

Я. Е. ГЕГУЗИН

О СПЕКАНИИ АМОРФНЫХ ТЕЛ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 3 VII 1953)

1. Согласно теории спекания, данной Я. И. Френкелем ⁽¹⁾, механизм спекания кристаллических порошков принципиально не отличается от механизма слияния жидких капель; существенное отличие скорости указанных процессов теория усматривает в разнице между коэффициентом вязкости кристаллических тел и жидкости. Ранее было показано ⁽²⁾, что предложенная Я. И. Френкелем теория спекания не согласуется с экспериментальными данными о спекании кристаллических тел, в частности порошков металлов ⁽³⁾. Это несогласие является результатом использования при описании спекания кристаллических тел соотношения между коэффициентом вязкости и коэффициентом самодиффузии $1/\eta = D\delta/kT$, при выводе которого использована модель (движение шарика, испытывающего стоксово сопротивление), не соответствующая механизму вязкого течения кристаллических тел ⁽³⁾. Упомянутое соотношение между коэффициентами вязкости и диффузии применимо, однако, к аморфным телам, что дает основание предполагать правильность теории Френкеля применительно к спеканию аморфных тел.

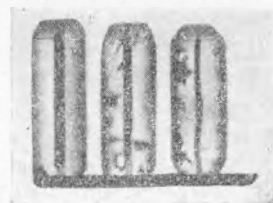


Рис. 1. *a* — исходное состояние образца; *b* — после спекания $T = 725^\circ$, $t = 45$ мин.; *v* — после спекания $T = 725^\circ$, $t = 75$ мин.; $\times 0,7$

В данной работе изучалось спекание стекла с целью проверки теории Френкеля.

2. В излагаемых ниже опытах порошковая прессовка моделировалась с помощью стеклянного капилляра, канал которого имитировал пору, а трубка — совокупность порошинок, образующих данную пору. Опыты заключались в наблюдении за «самопроизвольным» уменьшением внутреннего диаметра капилляра, нагретого до температуры «размягчения» стекла. В качестве образцов служили капилляры простого силикатного стекла. Нагревание осуществлялось в горизонтальной трубчатой печи. Во избежание искривления под действием собственного веса образец приводился во вращение с постоянной скоростью 2 об/мин. Диаметр капилляра измерялся с помощью микроскопа ($\times 30$) через толщу стекла, причем вводилась установленная калибровкой поправка на оптическое искажение, вызванное цилиндрической формой образца. В опытах уменьшение диаметра капилляра происходило равномерно по длине образцов (за исключением краев) (см. рис. 1). Круговое сечение сохранялось. Результаты опытов сведены в виде графиков на рис. 2.

3. Задача об уменьшении диаметра цилиндрического канала под действием сил поверхностного напряжения есть двумерный аналог задачи о «заплывании» сферической полости, решение которой дано Я. И. Френкелем ⁽¹⁾.

Предполагая распределение скорости вязкого течения в образце зависящим от расстояния r от центра по закону:

$$v = \frac{B}{r} \quad (1)$$

и приравнявая работу сил внутреннего трения

$$A = 2\gamma \int_a^{\infty} v_{rr}^2 2\pi r dr \quad (2)$$

уменьшению «свободной энергии» поверхности канала

$$B = -\frac{d}{dt} (2\pi a\sigma) = -2\pi\sigma \frac{da}{dt}, \quad (3)$$

легко получить следующие соотношения, определяющие радиус канала в момент времени t :

$$a_t = a_0 - \frac{\sigma}{\eta} t. \quad (4)$$

В формулах (1) — (4): η — коэффициент вязкости, v_{rr} — радиальная компонента тензора скорости деформации, σ — коэффициент поверхност-

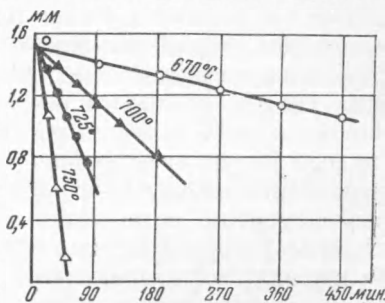


Рис. 2. Временные зависимости диаметров капилляров

ного натяжения, a_0 — исходный радиус канала, a_t — радиус канала к моменту времени t .

Следующее из формулы (4) линейное убывание радиуса капилляра со временем хорошо подтверждается результатами проведенных опытов (см. рис. 2).

4. Экспериментально найденные зависимости $a = a(t)$ при постоянной температуре могут быть использованы для определения вязкости стекла. Действительно, из (4) следует:

$$\eta = \frac{\sigma t}{a_0 - a_t}. \quad (5)$$

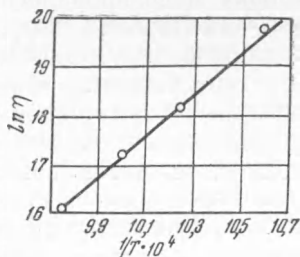


Рис. 3

Вязкость вычислялась в предположении, что $\sigma = 300$ эрг/см² (4) и не зависит от температуры. Предположение о независимости поверхностного натяжения от температуры в данном расчете разумно, так как зависимость вязкости от температуры значительно более сильная, чем зависимость поверхностного натяжения. Найденные по формуле (5) значения коэффициента вязкости при разных температурах могут быть использованы для нахождения энергии активации вязкого течения стекла, которая в силу известного соотношения, определяющего температурную зависимость коэффициента вязкости $\eta = \eta_0 e^{\frac{Q}{kT}}$ может быть

найдена по углу наклона прямой на графике $\ln \eta = \varphi (1/T)$ (рис. 3). Найденная так энергия активации оказалась равной $\theta = 8,8 \cdot 10^4$ кал/моль, что близко к данным, имеющимся в литературе.

Примененный здесь способ определения коэффициента вязкости пригоден для исследования температурной зависимости вязкости в области температур размягчения и, возможно, может быть применен для контроля качества стекла.

5. С использованием данного Я. И. Френкелем (1) решения задачи об изменении диаметра сферической поры, которое в принятых обозначениях запишется:

$$a_t = a_0 - \frac{3}{4} \frac{\sigma}{\eta} t, \quad (6)$$

можно, предположив, что все N пор имеют одинаковый исходный диаметр a_0 , получить формулу, описывающую кинетику объемной усадки прессовки, состоящей из аморфных порошков:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{4}{3} \frac{N\pi a_0^3}{V} \left[1 - \left(1 - \frac{3}{4} \frac{\sigma}{\eta a_0} t \right)^3 \right]. \quad (7)$$

Сопоставление формулы (7) с дилатометрической кривой усадки пористого стеклянного тела (рис. 4), опубликованной В. А. Ивенсена

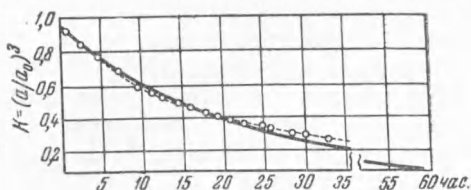


Рис. 4. Сравнение дилатометрических данных об усадке пористого стеклянного тела (по данным Ивенсена (6)) с расчетной кривой (сплошная линия)

ном (5), показало хорошее совпадение расчетной и экспериментальной кривых до длительности спекания $t \cong 20$ час., которое имеет место при значении $\eta a_0 = 5 \cdot 10^7$. Это значение может соответствовать величинам $a_0 \cong 10^{-3}$ см и $\eta \cong 10^{10}$ пуаз, что при размере порошинок $\sim 30-120 \cdot 10^{-3}$ см и температуре отжига $T = 550^\circ$ * — разумно. Небольшое расхождение опытной и экспериментальной кривых в области больших времен естественно объясняется возрастанием роли давления газа, находящегося в порах (1, 2). Основательность этого предположения подтверждается тем, что расчетная кривая пересекает ось времен, что, очевидно, не может соответствовать экспериментальным данным, так как достижению нулевой пористости будет препятствовать давление газов. Наблюдающееся расхождение между кривыми (рис. 4) соответствует появлению дополнительного противодавления газов ΔP , равного в пределе лапласовскому давлению:

$$\Delta P \cong \frac{2\sigma}{a_k} = \frac{2\sigma}{a_0 k^{1/3}} \cong \frac{6 \cdot 10^2}{10^{-3} \cdot 0,5} \cong 10^6 \text{ дин/см}^2 \cong 1 \text{ атм.}$$

Изложенные опыты по «спеканию» стекла и сравнение расчетных и экспериментальных кривых усадки пористого тела показывают, что дан-

* К сожалению, точные данные об условиях опыта в работе (5) отсутствуют.

ная Я. И. Френкелем теория правильно описывает процесс спекания аморфных тел.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
25 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. И. Френкель, ЖЭТФ, **16**, 29 (1946). ² Б. Я. Пинес, Уч. зап. ХГУ, Тр. физ.-мат. факульт., в. 3 (1952). ³ Я. Е. Гегузин, Л. О. Маркон, Б. Я. Пинес, ДАН, **87**, № 4 (1952). ⁴ О. К. Ботвинкин, Новейшие работы по физико-химии стекла, 1938. ⁵ В. А. Ивенсен, ЖТФ, **22**, 677 (1952).

