

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР П. П. БУДНИКОВ, В. М. БАРРО
и О. П. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН

**НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА
СПЕКАНИЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ**

Современное развитие теории твердофазовых реакций ⁽¹⁾ ставит вопрос об уточнении методики определения температуры начала спекания порошкообразных материалов.

Применяемые обычно косвенные методы микроскопии, водопоглощения или изменения механической прочности целесообразно дополнить более тонким методом, тем более, что единственный прямой метод «остановки мешалки» ⁽²⁾ также не может считаться в настоящее время достаточно точным.

Под спеканием подразумевается процесс образования из порошков более или менее прочного и плотного конгломерата, происходящий при повышении температуры ⁽³⁾.

Температуре спекания порошкообразного материала, очевидно, соответствует связывание зерен атомными силами. Это связывание облегчается несомненным частичным переходом поверхностного слоя молекул в полужидкое состояние или состояние «адсорбированного газа» ⁽⁴⁾, независимо от того, является ли спекание «сухим» (без наличия заметного количества жидкой фазы) или жидкостным.

Появление следов жидкой фазы позволяет использовать для уточненного определения температуры начала спекания резкое увеличение электропроводности силикатов при переходе их в жидкую фазу ⁽⁵⁾.

Нагретые до соответствующих температур порошки спекаются с образованием «цепочки» из оплавленного материала между электродами. Этот момент соответствует перегибу кривой зависимости электропроводности от температуры и может быть зафиксирован различными методами.

Выбранная нами методика обладает тем преимуществом, что позволяет почти автоматически замечать момент начала спекания, без необходимости кропотливого снятия зависимости сопротивления от температуры $R = f(T)$.

Начало спекания нами определялось по срыву колебаний измерительного генератора, подключенного к электродам реакционного тигля.

На рис. 1 изображена блок-схема опытной установки.

В качестве эталонного генератора нами применялся двухламповый кварцевый осциллятор, вторая лампа которого использовалась для детектирования и усиления разностной частоты между частотами кварцевого и измерительного генераторов. С помощью телефонных наушников, включаемых в цепь детекторной лампы, в процессе опыта поддерживалась неизменной частота измерительного генератора, по нулевым биениям или по разностной частоте выбранного тона.

Измерительный генератор представлял одноламповый осциллятор с плавно меняющейся частотой. Установка частоты в начале опытов производилась с помощью подстроечных емкостей, а в процессе опытов — градуированным, эталонным, переменным конденсатором. Частота колебаний подбиралась из соображений о размерах электродов и отсутствия электролитических процессов в расплаве.

Условия существования колебаний, создаваемых измерительным генератором, определяются характеристическим сопротивлением его контура, численно выражающимся отношением L/CR ⁽⁶⁾, где L — самоиндукция, C — емкость, а R — сопротивление. Очевидно, что сохраняя неизменными действующие значения L и C , что может быть с большой точностью достигнуто поддержанием постоянства частоты,

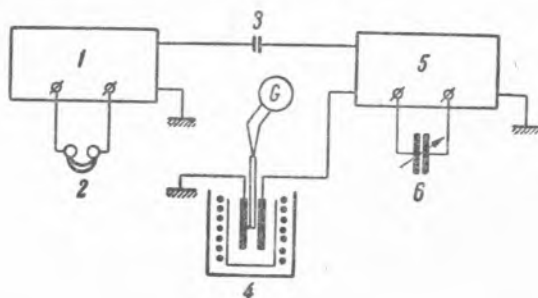


Рис. 1. 1 — генератор эталонной частоты, 2 — телефон, 3 — элемент связи, 4 — реакционный тигель в нагревателе, 5 — измерительный генератор, 6 — эталонный конденсатор

мы имеем однозначную зависимость наличия колебаний от величины R и можем подбором всех параметров обусловить срыв колебаний при вполне определенном значении R .

Опыты показали, что при неизменной величине питающих напряжений точность срыва колебаний измерительного генератора при изменении сопротивления лежит в пределах меньше $\pm 0,3\%$, что позволяет получить высокую точность фиксации момента начала спекания порошков, учитывая наличие большой крутизны перегиба кривой $R = f(T)$ при оплавлении.

Во всех случаях погрешность опытов относилась не к методике установления начала спекания, а к определению температуры, точность замера которой в малых реакционных сосудах невелика из-за больших градиентов ее в рабочем пространстве. Поэтому требуется создать воспроизводимые условия установки термпары и свести привносимые ею погрешности к минимуму.

Выяснение влияния газовой среды и адсорбированных паров в настоящей работе нами не производилось.

Серия опытов, проведенная над порошками технического жидкого стекла разной гранулометрии, имевшего состав в %: п. п. п. — 0,60, SiO_2 — 69,48, Al_2O_3 и Fe_2O_3 — 0,84, Na_2O — 29,02, дала для зерна с диаметром 1,5—0,6 мм погрешность $\pm 8^\circ$, при средней температуре начала спекания 75° .

При извлечении после опыта материала из тигля в зоне наивысшей температуры наблюдались слипшиеся в «мостик» зерна, легко раставшиеся рукой в порошок.

Интересно отметить, что в случае силиката натрия, как и следовало ожидать, начало спекания попадает в аномальный интервал температур и является, таким образом, также показателем последнего.

Предлагаемый метод определения температуры начала спекания применим и для проводников, в связи с чем он может приобрести распространение в порошковой металлургии.

В силикатной технологии этот метод позволит внести большую ясность в изучение процессов спекания порошкообразных материалов.

Экспериментальная установка для настоящей работы была собрана в Грузинском отделении Всесоюзного института минерального сырья.

Поступило
9 V 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. П. Будников и А. С. Бережной, Реакции в твердых фазах, М., 1949.
² G. Tammann u. Q. Mampugi, Z. anorg. allgem. Chem., **126**, 119 (1923).
³ А. С. Бережной, Огнеупоры, **13** (6), 256 (1948). ⁴ Я. И. Френкель, ЖЭТФ, **16**, 39 (1946). ⁵ О. К. Ботвинкин, Введение в физическую химию силикатов Л.—М., 1938, стр. 77. ⁶ Б. Н. Асеев, Основы радиотехники, М., 1947, стр. 460