копель (для низьких температур близько –250 °С). Часто вимірювальний прилад у парі з конкретною термопарою градується відразу в градусах Цельсія.

Іншим принципом користуються в оптичних пірометричних приладах або просто пірометрах. У пірометрах є нитка розжарення, нагрівання якої плавно регулюється мілівольтметром або потенціометром, градування яких виконують у градусах Цельсія. Через оптичну систему пірометр спрямовується на досліджуваний об'єкт і вимірювання проводять у момент, коли нитка розжарення перестає бути видимою на тлі об'єкта, тобто коли їх температури однакові. В даний час, поширення набувають лазерні оптичні пірометри, тепловізори, плавкі контактні датчики, термоіндикаторні фарби і багато інших приладів і способи визначення температури нагрітих або охолоджених матеріальних тіл.

Такі термодинамічні параметри, як *зміна ентальпії утворення речовини з елементів, ентропія утворення речовин з елементів і залежність*

*теплоємності речовини від температури*, – визначають найчастіше в приладах, що реалізують раніше розглянуті поняття цих параметрів. В основному застосовують калориметри різних конструкцій. Електрохімічні осередки, складені так, що випробуваний матеріал виконує роль або електроліту або електродів, а всі інші елементи електролізера мають заздалегідь відомі характеристики, визначники теплоємності в процесах поширення рівномірного теплового потоку через випробуваний зразок за різних температур його торцевих поверхонь та ін. Найбільш точні результати забезпечують калориметри, конструкції яких постійно вдосконалюються для зниження похибки вимірювань при різних температурах. У калориметрі проводять заміри кількості тепла на проведення фізичних або хімічних процесів над випробуваною речовиною. Зокрема, випробуваний зразок речовини масою  $m$  нагрівають до температури  $T_k$  і поміщають у калориметр із рідиною. Визначають кількість тепла, передану зразком рідини ( $\Delta Q$ ) за час, поки не зрівняються температури зразка і рідини ( $T_1$ ). Середню питому теплоємність ( $c_p$ ) розраховують за формулою:

$$c_p = (\Delta T + \xi) \cdot c_m \cdot T_k - T_1, \quad (25.11)$$

де  $\Delta T$  – підвищення температури рідини;

$c$  – теплоємність матеріалу калориметра;

$\xi$  – температурна поправка на втрати тепла в навколишнє середовище за час експерименту.

Для металевих зразків може застосовуватися імпульсне електронагрівання. Тоді вимірюють прирощення температури на вимірюваному відрізьку зразка. Втратами енергії на теплопровідність ( $Q_T$ ), на конвекцію ( $Q_K$ ) і випромінювання ( $Q_B$ ) можна знехтувати або оцінити їх за серіями подібних експериментів. Значення  $c_p$  визначають з вираження:

$$U \cdot I = m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} + Q_T + Q_K + Q_B, \quad (25.12)$$

де  $U \cdot I$  – електрична потужність імпульсу струму;

$dT / dt$  – зміна температури в часі.

Аналогічними випробуваннями в калориметрах визначають теплоту фазових переходів, ентальпій плавлення і газоутворення. Ентропію ( $S$ )

речовин частіше розраховують після вимірів і досліджень залежності  $c_p = f(T)$ , наприклад, графічним інтерпретуванням, урахуваючи:

$$S = \int_{T_1}^{T_2} c_p \, dT. \quad (25.13)$$

### Контрольні запитання для самодіагностики

1. Визначте поняття "термодинамічна температура" та порівняйте градус Кельвіна та градус Цельсія.
2. Поясніть принципи вимірювання температури за допомогою різних типів термометрів, пірометрів, піроскопів, люмінофорних фарб, датчиків плавлення.
3. Для чого призначені репери температур?
4. Визначте різницю вакуумметрів та барометрів.
5. На якому принципі засновано пружні манометри?
6. Що вимірюється у калориметрах?
7. Які принципи покладено у методи визначення теплоємності речовин?
8. Які існують ускладнення прямого експериментального визначення ентропії речовин?

## 26. Методи визначення хімічного та фазового складу речовин

Проведення різних методів аналізу матеріалів необхідне для контролю виробничих процесів і автоматичного регулювання технологічних параметрів. Автоматичний контроль виробництва реалізує безперервне спостереження за процесом і запис результатів вимірювань.

Найбільш тривало розвивалися методи хімічного аналізу, які ґрунтуються на різній здатності речовин вступати в різні типи хімічних реакцій з певними реаكتивами. Методи хімічного аналізу призначений для *кількісного та якісного* визначення складу речовини, які вивчає спеціальний розділ хімії – аналітична хімія. Максимальна точність кількісного хімічного аналізу порядку  $10^{-5}$  моль/л. Проведення такого аналізу вимагає високої кваліфікації хіміка-аналітика, відрізняється тривалістю, значною кількістю спеціальних реагентів, точністю концентраційних їх значень та існуванням чинників, які ускладнюють однозначне трактування результатів. Усунути багато недоліків методів аналітичної хімії здатні методи фізико-

хімічного аналізу, зокрема, точність обумовленою концентрації до  $10^{-12}$  моль / л. Залежно від використовуваних властивостей матеріалів можна структурувати методи фізико-хімічного аналізу (основа яких буде подана в цьому і наступних розділах):

1. Оптичні методи, засновані на дослідженні оптичних властивостей матеріалів:

- методи оптичної мікроскопії та петрографічний аналіз;
- фотометричні методи;
- поляриметричні методи;
- люмінесцентні методи;
- спектральні методи.

2. Електрохімічні методи:

- електроаналіз;
- кондуктометрія;
- потенціометрія;
- полярографія.

3. Методи аналізу, засновані на дослідженні інших властивостей речовин:

- рентгенівський аналіз;
- термохімічний аналіз;
- радіохімічний аналіз;
- метод електронного парамагнітного резонансу;
- аналіз теплопровідності;
- електронна мікроскопія;
- силова мікроскопія;
- метод ядерного магнітного резонансу;
- методи розділення речовин (екстракція, іонний обмін, хроматографія, діаліз, електрофорез та ін.).

Об'єктами дослідження мінералогії та *петрографії* (від грецьк. "петра" – скеля, камінь), у тому числі *технічної петрографії*, – є природні та штучні хімічні сполуки, гірські породи і синтезовані матеріали, що мають кристалохімічну структуру. Відповідно, мінералогія використовує методи вивчення властивостей і складу мінералів, умов геологічного формування та залягання, механізмів зростання і руйнування мінералів, критеріїв пошуку рудної і нерудної сировини. *Петрографія* використовує близькі за своєю суттю методи вивчення гірських порід, їх хімічного і мінералогічного складу, віку та інших геологічних характеристик. Технічна

петрографія поширює застосовувані методи на штучні тверді речовини. В основі цих наук лежать методи розпізнання кристалів і їх класифікаційній приналежності за виявленими оптичними методами елементам симетрії.

Перелік усіх елементів симетрії кристалів визначає їх формулу симетрії. Центр симетрії позначають буквою С, осі симетрії позначають буквою L, а нижній індекс призначений для вказівки порядку осі (2, 3, 4, 6), площини симетрії позначають буквою Р. Наприклад, багатогранник на рис. 26.1 має формулу симетрії 3L23PC (цифри вказують кількість осей і площин симетрії, центр симетрії або є або може бути відсутнім).

Варто нагадати, що в природі може існувати тільки 32 види симетрії кристалів, які об'єднані в сім груп – сім сингоній, що відносяться до трьох видів категорій: нижчої, середньої і вищої (табл. 26.1).

Кожна кристалічна решітка характеризується однозначно шістьма параметрами: величинами ребер елементарного осередку ( $a, b, c$ ) і кутами між ними ( $\alpha, \beta, \gamma$ ). Як видно з табл. 26.1, ці параметри визначають сингонію, в кожній з якої є характерний елемент симетрії: кубічна – обов'язково присутні чотири осі третього порядку, гексагональна – обов'язково одна вісь шостого порядку, тетрагональна – обов'язково одна вісь четвертого порядку, тригональна – обов'язково одна вісь третього порядку, в сингоніях нижчої категорії – індивідуальні відмінності.

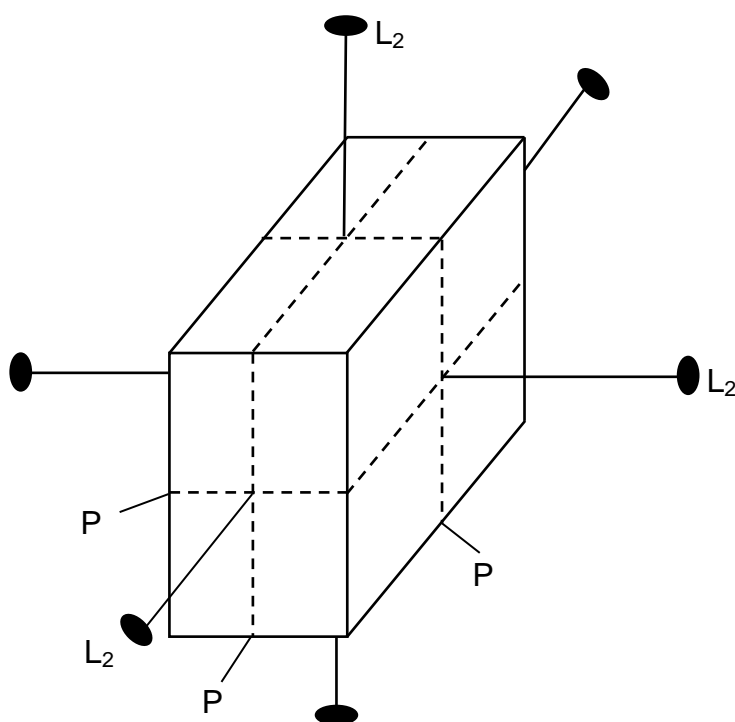


Рис. 26.1. Елементи симетрії багатогранника  
(центр симетрії не зазначено,  
знаходиться всередині багатогранника)

## Зведення видів симетрії

№ п/п	Категорія	Сингонія	Вид симетрії	Формула симетрії
1	Нижча	Триклинна ( $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$ )	Примітивний	Відсутній (або $L_1$ )
2			Центральний	C
3		Моноклинна ( $a \neq b \neq c;$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$ )	Аксиальний	$L_2$
4			Планальний	P
5			Планаксиальний	$L_2PC$
6		Ромбічна ( $a \neq b \neq c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ )	Аксиальний	$3L_2$
7			Планальний	$L_22P$
8			Планаксиальний	$3L_23PC$
9	Середня	Тригональна (ромбоєдрична) ( $a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ )	Примітивний	$L_3$
10			Центральний	$L_3C$
11			Аксиальний	$L_33L_2$
12			Планальний	$L_33P$
13			Планаксиальний	$L_33L_23PC$
14		Тетрагональна ( $a = b \neq c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ )	Примітивний	$L_4$
15			Інверсійно-примітивний	$L_2$
16			Центральний	$L_4PC$
17			Аксиальний	$L_44L_2$
18			Планальний	$L_44P$
19			Інверсійно-планальний	$3L_22P$
20		Планаксиальний	$L_44L_25PC$	
21		Гексагональна ( $a = b \neq c;$ $\alpha = \beta = 90^\circ;$ $\gamma = 120^\circ$ )	Примітивний	$L_6$
22			Інверсійно-примітивний	$L_3P$
23			Центральний	$L_6PC$
24			Аксиальний	$L_66L_2$
25			Планальний	$L_66P$
26			Інверсійно-планальний	$L_33L_24P$
27	Планаксиальний		$L_66L_27PC$	
28	Вища	Кубічна ( $a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ )	Примітивний	$4L_33L_2$
29			Центральний	$4L_33L_2PC$
30			Аксиальний	$4L_33L_46L_2$
31			Планальний	$4L_33L_26P$
32			Планаксиальний	$4L_33L_46L_29PC$

Іноді замість зазначеного в табл. 26.1 виду симетрії стверджують про типи решіток Браве, яких можна виокремити всього 14 і в яких виділяють примітивний, базоцентрований, об'ємноцентрований і межоцентрований типи для кожної сингонії.

У петрографічних методах досліджень істотну роль відводять можливості визначити природне огранювання кристалів і виокремити прості просторові форми. Для спрощення цих процедур прийняті правила розташування координатних осей в кристалах різних сингоній і принципи визначення символів граней ( $hkl$ ). Важливе значення під час конкретизації досліджуваних речовин мають показники його заломлення в різних кристалографічних напрямках. Комплекс оптичних методів аналізу дозволяє у ході петрографічних досліджень надійно ідентифікувати кристалічні сполуки, проте кількісне визначення їх вмісту в складних речовинах суттєво обмежено.

Спектральні методи аналізу речовин становлять велику групу: оптичних (емісійний, флуоресцентний, атомно-абсорбційний) методів, заснованих на дослідженні спектрів поглинання; інфрачервоної спектроскопії; рентгенівської спектроскопії; рентгенофлуоресцентних методів та ін. Виникнення спектрів випромінювання пов'язане з перебудовою атомних електронних оболонок під впливом зовнішніх впливів певного типу. Будова зовнішніх електронних оболонок атомів (іноді називають оптичними електронами) визначає особливості атомних оптичних спектрів хімічних елементів, а будова внутрішніх електронних оболонок атомів визначає особливості рентгенівських атомних характеристичних спектрів. В ізольованому атомі електрони перебувають на певних орбітах (енергетичних рівнях), відповідних умові мінімуму його внутрішньої енергії і вважають такий стан нормальним або основним. За певних умов атом може бути переведений у збуджений стан або взагалі в стан іонізації, в яких атоми характеризуються додатковою енергією. Ця додаткова енергія може набувати лише певних значень і тому внутрішня енергія атома під час збудження та іонізації змінюється стрибками. Кожен хімічний елемент має свою будову електронних оболонок і заряд ядра, відповідно, кожному елементу притаманний характерний енергетичний вид перескоків під час порушення чи іонізації. Енергетичні стани атома зображують паралельними відрізками, відстань між якими пропорційна різниці їх енергії. Дозволені зміни або дозволені енергетичні переходи зображують стрілками, що з'єднують початковий і кінцевий рівні. Кількість рівнів дуже велика і вони

стають частіше в міру віддалення від основного стаціонарного рівня і наближення до граничного рівня, відповідного енергії іонізації. Рентгенівські спектри пов'язані з перебудовою внутрішніх k-, l-, m- та інших оболонок. На рис. 26.2 подана (без масштабу) схема виникнення характеристичних рентгенівських променів.

Рентгенівські промені, що застосовуються в апаратурі для рентгенівських досліджень, отримують за допомогою рентгенівських трубок (різниця потенціалів між катодом і анодом-мішенню становить десятки кіловольт і прискорює електрони, бомбардуючи анод – виникає випромінювання з двох складових: характеристичне і гальмівне випромінювання), лінійних прискорювачів та бетатронів (сінхротрони, прискорювачі та накопичувальні кільця). Довжина хвилі характеристичних рентгенівських променів  $10^{-5} - 10^{-9}$ , а променів спектру гальмування електронів  $10^{-5} - 10^{-12}$  мм.

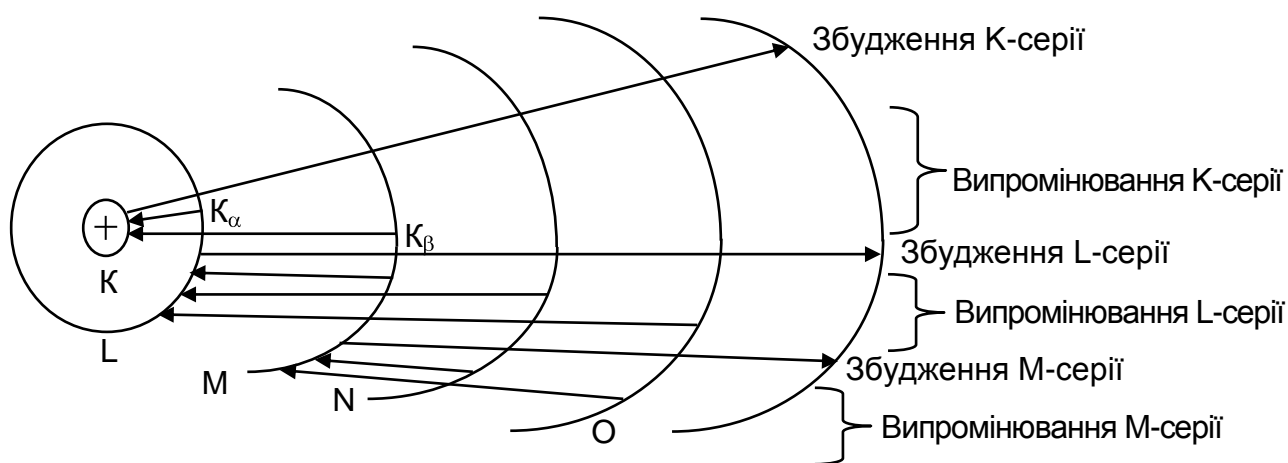


Рис. 26.2. **Схема виникнення характеристичних рентгенівських променів**

Широке застосування в практиці аналізу фазового складу речовин знаходять рентгенівські дифрактометри. Принцип їх дії заснований на тому, що під час потрапляння рентгенівського випромінювання складного спектра на атомну площину досліджуваної кристалічної речовини під кутом  $\theta$  умові дифракції будуть відповідати тільки промені з певною довжиною хвилі ( $\lambda$ ), що задовольняють формулою Вульфа – Брегга:

$$h\lambda = 2d\sin\theta, \quad (26.1)$$

де  $h$  – ціле число, яке вказує порядок дифракції;  
 $d$  – відстань між кристалічними площинами.



Повертаючи випробуваний зразок або джерело випромінювання під різними кутами, в дифрактометрі знімається автоматичний запис і на діаграмній стрічці виникають дифракційні максимуми певної інтенсивності за умови конкретних значень  $\theta$ . Отримані результати є своєрідними "відбитками пальців" кристалічних речовин, можливо, відразу від декількох "рук" у складних змішаних зразках. Усі кристалічні речовини (природні та штучні) обов'язково піддаються визначенню індивідуальних характеристик, які заносять у відповідні каталоги. Для розшифровки дифрактограм порівнюють їх результати з картотечними відомостями й ідентифікують усі кристалічні речовини. Найчастіше використовують рентгенографічну базу даних, що постійно поповнюється, ASTM – американського суспільства випробувачів матеріалів.

Слід зазначити, що рентгенівське випромінювання застосовують для виявлення дефектів у готових матеріалах і виробих із них. Такі дефектоскопи засновані на залежності інтенсивності рентгенівських променів від щільності речовини, і відокремленості можливих включень від щільності основної речовини.

Фотометричні або колориметричні методи аналізу базуються на переведенні визначального компонента в хімічну сполуку, що поглинає світло, з подальшим вимірюванням світлопоглинання розчину отриманої сполуки. За забарвленням розчину визначають концентрацію речовини і якщо інтенсивність забарвлення оцінюють візуально, то методи колориметричні, а якщо застосовують фотоелементи (перетворювачі світлової енергії в електричну) – методи фотометричні. Точність фотометричних методів під час визначення мікродомішок (приблизно  $10^{-4}$  %) у складних об'єктах до  $10^{-5}$  %. Однак метод обмежений за визначенням відразу декількох компонентів в аналізованому об'єкті. Забарвлення сполуки є результатом того, що частина світлової енергії, яка проходить через шар сполуки, поглинається. Фізичні основи виникнення забарвлення враховують, що в процесах утворення молекул з атомів відбувається перебудова атомних орбіталей і зміна електронних рівнів з утворенням молекулярних орбіталей. Залежно від характеру атомних орбіталей розрізняють  $\sigma$ - та  $\pi$ -типи молекулярних орбіталей.  $\sigma$ -зв'язки мають циліндричну симетрію щодо лінії, що з'єднує центри атомів, а  $\pi$ -зв'язки – симетрію щодо площини, що проходить через лінію, яка сполучає центри атомів. Орбіталі, які не беруть участі в утворенні хімічного зв'язку, називають несполученими  $\pi$ -орбіталями. На рис. 26.3 наведені схеми утворення молекули АВ

з атомами А і В з різними типами зв'язків. Кожна пара атомних орбіталей утворює пару молекулярних орбіталей і, в одних випадках, вони розташовуються між ядрами атомів, стягуючи їх (зв'язують орбіталі хімічними зв'язками), в інших випадках вони розташовуються з зовнішньої сторони атомів, відтягуючи їх один від одного (розпушують орбіталі; саме вони позначені  $\sigma^*$  і  $\pi^*$  на рис. 26.3).

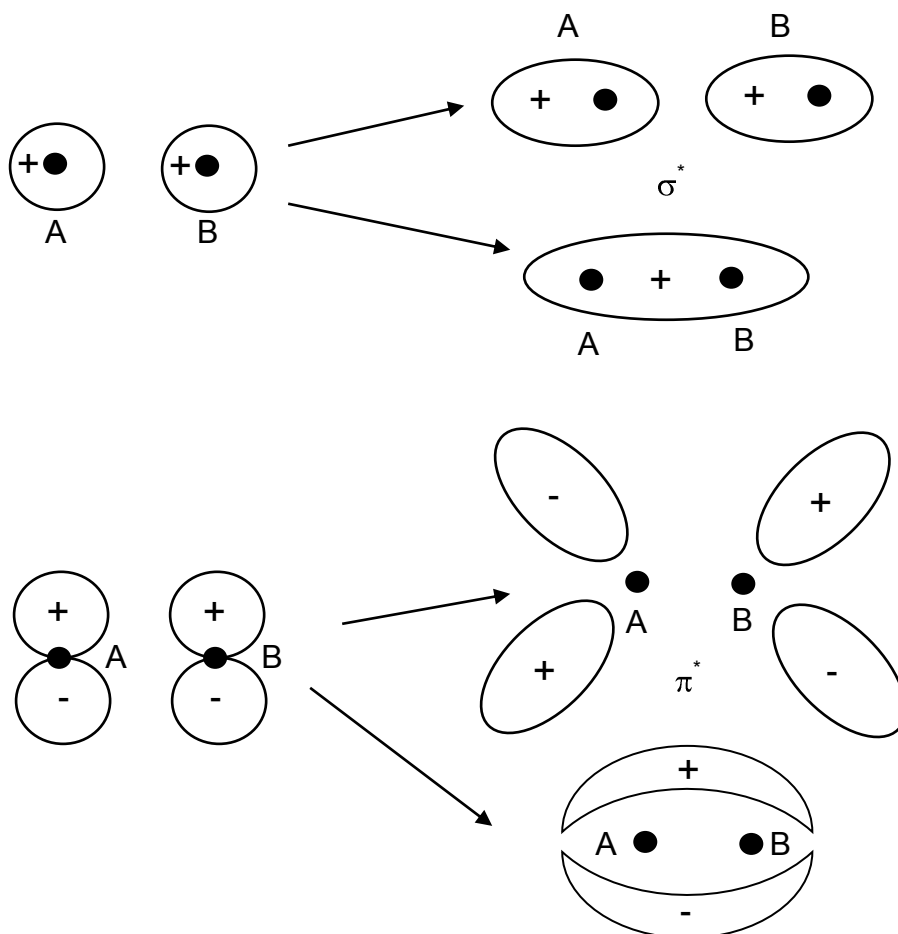


Рис. 26.3. Схеми утворення молекулярних орбіталей

У складних молекулах із великою кількістю атомів кількість орбіталей дуже велика, відповідно і кількість електричних рівнів теж велика. Форма цих орбіталей може істотно відрізнятися від умов геометрії електронних хмар на рис. 26.3, однак, під час поглинання порцій енергії доступні лише електронні переходи з незв'язувальних і зв'язувальних орбіталей на розпушуючи ( $\sigma^*$  і  $\pi^*$ ).

У молекулах можливі чотири типи спектральних переходів: електронний, обертальний, коливальний і коливально-обертальний. Збудження електрона зі збудженого стану в основний, супроводжується виділенням кванта енергії (близько поглинається) у вигляді люмінесцентного

випромінювання або переходу цієї енергії в іншу форму, наприклад, теплову або хімічну, що призводить до порушення в молекулі коливальних рухів, дисоціації молекул. За кількістю поглинальної енергії найбільш істотний перехід зі зв'язуючої  $\sigma$ -орбіталі на розпушуючу  $\sigma^*$ -орбіталь і спектральні лінії подібних переходів розташовуються в області великих частот і малих довжин хвиль (далекій ультрафіолет, наприклад), електронні переходи, зі зв'язуючої  $\pi$ -орбіталі на розпушуючу  $\pi^*$ -орбіталь, обумовлені меншим, але все ж значним поглинанням енергії і спектральні лінії відповідно зміщені (в область середнього ультрафіолету). Ще менший рівень поглиненої енергії характерний для електронних переходів з не зв'язувальної орбіталі на розпушуючу  $\sigma^*$ - і  $\pi^*$ -орбіталі, а спектральні лінії цих переходів знаходяться в області ближнього ультрафіолету і навіть у видимій області спектра. Переходи типу: зв'язувальна  $\pi$ -орбіталь  $\rightarrow$  розпушуюча  $\sigma^*$ -орбіталь обумовлений порівняно невеликою кількістю енергії, а лінії спектру знаходяться у видимій області спектра і сполука буде мати певне забарвлення. Для зміни оберտальної і коливальної енергій молекул потрібна істотно менша енергія, ніж для зміни електронної. Відповідно, лінії поглинання знаходяться в інфрачервоній області спектра і лише невелика кількість ліній розташовується у видимій частині спектру. Слід також ураховувати, що енергія коливальних рухів у молекулі більша, ніж обертальних (змішання ліній поглинання в ближню й середню області спектра).

У фотометричному аналізі використовується здатність неорганічних іонів і органічних угруповань поглинати променисту енергію певних довжин хвиль. Однак серед неорганічних речовин небагато сполук, що мають власне забарвлення і часто для калориметричних вимірювань неорганічних іонів використовують численні їх реакції з органічними реагентами, в яких утворюються забарвлені сполуки.

Основний закон фотометрії об'єднує закон, встановлений П. Бугером та І. Ламбером, із законом Бера. Перший із цих законів встановлює, що шари речовини однакової товщини в рівних умовах поглинають одну і ту ж частину падаючого на них світлового потоку:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-k \cdot b}, \quad (26.2)$$

де  $I_t$  – інтенсивність світлового потоку після проходження шару речовини;  
 $I_0$  – інтенсивність падаючого світлового потоку;

$k$  – коефіцієнт поглинання;  
 $b$  – товщина шару речовини.

Закон Бера встановлює, що коефіцієнт поглинання пропорційний концентрації поглинання речовини ( $C$ ):

$$k = \xi \cdot c, \quad (26.3)$$

де  $\xi$  – коефіцієнт пропорційності.

Об'єднаний закон Бугера – Ламберта – Бера записується у формі:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-\xi \cdot c \cdot b}. \quad (26.4)$$

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. На яких принципах розпізнання речовин базується якісний та кількісний методи аналітичної хімії?
2. Перелічіть основні завдання імерсійного методу петрографічного аналізу.
3. Які показники пов'язані в методі диференціотермічного аналізу?
4. Перелічіть основні напрями оптичних методів аналізу.
5. На якому принципі базується кондуктометричний метод аналізу?
6. За рахунок яких показників здійснюють розпізнання кристалів під час рентгенофазового аналізу?
7. Охарактеризуйте енергомасспектроскопічний метод аналізу.

## **27. Засоби вивчення структури матеріалів**

З поняттям структура матеріалів люди зіштовхуються з давніх часів: під час розгляду відколів кам'яних порід, текстури обробленої деревини різних видів, топологоморфологічних особливостей будови сніжинок та інших природних об'єктів. У міру розвитку матеріалознавства виникла потреба розпізнання все більш дрібних структурних елементів, характеру їх контактів, побудови міжзеренних кордонів. На сучасному етапі науково-технічного прогресу швидкими темпами розвивається нанотехнологія, узагальнюючи методи контрольованого створення матеріалів, які складаються зі структурних елементів із розмірами менше 100 нм хоча б за

однією з геометричних координат (ультрадисперсні порошки, нанотрубки і нановолокна, функціональні покриття і тонкі плівки, гетерофазні об'ємні наноструктурні матеріали). Специфічні розмірні ефекти обумовлені діапазоном розвитку фізико-хімічних процесів к проміжному інтервалі між атомно-молекулярними розмірами і класичними розмірами кристалів (1 – 100 нм), що дозволяє формувати матеріали з унікальним комплексом властивостей. Безумовно, що властивості наноматеріалів визначаються індивідуальними властивостями наночастинок, характером їх контактів, морфологією кристалів, міжфазними межами, дефектністю упаковки та ін. Найбільш значні зміни у властивостях матеріалів, на відміну від аналогічних мікрокристалічних, мають характерний діапазон розмірів 10 – 100 нм. Поряд із тим, що для наночастинок їх поверхнева енергія істотно підвищена, поведінка матеріалів визначається і великою кількістю границь зерен в обсязі матеріалу. У ході цього зі зміною розміру зерен або кристалів зростає об'ємна частина кордонів розділу, що враховують і межі зерен і потрійні стики. Об'ємну частину границь розділу ( $\Delta V_p$ ) можна оцінити за рівнянням:

$$\Delta V_p = 1 - [(D - l) / D]^3, \quad (27.1)$$

де  $l$  – товщина кордонів розділу (зазвичай  $\sim 1$  нм),  
 $D$  – характерний розмір кристала.

У ході цього об'ємні частини кордонів зерен ( $\Delta V_3$ ):

$$\Delta V_3 = [3l(D - l)^2] / D^3, \quad (27.2)$$

$$\Delta V_c = \Delta V_p - \Delta V_3. \quad (27.3)$$

Об'ємна частка потрійних стиків починає сильно зростати за умови характерного розміру  $D$  менше 10 нм і має максимум близько 4 – 7 нм, що є причиною аномального падіння твердості наноматеріалів із розмірами зерен у зазначеному діапазоні.

Очевидно, що для контрольованого синтезу наноматеріалів необхідно мати відповідні методи і приладно-апаратну базу для досліджень об'єктів настільки малих розмірів. Людина здатна розрізняти об'єкти з розміром усього близько 0,1 мм, а лупи та лінзи зазвичай дають збільшення до 40 – 60 разів. Найбільш подібне збільшення дають найпростіші *оптичні мікроскопи* і його може вистачати для вивчення біологічних матеріалів і макроструктури поверхні твердих тіл. Для поліпшення зорового сприйняття

подібні мікроскопи виготовляють бінокулярними, що задіють у розгляді об'єктів дослідження обидва ока і забезпечують стереоскопічний ефект. Мікроскопи бінокулярні стереоскопічні (МБС) широко застосовуються в медицині, фармацевтиці, мінерології, технічній петрографії. Більш складні оптичні мікроскопи можуть забезпечувати збільшення від сотень до 2 000 разів. У мінералогії та технічній петрографії добре зарекомендували себе мікроскопи серії МІН (збільшення  $\times 240$ ), під час досліджень структури сплавів металографічні мікроскопи серії МІМ (збільшення  $\times 500$ ), у вивченні кераміки і вогнетривів – універсальний дослідницький мікроскоп NU-2E (збільшення  $\times 1\ 000$ ), Axiovert 200 MAT (фірма *Carl Zeiss*, збільшення  $\times 2\ 000$ ). Оптичні мікроскопи з високим збільшенням призначені не тільки для вивчення структури матеріалів, але і для виконання інших функцій (мікроаналіз складу, визначення мікротвердості та ін.). Тому такі мікроскопи є досить складним комплексом апаратури і передбачають автоматичну реєстрацію результатів досліджень на ЕОМ.

Історично першими додаткові пристосування з'явилися на мікроскопах для петрологічних і мінералогічних досліджень. До теперішнього часу широко застосовуються дослідні мікроскопи, обладнані пристосуваннями для поляризації світла. Основою цього є те, що світлові хвилі є поперечними електромагнітними (збільшення  $\times 240$ ) хвилями, тобто їх коливання відбуваються в площині, перпендикулярній до напрямку променя. У променя природного світла коливання реалізуються у всіх площинах, перпендикулярних напрямку його поширення. Кристалічні решітки деяких кристалів здатні пропускати тільки коливання в одній площині і у разі виходу з нього промінь світла виявляється поляризованим. Площину, в якій відбуваються коливання променя, називають площиною коливань поляризованого променя, а перпендикулярну до неї площину – площиною поляризації.

Усі речовини щодо поляризованого світла розподіляють на здатні змінювати (або обертати) площину поляризації світла (оптично активні речовини) і не здатні надавати подібну дію (оптично неактивні речовини). Поляриметричні методи досліджень засновані на вимірюванні кута обертання поляризації променя світла, що пройшло через оптично активне середовище. Дослідження кристалів у поляризованому світлі дозволяє отримати ідентифікаційну їх інформацію, оскільки вони розрізняються за напрямом обертання (право- і лівообернені), за ступенем обертання і за рядом інших ефектів. Оптично активні речовини не мають центру та площини симетрії кристалів. Основні частини апаратури для поляримет-

ричних досліджень – поляризатор і аналізатор. Якщо їх площі поляризації паралельні, то промені світла проходять через них, а якщо аналізатор повернути на  $90^\circ$ , то відбудеться згасання світлового променя. Коли поляризатор і аналізатор поставлені "на темряву" (схрещені їх площини поляризації), а між ними розміщено оптично активну речовину, то за аналізатором з'явиться світло. Причина появи світла в тому, що випробувана речовина поверне на деякий кут площину коливань променя і вона опиниться на перпендикулярній до відповідної площини аналізатора, а отже, частина світлового променя пройде через нього. Щоб вдруге поставити поляризатор і аналізатор на темряву, необхідно повернути аналізатор на кут, рівний куту обертання площини поляризації випробуваної речовини. Таким чином визначається кут обертання площини поляризації.

У деяких органічних речовинах спостерігається явище мутаротації – зміна кута обертання площини поляризації речовиною в часі, що пов'язано з термодинамічною нестабільністю однієї оптично активної форми речовини в іншу. Поляриметричні дослідження дуже важливі для визначення цукристих речовин, ідентифікації олій в олійно-жировій промисловості та лікарських засобів у фармацевтичній промисловості. Зокрема, камфора з камфорного базиліка дає в спирті правообернений розчин ( $+8,6^\circ$ ), камфора з полину – лівообернений розчин ( $-8,6^\circ$ ), а синтетична камфора оптично неактивна.

Слід зазначити й іншу особливість деяких речовин щодо поляризаційного світла – здатність розкладати поляризоване світло на два компоненти, що обертаються в різні сторони (вправо і вліво) – *явище подвійного променезаломлення*. З цим явищем пов'язано і явище дихроїзму, обумовлене різницею мольних коефіцієнтів поглинання світла, поляризованого вліво і вправо. Для вивчення дисперсії оптичного обертання площини поляризації застосовують у якості джерел світла монохроматори з певною довжиною хвилі. Визначення показників заломлення випробуваної речовини або її структурних елементів проводять шляхом порівняння контрасту порошкових проб зі спеціальними препаратами (імерсійними рідинами), що мають конкретні значення показників заломлення. У мінералогії застосовують дослідження під оптичним мікроскопом у прохідному і у відбитому світлі, а в металографічних дослідженнях – тільки у відбитому. З цим пов'язана розбіжність у термінах: у металографії шліф – це невеликий зразок випробуваного матеріалу, одну зі сторін якого шліфують, полірують і піддають травленню у спеціальних розчинниках, а

у мінералогії шліф – це невеликий зразок, підданий двосторонньому шліфуванню та поліруванню до дуже тонкої товщини пластинки (напівпрозорість неозброєним поглядом), яку поміщають на предметне скло і зверху наклеюють покривне, більш тонке скельце. Зразки для досліджень, що підготовлені подібно металографічним, шліфують і в практиці петрографії називають аншліфами. Оптичні мікроскопи складаються з освітлювальної системи, об'єктива (набір об'єтивів із різними збільшеннями), окуляра для додаткового збільшення і формування зображення, а також предметного столика. Поляризаційні оптичні мікроскопи доповнюються поляризатором (найбільш часто – призми або пластинки з ісландського польового шпату – призми Ніколя, скорочено – Ніколь, рідше – пластинки із шаром органічних сполук йоду – поляроїди), аналізатором (аналогічні призми, але вирізані перпендикулярно щодо поляризатора), лінзами Бертраана для отримання поляризованих променів, що сходяться, компенсаторами (спеціальні гіпсові пластинки для визначення знака кристала зі здатності обертати площину поляризації вліво або вправо), лінзами Лазо для додаткового підсвічування об'єкта у ході роботи з великим збільшенням.

Істотно зростає роздільна здатність досліджувати елементи структури із застосуванням *електронної мікроскопії*, в якій замість світлового випромінювання використовується потік електронів з істотно малою дебрелівською довжиною хвилі ( $\lambda$ ):

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}, \quad (27.4)$$

де  $h$  – середуктована постійна планка ( $h = h / 2\pi$ );

$m$  – ефективна маса електронів;

$E$  – енергія прискорення електронів.

У практиці досліджень структури матеріалів традиційно застосовується просвітчаста електронна мікроскопія, де об'єкт подано або тонкою фольгою (до 0,2 мкм) або тонкодисперсною порошковою пробою, напленою на металеву сітку – тримач. Роздільна здатність просвічувальних електронних мікроскопів дуже висока, на рівні розмірів окремих атомів (0,2 – 0,5 нм), що обумовлено можливістю застосовувати дифракційні методи для вивчення кристалічної будови матеріалів, наприклад, із використання мікроскопа ЕОМ-100ЛМ.



Поряд із просвічувальними електронними мікроскопами широко поширені растрові електронні мікроскопи, що використовують принцип порядкового сканування поверхні зразка електронним пучком із одночасною реєстрацією, порушеною цим пучком випромінювання (частіше реєструють низькоенергетичні (до 50 еВ) вторинні електрони). Растрові електронні мікроскопи оснащують пристроями для рентгенівського мікроаналізу (мікрозонд), які дозволяють отримувати карту розподілу хімічних елементів уздовж напрямку сканування поверхні зразка, наприклад, мікроскоп JOEL ISM-7500F. Контраст на полірованих об'єктах є наслідком наявності відмінностей хімічного або фазового складу окремих елементів структури, а також відмінностей кристалографічної орієнтації осей симетрії окремих кристалів, зерен. Розділова здатність растрових електронних мікроскопів (до 10 – 20 нм) нижче, ніж просвічувальних.

Останнім часом зростає застосування методів силової мікроскопії, заснованих на механічному скануванні поверхні зразка тонкою голкою і визначенні її взаємодії з цією поверхнею. Найбільш розвинені методи скануючої тунельної мікроскопії та атомно-силової мікроскопії. Принцип роботи тунельного мікроскопа заснований на подоланні електроном потенційного бар'єру у вигляді розриву електричного контакту між вістрям голки і поверхнею зразка за рахунок відомого з фізики тунельного ефекту. Товщина шару розриву 0,5 – 1,0 нм. У скануючих електронних мікроскопах можуть досліджуватися електропровідні матеріали, а одержувані результати за структурою поверхні фактично відображають просторовий розподіл густини електронних станів (енергетичні рівні) поблизу поверхні. Зображення рельєфу поверхні отримують, реалізуючи або методику постійної висоти зонда над зразком, або методику постійного тунельного струму.

В атомно-силовій мікроскопії основною деталлю є кантилевер – прямокутна підставка, зовнішня поверхня якої відполірована, а з іншого боку є виступаючий шип із радіусом вістря порядку 1 нм для найбільш точних приладів. В основі дії принципу таких мікроскопів лежить Ван-дер-Ваальсовська взаємодія зонда і поверхні зразка (не обов'язково електропровідного). На малих відстанях діють сили відштовхування, які змінюються силами тяжіння під час збільшення відстані. Коли голка кантилевера опускається і піднімається на нерівностях досліджуваної поверхні, зовнішня дзеркальна частина кантилевера відображає лазерний промінь і його відхилення реєструються фотодетекторами. Сили тяжіння або

відштовхування, з якими шип кантилевера взаємодіє з прилеглими атомами поверхні зразка, реєструються п'езодатчиком. Передбачається побудова об'ємної моделі рельєфу поверхні зразка в режимі реального часу з роздільною здатністю 0,1 – 1,0 нм по горизонталі і до 0,01 нм по вертикалі.

Можлива робота атомно-силових скануючих мікроскопів у трьох режимах: контактному, безконтактному і напівконтактному.

У безконтактному режимі кантилевер коливається над досліджуваною поверхнею з амплітудою близько 2 нм. Реєструється зрушення резонансної частоти коливань або амплітуди в процесі сканування поверхні.

У напівконтактному режимі голка кантилевера торкається поверхні зразка в нижніх точках коливань. Додатково можуть досліджуватися електричні і магнітні характеристики поверхні зразків із застосуванням спеціальних конструкцій кантилевера, а також сила тертя кантилевера по поверхні, карта пружності окремих ділянок зразка. Вертикальне переміщення шипа в процесі сканування може контролювати на основі змін інтерференційної картини від пучка світла, що передається через оптоволоконний провідник. На цьому принципі працюють модифікації приладу – мікроскопи оптичні. У них зондом є оптичне волокно з мініатюрною діафрагмою, яку маніпулятор переміщує поблизу досліджуваної поверхні. Випромінювання лазерного джерела через діафрагму потрапляє на елементи структури поверхні і розсіюється на відстані, меншій довжини хвилі світла, що долає обмеження звичайної оптичної мікроскопії під час реєстрації розсіяного світла – розділова здатність зростає і становить до 10 нм.

Для дослідження структури матеріалів спектральні методи досліджень застосовуються рідко. Насамперед, слід зазначити метод вторинної іонної маспектрометрії, який дозволяє отримати кількісний розподіл домішок у поверхневих шарах різних речовин. У цьому методі зразок в умовах глибокого вакууму піддають дії пучка первинних іонів з енергією до 100 000 еВ. Вибиті з поверхні (близько 5 %) вторинні іони фокусують і розподіляють відповідно до їх маси і заряду, а потім вони потрапляють на детектор для фіксації інтенсивності струму вторинних іонів. Застосовують також метод електронної оже-спектроскопії, який дозволяє аналізувати хімічний склад і структуру зразка на глибину декількох атомних шарів поверхні. Глибина аналізу відповідає середній довжині вільного пробігу оже-електронів (близько 0,5 нм за умови енергії близької до 50 еВ і до 2 нм за енергії до 500 еВ). У ході застосування оже-спетроскопії мінімальна площа аналізу обмежена діаметром електронної плями 0,01 –

0,1 мм, а також є обмеження в концентрації поверхневих атомів – більше 0,1 – 1,0 %. Значно точніше метод спектроскопії зворотного розсіювання Резерфорда, який заснований на опроміненні поверхні зразка пучком іонів ( $H^+$  або  $He^+$  з енергією до 3 MeV) діаметром від 10 мкм до 1 мм. Для цілей кількісного аналізу хімічного складу поверхні зразка може застосовуватися і лазерне випромінювання. Так, енергомасаналізатор лазерного типу ЕМАЛ-2 дозволяє за отриманими спектрами випаровуваних частинок визначати елементний склад поверхні зразка з точністю до  $10^{-5}$  %.

Згадане прагнення оснастити сучасні типи дослідницького обладнання комплексом засобів для реалізації різних методів випромінювання структури матеріалів обумовлює доцільність ознайомлення з методами визначення твердості й мікротвердості. Твердість є властивістю матеріалу чинити опір пластичної деформації під впливом зовнішнього навантаження, вдавлюючого в його поверхню твердого тіла – індикатора. Найбільш широко застосовують методи визначення твердості за Бріннелем, Роквеллом і Вікерсом.

В основі першого методу в поверхню випробуваного матеріалу вдавлюють кульку із загартованої сталі (діаметр 2,5; 5,0 або 10 мм). Значення навантаження може варіюватися від 2 500 до 30 000 Н. Твердість за Бріннелем позначають буквеною індексацією НВ (від початкових літер англійських слів твердість і Бріннель) і визначають залежно від діаметра кульки і навантаження по площі сферичного відбитка відповідно зі спеціальними таблицями. За умови твердості матеріалу вище 450 НВ метод обмежений у точності через можливі деформації сталевих кульки. Крім того діаметр кульки може перекривати різні за складом і властивостями структурні елементи матеріалу, межзеренного кордону макро- і мікрodefекти. Тому метод забезпечує визначення "усередненої" характеристики.

Більш універсальний метод визначення твердості за Роквеллом, в якому використовують три шкали із застосуванням або кульки із загартованої сталі діаметром 1,5875 мм або алмазного конуса з кутом вершини  $120^\circ$ . За шкалою "А" застосовується алмазний конус і початкове навантаження 600 Н. Ця шкала для тонкошарових покриттів і листових матеріалів з товщиною до 1 мм і твердістю 70 – 85 НРА (індекси від англійських початкових букв у словах "твердість" і "Роквелл", указівка шкали).

Твердість за Роквеллом безрозмірна. Шкала В передбачає застосування в твердомірі сталевих кульки с початковим навантаженням 1 000 Н і діапазоном вимірювань 25 – 100 НRV (аналогічна твердість за Бріннелем

< 450 НВ). Шкала С використовується в твердомірі під час дослідження твердих матеріалів (> 450 НВ) і передбачає застосування алмазного конуса з початковим навантаженням 1 500 Н і діапазоном вимірювань 20 – 67 НРС.

Метод вимірювання твердості за Вікерсом передбачає застосування індикатора у формі чотиригранної алмазної пірамідки (кут між протилежними гранями  $136^\circ$ ) і варійованих навантажень (P) від 10 до 1 000 Н. Цей метод визначає твердість на мікрооб'єктах (мікротвердість) і найбільш часто застосовується на додаток до основних методів досліджень сучасних оптичних мікроскопів високої роздільної здатності. Алмазна пірамідка залишає відбиток на поверхні у формі ромба, за яким обчислюють середню довжину його діагоналей (d) і розраховують твердість за формулою:

$$HV = 1,854P / d^2 \text{ [МПа]}. \quad (27.5)$$

У процесі визначення мікротвердості в оптичних мікроскопах навантаження на індентор може бути істотно меншим (від 0,05 до 20 Н) і часто вказуючи значення мікротвердості вказують у нижньому індексі величину навантаження в грамах (наприклад,  $H_{1000}$ ), але одиниці вимірювань МПа.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Наведіть приблизні розміри розпізнання об'єктів за допомогою оптичних, електронних та енергосилових мікроскопів.

2. Надайте переваги та недоліки вивчення структури матеріалів за допомогою растрових електронних мікроскопів і електронних мікроскопів, що просвічують.

3. На яких принципах базується аналіз структури матеріалів рентгенівськими мікроскопами?

4. Визначте поняття мікротвердість і тріщиностійкість.

5. Що характеризує критичний коефіцієнт інтенсивності напруженості?

6. Порівняйте методи визначення мікротвердості за Роквеллом та Вікерсом.

7. З яких причин існують похибки вимірювання  $K_{1C}$  за вимірюванням балок з завчасно виконаним надрізом на вигин?

## 28. Засоби порометрії

Поняття "пористість" тісно взаємопов'язане з поняттям "структура" матеріалу. Під структурою матеріалу мають на увазі розташування та взаємозв'язок складових елементів даної системи в просторі. Під поняттям "пористість" мають на увазі наявність в обсязі твердого тіла вільного об'єму, який не заповнений структурними елементами. Деякі матеріалознавці розглядають пори в якості віртуальних елементів структури з негативною масою. Пористість ( $\Pi$ ) визначають як частку обсягу твердого тіла, зайнятого вільним об'ємом ( $V_c$ ):

$$\Pi = V_c / V = 1 - V_T / V, \quad (28.1)$$

де  $V$  – загальний обсяг твердого тіла;

$V_T$  – обсяг твердого скелета (матриці, структурних елементів).

По суті (28.1) відображає, що пористість зворотна частці обсягу тіла, зайнятої твердою частиною ( $V_T / V = T$ ):

$$\Pi + T = 1 \text{ за } 0 \leq \Pi \leq 1 \text{ і } 0 \leq T \leq 1. \quad (28.2)$$

Поняття пористість відрізняються від поняття "порозність", яке характеризує вільний об'єм неконсолідованих систем, де елементи структури не пов'язані в єдиний і цілий каркас стійкими зв'язками (наприклад, сипучі речовини, об'ємні волокнисті об'єкти). Необхідною ознакою, за якою тверді речовини відносять до капілярно-пористих систем, є *дискретність вільного об'єму*. Подібно твердій матриці вільний об'єм твердого тіла може бути розподілений на елементарні структурні елементи – пори, що відрізняються розміром, формою, характером зв'язку між собою і формують найчастіше безперервну в просторі відкриту пористу структуру твердого тіла за допомогою каналів різної топології – капілярів. У таких капілярно пористих системах організація пористої структури взаємопов'язана з організацією твердої частини. В пористій структурі можуть бути присутніми ізольовані пори, їй властива певна регулярність та ієрархія у побудові структурних елементів.

До теперішнього часу не створена єдина класифікація пористих матеріалів. Причиною цього є значне розходження матеріалів за елементним,

хімічним, фазовим складом; за будовою твердих структурних частинок; за походженням пористості і за іншими властивостями.

Однак за *генезисом пористі* матеріали однозначно розподіляють на дві великі групи: системи складання (корпускулярні структури) та системи віднімання (губчасті структури). Перші складаються з великої кількості окремих елементів структури як непористих, так і тих, що володіють певною самостійною пористістю. Неконсолідовані пористі середовища відносять до першої групи, оскільки їх порозність аналогічна структурі пористості в системах складання – утворена проміжками між частинками скелета. Структура пористості в системах вирахування утворена порожнинами, каналами, щілинами в суцільно твердій матриці, які є результатом ерозії, вилуговування, піролітичного розкладання, розчинення та інших процесів.

За *розмірно-геометричним факторам* виокремлюють регулярні пористі структури та стохастичні. Для стохастичної пористої структури характерний набір всіляких пор, які відрізняються і за розмірами, і за формою, і за орієнтацією в просторі, і за пов'язаністю, і за локалізацією.

Часто виокремлюють пори за зв'язком із навколишнім простором тіла: відкриті наскрізні, відкриті тупикові, внутрішні замкнуті. Будь-яка модель пористої структури не може дати повного опису реальної структури, однак тільки модельний підхід дозволяє робити висновок про реальну структуру матеріалу з певною вірогідністю. Найчастіше застосовують одну з семи моделей: глобулярну, пори між круглими дисками, пори між багатогранниками, щілиновидні пори, пори між круглими стрижнями, циліндричні капіляри і пляшкоподібні капіляри. Кожна з моделей передбачає застосування власного математичного апарату. Найбільш прості співвідношення застосовуються в глобулярній моделі:

$$S = 3(1 - \Pi)R_r; \quad (28.2)$$

$$\Pi = 2,62 / n; \quad (28.3)$$

$$R_y = \rho_n \cdot V_n \cdot R_r / 2,14, \quad (28.4)$$

де  $S$  – питома поверхня глобул;

$R_y$  – радіус кола, вписаного в гирлі (горлі) пор;

$\rho_n$  – дійсна густина речовини твердого скелета глобул;

$V_n$  – питомий об'єм порового простору;

$n$  – координаційна кількість глобул;

$R_r$  – радіус глобул.

Інші моделі описуються більш складними математичними залежностями і враховують багато специфічних параметрів, зокрема, фактори форм пор і частинок. Однак часто в капілярних моделях вільний об'єм зіставляють із сукупністю трубчастих тіл із певною формою перетину, протяжністю та орієнтацією в просторі. Зручний найпростіший варіант – реальна структура представляється еквівалентній модельній структурі паралельно і щільних циліндричних капілярів:

$$\Pi = \pi \cdot N_v \cdot R_{ц}^2, \quad (28.5)$$

де  $N_v$  – кількість капілярів в одиниці об'єму;

$R_{ц}$  – радіус циліндричного капіляра.

Іноді не ґрунтуються на циліндричній формі капілярів і застосовують поняття еквівалентного радіуса пор, чисельно рівного подвоєному відношенню площі нормального перетину пори до її периметру (у моделі циліндричних капілярів радіус циліндричного капіляра дорівнює еквівалентному радіусу).

Під час обробки статистичних результатів визначення пористої структури її основними параметрами є щільність розподілу пор за розмірами  $f(R)$  і функція розподілу обсягу пор за радіусами  $V(R)$ . Функцію  $f(R)$  зазвичай нормують:

$$\int_0^{\infty} f(R) dR = 1. \quad (28.6)$$

У такому вигляді  $f(R)dR$  відображає ймовірність знаходження в одиничному обсязі твердого тіла пор із радіусами в діапазоні від  $R$  до  $R + dR$ . Стандартними прийомами стала апроксимація експериментальних даних визначення функції  $f(R)$  параметрами нормального або логарифмічно нормального розподілу, відповідно:

$$f(R) = \exp[-2(R - R_a)^2/\sigma^2] / \sqrt{2\pi} \cdot \sigma; \quad (28.7)$$

$$f(R) = \exp[-2(\ln R - \ln R_r)^2 / \ln^2 \sigma] / \sqrt{2\pi} \cdot \ln \sigma, \quad (28.8)$$

де  $R_a$ ,  $R_r$  – середнє арифметичне і середнє арифметичні радіуси для сукупності з  $N$  відповідно;

$\sigma$  – середньоквадратичне відхилення  $R$ .

Функцію  $V(R)$  також нормують на одиницю і вона навіть більш важлива, ніж  $f(R)$  у зв'язку з більш повною характеристикою неоднозначності структури реальних пористих речовин. Взаємозв'язок  $f(R)$  і  $V(R)$  визначається співвідношеннями:

$$V(R) = \int_R^{\infty} R^2 f(R) dR / R^2; \quad (28.9)$$

$$U(R) = R^2 f(R) / R^2, \quad (28.10)$$

де  $R$  – середній радіус пор;

$U(R)$  – щільність розподілу обсягу пор за радіусами, обумовлена експериментально.

Нормами 1972 р. Міжнародного союзу чистої і прикладної хімії (IUPAC) передбачено поділ пор відповідно до еквівалентних радіусів на: субмікроскопічні – до 0,2 нм, мікроскопічні – від 0,2 до 1,0 нм, мезопори – від 1,0 до 25 нм, макропори – більше 25 нм.

Наявні методи порометрії постійно вдосконалюються і призначені для визначення параметрів пористої структури в різному діапазоні радіусів пор. Візуально оптичні методи важливі для отримання безпосередньої інформації про форму та взаємозв'язок пор із роздільною здатністю за радіусом пор від 10 – 75 мкм і більше. Методи світлової та електронної мікроскопії також відносять до методів безпосереднього спостереження та їх роздільна здатність характеризувалася в попередньому розділі. Капілярні методи (проникність, дефектоскопія, підняття і витіснення рідин) становлять інтерес у зв'язку з прямою імітацією тих дифузійних і транспортних процесів, які визначають основну функцію пористих фільтрів, мембран. Застосування цих методів ефективно для пор радіусом від 0,01 до 100 мкм. Значна універсальність властива методу ртутної порометрії через охоплення широкого діапазону радіусів пор (від 1,0 нм до 800 мкм), простоти розрахункових рівнянь і промислового виробництва ртутних поромірів. Особливо доповнюється метод ртутної порометрії паралельним визначенням параметрів пористої структури адсорбційно-структурними методами, що охоплюють найбільш малий радіус пор (0,2 – 50 нм). Методи розсіяння нейтронів і рентгенівського випромінювання на малих кутах дозволяють виявляти відкриті пори і приховані неоднофазності структури з різним рівнем від 2 нм до 200 мкм. Особливу



значущість ці методи мають для аналізу закритої пористості. Зміна щільності твердих тіл становить основу пікнометричних методів дослідження тонкої мікропористості від 0,2 нм до 1,0 нм включно. Цей же діапазон мікропористості дозволяє фіксувати калориметричний метод визначення теплоти змочування пористого тіла рідиною. Основна група методів, що застосовуються для контролю промислових процесів виготовлення пористих матеріалів – об'ємно-вагова волюмометрія, методи заповнення пор рідиною і гідростатичної взаємодії рідин. Метод еталонної порометрії має істотне значення, оскільки володіє універсальністю до різних речовин – м'яких, тендітних, жорстких.

Серед пікнометричних методів (від грецьк. – *щільність*) найбільшого поширення набув рідинний метод. Цей метод має різновиди, але основу становить об'ємна або вагова кількість рідини, що заповнює поровий простір твердого тіла зануреного в рідину. Розрізняють справжню щільність – величина, що становить відношення маси тіла до обсягу його компактного непористого скелета. Ефективна щільність більш адекватна величина, що становить відношення маси тіла до ефективного обсягу твердого тіла. Удавана щільність – величина, що становить відношення маси пористого тіла до його загального обсягу, що включає і твердий остов і пори. Рідинний пікнометр визначає ефективну щільність, яка багато в чому залежить від властивостей рідини.

Для того, щоб допущення про незмінність властивостей рідини у вільному стані і поровом просторі не давало значної похибки, – до пікнометричних рідин висуваються особливі вимоги. Перш за все, пікнометрична рідина повинна бути інертною до матеріалу випробуваного зразка, добре змочувати його поверхню і мати малу летючість. У методі використовують судини певного обсягу – пікнометри, які попередньо градуують, визначаючи масу рідини в них. Потім суху наважку зразків поміщують у пікнометр і заливають у нього рідину. Далі видаляють повітря з проби і рідини (підігрів до температури близької температурі кипіння, вакуумування, ультразвукова обробка), термостатують зразок, доводять рівень рідини в пікнометрі до градуувальної мітки і знову зважують. Розрахунок ефективної щільності ( $\rho_e$ ) ведуть за формулою:

$$\rho_e = m \cdot \rho_p / [k - (m_2 - m_1)], \quad (28.11)$$

де  $m$ ,  $m_1$  і  $m_2$  – відповідні маси зразка пікнометру із зразком і пікнометру із зразком і рідиною;

$\rho_p$  – щільність рідини під час температури досліджень;

$k$  – маса пікнометричної рідини в пікнометрі.

У процесі лабораторних випробувань типова чутливість рідин пікнометра становить  $0,001 \text{ г / см}^3$ . Більш ретельні вимірювання з урахуванням поправок на щільність повітря, температуру рідини, теплове розширення скла пікнометра дозволяють на порядок знизити похибку та підвищити чутливість до  $0,0001 \text{ г/см}^3$ .

У методах гідростатичного зважування щільність визначають порівнянням ваги тіла в повітрі і в рідині з відомою щільністю. Вимірювання проводять за абсолютною або диференційованою схемами. У першій схемі розрахунок проводять за формулою:

$$\rho_e = (m_B \cdot \rho_p - m_p \cdot \rho_B) / (m_B - m_p), \quad (28.12)$$

де  $m_B$ ,  $m_p$  – маси зразка за результатами зважування на повітрі і в рідині;

$\rho_B$ ,  $\rho_p$  – відповідні щільності повітря і рідини під час температури випробувань.

У процесі використання диференціальної схеми необхідний еталонний зразок із відомою щільністю ( $\rho_e$ ), який аналогічний випробуваному за формою і обсягом, а розрахунок здійснюється за формулою визначення відхилення щільності від еталону ( $\Delta\rho_e$ ):

$$\Delta\rho_e = \rho_{ет} [\Delta m_{ж} (\rho_e - \rho_B) - \Delta m_B (\rho_e - \rho_p)] / m_{Be} (\rho_{ж} - \rho_p), \quad (28.13)$$

де  $m_{Be}$  – маса еталонного зразка за результатами зважування в повітрі.

Методи рідинної волюмометрії (від *volum* – обсяг) менш точні, але відрізняються простотою і швидкістю. В основі методів – вимірювання об'єму рідини, витісненого зразком. У лабораторній практиці промислових підприємств поширені методи визначення уявної щільності, які зводяться до оцінювання обсягу твердого тіла. Для досліджуваних зразків із правильною геометричною формою застосовують засоби вимірювання

лінійних і кутових форм, а у зразків довільної форми з'являється проблема локалізації кордонів пор на зовнішній поверхні та визначення середньої кривизни цієї поверхні. Локалізацію пор на поверхні досліджуваних зразків забезпечують ізоляцією за допомогою плівок, вазеліну, парафіну, лаків, гумових чохлів. Після процедури ізоляції поверхні визначення обсягу випробовуваних зразків не становлять складності з будь-якого з раніше розглянутих методів. Певні складнощі викликають високопористі матеріали, особливо, ніздрюватого та волокнистого типів, які ефективні для цілей теплоізоляції і макрофільтрації. Причини цих складнощів у значному обсязі порового простору саме в приповерхневому шарі матеріалів. Наявна специфіка визначення характеристик порового простору гофрованих і тканих матеріалів. У технологіях, які застосовують безперервні волокна і нитки, ввели спеціальну позасистемну одиницю – текс, яка визначає лінійну щільність матеріалів текстильної промисловості. За один текс приймається лінійна щільність волокна масою 1 грам і довжиною 1 000 метрів.

В останні роки активно застосовується метод ртутної порометрії, реалізований на сучасній апаратурі з використанням автоматичних засобів реєстрації та відображення розрахункової інформації (питома поверхня пор, обсяг пор, розподіл радіусів пор за розмірами, відносний об'єм пор певного радіусу в сумарному обсязі пор та ін.). В основі методу лежать дослідження, виконані на початку ХІХ ст. Лапласом, Юнгом, Дюпре, Кельвіном та іншими відомими вченими. Суть методу ртутної порометрії викладена в 1921 р. Уошборном – між тиском вдавнення ртуті в поровий простір зразка та ефективними радіусами пор є сувора кількісна залежність. Методологія випробувань передбачає дегазацію і зважування зразка; встановлення зразка в міцну сталеву посудину і вакуумування з подальшим заповненням простору ртуттю; ступеневе зростання тиску і визначення кількості втиснутої ртуті у разі різноманітного тиску. Рівняння Уошборна має вигляд (для циліндричних капілярів):

$$\Delta p \ (dV / dS) = \Delta p \ (r / 2) = \sigma \cdot \cos\theta, \quad (28.14)$$

де  $V$ ,  $S$  – обсяг і поверхня порового простору;

$\Delta p$  – зміна тиску;

$r$  – ефективний діаметр пор;

$\sigma$  – поверхневий натяг;

$\theta$  – рівноважний кут змочування.

Під час розрахунків питомої поверхні порового простору зразків ( $S$ ) у сучасних ртутних поромірах високого тиску (наприклад, ПА-5м, Росія, *Carlo Erba*, Італія) використовують експериментальні інтегральні залежності  $V = f(p)$ :

$$S = - \left( \frac{1}{\sigma \cos \theta} \right) \int_{V_0}^{V_1} p dV. \quad (28.15)$$

Слід також відзначити, що відсутня повна відповідність програм у режимі вдавнення ртуті в пори зразка та в режимі ретракції (видалення ртуті у разі негативного тиску). Подібний гистерезис програм пояснюють особливою геометрією порового простору (ступенем уніполярності структури в різних напрямках), розходженням контактних кутів змочування ртуттю твердого тіла, руйнуванням тонких і маломіцних межпорових стінок під час високих тисків і зміною режиму течії. Однозначну причину гистерезису встановити складно. Разом із тим ступінь уніполярності структури виявилася зручною характеристикою для визначення ефективності експлуатації багатьох фільтрів. Визначення цієї характеристики нескладно в апаратному оформленні: реєструється обсяг фільтрованої рідини за певний час через однакову площу зразка в прямому і зворотному напрямках протікання, а відношення обсягів виражають у відсотках і воно фактично відображає анізотропію будови капілярів пор.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Визначте поняття "пікнометрична щільність".
2. Яким чином визначають коефіцієнт анізотропії порового простору матеріалів за методом фільтрації?
3. Порівняйте метод визначення водопоглинання та метод визначення відкритої поруватості гідростатичним зважуванням.
4. Які недоліки методу визначення відкритої поруватості за методом капілярного всмоктування?
5. Охарактеризуйте принцип дії ртутних поромірів високого тиску.

## **29. Визначення характеристик порошків**

Визначення величини частинок матеріалу і розподіл їх за крупністю є важливим завданням не тільки для традиційних геолого-мінералогічних і ґрунтознавчих наук, а й для гірничорудної промисловості, керамічного

виробництва, отримання порошкових і композиційних матеріалів. У дослідницькій практиці ці завдання належать до методів дисперсійного аналізу, які розподіляють на три групи: ситовий аналіз, метод відмулювання і седиментаційний аналіз. Історично склалися підходи до класифікації матеріалів на основі крупності їх часток. Не викликає складності порівняно усталена система підрозділу кускових матеріалів на гравій, щебінь, пісок і дисперсні порошки, які для різних областей промисловості мають різні граничні значення крупності. Проблему становить неможливість встановлення для матеріалів різного типу єдиних правил і методик коректного відбору представницьких проб, умов проведення аналізу і вибору найбільш ефективного способу опису результатів експериментів у поєднанні з можливістю відтворення для перевірки.

Про основи гранулометричного аналізу мали уявлення ще древні греки, але перша класифікація пісків і глин з'явилася лише в 1684 р. Ван-Левенгук у 1704 р. досліджував гранулометричний склад пісків і деяких гірських порід під мікроскопом, поклавши початок візуально-оптичному методу визначення крупності частинок за розмірами. Гідравлічний поділ часток за крупністю активно розвивався після формулювання в 1851 р. закону Стокса. Паралельно з відмулюванням розвивалися і методи ситового аналізу, чому активно сприяв розвиток металургії та необхідність аналізу формувальних пісків ливарного виробництва.

У даний час дрібнозернистими (порошковими) матеріалами називають дисперсні системи, в яких окремі частки (зерна, порошинки) стикаються між собою за незначною частиною своєї поверхні. У той же час такі системи утворюють тіла через велику кількість числа контактів кожної частинки з іншими. Зокрема, у вільно насипаному стані порошки утворюють тіло у формі конуса під дією сили тяжіння, а кут між твірною конічної поверхні і підставою (кут природного схилу) – є характерною властивістю. Зернисті матеріали розрізняються істотною різноманітністю характеристичних властивостей: формою і розміром частинок, гранулометричним складом, насипною щільністю, пористістю, злежуваністю, розпорошуваністю, теплопровідністю, гігроскопічністю, електричною провідністю, магнітною проникністю, активністю до хімічних взаємодій та ін. Усе різноманіття властивостей порошоків навіть для конкретних видів матеріалів вивчити вкрай складно через стохастичний розподіл часток в обсязі тіла, консолідуючих чинників навколишнього середовища, некомпенсованих зв'язків на поверхні зерен і т. д. Відомий вираз Оствальда про порошкові матеріали колоїдного ступеня дисперсності: "світ обійдених величин".

Дисперсні системи можуть бути отримані двома принципово різними шляхами: 1) синтезом окремих частинок матеріалу з їх подальшим укрупненням і утворенням матеріального тіла певною мірою консолідованості; 2) диспергуванням (подрібненням) матеріальних тіл природного або техногенного походження до необхідного фракційного складу з подальшою консолідацією з метою отримання матеріальних тіл необхідних форм, складу структури і властивостей. Отримані частки (порошинки) незалежно від шляху отримання в більшості випадків мають неправильні геометричні форми, що не дозволяє застосовувати прямі методи визначення їх розмірів. Як і у випадку з порами застосовують поняття еквівалентного діаметра (середньоарифметичне або середньгеометричне значення розмірів у трьох просторових напрямках). Гранулометричний склад полідисперсних матеріальних тіл характеризують поруч розподілені значення діаметрів частинок і відповідними їм ймовірностями або частотами зустрічальності в одиниці об'єму. У разі значного діапазону розміру часток складно описати весь ряд значень діаметрів і застосовують спрощений підхід, замінюючи цей ряд дискретним набором класів крупності (фракцій). Кількість фракцій обмежують з практичних міркувань від 5 до 20. Рационально включати в клас групу значень діаметрів частинок у розмірному діапазоні від  $d_1$  до  $d_2$ , які в новому ряду становлять одне середньоарифметичне значення фракції  $x_i = (d_1 + d_2) / 2$ . Для ситового аналізу розміри отворів стандартних сит лімітують максимальний і мінімальний розміри частинок у фракціях. Частинки, що проходять крізь отвори сит, називають прохід і позначають зазвичай літерою Д, а ті, що залишаються на ситі – залишок R. Очевидно, що  $D + R = 1$ , а розмір фракції зазвичай висловлюють масовою (рідше об'ємною) часткою або відповідного відсотка від загальної кількості аналізованої проби. Це виключає окремий підрахунок числа частинок, що потрапили в кожен фракцію. Середньозважене значення діаметра частинок у пробі полідисперсного порошку ( $x$ ) визначають:

$$x = \frac{\sum_{i=1}^k x_i G_i}{\sum_{i=1}^k G_i} \cdot 100, \quad (29.1)$$

де  $x_i$  – середній діаметр частинок 1, 2...k-фракції;

$G_i$  – маса частинок 1, 2...k-фракції, що сумарно визначають повну масу аналізованої проби;

k – кількість фракцій.

Іноді фракцію порошку характеризують тільки верхнім або нижнім розміром крупності частинок. Вміст у порошку різних фракцій (великих, середніх, дрібних) визначає зерновий або гранулометричний склад. Очевидно, що еквівалентний розмір часток не повністю визначає крупність. Доповнюють це поняття такі характеристики, як модальне і медіанне значення розмірів. Ці значення визначають з функцій  $D(x)$  і  $R(x)$ , як відношення маси всіх частинок, діаметр яких менше і більше даного  $x$ , до загальної маси проби, відповідно. Зазвичай, функції  $D(x)$  і  $R(x)$  відносять до кумулятивних, вони мають наростаючий характер, а для їх графічного відображення по осі абсцис відкладають в обраному масштабі значення діаметрів частинок ( $x$ ), а на осі ординат – масові відсотки всіх частинок, які менше або більше певного значення  $x$ . Значення  $x$ , коли  $D(x) = R(x) = 50\%$ , називають медіанним значенням діаметра частинок проби ( $x_m$ ). У зв'язку з тим, що функція розподілу  $D(x)$  величини  $x$  безперервна, монотонна і диференційна в будь-якому інтервалі, то існує функція  $U(x)$ , одержувана диференціюванням функції  $D(x)$ :

$$\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} U(x)dx = D(x_{\max}) - D(x_{\min}). \quad (29.2)$$

Функцію  $U(x)$  називають нормованою на 100 % щільністю розподілу маси проби за діаметрами часток або коротко-диференціальною функцією розподілу. Функцію  $D(x)$  (або  $R(x)$ ) називають інтегральною функцією розподілу. За інтегральними кривими встановлюють % вмісту в пробі частинок розмірами від  $x_{\min}$  до  $x_i$  по площі фігури під кривою, обмеженою відповідними ординатами. Графік щільності розподілу будують у координатах: розмір часток на осі абсцис, а по осі ординат розрахункові значення  $dR(x) / dx$ , тобто частку класів у пробі або приватні залишки  $R$  в %. Середній статистичний розмір визначають розрахунком за формулою  $x = x_{\min} \cdot \exp(\sigma/2)^2$ , де  $\sigma^2$  – дисперсія. Зернисті матеріали в технології вогнетривких матеріалів підрозділяють на кускові ( $d_{\max} > 10$  мм), крупнозернисті (2 – 10 мм), дрібнозернисті (0,5 – 2 мм), порошкові (0,05 – 0,5 мм) і пилевидні (< 0,05 мм).

Для порошкових матеріалів важливою характеристикою є насипна щільність – маса вільно насипаного порошку в одиниці займаного об'єму. Схильність порошоків до утворення матеріальних тіл у ході консолідації може оцінюватися порівнянням насипної щільності і цієї ж проби після певних технологічних впливів (утряски, вібрації і т. д.). Відносну насипну

щільність визначають з урахуванням вологості ( $W$ ) в частках одиниці і вона є безрозмірною величиною. Характеризує об'ємну частку системи, зайняту твердою (мінеральною) частиною, чисельно обумовлену коефіцієнтом упаковки ( $K_{уп}$ ):

$$K_{уп} = \rho_{нас} (1 - W) / \rho_{ТВ}, \quad (29.3)$$

де  $\rho_{нас}$ ,  $\rho_{ТВ}$  – насипна та істинна щільність матеріалу дисперсної системи.

Загальна пористість ( $\Pi_{заг}$ ) взаємопов'язана з коефіцієнтом упаковки:

$$\Pi_{заг} = 100(1 - K_{уп}). \quad (29.4)$$

Форма частинок підрозділяється на три види: волокнисті або голчасті, плоскі (пластинки, листочки, таблички) й ізометричні, розміри яких приблизно однакові в трьох напрямках. Ступінь відхилення реальної форми частинок від еквівалентної сфери приймають за фактор форми. Мінімальна пористість монофракційних порошоків відзначається у разі значення фактора 0,6. Рідше застосовуються об'ємний і поверхневий коефіцієнт форми частинок, їх відношення (коефіцієнт Хейвуда, для сферичних порошоків дорівнює 6 і збільшується у міру відхилення від форми сфери), коефіцієнт ізотермічності, кутоватості та ін.

Якщо вважати форму частинок сферичною, то питома поверхня порошку (в одиницях площі) в одиниці об'єму визначається:

$$S_{пит} = 6 / d_{сер}, \quad (29.5)$$

де  $d_{сер}$  – середній діаметр частинок.

Під час подрібнення в формулу (29.5) входить поправочний коефіцієнт. Не менш важлива для практики дисперсних систем задача про кретиреальне оцінювання рівномірності змішування порошоків. Відомо безліч статистичних моделей, наприклад, використовують коефіцієнт неоднозначності  $V$  (%):

$$V = \sigma \cdot 100 \quad c = \left( 100 \quad c \right) \cdot \frac{\sum_{i=1}^n (c_i - c)^2}{(n - 1)^{0,5}}, \quad (29.6)$$



де  $\sigma$  – середньоквадратичне відхилення вмісту в пробі суміші ключового компонента (зазвичай, найменш представницького обсягу);

$c_i$  – частка ключового компонента в пробі;

$c$  – середньоарифметичне значення в загальному числі проб ( $n$ ).

Змішання задовільне за умови значень.  $V \sim 6 - 8 \%$ , хороше –  $4 - 6 \%$  і дуже хороше –  $< 4 \%$ .

Слід коротко охарактеризувати методи визначення характеристик порошків, прийняті в технології вогнетривів. Насамперед, слід зазначити, що для ситового аналізу застосовують лабораторні сита у формі циліндрів (50 – 80 мм заввишки), низ яких затягнуто сіткою (ситом) діаметром 200 мм. Штампування циліндрів дозволяє одягнути їх один на інший. Сітки можуть бути контрольні (к-маркування) і з високою точністю (В), розміри осередків яких нормовані ГОСТ 3584. Досі вживається і старе маркування, що характеризує кількістю отворів на одному лінійному сантиметрі (цією кількістю зазначається номер сітки) і кількістю отворів на одному квадратному сантиметрі (квадрат номера сітки відповідає цьому значенню). Розмір отвору в міліметрах у нормованих ситах дорівнює числу 6, розділеному на номер сита. Перед початком процедури аналізу відбирається середня проба матеріалу з виконанням спеціальних правил (визначення достовірних мас проб – первинних, що відбираються від усього матеріалу і лабораторних, одержуваних із первинних проб; місце, кількість і спосіб відбору проб; визначення кількості точкових проб із урахуванням гарантії достовірності об'єднаної проби; скорочення маси об'єднаної проби (часто застосовується метод квартування) та ін.).

Розсіювання середньої проби на ситах може здійснюватися або від малого до великого, або від великого до малого. Частина порошку, що залишився на ситі після розсіювання, називають залишком (R), а частину порошку, що пройшов через сито, називають проходом (Д). Величину залишку і проходу для кожного сита виражають у відсотках щодо первісного навішування. Для кожного сита буде справедливо рівняння  $R + Д = 100 \%$ . Під час розсіювання від малого до великого наважку середньої проби поміщують у найбільш дрібне сито і просівають 20 хвилин. Залишок зважують і переносять на більш велике сито і повторюють відповідні операції до найбільшого сита. У ході цього залишок на певному ситі включає в себе і всі залишки на більш великих ситах, фактично висловлюючи суму фракцій з розміром більше розміру осередку даного сита. Розсіювання

від великого до малого починають з найбільш великого сита і послідовно просівають прохід через більш дрібні сита. У процесі цього маса залишку на кожному ситі відповідає фракції в межах розмірів, відповідних даному сити, до розміру осередку попереднього сита. Маса всіх залишків на ситах і проходу через останнє сито повинні дорівнювати масі первісного навішування. Пиловиніс може дати неув'язку до 1,5 %, яку часто компенсують шляхом обліку в самій дрібнодисперсійній фракції. Цей спосіб розсіювання вимагає менше часу і частіше використовується в лабораторній практиці промислових підприємств. Результати ситового аналізу подають у формі перерахування розміру визначальних фракцій (у міліметрах) і кількості кожної фракції в первісному навішуванні (в мас. %).

Седиментаційний аналіз базується на законі Стокса:

$$d = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta \cdot v (D - d_c) \cdot g}{\rho}} \quad (29.7)$$

де  $d$  – діаметр частинок, м;

$\eta$  – в'язкість дисперсійного середовища, Па · с;

$v$  – швидкість осідання частинки діаметром  $d$ , м / с;

$D$  – щільність матеріалу частинки, кг / м<sup>3</sup>;

$d_c$  – щільність дисперсійного середовища, кг / м<sup>3</sup>;

$g$  – прискорення вільного падіння, рівне 9,81 м / с<sup>2</sup>.

Застосування цього методу реалізовано в сучасних автоматичних приладах – седиграфіях. Однак він залишається у широкій практиці лабораторного аналізу промислових підприємств і нормований (наприклад, ГОСТ 21216.2 для піпеточного методу визначення гранулометричного складу глин і каолінів). Метод реалізується з використанням звичайного хімічного посуду, що дозволяє відібрати з певного рівня посудини пробу суспензії, яка поділяється за рахунок відмінності в швидкостях осідання частинок твердої речовини різних за розміром.

Визначення розміру часток порошків проводять і оптичним методом з використанням вивчення проби під мікроскопом у прохідному світлі. Для визначення застосовують спеціальні окуляр-мікрометри, які мають мікрометричну шкалу (з відомою ціною поділки), нанесену на скляну пластину. Підрахунок числа і розмірів частинок за цим методом дає значну похибку у разі кількості вимірювань менше 15 – 20 разів у різних напрямках.

Крім того, нижня межа видимості оптичних мікроскопів визначає мінімальний розмір різних об'єктів через дифракцію світла на частинках менше 0,7 мкм. Тому область досліджень порошоків мікро- і нанодіапазоної розмірності є недостатньо вивченою і має перспективи розвитку із застосуванням найдосконаліших методів і приладів.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Які розмірні діапазони характеризують гравій, щебінь, пісок, мікрота нанодисперсні порошки?
2. Охарактеризуйте оптичний метод визначення гранулометричного складу порошоків.
3. Що відображує номер стандартних сит для визначення дисперсності порошкових сумішей?
4. За якою ознакою визначають рівномірність розподілу часток за розміром?
5. Перелічіть морфологічні ознаки частинок порошоків.
6. Які ускладнення існують під час використання нанодисперсних порошоків?

## **30. Визначення структурно-механічних характеристик матеріалів**

Серед природних і штучних матеріалів можна зазначити багато прикладів не тільки наявних у вигляді граничних станів тіл – твердих ідеально пружних та істинно в'язких рідин, але у вигляді тіл проміжного характеру. Відмінні властивості таких тіл, насамперед, механічні: міцність, пружність, пластичність, еластичність і в'язкість. Разом із тим, механічні властивості тіл перебувають у взаємозв'язку зі складом і структурою матеріалів. Тому вивченням факторів, що визначають механічні властивості у взаємозв'язку з їх структурою і важливих для керування властивостями створюваних матеріалів, займається *фізико-хімічна механіка дисперсних систем або реологія* як окремий науковий напрям. В основі реології знаходяться подання про релаксації і про зміни в просторовій сітці зв'язків між структурними елементами твердого тіла. По суті релаксація – явище поступового розсіювання пружної енергії, запасеної в тілі за рахунок деформації, шляхом переходу в теплову форму енергії. Процеси релаксації складні і проблематичні щодо застосування прямих методів досліджень у

зв'язку з хаотичним тепловим рухом частинок. Співвідношення часу дії сили та періоду релаксації визначає поведінку реального тіла, наближаючись до твердого тіла або, навпаки, до рідини. Коли період релаксації дуже великий порівняно з часом спостереження, то матеріальне тіло поводить себе як пружне тверде тіло. В протилежному випадку, коли період релаксації малий, характер тіла ближче до рідини, в якій пружні напруги швидко знижуються до нуля. Тверді і твердоподібні матеріальні тіла мають досить міцну просторову сітку зв'язків між структурними елементами і характеризуються різкою зміною картини розвитку деформації зсуву залежно від величини прикладеної напруги. Під час розвантаження тіл (зняття дії напруг) залишкові деформації не розвиваються в пружно-крихких тілах, оскільки межа міцності структури матеріалу досягається раніше, ніж межа плинності. У пластичних (твердоподібних) тілах відзначається наявність межі текучості ( $P_k$ ). Причина цього в тому, що під час досить малих напруг зсуву в тілі спостерігається повільний плин повзучості з постійною і гранично великою в'язкістю ( $\eta_0$ ), а в міру підвищення напруги зсуву – збільшується ступінь руйнування просторової сітки зв'язків елементів структури і в момент втрати цілісності різко знижується в'язкість до найменшої межі ( $\eta_m$ ), продовжуючи далі протікання в умовах ламінарного потоку і втрачаючи залежність від величини прикладеної напруги зсуву ( $\varepsilon$ ). Течію твердофазних тіл значною мірою можуть характеризувати лише два параметри: умовна межа плинності  $P_k$  і пластична в'язкість  $\eta'_m$ . На відміну від ефективної в'язкості, пластична в'язкість залишається (у певній галузі вище межі розтікання) практично постійною. Для визначення пластичної в'язкості слід застосовувати замість діючої напруги ( $P$ ) її перевищення над межею плинності:

$$P - P_k = \eta'_m \cdot (d\varepsilon / d\tau), \quad (30.1)$$

де  $\tau$  – час експерименту.

Рівняння (30.1) називають *рівнянням Шведова – Бінгама*. Однак крім розглянутих необоротних деформацій пластичної і в'язкої течії, а також оборотних пружних (швидких еластичних) деформацій, – реальні тіла характеризуються ще й деформаціями пружної післядії (еластичність). Такі деформації мають відмінні риси: оборотна за величиною (подібна істинної пружної деформації в цьому відношенні), але незворотна термодинамічно, оскільки супроводжується розсіюванням пружної енергії і переходом в

теплову форму енергії (подібна залишкової деформації). Визначення ставлення пружних, пластичних і еластичних деформацій у реальних матеріальних тілах є найважливішим реологічним завданням. Найбільш актуальні одержувані рішення для управління властивостями такими матеріальними тілами, як: бурові розчини, суспензії, пасти, колоїди, будівельні розчини та бетони, керамічні маси, неформовані вогнетриви, асфальтобітуми, ґрунти, прядильні і скломаси, пластмаси та багато інших.

Методика вивчення структурно-механічних властивостей дисперсних систем надзвичайно широка і використовується досить сучасною приладно-апаратною базою досліджень. Разом з тим, деякі методи нескладні для реалізації в умовах лабораторій промислових підприємств і стандартизовані, наприклад, визначення пластичної міцності методом занурення конуса в цементно-піщані розчини. У керамічній промисловості активно застосовується прилад Толстого Д. М. з плоскопараллельними рифленими пластинками, що модулюють зсувні напруження у пластичному матеріалі між ними. Для оцінювання розтікання пастоподібних матеріалів застосовують спеціальні форми у вигляді пустотілих зрізаних конусів, куди завантажують випробувану пасту і, після зняття форми, визначають величину розпливу конуса. Однак у загальному випадку для характеристики структурномеханічних властивостей описуються інваріантними константами.

1. Модулі пружності (зсуву):

- Умовно-миттєвий ( $E_1$ ):

$$E_1 = P / \varepsilon'_0, \quad (30.2)$$

де  $P$  – напруга зсуву;

$\varepsilon'_0$  – швидка еластична деформація.

- Еластичний ( $E_2$ ):

$$E_2 = P / (\varepsilon'_m - \varepsilon'_0), \quad (30.3)$$

де  $\varepsilon'_m$  – повільна еластична деформація.

- Рівноважний ( $E$ ):

$$E = P / \varepsilon'_m = E_1 E_2 / (E_1 + E_2). \quad (30.4)$$

2. В'язкості:

- Умовно-постійна в'язкість практично не зруйнованої структури ( $\eta_0$ ) – найбільша ньютонівська в'язкість.

- Найменша постійна в'язкість гранично зруйнованої структури ( $\eta_m$ ).
- Найбільша пластична в'язкість (шведовська),  $\eta_1$ . Обчислюється за нахилом ( $\theta$ ) кінцевої лінійної ділянки кривої деформації (рис. 30.1):

$$\eta_1 = (P - P_{к1}) / (d\varepsilon' / d\tau), \quad (30.5)$$

де  $(P - P_{к1})$  – чинна напруга, що перевищує межу розтікання і підтримує стаціонарну течію.

- Найменша пластична в'язкість (бінгамовська):

$$\eta_m^* / \eta_m^* = (P - P_{к2}) / (d\varepsilon' / d\tau). \quad (30.6)$$

- В'язкість пружної післядії ( $\eta_2$ ), яка характеризує інтенсивність розвитку пластичної деформації:

$$\eta_2 = P / (d\varepsilon' / d\tau_{поч} - d\varepsilon' / d\tau_{кін}), \quad (30.7)$$

де  $\tau_{поч}$ ,  $\tau_{кін}$  – час на початку і наприкінці періоду випробувань.

- Ефективна або структурна змінна в'язкості ( $\eta_{(p)}$ ), яка зменшується із зростанням напруги:

$$\eta_m \leq \eta_{(p)} \leq \eta_0. \quad (30.8)$$

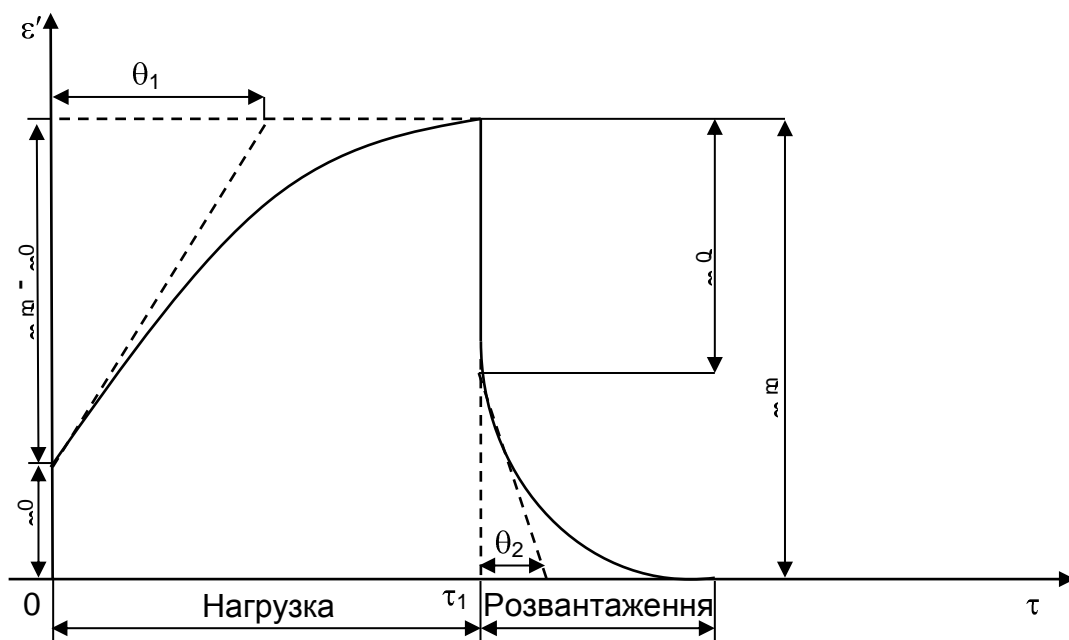


Рис. 30.1. Крива розвитку деформацій під час навантаження зразка ( $P = \text{const}$ ) і розвантаження ( $P = 0$ )

3. Граничні напруги, які встановлюються в серії випробувань зі змінним навантаженням і виокремлюються значення, відповідні практично незруйнованої і гранично зруйнованої структури.

4. Межі течії:

- істинна межа течії ( $P_K$ ), фактично рівна істинній межі пружності;
- умовна статистична межа плинності ( $P_{K1}$ ), нижче значення якого зразок поводить як пружне тіло, течія надзвичайно повільна з максимальною ньютонівською в'язкістю;
- умовна динамічна межа течії ( $P_{K2}$ ), значення якої визначає здатність тіла до пластичної течії.

5. Міцність структури, яка в загальному випадку залежить від швидкості навантаження внаслідок релаксації, спадаючи зі зменшенням цієї швидкості. Традиційно виокремлюють міцність структури у разі пружно-крихкого або еластичного розриву ( $P_m$ ) і під час пластично-в'язкого руйнування ( $P_R$ ).

За результатами досліджень структурно-механічних характеристик (зокрема із застосуванням методів капілярної і ротаційної віскозиметрії, конічного пластометру Ребіндера П. А., приладу Толстого Д. М.) можна обчислити:

- період істинної релаксації (максвеловський):

$$\theta_1 = \eta_0 / E, \quad (30.9)$$

- період пружної післядії:

$$\theta_2 = \eta_2 / E_2, \quad (30.10)$$

- еластичність:

$$\lambda = E_1 / (E_1 + E_2), \quad (30.11)$$

- деформованість:

$$1 / E_1, 1 / E_2, 1 / E, \quad (30.12)$$

- течію:

$$1 / \eta, \quad (30.13)$$

- рухливість:

$$1 / \eta^*, \quad (30.14)$$

- пластичність за Воларовичем:

$$P_{к1} / \eta_1 \text{ або } P_{к2} / \eta_2. \quad (30.15)$$

Криві розвитку деформацій багатьох дисперсійних систем можуть досить адекватно описуватися за допомогою послідовного з'єднання моделей Максвелла – Шведова та Кельвіна (рис. 30.2).

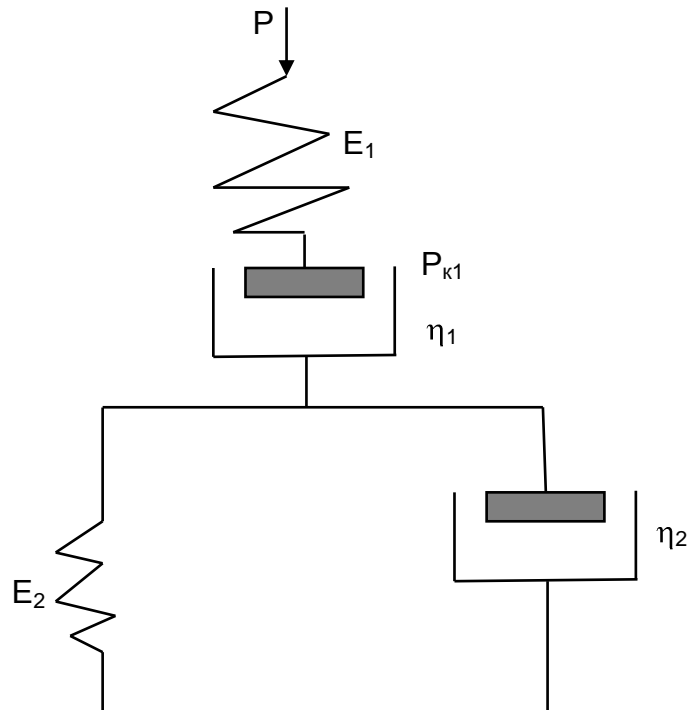


Рис. 30.2. **Механічна модель Максвелла – Шведова та Кельвіна**

Структурно-механічні характеристики моделі на рис. 30.2 відображені пружною пружиною з модулем  $E_1$ , послідовно пов'язаною з нею в'язким елементом, який ототожнюють із *пластичною в'язкістю*  $\eta_1$ , який блокований певною силою сухого тертя, що ототожнюється з межею течії  $P_{к1}$ . Це модель Максвелла – Шведова, а модель Кельвіна розташована в нижній частині рис. 30.2 і містить пружний елемент із модулем  $E_2$ , паралельно пов'язаний з демпфером (затримує в'язкий елемент), та ототожнює в'язкість пружної післядії  $\eta_2$ .

Відповідний математичний запис характеризується наявністю трьох доданків у рівнянні:

$$\varepsilon' = P / E_1 + (P - P_{к1}) \cdot \tau / \eta_1 + P \cdot (1 - e^{-\tau E_2 / \eta_2}) / E_1, \quad (30.16)$$

де  $\varepsilon' = \varepsilon/a$ ,  $a$  – товщина шару матеріалу між паралельно зміщеними пластинками приладу Толстого Д. М.



Відносна сумарна деформація  $\varepsilon'$  згідно з рівнянням (30.16) розвивається за час  $\tau$  і складається зі швидкої еластичної і пластичної деформацій. Істотну користь витягують під час нанесення точки, що відображає в сумарній деформації, на діаграму, яка визначає 6 структурно-механічних типів дисперсних систем (рис. 30.3).

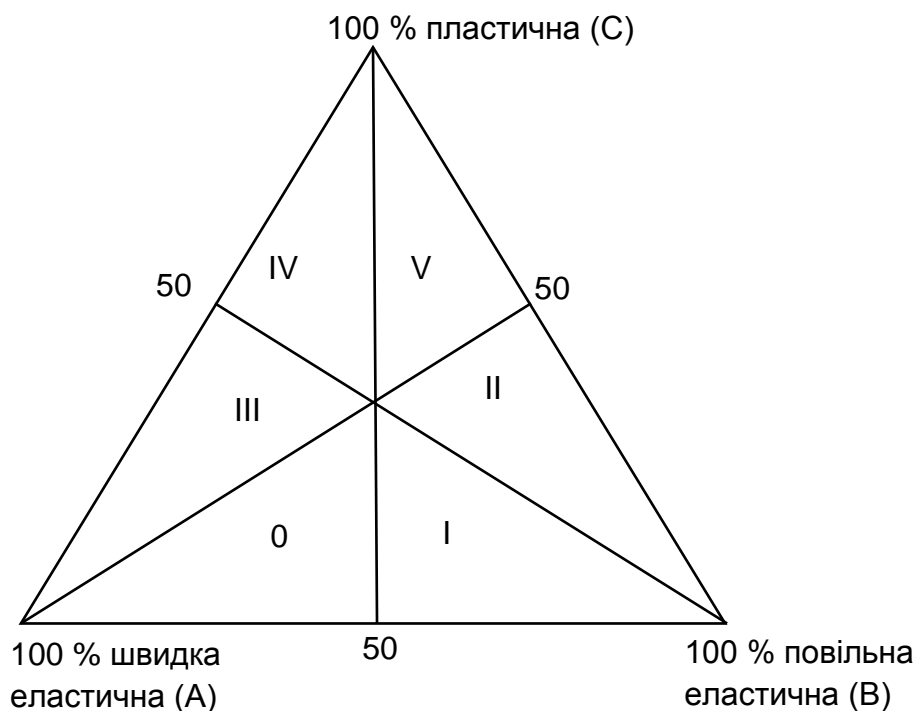


Рис. 30.3. Діаграма структурно-механічних типів дисперсних систем

Використання таких діаграм дозволяє ефективно аналізувати дієвість технологічних заходів (розведення, застосування поверхнево-активних речовин та інше) для цільового управління структурно-механічними властивостями.

Характер розвитку деформацій матеріального тіла для кожного структурно-механічного типу має відмінність у переважанні конкретного виду деформацій (у порядку спадання):

- 0.  $A > B > C$
- I.  $B > A > C$
- II.  $B > C > A$
- III.  $A > C > B$
- IV.  $C > A > B$
- V.  $C > B > A$ .

Фізико-хімічна механіка дисперсних систем складає основу для розробки методів регулювання реологічних властивостей матеріалів і для прогнозування експлуатаційної поведінки матеріалу під дією навантаження, у тому числі за високих температур. Поступова деформація зразка матеріалу під дією постійного навантаження названа повзучістю. На рис. 30.4 наведена типова крива повзучості під дією постійної сили, що розтягує.

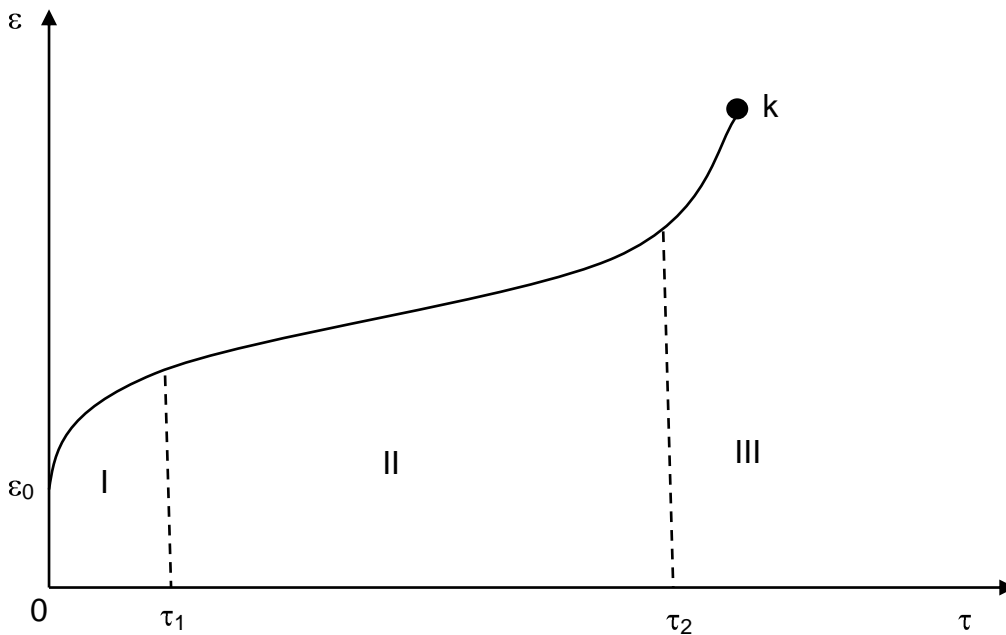


Рис. 30.4. Крива повзучості

Сила прикладена до зразка в початковий момент часу ( $\tau = 0$ ), викликає миттєву деформацію ( $\varepsilon_0$ ). Потім деформація збільшується у процесі зменшення швидкості (ділянка I – характеризує несталий режим повзучості). З певного моменту часу ( $\tau_1$ ) швидкість повзучості майже постійна (режим усталеної повзучості – ділянка II). Нарешті з моменту часу ( $\tau_2$ ) настає режим прискореної повзучості (ділянка III), коли в зразку виникають мікропори, мікротріщини і в критичній точці "к" фіксується руйнування зразка. Масштаб часу на кривій повзучості (див. рис. 30.4) може бути різним, як і вид навантаження. Розрізняють два види навантажень – статичні і динамічні. До перших відносять такі, які поступово зростають, викликаючи в тілі повільне зростання напруги і деформацій, тобто в будь-який момент у матеріалі існує квазірівноваги між зовнішніми і внутрішніми силами. Для динамічних навантажень складно вказати однозначний напрям і величину діючих сил, відповідно, напруг і деформацій. Прикладом

статичного навантаження може слугувати підйом вантажу на пружному канаті на деяку висоту з постійною швидкістю, тому в будь-який момент часу між вагою вантажу і натягуванням каната існує рівновага. Однак прискорений рух вантажу викликає необхідність врахування сил інерції, що викликає неоднозначність рівноважних умов в канаті і є прикладом уже динамічних навантажень. Змінним навантаженням (динамічним) піддаються лопатки турбін, вали двигунів, залізничні рейки, станини вібраційних пристроїв і багато інших технічних пристроїв. Особливе значення має періодичне (циклічне) динамічне навантаження, тому багаторазова зміна напруг і за величиною і за напрямом призводить до накопичення дефектів структури матеріалу, яке отримало назву втоми. Здатність матеріалу чинити опір втоми називають витривалістю. На рис. 30.5 наведена типова крива витривалості для заліза і сталі за А. Велером, який був залізничним інженером і провів ретельні дослідження проблеми витривалості в XIX ст.

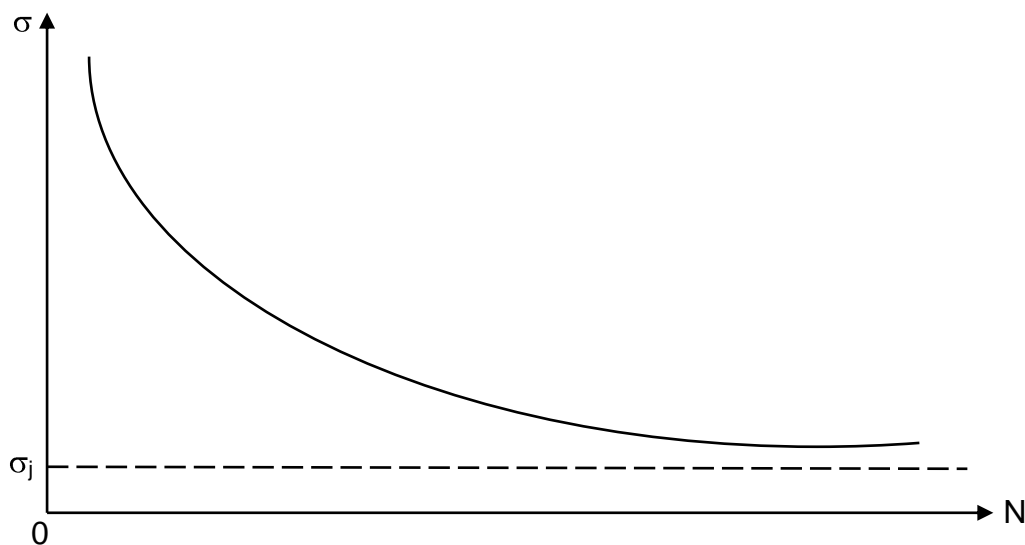


Рис. 30.5. Крива витривалості заліза і сталі (за А. Велером)

А. Веллер показав, що для матеріалу під дією циклічних навантажень із напругою ( $\sigma$ ) існує межа витривалості ( $\sigma_j$ ), що визначає найбільшу напругу, за якої зразок не руйнується за умови як завгодно великого числа циклів ( $N$ ). Експериментальні криві  $\sigma = f(N)$  застосовуються для визначення рівня робочих напруг за необхідною довговічністю конкретного виробу або може вирішуватися зворотне завдання.

Для визначення статистичних і динамічних характеристик пружних в'язкопластичних тіл застосовують не тільки руйнівні, але й неруйнівні

методи контролю. Для матеріальних тіл, які за реологічними характеристиками близькі в'язким рідинам, поширені випробування для визначення саме характеристик в'язкості і поверхневого натягу. Серед найбільш автоматизованих апаратурно-приладових апаратів слід зазначити ротаційні *віскозиметри*, засновані на залежності між швидкістю обертання зразка у в'язкому середовищі від характеристик самого середовища. Достатньою точністю володіють методи, засновані на протіканні рідин через капіляри або калібровані отвори (наприклад, найпростіший віскозиметр ВЗ-4, що дає час витікання певного об'єму рідини (масла, суспензії, лаку тощо) через отвір із діаметром 4 мм). Для гумоподібних матеріалів важливе значення мають такі показники, як максимальне подовження зразка і межа витривалості у разі циклічних навантажень. Традиційна практика визначення подібних характеристик передбачає застосування розривних машин із різного роду захватами для зразка. Ударне навантаження зразків проводять або спеціальними пристроями (копрами), або організовується падіння вантажу (частіше у формі кулі) на зразок матеріалу певної товщини і габаритів (зокрема, метод визначення ударостійкості стекл). Неруйнівні методи контролю структурно-механічних характеристик володіють як перевагами так і недоліками. Для отримання найпростіших характеристик, наприклад, модуля пружності, найбільш поширений ультразвуковий метод і визначення засноване на швидкості проходження поздовжньої ультразвукової хвилі через випробуваний зразок (ДУК-20 – дефектоскоп ультразвуковий). Більш складні характеристики можуть бути отримані під час зняття властивостей зразків у процесі їх навантаження за допомогою приладів фіксації явищ акустичної емісії (прилад АФ-15, "Агрус"). Методи кондуктометрії використовують рідше у зв'язку з необхідною електропровідністю зразків.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Визначте поняття "неньютонівська течія".
2. Поясніть елементи механічної моделі Максвелла – Шведова – Бингама для визначення пружно-в'язко-пластичних характеристик дисперсних систем.
3. Охарактеризуйте поняття "межа течії".
4. Надайте визначення поняттю "пластична в'язкість".
5. Які принципи використовують найбільш поширені методи віскозиметрії?

6. Поясніть методику досліджень реологічних характеристик за допомогою конічного пластометру та пластометру Толстого.

7. Надайте визначення модулям пружності, пластичності та еластичності.

8. Охарактеризуйте акустикоємісійний метод досліджень для визначення реологічних характеристик.

### **31. Основи механіки руйнування та теорії міцності**

Теза про те, що наука починається тоді, коли починаються вимірювання, – дозволяє стверджувати про зародження науки щодо руйнування і міцності з часу епохи Відродження. Біля витоків науки перебував Леонардо да Вінчі (1452 – 1519 рр.), оскільки відомо перший опис запропонованого ним пристосування для визначення несучої здатності дроту. Пристосування складалося з закріпленого нерухомого масивного гака, до якого чіплявся шматок дроту з певною довжиною і діаметром, до нижнього кінця якого кріпилася ємність, вага якої могла змінюватися за рахунок насипання піску. Через сторіччя інший великий італійський учений Галілео Галілей (1564 – 1642 рр.) випробовував дерев'яні бруси на розрив і встановив прямо пропорційну залежність між руйнівним навантаженням і площею поперечного перерізу у разі відсутності залежності від довжини бруса. Історія цієї науки охоплює плеяду відомих учених світу: Роберт Гук (1635 – 1703 рр.), Томас Юнг (1773 – 1829 рр.), французькі вчені Едма Маріотт (1620 – 1684 рр.) і Шарль Кулон (1736 – 1806 рр.), російські вчені Леонард Ейлер (1707 – 1783 рр.) і Якоб Бернуллі (1654 – 1705 р.р.), французькі класики теорії пружності Луї Нав'є (1785 – 1836 рр.), Огюстен Коші (1789 – 1857 рр.), Симеон Пуассон (1781 – 1840 рр.) і Адемар Жан Клод Барре де Сен-Венан (1797 – 1886 рр.). Цей неповний перелік знаменитих дослідників можна продовжувати аж до сьогоденних днів. Можна лише постежити окремі епізоди, що характеризують проблеми механіки руйнування.

Закон Гука (прямопропорційна залежність діє на зразок сили і подовженням) уточнив Юнг, який ввів замість абсолютних відносні величини (напруга і деформація). Виявилось, що за такого підходу коефіцієнт пропорційності в законі Гука (модуль Юнга) є пружною постійною самого матеріалу, а не конструкції, і характеризує його найважливішу властивість – жорсткість.

Галілеєвський принцип розрахунку матеріалів за граничним (руйнівним) станом у класичній теорії пружності замінений застосуванням терміна допустимих напружень, тобто такими, що визначають сталість структурних змін у матеріалі. Нав'є і Коші вивели відповідні математичні умови рівноваги для напруженого стану кожного шматочка матеріалу. Сен-Венан створив теорію крутіння і вигину стержнів, обґрунтувавши принцип про незалежність сили, прикладеної до торця стержня від ефектів на решті довжини, а позначається ефект лише на довжині близько поперечного розміру стержня.

Уперше задачу на одноосьовий розтяг прямокутної пластинки з малим круговим отвором в центрі вирішив у 1898 р. німецький механік Г. Кірш. У цьому рішенні виявлявся різкий пік напружень у крайніх точках отвору. Ще більш несподіваними виявилися результати вирішення більш складної задачі (з еліптичним отвором), які були отримані в 1909 р. російським ученим Колосовим Г. В. (опубліковано було в невеликому естонському містечку Юр'єва (нині Тарту) і пріоритет західними дослідниками заперечується) і в 1913 р. англійським ученим К. Інглисом (опублікована в працях Королівського інституту корабельних інженерів і користується пріоритетом серед західних дослідників науки). Рішення Колосова – Інглиса показало, що пікові напруги які визначаються кривизною отворів і вершин еліпса, де напруга максимальна, можуть досягти значень, що багаторазово перевищують значення напруг на суцільній пластині. Фактично, гострі вирізи проявляють дію концентрації напружень. Число, що показує, у скільки разів місцеві напруження перевищують номінальні, називають коефіцієнтом концентрації напружень. Воно істотно залежить від форми вирізу і властивостей матеріалу. Найбільш небезпечні ситуації характерні для гострих вирізів і крихких матеріалів.

У кінці XIX-го початку XX-го ст. актуальним стало питання про теоретичну міцність матеріалів. У 1920 р. академіком Іоффе А. Ф. ефектним експериментом із міцністю кристала кам'яної солі та цього кристала після короткочасного занурення в гарячу воду було показано, що міцність кристала після усунення поверхневих структурних дефектів зросла на порядок (від декількох десятків до 2 000 МПа). Тобто чим досконаліша кристалічна решітка матеріалу, тим його міцність ближча до теоретичної.

У 1920 р. англійський 27 річний дослідник з Авіаційного дослідного центру м. Фарнборо А. А. Гриффітс (1893 – 1963 рр.) опублікував результати робіт із визначення міцності найтонших скляних волокон. Ученим

встановлено, що міцність наближається до теоретичної зі зменшенням діаметра волокон, а розвиток у тілі тріщин пов'язаний з накопиченням і вивільненням енергії деформацій. Ідеї Інгліса вдалося поширити на дефекти мікроскопічних розмірів на основі підходу про необхідність затратити роботу на утворення нових поверхонь матеріалу, пропорційно довжині тріщини. Гриффітс сформулював необхідні і достатні умови для зростання тріщини. Необхідна умова – процес повинен бути енергетично вигідний, а достатня – має бути мікромеханізм для перетворення припасеної енергії (наявність цього механізму в основі різниці крихких матеріалів від в'язких).

Наступний крок у розвитку механіки руйнування зроблений працями англійського вченого Дж. Ірвінга (1948 р.) та угорського вченого Е. Орована (1950 р.). Вони застосували теорію Гриффітса для квазікрихкого руйнування матеріалів (про що йшлося в попередньому розділі), коли незворотні процеси пластичних деформацій відбуваються в малій околиці поблизу вершини тріщини. Фактично здійснена заміна константи, рівній поверхневій енергії матеріалу, на питому роботу пластичних деформацій. Єдиним параметром, що характеризує напружений стан кінцевої зони тріщини, визначено так званий коефіцієнт інтенсивності напружень. Цей коефіцієнт має фундаментальне значення для лінійної механіки руйнування і його критичне значення характеризує опір матеріалу руйнуванню.

Нав'є і Коші розвинули два підходи до розгляду механічних властивостей твердих тіл: 1) тіло – як система взаємодіючих між собою молекул; 2) тіло – як уявне суцільне середовище з певними властивостями. Рівняння рівноваги для суцільного середовища були отримані Коші на основі запропонованого Ейлером методу виділення елементарного обсягу та розгляду сукупності сил, що діють на нього. І молекулярний, і феноменологічний підходи з успіхом застосовують для вирішення задач міцності матеріалів. Конкретний підхід визначається початковою оцінкою однорідності структури матеріалу на необхідному розмірному рівні.

Слід зазначити важливе для механіки руйнування доповнення до закону Гука, яке зробив Пуассон. Це доповнення називають законом зв'язку поперечних і поздовжніх деформацій у матеріалі тіла: відношення поперечної ( $\epsilon_2$ ) і поздовжньої ( $\epsilon_1$ ) деформацій є постійною величиною для матеріалу (коефіцієнт Пуассона  $\nu$ ):

$$\epsilon_2 = -\nu \cdot \epsilon_1. \quad (31.1)$$

З урахуванням закону Гука:

$$e_1 = \sigma_1 / E \text{ і } e_2 = -\nu\sigma_1 / E. \quad (31.2)$$

Уточнення Пуассона (31.2) показує, що всього дві характеристики  $E$  (модуль Юнга) і  $\nu$  (коефіцієнт Пуассона) достатньо для опису поведінки лінійно-пружного тіла у разі навантаження будь-якого виду складності. Дійсно, для головних координатних осей напружений стан є накладенням трьох розтягнень – стиску від напруг  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  у взаємно перпендикулярних напрямках. Можна обчислити розкладання для деформацій за формулами, аналогічним (31.1), (31.2) і склавши їх отримаємо просторовий закон Гука:

$$e_1 = [\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3)] / E, \quad (31.3)$$

$$e_2 = [\sigma_2 - \nu(\sigma_1 + \sigma_3)] / E, \quad (31.4)$$

$$e_3 = [\sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2)] / E, \quad (31.5)$$

використовуючи (31.3) – (31.5) можна визначити модуль зсуву ( $\mu$ ), що характеризує деформації не вздовж координатних осей, а також об'ємний модуль пружності ( $k$ ):

$$\mu = E / 2(1 + \nu), \quad (31.6)$$

$$k = E / 3(1 + 2\nu). \quad (31.7)$$

Поля напружень та зміщень поблизу вершини тріщини можна отримати шляхом взаємного накладення трьох видів зсувів (рис. 31.1): 1) зсув типу розриву, за якого поверхні тріщини розходяться в взаємно протележних напрямках ("клинові"); 2) зсув типу зрізу, за якого поверхні тріщини "ковзають" один по одному; 3) зсув типу розрізу, за якого одна поверхня ковзає за іншою паралельно фронту тріщини ("ножиці").

Ірвін і Вільямс отримали співвідношення, які містять величини  $k_I, k_{II}, k_{III}$ , так звані коефіцієнти інтенсивності напружень для деформацій під час кожного виду зсувів (рис. 31.1).

Вони показали, що поля напружень і зміщень поблизу вершини тріщини можуть відрізнятися лише постійним множником, що залежить від зовнішніх навантажень і геометричних розмірів тіла, а розподіл напружень за радіальною і кутовою координатами завжди однаковий.



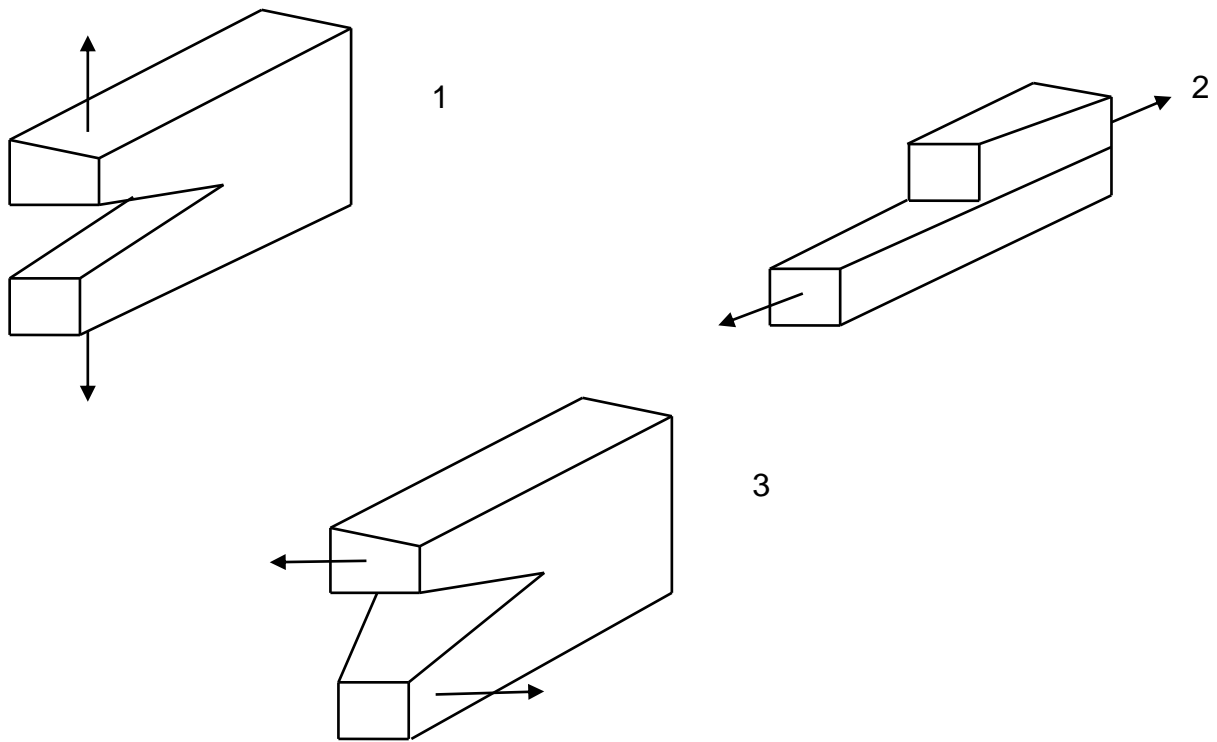


Рис. 31.1. Основні види зміщень поблизу вершини тріщини

Гриффітс виходив з енергетичного підходу, вважаючи недостатнім простої концентрації напружень біля вершини тріщини для руйнування і необхідне підведення додаткової енергії для розвитку тріщини з відповідним звільненням пружної енергії. Виконаний енергетичний баланс привів Гриффітса до встановлення залежностей для критичних навантажень і розмірів дефектів (для плоскої деформації виду 1 рис. 31.1):

$$\sigma = [2E\nu / \pi(1 - \nu^2) \cdot l]^{0.5}. \quad (31.8)$$

Критична довжина тріщини обмежує розмір безпечних дефектів і виражається рівнянням (31.8). Орован та Ірвін поширили енергетичний підхід з пружно-крихких тіл на будь-які види матеріальних і прийшли до висновку, що потік енергії ( $G$ ) кількісно дорівнює роботі, віднесеної до одиниці приросту довжини тріщини (для плоскої деформації):

$$G = (1 - \nu^2) k_I^2 / E. \quad (31.9)$$

Відповідно для плоского напруженого стану:

$$G = k_I^2 / E. \quad (31.10)$$

Аналогічно отримали вираження для інтенсивності вивільнення енергії в тріщинах з II і III видом зсувів (див. рис. 31.1) і, склавши їх, отримали вираження для тріщини загального вигляду:

$$G = [(1 - \nu^2) (k_I^2 + k_{II}^2)] / E + [(1 - \nu) k_{III}^2] / E. \quad (31.11)$$

Фактично, взаємопов'язані два критерія руйнування – енергетичний, початку зростання тріщини ( $G = G_c$ ) і силовий (для плоскої деформації  $k = k_{IC}$ ), що вказують на необхідність досягнення критичних значень ( $G_c$  і  $k_{IC}$ ) для зародження і розвитку тріщини. Обидві величини  $G_c$  і  $k_{IC}$  в лінійній механіці руйнування називають в'язкістю руйнування, іноді тріщиностійкістю.

Експериментальне визначення критичного значення коефіцієнта інтенсивності напружень може виконуватися за різними схемами навантаження випробовуваних зразків із попередніми надрізами. В основі методик лежать формули (31.9) і (31.10). Зміна питомої роботи руйнування  $G_c$  зазвичай виконують за методом податливості, запропонованому Ірвіном. Прямокутну пластинку з прямокутним надрізом довжиною  $l$  навантажують постійною силою  $P$  і розглядають балансові рівняння:

$$G = 0,5 \cdot P^2 \cdot d\lambda / dl, \quad (31.12)$$

де  $\lambda$  – коефіцієнт пропорційності, так звана піддатливість і залежний від розмірів пластинки, довжини тріщини і складу матеріалу.

Лінійна механіка руйнування адекватно відображує розвиток магистральних тріщин для крихкого руйнування, але має обмежену придатність вже у випадку, коли розмір пластичної деформації перевищує довжину тріщини на 10 – 15 %. У цьому випадку втрачає сенс поняття коефіцієнта інтенсивності напружень, і про опір матеріалу можна судити тільки на основі модельних уявлень нелінійної механіки руйнування. У даний час існує багато моделей, які постулюють перед початком чисельних розрахунків на ЕОМ, визначені умови і властивості матеріалу. Широке поширення отримав інтегральний підхід до явищ в зоні вершин тріщини. Часто застосовують два варіанти:  $\Gamma$ -інтеграл Черепанова Г. П. (1967 р.) та  $j$ -інтервал Дж. Р. Райса (1968 р.). Черепанов визначив значення інтеграла  $\Gamma$  як питому роботу руйнування:

$$\Gamma = \int_c (W + k) \cdot \cos \alpha - (p_x \frac{dU}{dx} + p_y \frac{dv}{dx}) dS, \quad (31.13)$$

де  $W$  – щільність енергії деформацій;

$k$  – щільність кінетичної енергії;

$p = (p_x, p_y)$  – вектор зусиль, діючий на контур із ззовні;

$\alpha$  – кут між нормаллю до контуру з і віссю  $x$  (лінією тріщини), інтеграл криволінійний уздовж контуру  $s$ .

$j$ -інтеграл може бути отриманий з  $\Gamma$ -інтервалу Черепанова, якщо вважати незначними інерційні ефекти ( $k = 0$ ). Цей інтеграл використовують у якості ще одного критерію, тому тріщина починає розповсюджуватися, коли значення  $j$ -інтервалу досягає критичної величини  $j_{lc}$  (для плоского деформування). Цю величину називають пружньопластичною в'язкістю руйнування. Для ідеально крихкого руйнування  $j$ -інтервал отожднює потік пружної енергії в вершину тріщини, тобто значення  $j_{lc}$  збігається з  $G_{lc}$ , отже:

$$(1 - \nu^2) \cdot k_{lc}^2 = E \cdot j_{lc}. \quad (31.14)$$

Основна перевага  $j$ -інтеграла – інваріантність щодо шляху інтегрування. Це означає і його незалежність під час переходу від зразка до виробу. Таким чином, значення  $j_{lc}$ , визначене на зразку, таке ж, як і на деталі.

Для різних галузей промисловості випробування матеріалів на міцність є традиційною практикою і багато методів стандартизовано. Як приклад слід розглянути визначення межі міцності на стиск зразків вогнетривких матеріалів у разі кімнатної температури (ГОСТ 4071). Зразки у формі куба з ребром 100 мм заміряють штангенциркулем з точністю  $\pm 0,1$  мм і вираховують реальну площу поперечного перерізу як середньоарифметичне значення верхньої – нижньої опорних площин. Перед випробуванням зразки висушують до постійної маси і охолоджують до кімнатної температури. Прес для випробувань повинен розвивати необхідний тиск зі швидкістю від 0,2 до 2,0 МПа/с і забезпечувати щільне затиснення зразка між нажимними плитами (рекомендується поміщати картонні прокладки між зразком і плитами). Межу міцності під час стискання ( $\sigma_{ст}$ ) обчислюють за відношенням руйнівного навантаження до розрахункової площі зразка. Результати випробувань серії зразків піддають статистичній обробці. Межа міцності під час вигину дає більш точну інформацію про міцність, оскільки у процесі вигину реалізується і напруга стиснення (у верхній частині зразка), і напруга розтягнення (у нижній частині зразка). Випробування проводять на виробках стандартної форми цегли за триточковою схемою навантаження. Відстань між центрами підтримують

опор 200 мм, діаметр ролика для передачі навантаження і діаметр верхньої частини опор 50 мм. Швидкість навантаження 5 – 6 МПа / с. Розрахунок межі міцності у процесі вигину ( $\sigma_{\text{виг}}$ ) ведуть за формулою:

$$\sigma_{\text{виг}} = 3pl / 2bh^2, \quad (31.15)$$

де  $p$  – руйнівне навантаження;

$l$  – відстань між опорами;

$b$  і  $h$  – ширина і товщина виробів, відповідно.

Розкид статистичних даних у разі випробувань на вигин істотно менше, ніж під час випробувань на стиск. На розтяг вогнетривкі матеріали досліджують рідко, а у разі необхідності отримують оцінні значення з  $\sigma_{\text{ст}}$  і  $\sigma_{\text{виг}}$ :

$$\sigma_{\text{виг}} \approx (0,2 / 0,3)\sigma_{\text{ст}}, \quad (31.16)$$

$$\sigma_{\text{роз}} \approx (0,12 / 0,16)\sigma_{\text{ст}}. \quad (31.17)$$

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Перелічіть положення теорії Гриффітса.
2. Охарактеризуйте стадії зароджування, страгування та розповсюдження тріщин з енергетичного аспекту.
3. Які методи зарощування тріщин найбільш поширені в практиці створення композиційних матеріалів?
4. Перелічіть основні види руйнування матеріалів.
5. Поясніть методику визначення межі міцності під час стискання крихких матеріалів.
6. Порівняйте типову форму зразків для визначення межі міцності у процесі вигину у металевих сплавах і будівельних матеріалах.
7. Охарактеризуйте можливості розривних машин під час дослідження розриву зразків матеріалів, крученні та періодичних коливань розтягування – стиск.

## **32. Визначення характеристик корозійної стійкості матеріалів**

У разі використання терміна "корозія" мають на увазі енергомасообмінний процес, що відбувається зі зміною фазового складу, структури і фізико-механічних властивостей матеріалу з порушенням його суцільності і цілісності за умови повного руйнування. У різних наукових дисциплінах

є специфічні підходи до вивчення такого складного процесу, що накладає відповідні корективи у формулювання терміна. Зокрема, електрохіміки деталізують термін умовою, що процес корозії має обов'язкову стадію – хімічну реакцію окислювально-відновлювального типу. Петрографи розрізняють процеси ерозії (руйнування під дією фізичних факторів природного середовища) і корозії (руйнування за рахунок хімічної взаємодії з речовинами навколишнього середовища) матеріалів. Безумовно, це складне явище може і повинно розглядатися з різних позицій. Раціональний підхід на початку 70-х років минулого століття почав складатися в розділі механіки руйнування матеріалів, який розглядає умови спільної дії тривалих навантажень і агресивного зовнішнього середовища на випробуваному зразку. Вже перші дослідження показали, що навіть вода і спирти, які традиційно вважають малоактивними, викликають докритичне зростання тріщин у високоміцних сталях за умови значень коефіцієнта інтенсивності напружень, значно менших в'язкості руйнування ( $K_{1c}$ ). Був запропонований структурно-чутливий параметр системи "матеріал – середовище", нижче якого докритичне зростання тріщини відсутнє –  $K_{1sc}$ . Аббревіатура індексу у даного коефіцієнта інтенсивності напружень вказує, що він визначений для умов плоскої деформації в корозійному середовищі (від англ. *Stress corrosion cracking* – корозійне розтріскування під напругою). Для визначення часу докритичного зростання тріщин найбільш придатними виявилися залежності швидкості зростання тріщини зразків із надрізами ( $v$ ) від коефіцієнта інтенсивності напружень ( $k$ ) – кінетичні діаграми руйнування і кінетичні діаграми втоми (під час випробування на циклічні навантаження).

У теперішній час вивчення корозійного розтріскування застосовують і метод  $j$ -інтеграла, будуючи криві тривалої тріщиностійкості в координатах: початковий рівень  $j_{i0}$  – час до руйнування. Визначається порогове значення  $j$ -інтеграла  $j_{1sc}$ , що визначає максимальний рівень цього параметра у разі відсутності докритичного зростання тріщини.

На сучасному етапі розрізняють три основні механізми впливу корозійного середовища на тріщиностійкість матеріалів: 1) адсорбційне зниження міцності; 2) воднева крихкість; 3) корозійне розчинення.

Перший механізм реалізується за рахунок адсорбції речовин, (особливо, поверхнево) на "берегах" кінчика тріщини, що призводить до зниження поверхневої енергії і полегшенню руйнування (ефект Реббіндера). Цей вид механізму домінує у разі великих значень  $k$ , коли швидкість докритичного зростання тріщини істотно й інші механізми не встигають

проявитися. Механізм водневої крихкості особливо характерний для металів і сплавів. Малі розміри атома водню і здатність утворювати водневі зв'язки з фактично нейтральними молекулами зумовлюють високу дифузійну здатність. Розчинність водню в металах за нормальних умов може досягати до  $100 \text{ см}^3$  на 1 кг, зріст тиску і температури сприяє підвищенню розчинності. Крихкість сталей відчутна у разі концентрації близько  $2 \text{ см}^3$  на 1 кг, найбільш схильні свіжі поверхні металів, які не захищені оксидними плівками. Остання обставина обумовлює позитивний вплив кисню для протидії водневій крихкості металів. Однак захисна дія кисню характерна тільки для статистичного навантаження і абсолютно не позначається під час циклічних навантажень. Корозійне розчинення передбачає можливість реалізації закономірностей розвитку хімічних реакцій. Істинний механізм реакцій достовірно невідомий і моделюється лише з певним ступенем достовірності. Всі етапи (зародження тріщини, її зростання, розгалуження і взаємодія з внутрішніми дефектами структури, об'єднання дрібних тріщин у магістральну і її розвиток до руйнування) механізму руйнування обліку додаткового параметра (впливу агресивного середовища) набувають значну частку непередбачуваності.

Моделі уявлення механіки корозійного руйнування припускають вибір реологічної моделі (див. раніше розглянуту модель Максвелла – Шведова – Ньютона), опис руйнування в кінчику тріщини (наприклад, критерій Гриффітса, Ірвіна та ін.). Найпростіші типи моделей в'язкопружних тіл – моделі Максвелла і Фохта (рис. 32.1).

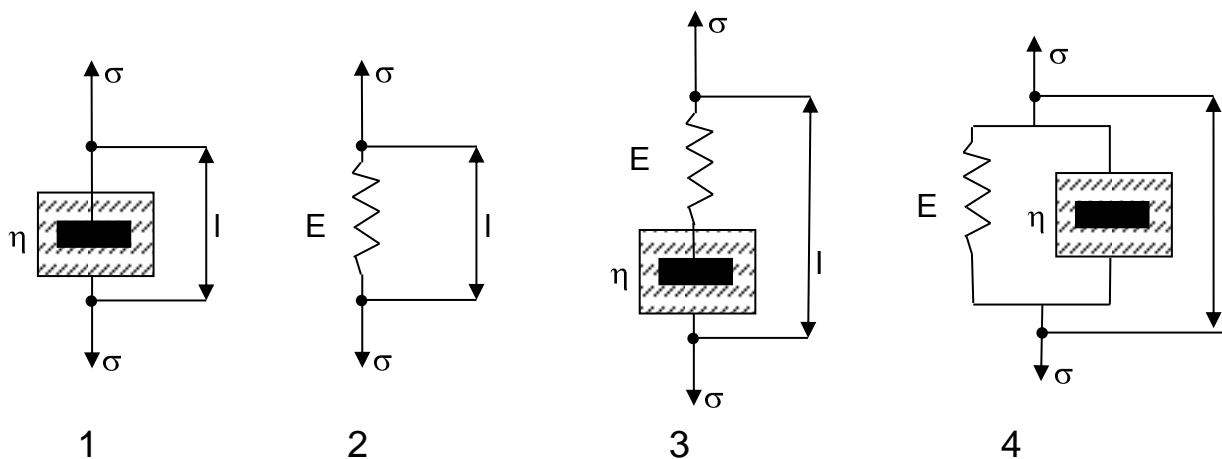


Рис. 32.1. Найпростіші в'язкопружні моделі:

- 1 – в'язкий опір, 2 – пружний елемент,  
3 – модель Максвелла, 4 – модель Фохта**  
( $\sigma$  – діючі напруги,  $\eta$  – коефіцієнт в'язкості,  
 $l$  – деформація,  $E$  – модуль пружності)

Математичний опис моделей рис. 32.1 не є складним:

$$1. \sigma = \eta \cdot dl / dt, \quad (32.1)$$

$$2. \sigma = E \cdot l, \quad (32.2)$$

$$3. dl / dt = (1 / E) \cdot d\sigma / dt + (1 / \eta) \cdot \sigma, \quad (32.3)$$

$$4. \sigma = E \cdot l + \eta \cdot dl / dt. \quad (32.4)$$

На нинішній стадії свого розвитку корозійна механіка руйнування істотно суперечлива і вимагає концентрації сил учених, що працюють у різних галузях науки. Неоднозначність модельного підходу і складність математичного апарату, особливо під час спроб врахувати вплив температури агресивного середовища, – обмежують застосування теоретичних напрацювань у лабораторній практиці досліджень корозійного руйнування.

Слід зазначити деякі корисні для практики аналогії, що впливають з єдності закономірностей розвитку процесів. Різні явища оточуючого світу під час їх математичного опису відображаються рівняннями тотожної структури. У багатьох випадках вдається встановити подібність між величинами, що характеризують різні процеси в технологічних системах. Механічна коливальна система з вантажем (масою  $m$ ), невагомою пружиною (жорсткістю  $c$ ) і в'язкого елемента (коефіцієнт тертя " $k$ ") у разі впливу гармонійної сили  $P_0(t)$  здійснює поблизу положення рівноваги малі коливання (рис. 32.2). Диференціальне рівняння коливань цієї системи, записане для швидкості руху ( $v$ ) маси ( $m$ ), що описуються рівнянням:

$$m \frac{dv}{dt} + k \cdot v + c \cdot v dt = P_0 \cdot \sin \omega t, \quad (32.5)$$

де  $\omega$  – частота коливань.

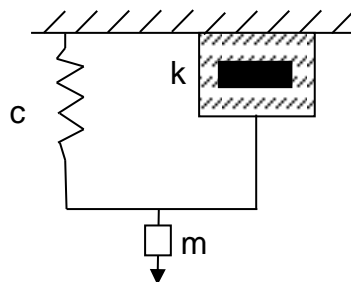


Рис. 32.2. Механічна коливальна система

Подібний вид рівняння характерний для опису поведінки струму ( $i$ ) в електричному ланцюзі з послідовно з'єднаних котушок індуктивності (індукція  $L$ ), конденсатора (ємність  $C_0$ ) і опору ( $R$ ) під час подачі змінної напруги  $U(t) = U_0 \cdot \sin \omega t$  (рис. 32.3):

$$L \cdot \frac{di}{dt} + R \cdot i + \frac{1}{C_0} \int i dt = U_0 \cdot \sin \omega t. \quad (32.6)$$

Нескладно зазначити електромеханічні аналогії у процесі співставлення рівнянь (32.5) і (32.6), відповідних рис. 32.2 і 32.3.

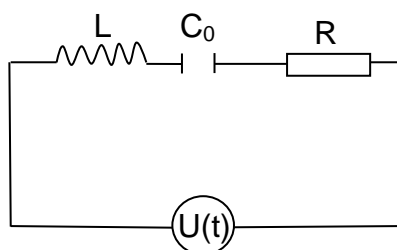


Рис. 32.3. Електрична коливальна система

Наявність електромеханічних аналогій дозволяє під час моделювання складних процесів у механіці руйнування еквівалентно моделювати їх електричними ланцюгами, відповідно вивчаючи за допомогою фізичних приладів типу осцилограф. Деякі встановлені електродинамічні аналогії досить наочні у процесі дослідження складних процесів руйнування і слідує із подоби рівнянь теорії пружності та рівнянь стаціонарних електричних полів у діелектричних лінійних середовищах. Подібний підхід виявився зручний для аналізу складного виду руйнування твердих тіл (із втратою не тільки функціональних властивостей, але й міцності) – пробою діелектрика в електромагнітних полях. Пробій розглядають як процес струмопровідного каналу між обкладинками конденсатора, тобто подібність до зростання і поширення тріщини у трактуваннях механіки руйнування. Відповідно може бути введено поняття коефіцієнта інтенсивності, що характеризує електростатичне поле у країв електродів (обкладок конденсатора) і в матеріалі діелектричного шару в околі дефектів – вузьких розкритих тріщин. У 1975 р. Кудрявцев Б. А. і Партон В. З. ввели поняття коефіцієнт інтенсивності щільності зарядів, відповідальний за утворення струмопровідних поверхонь у діелектриках і пов'язаний з потоком енергії через довільний контур, що охоплює край дефекту, що витрачається на



утворення поверхні струмопровідного каналу. Відповідно введено критичне значення цього коефіцієнта ( $k_q$ ), яке характеризує той чи інший діелектрик. Застосування підходу Ірвіна до утворення нової поверхні розриву в цьому випадку дозволило показати, що до потоку пружної енергії, яка звільняється, що прагне до вершини тріщини, додається і потік електричної енергії. Тому в сумарному потоці енергії враховується додатковий інтегральний внесок від твору електричного зміщення зарядів ( $D_y$ ) на різницю потенціалів ( $U$ ) між берегами тріщини:

$$U = (k_q / \varepsilon) \cdot (2r / \pi)^{0.5} \cdot \sin(\theta / 2), \quad (32.7)$$

$$D_y = k_q \cdot (2\pi r)^{-0.5} \cdot \cos(\theta / 2), \quad (32.8)$$

де  $\varepsilon$  – діелектрична проникність;

$\theta$  – кут зсуву фаз;

$r$  – радіус вершини тріщини.

З одного боку, застосування методу подібності дає безсуперечний ефект у пізнанні складних процесів, а з іншого боку, віддаляє можливість практичного застосування результатів досліджень. Нескладно уявити проблеми на шляху встановлення закономірностей електрохімічної корозії гетерофазних матеріалів в електромагнітних полях високої напруженості або під дією радіоактивного випромінювання. Тому корозійні випробування в лабораторній практиці обмежують, отримуючи оціночні результати або порівняльні характеристики стійкості матеріалів у тих чи інших умовах випробувань. Найчастіше як вимірювані характеристики корозійного впливу агресивного середовища вибирають: втрату маси випробовуваних зразків; глибину або площу просочення матеріалу зразка корозійним агентом за певний час; значення параметрів експлуатаційного середовища, що визначають граничні порушення функціональної здатності матеріалу або втрати структурної цілісності зразків. У ході цього можуть визначатися фізичні властивості матеріалів і виробів із них за певною традицією: головні, важливі, бажані, обрані, контрольні. Фахівці з металів і сплавів проводять випробування на загальну корозію, використовуючи методи повного або циклічного занурення в рідину, в парах газів, у спеціальних розчинах, а також на міжкристичну корозію і корозійне розтріскування.

У разі випробувань на загальну корозію оцінювання стійкості проводиться за втратою маси зразків в агресивному середовищі і за

швидкістю проникнення кородованої зони в матеріал зразка. Випробування на міжкристалічну корозію орієнтовані на найслабше місце структури – межі між кристалами, окремими зернами, які є місцем домінуючого концентрування дефектів різного виду. Результати обробки зразків кислотами оцінюють за втратами маси і межі міцності під час вигину. Результати корозійного розтріскування реалізують положення механіки корозійного руйнування, як правило, з визначенням значення  $K_{1SCC}$ . Середовище для випробування повинне бути максимально близьким до реального експлуатаційного середовища.

У технології вогнетривів часто необхідно визначати шлако- і теплостійкість, тому розплави шлаків і сплавів є типовим експлуатаційним середовищем для вогнетривів. Випробування проводять тигельним (статичним) методом. У зразку вогнетрива висвердлюють циліндричне заглиблення, готуючи своєрідний тигель, в який засипають сухим мелений шлак або порошок сплаву. Випробовувані зразки вогнетривів різних типів поміщають у полум'яну піч і нагрівають (зазвичай зі швидкістю 200 – 350 °C / год до 1 450 °C), роблять ізотермічну витримку (звичайно 2 години), охолоджують і розпилюють алмазним інструментом через центр тигля. На зрізі зразка визначають площу роз'їдання циліндричного отвору і площу просочення, які характеризують порівняльну стійкість у корозії того чи іншого виду вогнетриву. Динамічний метод більш складний, тому зразок вогнетриву у формі стрижня просвердлюють уздовж осі (діаметр отвору 3 – 5 мм), поміщають у тигель (із заліза або графіту) з шлаком і розміщують в печі. Крізь отвір вдувається аргон, за рахунок чого організовується рух шлакового розплаву щодо зразка і температурний градієнт у напрямку просочення. Звичайні результати втрати маси можуть бути доповнені, якщо періодично відбирається проба шлаку і визначається його хімічний склад. Баланс компонентів шлаку вкаже на кращий механізм розчинення вогнетриву.

Деякі види корозійних випробувань на зразках не дозволяють відповісти на питання про стійкість виробу в агресивному середовищі. У таких випадках випробування виконують на спеціальних стендах, у кліматичних камерах або ведуть пробну "обкатку" виробів безпосередньо в умовах експлуатації. Подібні випробування завжди більш тривалі й складні в організаційно-технічному виконанні.

У лабораторній практиці підприємств різних галузей промисловості традиційними видами випробувань різних матеріалів на корозійну стій-

кість є аналізи з визначення кислото-, луго- і маслостійкості. Незважаючи на непрямий взаємозв'язок вимірюваних показників із корозією в узагальненому вигляді, – простота і швидкість методів аналізу сприяють їх застосуванню. Як правило, аналіз передбачає витримку зразків у відповідному агресивному середовищі певної концентрації за заданої температури протягом встановленого часу, потім сушку і зважування. Відносні зміни маси зразків, у тому числі і характерне зростання для маслостійкості (ефект "набрякання"), дозволяють кількісно охарактеризувати відповідні параметри і зіставити їх з аналогами або характеристиками зразків-свідків.

### **Контрольні запитання для самодіагностики**

1. Надайте визначення поняттю "електрохімічна корозія металів та сплавів".
2. Визначте наслідки електричного пробою діелектрика у електромагнітних полях високої напруженості.
3. Чому зменшення маси зразків матеріалів найбільш привабливе для визначення масло-, кислото- та лугостійкості?
4. Охарактеризуйте критичний коефіцієнт інтенсивності корозійної напруженості.
5. Які причини обумовлюють багатоваріантність методів корозійних випробувань?
6. Охарактеризуйте необхідність стендових та експлуатаційних випробувань корозійної стійкості матеріалів і виробів із них.

## Рекомендована література

### Основна

1. Аркуша А. И. Техническая механика. Теоретическая механика. Соппротивление материалов : учебник / А. И. Аркуша. – М. : Высшая школа, 2003. – 352 с.
2. Бабушкин В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян. – М. : Стройиздат, 1986. – 408 с.
3. Бондаренко С. І. Матеріалознавство : лабораторний практикум / С. І. Бондаренко, І. В. Дощечкина. – Х. : ХНАДУ, 2006. – 166 с.
4. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. – К. : Наукова думка, 1970. – 544 с.
5. Бурлака В. В. Основы теории механизмов и машин: курс лекцій : учеб. пособ. / В. В. Бурлака. – Х. : ХНТУСХ, 2007. – 183 с.
6. Голдин Б. А. Петрогенетика порошков, керамики и композитов / Б. А. Голдин, Ю. И. Рябков, П. В. Истомин. – Сыктывкар : Коми научный центр УрО РАН, 2006. – 267 с.
7. Горелик В. С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков / В. С. Горелик, М. Я. Дашевский. – М. : Metallургия, 1988. – 574 с.
8. Горшков В. С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров. – М. : Высшая школа, 1988. – 400 с.
9. Дзядикевич Ю. В. Матеріали в техніці : навч. посіб. для економ. вищих навч. закл. / Ю. В. Дзядикевич. – Тернопіль : Економічна думка, 2009. – 202 с.
10. Дмитриченко М. Ф. Основы матеріалознавства : навч. посіб. / М. Ф. Дмитриченко, В. М. Ткачук, О. В. Мельник. – К. : НТУ, 2008. – 176 с.
11. Елизаров Ю. Д. Материаловедение для экономистов : учебник / Ю. Д. Елизаров, А. Ф. Шепелев. – Ростов н/Д : Феникс, 2008. – 576 с.
12. Йосс Ж. Элементарная теория устойчивости и бифуркаций / Ж. Йосс, Д. Джозеф. – М. : Мир, 1983. – 301 с.
13. Козлов Ю. С. Материаловедение : учеб. пособ. / Ю. С. Козлов. – СПб. ; М. : Агар, 1999. – 181 с.
14. Кнотько А. В. Химия твердого тела / А. В. Кнотько, К. А. Пресняков, Ю. Д. Третьяков. – М. : Изд. центр "Аркадия", 2006. – 304 с.

15. Колебания и бегущие волны в химических системах / пер. с англ. под ред. Р. Филда, М. Бургера, А. М. Жаботинского. – М. : Мир, 1988. – 720 с.
16. Логвинков С. М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики : монография / С. М. Логвинков. – Х. : Изд. ХНЕУ, 2013. – 248 с.
17. Марченко С. И. Теория механизмов и машин : конспект лекций / С. И. Марченко, Е. П. Марченко, Н. В. Логинова. – Ростов н/Д : Феникс, 2003. – 252 с.
18. Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах / Г. Николис, И. Пригожин. – М. : Мир, 1979. – 512 с.
19. Олефинская В. П. Техническая механика : курс лекций / В. П. Олефинская. – М. : Форум "ИНФРА-М", 2003. – 350 с.
20. Пригожин И. Современная термодинамика / И. Пригожин, Д. Кондепуди. – М. : Мир, 2002. – 461 с.
21. Потемкин А. Трехмерное твердотельное моделирование / А. Потемкин. – М. : Компьютер пресс, 2002. – 294 с.
22. Родимов В. П. Теория механизмов и машин : конспект лекций / В. П. Родимов, Р. К. Рыжиков. – М. : Ун-т Дружбы народов, 1989. – 132 с.
23. Стрелов К. К. Теоритические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов, И. Д. Кашеев. – М. : Metallurgia, 1996. – 608 с.
24. Технологія конструкційних матеріалів і матеріалознавство. Практикум : навч. посібн. / В. В. Попович, А. І. Кондир, Е. І. Плешакова та ін. – Львів : Світ, 2009. – 551 с.
25. Тютюнников Ю. Б. Системы технологий: учеб. пособ. / Ю. Б. Тютюнников, В. Н. Орехов. – Х. : Изд. ДОМ "ИНЖЭК", 2004. – 368 с.
26. Физическая химия / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И. Н. Годнев и др. ; под ред К. С. Краснова. – В 2-х кн. – Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика. – М. : Высшая школа, 1995. – 512 с. – Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. – М. : Высшая школа, 1995. – 319 с.
27. Фистуль В. И. Новые материалы. Состояние, проблемы и перспективы / В. И. Фистуль. – М. : МИСиС, 1995. – 142 с.
28. Хакен Г. Синергетика. Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах / Г. Хакен. – М. : Мир, 1985. – 423 с.
29. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів : у прикладах і задачах : навч. посіб. у 2 ч. / Л. Л. Брагина, А. М. Корогодська, О. Я. Пітак та ін. ; за ред. М.І. Рищенко. – Х. : НТМТ, 2010, ч.1. – 355 с. – 2014, ч. 2. – 402 с.

30. Эйген М. Гиперцикл. Принципы самоорганизации макромолекул / М. Эйген, П. Шустер. – М. : Мир, 1982. – 270 с.

31. Экспериментальная петрология / Е. Н. Граменецкий, А. Р. Котельников, А. М. Батанова и др. – М. : Научный мир, 2000. – 416 с.

### **Додаткова**

32. Агамиров Л. В. Сопротивление материалов : краткий курс для студентов вузов / Л. В. Агамиров. – М. : АСТ "Астрель", 2003. – 256 с.

33. Башарин С. А. Теоретические основы электротехники: теория электрических цепей и электромагнитного поля : учеб. пособ. для вузов / С. А. Башарин, В. В. Федоров. – М. : Academia, 2004. – 304 с.

34. Блаттер Н. К. Вейвлет-анализ. Основы теории / Н. К. Блаттер. – М. : Постмаркет, 2001. – 338 с.

35. Волькенштейн М. В. Энтропия и информация / М. В. Волькенштейн. – М. : Наука, 1986. – 192 с.

36. Гладкий Л. И. Методические указания к лабораторным работам по курсу "Актуальные вопросы физического материаловедения" / Л. И. Гладкий. – Х. : НТУ "ХПИ", 2006. – 79 с.

37. Горов Э. Я. Типовой лабораторный практикум по теории механизмов и машин / Э. Я. Горов, С. А. Гайдай, С. В. Лутников. – М. : Машиностроение, 1990. – 156 с.

38. Зайцев С. А. Допуски, посадки и технология измерения в машиностроении : учебник / С. А. Зайцев, А. Д. Куранов, А. Н. Толстая. – М. : Академия, 2002. – 238 с.

39. Ивченко В. А. Техническая механика : учеб. пособ. / В. А. Ивченко. – М. : ИНФРА-М, 2003. – 156 с.

40. Ицкович Г. М. Руководство к решению задач по сопротивлению материалов: учебник / Г. М. Ицкович. – М. : Высшая школа, 2001. – 592 с.

41. Иванов И. И. Электротехника. Основные положения, примеры и задачи / И. И. Иванов, А. Ф. Лукин, Г. И. Соловьев. – СПб. : Изд. "Лань", 2002. – 192 с.

42. Кащеев И. Д. Свойства и применение огнеупоров : справочное издание / И. Д. Кащеев. – М. : Теплотехник, 2004. – 352 с.

43. Кініцький Я. Т. Короткий курс теорії механізмів та машин : підручник / Я. Т. Кініцький. – Львів : Афіша, 2004. – 271 с.

44. Кініцький Я. Т. Практикум із теорії механіки механізмів / Я. Т. Кініцький. – Львів : Афіна, 2002. – 452 с.

45. Колукаев Н. И. Методические указания по выполнению практических работ по дисциплине "Неметаллические материалы" / Н. И. Колукаев. – Х. : НТУ "ХПИ", 2006. – 21 с.

46. Кочетов В. Т. Сопротивление материалов : учеб. пособ. / В. Т. Кочетов. – Ростов н/Д. : Феникс, 2001. – 366 с.

47. Кравченко Я. С. Примеры выполнения расчетно-графических работ : учеб. пособ. по дисциплине "Взаимозаменяемость, стандартизация и технология измерения" / Я. С. Кравченко. – Х. : НТУ "ХПИ", 2007. – 167 с.

48. Кузнецова Т. В. Физическая химия вяжущих материалов / Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов, В. В. Тимашов. – М. : Высшая школа, 1989. – 384 с.

49. Лекции по теории графов / В. А. Емеличев, О. И. Мельникова, В. И. Сафронов и др. – М. : Наука, 1990. – 384 с.

50. Логвинков С. М. Самоорганизация фаз и формирование диссипативных структур тугоплавких неметаллических материалов / С. М. Логвинков, Н. К. Вернигора, Д. А. Бражник // Вісник НТУ "ХПИ". – Х. : НТУ "ХПИ", 2010. – Вип. 66. – С. 47–57.

51. Луцык В. И. Анализ поверхности ликвидуса тройных систем / В. И. Луцык. – М. : Наука, 1987. – 150 с.

52. Люпис К. Химическая термодинамика материалов / К. Люпис. – М. : Metallurgy, 1989. – 503 с.

53. Материаловедение : практикум / В. И. Городниченко, Б. Ю. Давиденко, В. А. Исаев и др. – М. : Логос, 2004. – 266 с.

54. Методичні вказівки до лабораторних робіт "Дослідження міцності тугоплавких неметалевих матеріалів на згин" / С. М. Логвинков, Н. К. Вернигора, Ю. В. Пермяков та ін. – Х. : НТУ "ХПИ", 2006. – 16 с.

55. Морачевский А. Г. Термодинамические расчеты в металлургии / А. Г. Морачевский, И. Б. Сладков. – М. : Metallurgy, 1985. – 136 с.

56. Мовнин М. С. Основы технической механики : учебник / М. С. Мовнин, А. Е. Израелит, А. Г. Рубашкин. – Львов : ЛО "Наука", 1990. – 288 с.

57. Нефедов Б. К. Катализаторы процессов глубокой переработки нефти / Б. К. Нефедов, Е. Д. Радченко, Р. Р. Алиев. – М. : Химия, 1992. – 272 с.

58. Никипорец Э. Н. Сборник задач по расчёту и выбору посадок : учеб. пособ. / Э. Н. Никипорец, Л. А. Парамонова, М. Н. Черновский. – М. : МАИ, 1992. – 62 с.

59. Орехов В. М. Контрольні завдання та методичні рекомендації до їх виконання з навчальної дисципліни "Основи технологічних систем" / В. М. Орехов. – Х. : Вид. ХНЕУ, 2013. – 67 с.
60. Палатник Л. С. Научные основы технологии сплавов и пленочных материалов / Л. С. Палатник. – Х. : ХПИ, 1987. – 52 с.
61. Палатник Л. С. Физика и химия фазовых превращений / Л. С. Палатник. – Х. : ХПИ, 1992. – 156 с.
62. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы / Ю. И. Петров. – М. : Наука, 1986. – 368 с.
63. Пейсахов А. М. Материаловедение и технология конструкционных материалов / А. М. Пейсахов, А. М. Кучер. – СПб. : Иван Федоров, 2003. – 430 с.
64. Помогайло А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. – М. : Химия, 2000. – 672 с.
65. Принципы наноструктурирования и высокотемпературного упрочнения материалов в многокомпонентных оксидных системах / С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Г. Н. Шабанова и др. // Фізика і хімія твердого тіла. – Т. 11. – № 3. – 2010. – С. 723–732.
66. Сборник задач по сопротивлению материалов : учеб. пособ. для вузов / Н. М. Беляев, Л. К. Першин, Б. Е. Мельников и др. – СПб. : Иван Федоров, 2003. – 430 с.
67. Технология конструкционных материалов и материаловедение : учебн. пособ. / И. П. Гладкий, В. И. Мощенюк, В. П. Тарабанова. – Х. : ХНАДУ, 2008. – 473 с.
68. Физико-химические системы тугоплавких неметаллических материалов / А. С. Бережной, Я. Н. Питак, А. Д. Пономаренко и др. – К. : УМК ВО, 1992. – 172 с.
69. Хімічні і мінеральні добавки в бетон / під. ред. О. Ушерова-Маршака. – Х. : Колорит, 2005. – 280 с.
70. Худокормова Р. Н. Материаловедение : лабораторный практикум / Р. Н. Худокормова, Ф. И. Пантелеенко. – Мн. : Вышэйша школа, 1988. – 222 с.
71. Чеченев Н. А. Руководство к решению задач по прикладной механике / Н. А. Чеченев, Е. А. Свистунов. – М. : Машиностроение, 1979. – 80 с.



## Зміст

Вступ.....	3
Розділ 1. Предмет і завдання навчальної дисципліни. Симетрія як основа порядку, співрозмірності та фізичних законів .....	9
1. Емпіричні закономірності та гармонія у природних і штучних системах .....	9
2. Розвиток ідей симетрії .....	15
3. Симетрія в основі фізичних законів .....	27
4. Простір мікросвіту та симетрія .....	35
5. Стабільність та змінність .....	45
6. Точність, порядок і співрозмірність .....	56
7. Основи термодинаміки для ізольованих систем .....	66
8. Значення технологічних систем в еволюції людства та основи синергетики .....	75
Розділ 2. Складні явища та надійність технологічних систем. Фізико-хімічні основи матеріалознавства .....	84
9. Процеси самоорганізації на прикладі розвитку періодичних хімічних реакцій.....	84
10. Надійність технологічних систем.....	97
11. Продукція, якість, стандартизація та метрологічне забезпечення технологічних процесів .....	103
12. Діаграми стану як фізико-хімічні основи матеріалознавства .....	111
13. Особливості будови діаграм стану однокомпонентних систем.....	123
14. Приклади однокомпонентних систем ( $\text{SiO}_2$ , $\text{MgO}$ , $\text{ZrO}_2$ ) та їх значення для технологій .....	127
15. Особливості будови двокомпонентних діаграм стану.....	135
16. Основні види діаграм стану двокомпонентних систем.....	140
Розділ 3. Основні процеси технологічних систем .....	169
17. Нестійкість процесів. Основи теорії подібності та методу аналізу розмірності .....	169
18. Гідродинамічні процеси .....	179
19. Теплові процеси .....	189
20. Дифузійні процеси.....	198
21. Механічні процеси.....	202

22. Хімічні процеси .....	208
23. Біохімічні процеси .....	219
24. Фізико-хімічні та комбіновані процеси .....	224
Розділ 4. Основні методи і прибори для контролю якості матеріалів і параметрів процесів у технологічних системах .....	235
25. Завдання випробувань матеріалів. Визначення термодинамічних параметрів речовин.....	235
26. Методи визначення хімічного та фазового складу речовин ....	243
27. Засоби вивчення структури матеріалів .....	252
28. Засоби порометрії .....	261
29. Визначення характеристик порошків .....	268
30. Визначення структурно-механічних характеристик матеріалів.....	275
31. Основи механіки руйнування та теорії міцності.....	285
32. Визначення характеристик корозійної стійкості матеріалів .....	292
Рекомендована література.....	300
Основна .....	300
Додаткова .....	302

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

**Логвінков Сергій Михайлович**  
**Борисенко Оксана Миколаївна**

# **ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СИСТЕМ**

**Навчальний посібник**  
**для студентів напряму підготовки**  
**6.030504 "Економіка підприємства"**

Відповідальний за випуск *Логвінков С. М.*

Відповідальний редактор *Оленич М. М.*

Редактор *Бутенко В. О.*

Коректор *Маркова Т. А.*

План 2015 р. Поз. № 66-П.

Підп. до друку 23.12.2015 р. Формат 60 x 90 1/16. Папір офсетний. Друк цифровий.  
Ум. друк. арк. 19,25. Обл.-вид. арк. 24,06. Тираж 400 пр. Зам. № 263.

---

Видавець і виготівник – ХНЕУ ім. С. Кузнеця, 61166, м. Харків, просп. Леніна, 9-А

*Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру*  
**ДК № 4853 від 20.02.2015 р.**