

7. ЭМАНИРОВАНИЕ ПРИ НАЛИЧИИ ТВЁРДОФАЗНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ИССЛЕДУЕМОМ МАТЕРИАЛЕ

7.1 Спекание зёрен порошка

Эманационная способность как за счёт отдачи, так и за счёт диффузии однозначно связана с площадью открытой поверхности образца. Поэтому эманационный метод нашёл применение для измерения удельной поверхности высокодисперсных порошков и изучения характера её изменения в ходе спекания порошка.

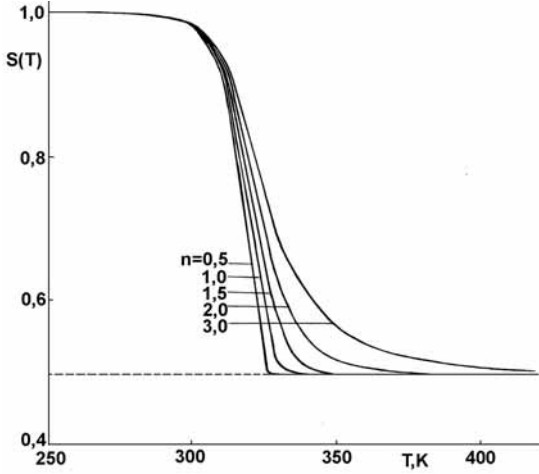


Рис. 18. Изменение удельной поверхности порошка в ходе линейного нагрева образца: $K_s = 10^{10} \exp\left\{-\frac{20000}{RT}\right\}$, n – формальный порядок реакции спекания.

Скорость изменения удельной поверхности при спекании можно представить уравнением:

$$v = -\frac{1}{S_0} \frac{dS}{dt} = K_s \left(\frac{S}{S_0}\right)^n \quad (225)$$

где S_0 – площадь поверхности до начала нагрева, K_s – константа скорости спекания, n – порядок скорости реакции спекания.

В интегральном виде:

$$(S_0 - S_t)^{n-1} = nK_s t \quad (226)$$

или

$$\lg \frac{S}{S_0} = -\frac{1}{n-1} \lg[K_s(n-1)(t + \beta)] \quad (226a)$$

где $\beta = \frac{1}{K_s(n-1)}$.

В соответствии с законом Аррениуса:

$$K_s = K_s^0 \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right) \quad (227)$$

Типичное изменение поверхности образца при спекании в ходе линейного нагрева приведено на **Рис 18.**

В эманационном методе поток атомов эманации из образца связан прямой пропорциональной зависимостью с поверхностью образца (например, эмпирически установлено, что $J = 0,74S$). Тогда скорость спекания $v = -\frac{dE}{dt}$, т.е. $-\frac{dE}{dt} = kE^n$ или $\lg \frac{dE}{dt} = \lg K_s + n \lg E$.

Из измерений при конкретной температуре найдём $E(t)$, и, путём дифференцирования, $-\frac{dE}{dt}$. Построив график $\frac{dE}{dt}$ от E , вычислим порядок спекания n (по тангенсу угла наклона прямолинейного участка). Имея подобные данные для различных температур, получим энергию активации спекания [43].

Рассмотрим теперь спекание в ходе линейного нагрева.

Напомним, что в эманационном методе поток равен:

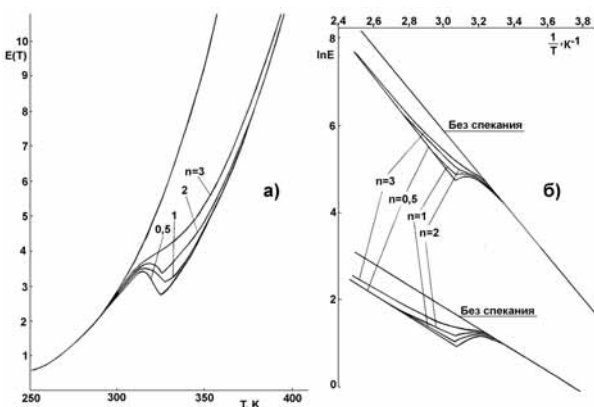
$$J = J_R + J_D = \frac{A\gamma R\rho}{4m} S + \frac{A\gamma S}{m} \sqrt{\frac{D}{\lambda}} = \gamma A(k_R + k_D)St \quad (228)$$

Рис. 19. Изменение эманацирующей способности порошка при спекании в ходе линейного нагрева:

$$K_D = 1,182 \cdot 10^4 \exp\left\{-\frac{5000}{RT}\right\}, K_s = 10^{10} \exp\left\{-\frac{20000}{RT}\right\}; a -$$

исходный масштаб; б – аррениусовские координаты, n – порядок реакции спекания.

где γ – коэффициент счёта эманации, A – активность, R – пробег



атомов эманации; ρ - плотность исследуемого вещества, m – навеска. Константа k_R не зависит от температуры.

Тогда:

$$S_t = \frac{J}{\gamma A(k_R + k_D)} \quad (229)$$

$$\frac{dJ}{dt} = \gamma A(k_R + k_D) \frac{dS_t}{dt} = - \frac{\gamma A(k_R + k_D) J^n}{[\gamma A(k_R + k_D)]^n} \quad (230)$$

Или

$$\frac{dJ}{dt} = - \frac{k_S}{\gamma A [k_R + k_D]^{n-1}} \quad (231)$$

С учётом аррениусовских зависимостей констант:

$$\frac{dJ}{dt} = - \frac{K_s^0 \exp\left\{-\frac{Q_S}{RT}\right\} J^n}{\gamma A \left[k_R + k_D^0 \exp\left\{-\frac{Q_D}{RT}\right\} \right]^{n-1}} \quad (232)$$

Таким образом, в ходе нагрева спекание зёрен порошка уменьшает поток эманации, а диффузия в ходе нагрева – его увеличивает. Поэтому график зависимости $J(T)$, будет определяться относительным вкладом каждого из этих противоположно направленных процессов. Важную роль играет и порядок реакции: при $n=1$ диффузия не влияет на поток, и $Q_{эфф}=Q_S$, $n<1$ $Q_{эфф} \approx Q_S + Q_D$, при $n>1$ $Q_{эфф} \approx Q_S - Q_D$, при $Q_S=Q_D$ поток не зависит от температуры.

Типичные ситуации, возникающие в ходе нагрева при наличии спекания, приведены на **Рис. 19**. Картина несколько напоминает политермы эманирования дефектных сред, однако в данном случае тангенс угла наклона низкотемпературного участка равен таковому для высоких температур.

7.2 Дегидратация

Продолжение следует.