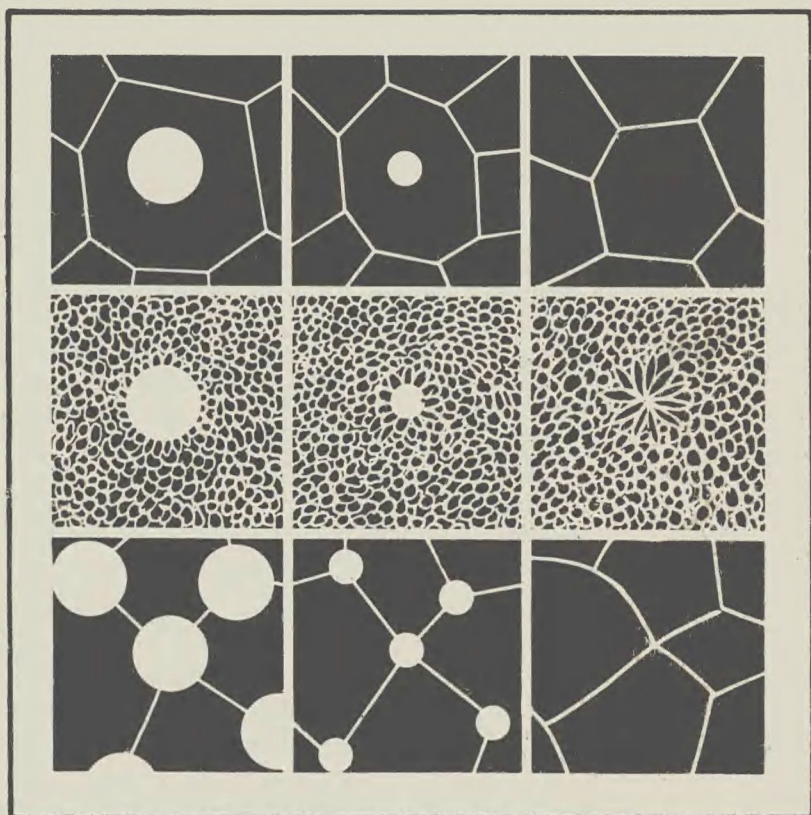


Я.Е. ГЕГУЗИН

ПОЧЕМУ И КАК
ИСЧЕЗАЕТ
ПУСТОТА



ИЗДАТЕЛЬСТВО НАУКА

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

**Серия «Проблемы науки
и технического прогресса»**

Я. Е. ГЕГУЗИН

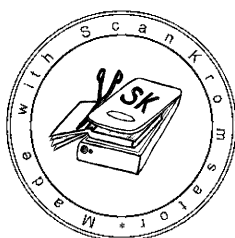
**ПОЧЕМУ И КАК
ИСЧЕЗАЕТ
ПУСТОТА**



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1976

В книге рассказывается об истории развития физических идей современной теории спекания — основы технологического процесса порошковой металлургии и производства огнеупорных материалов. Показано, как в тесной взаимосвязи теории, эксперимента и технологии формировались новые идеи в области физики спекания. Прослежена судьба многих конкретных научных исследований. Рассказано об ученых, оказавших влияние на развитие науки о спекании.



Scan AAW

Мысль написать книгу о научном поиске возникла у меня еще в студенческие годы. Мечталось так: хорошо бы написать книгу, в которой какой-нибудь раздел физики был бы описан в развитии — так, чтобы перед читателем предстали все сложности этого процесса, его непрямолинейность и внутренняя противоречивость. О физическом смысле описываемых явлений надо рассказать просто, без излишней строгости, без зауми, без педантичной заботы о множителях типа $\pi/3$ в формулах, с использованием аналогий и образов, которые появляются лишь тогда, когда знания теряют связь с учителем и учебником и становятся личной собственностью. Кажется, англичане утверждают, что знания — это то, что знаешь, когда забываешь то, чему тебя учили. В книге надо рассказать об обстоятельствах, при которых проводились исследования, ставшие основой этого раздела физики; об истории научных результатов, которые некогда выглядели откровением, а на проверку оказались ошибкой; о статьях, которые при их появлении были признаны немошными, а на деле оказались жизнеспособными; о конференциях, встречах и дискуссиях за круглыми и некруглыми столами, во время которых отыскивалась истина, прятая среди множества экспериментальных кривых, электронно-микроскопических фотографий, четких формул и не очень четких комментариев к ним.

В этой мечте было нечто от мечты маниловской. Помните, Манилов любил рассуждать о том, что неплохо бы построить мост и чтобы на нем сидели сидельцы и чтобы торговали они красными товарами... А я — в этом же духе, но иными словами: неплохо бы написать книгу, да чтобы в ней ... и так далее, и так далее.

Я не очень уверен в том, что в те далекие годы мне такую книгу хотелось именно написать. Возможно, я удов-

летворился бы менее трудоемким делом: прочесть такую книгу. Но она не попадалась мне. Были книги, близкие к мечте, но с ней все же не совпадавшие. Если бы такая книга встретилась, мечта, быть может, погасла бы, но не утоленная, она жила, теряла «маниловский оттенок», наполняясь содержанием, за которым — годы работы в науке, опыт, раздумья и ... новые мечты. Теперь мечта о книге обрела особую определенность: книга должна быть посвящена кругу моих основных научных интересов — физике спекания, т. е. физике тех процессов, которые могут, изгнав пустоту из груды спрессованных порошков, превратить ее если не в монокристалл, то в плотный монолит.

Интерес к этим процессам совсем не праздный. С точки зрения инженеров-технологов они — основа древнейшей технологии производства изделий из порошков. Схема этой технологии проста: прессованием порошку придается форма будущего изделия, а затем некоторое время прессовка выдерживается при высокой температуре — спекается. Изделие освобождается от пористости, приобретает прочность. Так делают металлические детали машин. Так делают изделия из порошков огнеупорных материалов.

С точки зрения физиков спекание — сложный физический процесс, зависящий от структуры твердого тела, являющийся отличным щупом, который тонко чувствует различные проявления и механизмы миграции атомов в твердом теле.

В книге кроме существа явлений надо рассказать и о физиках, отвечавших на вопросы «почему» и «как», и о технологах, которые лучше физиков понимали «зачем», и о взаимоотношениях между физиками и технологами. Известно, что эти взаимоотношения не всегда складываются лучшим образом и все же всегда завершаются огромной пользой для общего дела.

...Итак, книга о спекании написана. И хочется верить, что получилась именно та книга, о которой я мечтал...

Истоки чего: физики, технологии?

Еще в давнишние времена технологи, или точнее мастера, сочетали в себе и физика и ремесленника. Наивного физика и умелого ремесленника. Их знания и опыт все накапливались, и возникла потребность как бы в разделении труда: физик и технолог должны были стать разными лицами, с различной манерой мышления, с различными средствами исследования и даже в какой-то мере с различным словарем — обстоятельство, способное мешать их взаимному пониманию и тем не менее неизбежное.

Когда произошел этот сложный процесс разделения? О нем лучше сказать: *происходил*. И в прошлом веке были технологи, для которых спекание являлось предметом лабораторного исследования, и в наши дни есть ученые, творящие технологию в цехе. Но все же можно указать и определенный рубеж — 40-е годы нашего века. Именно тогда появились первые формально строгие теории процесса спекания, основанные на общих законах физики.

Поэтому истоки нашего рассказа я отношу к первым послевоенным годам — к тому периоду, когда физика спекания, отделяясь от огромного запаса знаний о технологических приемах, стала оформляться как самостоятельная глава физики твердого тела. С этого времени и начнем рассказ.

Как это началось

В первые годы войны мысли выдающегося физика-теоретика Якова Ильича Френкеля были обращены к военной тематике, к проблемам, решение которых было необходимо для фронта, для победы над врагом. В те годы и маститые академики, и заслуженные профессора занимались не только сложными вопросами военной техники,

но и «мелочными» задачами, которые в условиях войны приобретали большую важность.

В эти годы Яков Ильич разрабатывал радиолокационные методы дальнего обнаружения вражеских самолетов. Занимался и проблемой искрения трамвайных дуг, поскольку было необходимо обеспечить светомаскировку в прифронтовых городах.

На исходе войны Яков Ильич начал задумываться над проблемами «чистой» науки, в частности — над проблемой уплотнения пористых тел в процессе их спекания: почему и как уходит пустота из совокупности спрессованных порошков, как пористое тело превращается в тело сплошное?

Любопытно проследить ход мысли теоретика. Задолго до войны, еще с середины 20-х годов, Яков Ильич развивал представления о том, что твердое и жидкое состояния во многих отношениях близки. Это справедливо, когда жидкость не очень сильно перегрета над точкой плавления.

Френкель имел много оснований для того, чтобы усматривать близость двух состояний — твердого и жидкого. Во-первых, в процессе плавления и плотность, и теплоемкость твердого тела изменяются незначительно, на проценты. Это значит, что характер теплового движения атомов и сил связи между ними в твердой и жидкой фазах близки, подобны. Во-вторых, процесс плавления требует малого количества энергии — в десятки раз меньшего, чем процесс испарения. И это, следовательно, свидетельствует в пользу представления о близости твердого и жидкого состояний, о том, что если процесс характеризовать расходуемой энергией, плавление — не очень радикальное изменение состояния вещества. В-третьих, как об этом свидетельствуют результаты исследования структуры жидкостей с помощью рентгеновских лучей, процесс плавления почти не нарушает характера расположения атомов, непосредственно окружающих некоторый данный атом.

В предыдущей фразе слово «почти» имеет очень глубокий смысл. При плавлении рушится кристаллическая решетка. Физики говорят: исчезает дальний порядок. Это обстоятельство, конечно же, не может не проявиться в расположении атомов, находящихся в ближайшем соседстве; однако оно остается *почти* неизменным. Опять

напомню о манере выражаться, принятой у физиков. Они говорят: при плавлении сохраняется ближний порядок. Сохранение ближнего порядка в процессе плавления имеет место, когда плавятся твердые тела, состоящие из атомов одного сорта, которые образуют плотно упакованную структуру. Это очень распространенная группа твердых тел; к ним, в частности, относятся все *настоящие* металлы: золото, медь, никель, свинец, платина и др.

Итак, есть основания считать, что вещество в твердом и жидком состояниях имеет подобное строение. Теоретик, естественно, предположил, что и многие свойства вещества в этих состояниях также должны быть близки. Френкелю были известны опыты, в которых установлено, что жидкости, подобно твердым телам, выдерживают значительные растягивающие напряжения — сто и более килограммов на квадратный сантиметр. А если жидкие и твердые аморфные тела — стекло, смоляной вар, канифоль — под влиянием внешних нагрузок вязко текут, теоретику естественно предположить, что вязко могут течь и кристаллические тела.

Собственно, и до Френкеля в физических теориях встречалось словосочетание «вязкость твердых тел», однако лишь он, сблизив в мыслях твердое и жидкое, сумел описать этот процесс в деталях, предложить его механизм.

Механизм вязкого течения жидкостей Френкель изучал задолго до того времени, к которому относится наш рассказ, т. е. до 40-х годов. Этот механизм он представлял себе следующим образом. В отсутствие внешнего напряжения атомы жидкости самопроизвольно перескакивают с места на место. В жидкости имеются пустоты, «каверны», благодаря которым атомы приобретают свободу движения. Из места временной оседлости атом может перескочить в ближайшую «каверну». Подвижность атомов зависит от величины коэффициента самодиффузии D . Если же к жидкости приложить внешние напряжения, хаотические перескоки атомов приобретут черты упорядоченности, так как скачок в направлении, указанном внешней силой, более вероятен, чем, скажем, в противоположном направлении. А наличие направленности перескоков атомов — это и есть направленное вязкое течение.

После всего рассказанного естественно представить, что вязкость жидкости η должна зависеть от коэффициента

самодиффузии и быть тем большей, чем меньше этот коэффициент. Связь между этими величинами Френкель установил еще в своих довоенных работах

$$\eta = \frac{kT}{Da},$$

где $k=1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град — постоянная величина (константа Больцмана), T — абсолютная температура, a — расстояние между атомами.

Продолжая использовать идею о близости твердого и жидкого, Френкель рассуждал так: роль каверн в жидкости, в кристаллических телах играют пустые узлы решетки, так называемые вакансии. То, что в кристалле имеется дальний порядок в расположении атомов и они оказываются значительно менее подвижными, чем в жидкости, по мысли Френкеля, обстоятельство несущественное, чисто количественное, а не качественное, и поэтому приведенная формула равно справедлива для кристаллических и для жидких тел. Это утверждение Френкеля, как выяснилось позже, не совсем точное, здесь теоретик не почувствовал предела аналогии между твердым и жидким состояниями. Об этом — разговор впереди, а сейчас последуем за его развивающейся мыслью.

Итак, под влиянием внешней нагрузки твердое тело, аморфное или кристаллическое, должно вязко течь, обнаруживая вязкость, которая определяется уже знакомой нам формулой. Для того чтобы такое явление наблюдать, надо экспериментировать в области высоких температур, где коэффициент диффузии побольше и вязкость, следовательно, поменьше, а, во-вторых, к твердому телу надо прилагать малые напряжения, для того чтобы на фоне вязкого течения не разыгрались другие процессы деформирования (например, соскальзывание частей кристалла относительно друг друга).

Видимо, именно в этом месте мысль теоретика обратилась к явлению спекания. Дело в том, что пористое тело, в котором имеются замкнутые и сообщающиеся поры, пронизано сложной сеткой искривленных поверхностей, а к каждому участку искривленной поверхности приложено давление, величина которого тем больше, чем больше поверхность искривлена и чем больше энергия этой поверхности. Например, давление, приложенное к поверхности

одиночной сферической поры, радиус которой R , определяется формулой

$$P = \frac{2\alpha}{R},$$

где α — поверхностная энергия вещества, в котором расположена пора. В металлах $\alpha \simeq 1,3 \cdot 10^3$ эрг/см². Часто это давление называют лапласовским. Видно, Яков Ильич обратил внимание на то, что в реальных случаях это давление невелико, около нескольких атмосфер, и его явно не хватит, чтобы вызвать какую-либо иную деформацию, кроме той, которая может наступить вследствие вязкого течения. Говоря о реальности случая, я имею в виду поры, радиус которых $R \simeq 10^{-3} \div 10^{-4}$ см. Именно такие поры чаще всего и имеются в порошковой прессовке.

Я подумал о том, что сделанное разъяснение по поводу «реального случая» может читателя не удовлетворить. Читатель легко догадается, что, прежде чем исчезнуть, пора должна пройти через значения радиуса, близкие к межатомному расстоянию. О *поре* как о самостоятельной структурной единице можно еще говорить и при $R \simeq 5a$. А в этом случае

$$P = \frac{2\alpha}{R} \simeq \frac{3 \cdot 10^3 \text{ эрг/см}^2}{1,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}} = 2 \cdot 10^{10} \text{ эрг/см}^3 \simeq 2 \cdot 10^4 \text{ кг/см}^2.$$

Такое давление, конечно же, может вызвать напряжения, достаточные для того, чтобы наступило пластическое деформирование.

Читатель в своей догадке, вообще говоря, прав. Необходимо, однако, оговорка: эти напряжения по мере удаления от поверхности поры быстро убывают и скоро достигают величин, недостаточной для поддержания пластического течения, но вполне достаточной для вязкого, диффузионного течения. И о «вязком, диффузионном течении», и о распределении напряжений вокруг поры разговор впереди. Здесь лишь желание временно погасить сомнения читателя и дать ему возможность следить за дальнейшим изложением.

Физические идеи, которые необходимы для ответа на вопрос «почему и как исчезает пустота?», у теоретика созрели. И ответ определился: под влиянием давления, обусловленного кривизной поверхности при высокой тем-

пературе, кристаллическое вещество вязко течет, заполняя собой все пустоты. Изолированная пора заплывает веществом, которое течет в ее объем, две соприкасающиеся кристаллические крупинки «сливаются», подобно тому как сливаются две соприкасающиеся капельки воды или ртути. Так как такой процесс всегда связан с уменьшением свободной поверхности, а следовательно, и поверхностной энергии, — он оправдан и выгоден. «Почему?» Потому, что сопровождается уменьшением поверхностной энергии! «Как?» Вещество вязко течет в объем поры!

Ответ, как видите, четкий, ясный, из числа тех, которые внушают доверие. Разумеется, при всей его качественной убедительности необходим количественный расчет какой-нибудь характеристики процесса, которую можно будет экспериментально измерить, и затем результаты опыта сопоставить с предсказанием теоретика.

Френкель количественно решил две задачи: о заплывании изолированной поры и о слиянии двух соприкасающихся крупинок.

Вначале остановимся на задаче об изолированной поре — ее истолковать и понять проще. В процессе вязкого заплывания поры уменьшается ее поверхность — следовательно, выделяется часть поверхностной энергии. В этом процессе одновременно энергия и расходуется на преодоление сопротивления вязкой среды, текущей в пору. Вычислив и приравняв две эти энергии, Френкель получил формулу, которая устанавливает связь между начальным радиусом поры R_0 и радиусом R_t к моменту времени t

$$R_t = R_0 - \frac{3}{4} \frac{\alpha}{\eta} t.$$

Перепишем эту формулу еще раз, учтя уже известную нам связь между коэффициентами вязкости и диффузии

$$R_t = R_0 - \frac{3}{4} \frac{D_{aa}}{kT} t.$$

Очевидно, время τ , за которое пора успеет полностью заплыть, следует из последних формул, если в них положить $R_t = 0$

$$\tau \simeq \frac{4}{3} \frac{\eta}{\alpha} R_0 = \frac{4}{3} \frac{kT}{D_{aa}} R_0 \sim R_0.$$

Пожалуй, в популярном изложении вывод формул, полученных Френкелем, приводить не стоит. Легко, однако, убедиться в том, что результат расчета, который выполнен в принятых предположениях, действительно правилен. Дело в том, что время вязкого залечивания поры может определяться только тремя величинами R_0 , α и η , а из этих величин может быть составлена единственная комбинация, которая имеет размерность времени. Именно она и определяется френкелевской формулой.

Теперь задача о слиянии двух сферических крупинок. Схема решения этой задачи совершенно подобна предыдущей, отличие задач обусловлено лишь отличием соответствующей им геометрии: в первом случае залечивающаяся пора сохраняет сферическую форму, оставаясь себе подобной, во втором — ширина контактного перешейка x со временем увеличивается.

Реальное явление, как правило, сложно, абсолютно точно описать его часто невозможно. Даже в таком простом случае, о котором идет речь, когда две соприкасающиеся порошинки со временем «сливаются». Яков Ильич Френкель поступил следующим образом: вместо реальных крупинок произвольной формы он примыслил две сферические крупинки, вместо реального контакта по какой-то сложной поверхности — контакт в одной точке. И еще он вынужден был сделать одно упрощение: решил описать лишь начальную стадию процесса, когда на образование контактного перешейка между двумя сферическими крупинками расходуется так мало вещества, что радиусы сливающихся капель можно считать практически неизменяющимися. Он полагал, что на этой стадии слияние сферических крупинок происходит под влиянием сил, которые приложены только к вогнутым участкам поверхности формирующегося перешейка, движутся только эти участки поверхности, а вся прочая поверхность сфер в процессе участия не принимает. Незначительное изменение формы сливающихся крупинок он счел маловажной деталью. Интуиция теоретiku подсказывает, что так можно поступить. Судьей ему может быть лишь эксперимент.

Теоретик сделал главное: предложил идею и определил условия, в которых обнаруживаются наиболее существенные черты явления. После этого уже легко может быть найдена и формула

$$x^2 \simeq \frac{3}{2} \frac{\alpha R_0}{\eta} t.$$

Оказалось, что площадь круга, по которому соприкасаются сферические капли, равномерно увеличивается со временем: время увеличилось вдвое — и площадь вдвое, время втрое — и площадь втрое.

Неизвестно, заботился ли Френкель лишь об удобствах теоретика, упрощая задачу, или думал и об экспериментаторе, но модель сливающихся сферических крупинок была взята «на вооружение» и экспериментаторами.

В своей статье Френкель пытается убедиться в разумности выполненного им расчета и с помощью установленной формулы оценивает время исчезновения поры τ . К сожалению, он получил удовлетворительную оценку времени τ , равную нескольким часам, воспользовавшись для этого заведомо заниженным значением вязкости кристалла $\eta \simeq 10^9$ пуаз ($пз$). Он полагал, что избранное им значение вязкости «... вероятно, более или менее соответствует вязкости тугоплавких кристаллов при температурах, лежащих на несколько сотен градусов ниже температуры плавления». В действительности же, не располагая точными сведениями, он ошибся этак порядков на 6—8: не 10^9 , а 10^{15} — 10^{17} пуаз. И эта ошибка создала иллюзию благополучия там, где этого благополучия нет!

Здесь уместно сделать замечание, очень важное и для дальнейшего в связи с той числовой ошибкой, которую Френкель произвольно допустил, проверяя свой расчет. То обстоятельство, что соображения о размерности подтверждают приведенную формулу, говорит в пользу ее разумности. Это, так сказать, условие, лишь необходимое. В формуле, однако, могли бы присутствовать безразмерные комбинации каких-либо величин, которые, не изменяя размерности, влияли бы на физический смысл процессов, описываемых формулой, и изменяли величину τ ! В рассуждениях Френкеля нет места таким величинам. Все определяется лишь тремя параметрами: R_0 , α , η . Любопытно, как это выяснится далее... Впрочем, то, что должно выясниться далее, пусть далее и выясняется!

Много лет подряд совместно с моим учителем Борисом Яковлевичем Пинесом мы занимались изучением пористых кристаллических тел. Но так уж случилось, что я ни разу не расспросил его о том, как у него возникло представление о капле пустоты — поре в кристалле. Откладывал, отодвигал этот разговор, а сейчас, к сожалению, расспросить уже некого и остается лишь строить догадки, сопоставляя факты и отрывки случайных разговоров.

Образ капли пустоты прочно вошел в физику твердого тела. О нем вспоминают всякий раз, когда надо осмыслить поведение различных дефектов в кристалле, и, конечно же, стоит понять, как этот образ возник. Я не стану уверять, что это очень важно, а воспользуюсь другим словом — поучительно. На примере рождения представления о капле пустоты можно проследить, как вяжется логическая канва мысли ученого, как сосуществуют, помогают друг другу и конкурируют между собой фантазия и строгая формальная логика. И еще: образ капли пустоты был использован Пинесом в поисках ответа на вопрос: «Почему и как исчезает пустота?»

Прежде чем рассказать о капле пустоты и о той формуле, которой посвящен очерк, я хочу кое-что рассказать о Борисе Яковлевиче Пинесе. Для этого есть два весо-
мых основания. Первое: книга посвящена физике спекания, а Борис Яковлевич — один из основателей этой науки. Второе: я являюсь учеником Бориса Яковлевича, и мне хочется рассказать о своем учителе.

Пишущие творческие биографии обычно сетуют на две существенно различные трудности.

Те, кто пишет о давно ушедших, испытывают острый недостаток в осведомленности о своем герое. Время уничтожает рукописи, предает забвению свидетельства современников, обращает в хлам вещи, окружавшие героя при жизни, рождает уйму и злой и доброжелательной неправды. Личность героя — его нравственный облик, манера мышления, да и, собственно, дела его затуманиваются, и автору творческой биографии приходится то и дело домысливать, основываясь на обрывках сведений сомнительной достоверности. Вот почему в работе биографа иногда усматривают аналогию с деятельностью палеон-

толога, который вынужден восстановить скелет гигантозавра, располагая лишь одной его берцовой костью. Все остальное палеонтологом домысливается и черпается «из бочки с гипсом». «Гипс» биографа — его правдоподобные домыслы и творческая фантазия, которые питаются обрывками фактов.

Те же, кто пишет о здравствующих, в «гипсе» не нуждаются. Как правило, они хорошо осведомлены о своем герое, даже могут взять у него интервью, ознакомиться с его творческой лабораторией. И все же перед биографом возникает трудность, обусловленная тем, что он должен писать с оглядкой на мнение героя о своем сочинении, на те обстоятельства, которые сопутствуют его жизни и деятельности.

Рассказывая о Борисе Яковлевиче Пинесе, я не испытываю трудностей.

К счастью, недостатка в осведомленности нет: последние 20 лет жизни Бориса Яковлевича я работал рядом с ним, являясь его ближайшим учеником, а затем — сотрудником различной степени близости. В эти годы он был творчески очень активен, сделал наиболее важные свои работы. Все его исследования в области физики спекания относятся к этому периоду.

К несчастью, Борис Яковлевич ушел из жизни рано, и теперь есть грустное право писать о нем воспоминания. Вехи его трудовой жизни свидетельствуют о том, что был он человеком, не искавшим путей полегче, позиций повиднее и повыигрышнее.

Борис Яковлевич принадлежал к тому завидно-счастливному поколению советских физиков, которые в первые послереволюционные годы были студентами, потом, объединенные Абрамом Федоровичем Иоффе, стали сотрудниками Ленинградского физико-технического института (ЛФТИ), в стенах этого института они выросли в крупных физиков. Им было суждено основать новые научные направления, исследовательские институты, учебные кафедры. Знаменитая школа Иоффе! Борис Яковлевич — ученый из этой замечательной семьи-школы.

На его творческом счету — создание первой в стране научно-производственной лаборатории рентгеноструктурного анализа. Он был первым советским физиком, который внес физические идеи и методы в науку об огнеупорах. В этой области технической физики его влияние активно

сказывается и теперь, сорок лет спустя. И еще свершение: он создал в Харькове одну из лучших в стране университетских кафедр физики твердого тела.

Жизнь подарила Борису Яковлевичу несколько очень дорогих встреч; я знаю о них по его рассказам. Счастьем была встреча с Абрамом Федоровичем Иоффе. О нем он говорил как о высоком нравственном образце, как о примере бескорыстия в науке и в жизни. И хотя их отношения не всегда были равными, похвальное слово о себе из уст Иоффе Борис Яковлевич всегда считал наградой. Очень дорожил он добрым к себе отношением со стороны Якова Ильича Френкеля. Их отношения нельзя было назвать дружбой равных — этому, видимо, мешала разница в возрасте — Френкель был старше почти на 12 лет. Но старший — очень верил в младшего и доброжелательно следил за его деятельностью, а младший — восхищался старшим, и, конечно же, испытывал на себе его влияние. В плане творческом они очень резонировали.

С огромным теплом и почтительностью Борис Яковлевич вспоминал о Пауле Эренфесте. В студенческие годы он был членом семинара «мальчиков и девочек», руководимого Эренфестом. Такое название семинару дал его руководитель. Семинар существовал недолго (Эренфесту пришлось переехать из Петербурга в Лейден), но атмосфера, методические и моральные принципы семинара оказали на Бориса Яковлевича глубокое влияние. Не случайно почти все «мальчики и девочки» с годами стали широко известными физиками.

С особым теплом относился Эренфест к студенту Пинесу. Борис Яковлевич вспоминал, как однажды, проработав ночь на разгрузке товарного вагона, пропустил очередное занятие семинара. Эренфест, взволнованный причиной пропуска, предложил Борису Яковлевичу материальную помощь...

Борис Яковлевич нелегко сходилась с людьми, и это создавало ситуации, в которых страдал главным образом он — человек заведомо добрый и доброжелательный. Именно в силу этой своей особенности он, имея и учеников и сотрудников, всегда работал в одиночку, не очень широко общаясь с коллегами «на равных». Быть может, именно поэтому он оказался как бы в стороне от ряда важных начинаний в науке, в осуществлении которых он — яркий талант, большое дарование — мог бы сыграть важ-

ную роль. Незадолго до смерти он с нескрываемой болью говорил мне, что его творческая жизнь (жизнь человека, который, как это мы увидим, сделал очень многое!) сложилась не лучшим образом. Впрочем, святое недовольство собой — признак истинного таланта, посредственность обычно самодовольна.

Научная идея приходит по адресу. Даже и тогда, когда кажется, будто она появилась нежданно-негаданно, оказывается, что вся предыдущая деятельность ученого обусловила появление идеи именно у него, именно его подготовила к тому, чтобы он ее сформулировал и творчески разработал.

Появлению основного труда Б. Я. Пинеса по физике спекания предшествовала его пятнадцатилетняя работа в области физики и технологии огнеупоров, которые, как известно, получают прессованием с последующим высокотемпературным обжигом (спеканием).

В послевоенные годы Борис Яковлевич превратился в «рафинированного» профессора физики университетского типа, а до войны и в военные годы он был уникальным образцом посредника между «чистой» наукой — источником идей и методов — и абсолютно практической цеховой практикой. Посредник — неточное слово, оно предписывает его носителю примиренческую среднюю позицию. Борис Яковлевич занимал иную, он не жертвовал чистотой и мощью научных идей во имя сомнительного облегчения их пути в цех.

Творческий почерк Пинеса ярко индивидуален. Бориса Яковлевича нельзя числить ни по цеху теоретиков (у него много великолепных экспериментальных работ!), ни по цеху экспериментаторов (им развиты значительные физические теории!); он счастливо сочетал в себе и то и другое, имея при этом отчетливо выраженную склонность и к инженерной деятельности.

Пожалуй, самая важная особенность Бориса Яковлевича определялась тем, что его творческое любопытство и честолюбие не удовлетворялись участием в каком-либо исследовании, в качестве выполняющего некоторый этап, теоретический или экспериментальный, в ряду прочих этапов. Ему необходимо было чувствовать себя первопроходцем, которому, однако, надлежит не только начать проблему, но и довести ее до логического завершения. Ему были под силу и теория, и эксперимент, и инженерные

решения, он ни в ком не нуждался, и это определяло, как ныне говорят, комплексный характер его деятельности. Именно по этой схеме развивались его исследования и в области физики огнеупоров, и физики спекания, и термодинамики растворов, и в области совершенствования методов рентгеноструктурного анализа.

Жизнь Бориса Яковлевича сложилась так, что всего четыре года (1924—1928) ему довелось работать в научном коллективе, в ЛФТИ, где он был на положении учащегося, начинающего. Во все последующие годы он был полностью предоставлен собственной инициативе. Пожалуй, лишь творчество Якова Ильича Френкеля оказало на Бориса Яковлевича определенное влияние. Это — не досужий домысел, в этом можно убедиться, читая его теоретические работы.

Манера мышления у него была формально строгая. Борис Яковлевич не очень был склонен к аналогиям, упрощенным моделям, предметным картинкам, иллюстрирующим мысль. Он часто повторял, что картина — образование двумерное и, следовательно, неглубокое. Аналогия может появиться позже, а вначале должна быть формула, численная оценка. И еще, посмеиваясь, он часто говорил о том, что иных формулы гипнотизируют, поскольку формула — это математика, а математика, как известно, наука точная и относиться к ней следует благоговейно. Борис Яковлевич великолепно чувствовал явные и неявные возможности формул и таящуюся в них взрывчатку. Яркий тому пример — его прочтение формулы Кельвина, из которого возникла идея диффузионного механизма спекания.

Первая работа Бориса Яковлевича, посвященная поведению пор в кристаллах — она появилась еще в 1946 г., — начинается с анализа давным-давно известной формулы Кельвина, которая устанавливает связь между давлением пара вблизи изогнутой поверхности (P_R), радиусом кривизны поверхности (R) и давлением пара вблизи плоской поверхности жидкости, из которой капля состоит (P_0). Вот эта формула

$$P_R = P_0 \left(1 + \frac{2\alpha}{R} \frac{\omega}{kT} \right).$$

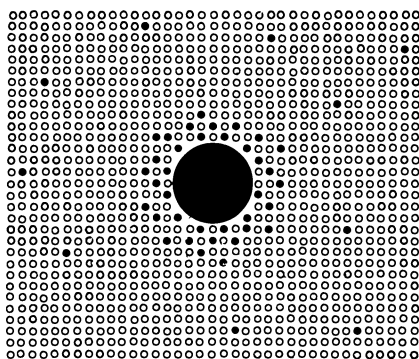
Из физических характеристик жидкости в нее входит величина поверхностного натяжения (α) и объем приходящейся на один атом (ω).

Заметим, что в формуле Кельвина нет ничего специфически «жидкого» и ее можно применять и к твердым, закристаллизовавшимся каплям. Надо только при этом помнить, что поверхностное натяжение зависит от ориентации кристаллографических плоскостей, ограничивающих застывшую каплю. Но это — деталь, а в главном формула применима к твердым кристаллическим каплям. Из формулы следует, что чем больше изогнута поверхность, т. е. чем меньше радиус ее кривизны, тем на большую величину давление пара вблизи ее поверхности превосходит давление пара вблизи плоской поверхности вещества. Понять это легко. Ведь что означают слова «упругость пара больше» или «упругость пара меньше»? Они означают, что при прочих равных условиях в газе вблизи поверхности будет большая или меньшая концентрация атомов вещества. Атом, который расположен на выпуклой поверхности, имеет меньшее число соседей, чем тот, который расположен на плоской. В случае предельно маленькой «капли», состоящей из одного атома, этот атом и находился бы на «поверхности» в единственном числе, вообще не имея соседей. «Капля» из одного атома — конечно же, никакая ни капля, но эта фикция помогает почувствовать тенденцию: чем меньше капля, тем меньше соседей у атома, сидящего на ее поверхности. А меньше соседей — меньше связей, удерживающих атом на поверхности; меньше связей — легче оторваться; легче оторваться — большее число атомов это совершит и, следовательно, большая их концентрация будет в газе вблизи поверхности. Именно это строго и описывает формула.

Борис Яковлевич прочел эту формулу по-своему: неожиданно и формально очень строго. Он обратил внимание на то, что она примечательна не только теми величинами, которые в нее входят, но и теми, которые в ней отсутствуют. Из величины, характеризующей вещество, в формулу входят лишь поверхностная энергия и объем, приходящийся на один атом. Масса атома не входит. Формально это означает, рассуждал Борис Яковлевич, что формула годится для вещества с любой массой атома, от бесконечной до равной нулю. Бесконечная масса — это по ту сторону разумного, а вот о «веществе» с нулевой массой «атома» можно говорить вполне серьезно, не забывая, однако, о кавычках. Таким «веществом» является пустота.

Несколько странное соседство слов «вещество» и «пустота». В действительности имеется в виду не «вещество», а отсутствие вещества. Скажем, в узле кристаллической решетки нет атома, которому следовало бы в этом узле быть. Этот свободный от атома узел можно именовать «атомом пустоты», который физики называют «вакансией». Очевидно, скопление большого количества собравшихся вместе «атомов пустоты» должно образовать «каплю пустоты», т. е. пору. Все по аналогии с реальными атомами и реальным веществом: скопление большого количества собравшихся воедино, скажем, атомов железа образует

Рис. 1. Пора (капля пустоты) испаряется в кристалл. Вблизи поры много вакансий (зачерненные кружки), вдали — мало



каплю железа. Разумеется, при температуре более высокой, чем температура плавления железа.

Итак, пустой узел в кристаллической решетке — «атом пустоты»; пора в кристалле — «капля пустоты». Они должны подчиняться формуле, которая впервые была написана более ста лет назад, но применительно к «капле пустоты» впервые прочтена Б. Я. Пинесом и записана в следующей форме:

$$\xi_R = \xi_0 \left(1 + \frac{2\alpha}{R} \frac{\omega}{kT} \right),$$

где ξ_R — концентрация вакансий вблизи изогнутой поверхности поры, ξ_0 — равновесная концентрация вакансий вблизи плоской поверхности кристалла.

Теперь — о следствиях нового прочтения формулы. Пожалуй, не о всех следствиях, а о том самом главном,

ради которого стоило пристально всматриваться в старинную формулу и заново ее прочесть.

Вот опыт, который демонстрируют на школьных уроках физики (или хотя бы рассказывают о нем!). Небольшой стеклянный колпак, или просто перевернутый стакан, установлен на стекле. Под колпаком — блюдечко с водой и рядом, на предметном стеклышке, — капли воды. Эти капли надо помещать на стеклышко после того, как пространство под колпаком насытится паром, рожденным водой в блюдце. Через некоторое время капли исчезнут — они испарятся, а возникшие при этом в паре молекулы воды сконденсируются на поверхности воды в блюдце.

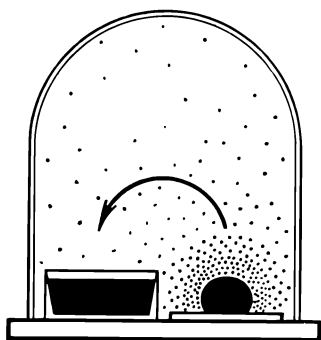


Рис. 2. Жидкость, испаряясь с поверхности капли, конденсируется в блюдце

Итак, в начале опыта под колпаком было три объекта: вода в блюдце, вода в каплях и насыщенный водяной пар. Опыт окончился, когда один из объектов исчез — капля не стало. Здесь все ясно: согласно формуле, давление пара над изогнутой поверхностью водяной капли больше, чем над плоской поверхностью воды в блюдце, и пар под влиянием этой разности давлений двигался по направлению к блюдцу — уходил оттуда, где его давление больше, и приходил туда, где его давление меньше. Для того чтобы вблизи своей поверхности поддержать то давление, которое предписывается формулой, капля должна все время испаряться. Она это добросовестно делала и в конце концов исчезла.

А теперь тот же опыт только не с каплями и атомами реальной жидкости, а с «каплями» и «атомами» пустоты. Вместо колпака с блюдцем и каплей — монокристалл. Он огранен плоскими поверхностями и в объеме имеет

одну пору сферической формы. Вблизи изогнутой поверхности поры (капля!) концентрация вакансий повышена, а вблизи плоской поверхности, которая отделяет кристалл от окружающего пространства (вода в блюде!), концентрация вакансий нормальна, не повышена. Очевидно, появится поток вакансий от поры к поверхности кристалла и, подобно капле воды, пора исчезнет — «испарится в кристалл».

Вопрос о том, куда в кристалле деваются вакансии, которые с поверхности поры «испарились» в кристалл, мы обсудим позже, а сейчас ответим на иные вопросы: как со временем уменьшается объем поры, которая, по Пинесу, «испаряется в кристалл», и через сколько времени при данной температуре исчезнет пора, начальный радиус которой R_0 ?

Несложный расчет приводит к следующему ответу на первый вопрос:

$$R_t^3 = R_0^3 - \frac{6a\omega D_0}{kT} t.$$

Все обозначения этой формулы нам уже встречались. Так как объем поры $V \sim R^3$, то формула означает, что объем растворяющейся поры, от поверхности которой вакансии уходят с помощью диффузионного механизма, со временем меняется равномерно, с постоянной скоростью. Заметьте: не радиус, как у Френкеля, а объем!

Из приведенной формулы легко получить ответ и на второй вопрос: как долго надо ждать, чтобы пора зализалась, чтобы R_t стало равным нулю? Очевидно,

$$\tau \simeq \frac{kT}{6a\omega D_0} R_0^3 \sim R_0^3.$$

Если начальный радиус поры (к примеру, в медном кристалле) $R_0 \simeq 1$ микрон (мк) $= 10^{-4}$ см, $T = 1000^\circ \text{C}$, а $D \simeq 10^{-9}$ см²/сек, то $\tau \simeq 10^3$ сек $\simeq 15$ минут! А если $R_0 \simeq 10 \text{ мк} = 10^{-3}$ см, то $\tau \simeq 25$ часов! Цифры разумные!

Вдумываясь в историю прочтения формулы, вспоминаешь, что в ином тексте между строк сказано не меньше, чем в строках, — умей только вдумчиво читать. Пожалуй, и в формулах многое сказано между символами, которыми она записана.

Первый попутный итог

Итак, к 1946 г. появились две теории, два ответа на вопрос: почему и как исчезает пустота?

Ответ Френкеля. В пористом теле пустота заполняется окружающим ее веществом, которое под влиянием лапласовского давления вязко течет в пору. Этот процесс выгоден, так как сопровождается уменьшением площади свободной поверхности. Ответу придается смысл универсального: заполнение пустоты в аморфных и кристаллических телах описывается одними и теми же законами. Отличие в поведении этих тел носит характер чисто количественный: пор в жидкости заплывает во столько раз быстрее, чем пор в кристалле, во сколько раз коэффициент самодиффузии в жидкости больше коэффициента самодиффузии в кристалле. Время полного залечивания поры $\tau \sim R_0$.

Ответ Пинеса. Пустота из пористого тела исчезает вследствие ее повакансионного растворения в кристалле. Этот процесс подобен испарению капли жидкости в окружающее пространство. По аналогии с реальной каплей пор может рассматриваться как капля пустоты. Процесс ее испарения оправдывается тем, что он сопровождается уменьшением поверхности. Время полного «испарения», залечивания поры, $\tau \sim R_0^3$. Подчеркнем: ответ Пинеса относится *только* к кристаллическим телам.

Оба ответа основаны на вполне прочном фундаменте, оба предполагают, что постепенное исчезновение пустоты обусловлено стремлением к понижению избыточной энергии, связанной со свободной поверхностью, ограничивающей пустоты.

Объединяет ответы также и представление о том, что требующийся для спекания перенос массы происходит с помощью диффузионного механизма. Френкель обсуждает роль вязкого течения, однако в его расчетах коэффициент вязкости однозначно связан с коэффициентом диффузии, и в конечных формулах этот коэффициент присутствует. Здесь уместно обратить внимание читателя на то, что до работы Френкеля считалось, что вязко могут течь лишь жидкости и отвердевшие аморфные тела, а кристаллы могут лишь испытывать остаточную пластическую деформацию при напряжениях, превышающих предел текучести. Если бы работа Френкеля не оказала существенного влияния на физику спекания, в науке о твердом теле она все равно

оставила бы глубокий след своей революционной мыслью о возможности вязкого течения кристаллов.

Итак, у двух ответов есть общие черты. Каждый из них по-своему мотивирован, согласуется со здравым смыслом, не противоречит интуиции. И все-таки они существенно различны: об этом красноречиво свидетельствует сравнение формул Френкеля и Пинеса. Их не следует между собой сравнивать, когда речь идет о пористых аморфных телах (к таким телам формула Пинеса не относится), а применительно к кристаллическим телам ответы различны, во всяком случае выглядят такими.

Очень интересно то, что обе теории появились практически одновременно. Когда вышел в свет журнал со статьей Френкеля, статья Пинеса была уже отправлена в редакцию. Одновременность появления двух теорий тем более любопытна, что их истоки совершенно различны.

Френкель шел от теории жидкого состояния. Он настолько прямолинейно шел от жидкости к кристаллу, что по пути упустил малую малость, не заметил, что вязкость кристалла, определенная по формуле, заведомо справедливой для жидкости, оказывается почти на 8 порядков меньше истинной. «Не заметил» — это не совсем точно, так как в те годы не было надежных данных о высокотемпературной ползучести кристаллических тел при малых нагрузках, но «8 порядков» — это можно было бы обнаружить исходя из «общих соображений». Понимая, что теория неверно оценивает величину вязкости, такой аналитический ум, как ум Френкеля, обнаружил бы причину этого, пользуясь косвенными данными, сопоставляя расчет с результатами не прямых измерений. Но, будучи увлеченным идеей родственности жидкого и кристаллического состояний, Яков Ильич «8 порядков» проглядел. К счастью, эти упущенные «порядки» основную идею теории не порочат. Количественная погрешность в сто миллионов раз оказалась слабее идеи!

Пинес шел от технологии производства огнеупорных материалов. Не случайно в его первых статьях, посвященных физике спекания, часто встречается слово «обжиг»: оно в чести у мастеров, «обжигающих» керамические изделия; в металлургических цехах обычно проводят *отжиг*. Пинеса интересовали закономерности уплотнения прессовок, условия, при которых при обжиге образуется «плотный черепок», возникает на изделии поверхностная беспористая корка.

Будем считать, что при столь различных истоках практически одновременное появление работ Френкеля и Пинеса — дело случая. И все же много времени между их появлением пройти и не могло. Технологическая практика и стимулируемые ею лабораторные эксперименты настойчиво требовали бы поисков механизма процесса. Те самые «8 порядков», которые проглядел Френкель, всплыли бы очень скоро и заставили бы искать то теневое место теории, где они укрылись от его глаз. Могло бы все произойти и в обратном порядке: идея растворения пустоты появилась бы ранее идеи вязкого течения. И в этом случае между появлением этих идей не мог бы пройти длительный срок. Порошковая металлургия очень активно развивалась и в годы войны и особенно в первые послевоенные годы, а для развития теории нет лучшего стимула, чем настойчивые запросы и требования со стороны развивающегося производства.

В том виде, в каком теории Френкеля и Пинеса появились, они были полны «белых пятен», технологи не только не могли найти в этих теориях ответов на многие вопросы, а даже усматривали вытекающие из теорий следствия, которые явно противоречили технологической практике. Во-первых, технологи доподлинно знали, что скорость усадки порошковой прессовки со временем убывает, а в формулах теорий, определяющих изменение объема поры со временем, кроме самого времени, нет ни одной величины, которая бы от времени явно зависела. Френкель обратил внимание на то, что газ, заключенный в порах, может тормозить усадку, однако технологический опыт, не возражая против такой возможности, свидетельствовал, что газ — не основная причина. Замедлившуюся усадку можно было ускорить, повысив температуру, а газовое противодействие в порах должно затормозить и остановить процесс, положить ему предел. Во-вторых, из существа идеи Пинеса следует, что вакансии должны от поверхности пор уходить на внешнюю поверхность образца, и, только достигнув этой поверхности, вакансии внесут вклад в усадку. В этом случае скорость усадки и время полного уплотнения должны зависеть от размера образца, уменьшаясь с увеличением этого размера. В статье Пинеса есть формула, определяющая время полного спекания,

$$\tau \simeq \frac{L^2}{D} \in_0 \sim L^2,$$

где ϵ_0 — начальная пористость, L — размер тела. А технологи доподлинно знают, что если исключить время равномерного прогрева прессовки до температуры спекания, то при прочих равных условиях время полного спекания от размера прессовки практически не зависит!

Если бы формула Пинеса была верна, то при $\epsilon_0 \simeq 10^{-1}$ и при предплавильной температуре, когда $D \simeq 10^{-9}$ см²/сек, прессовка, линейный размер которой $L \simeq 1$ см, должна была бы спекаться в течение $\tau = 10^7$ сек (т. е. около ста суток). А технологи хорошо знают, что для такого процесса вполне достаточно 30 минут, т. е. время, в 10^4 раз меньшее. Френкель потерял 8 порядков, у Пинеса — 4 порядка в избытке. Разумеется, не из числа тех восьми! Кстати, заметим, что пинесовское ошибочное предсказание $\tau \sim L^2$ из теории Френкеля не следует, так как каждая пора заполняется веществом, которое находится в непосредственном соседстве, ничто не должно выходить на поверхность образца и, следовательно, неважно, где эта поверхность расположена, как далеко до нее. А это и означает, что τ от L не зависит.

Возникали и иные вопросы — претензии к теориям. Например, такая: почему, собственно, вакансии, родившиеся на поверхности данной поры, не исчезнут в ближайшей поре большего размера, вблизи которой концентрация вакансий меньше? Почему, пренебрегая этой возможностью, вакансии должна стремиться к далеко расположенной внешней поверхности образца? Если этот вопрос-претензия основателен, то усадка вообще не должна происходить. Всего только!

Кроме перечисленных возникали и чисто физические вопросы, главным из которых был следующий. Две правильные теории одного и того же явления имеют право отличаться терминологией, математическими приемами, используемыми моделями, могут немного выпячивать различные стороны явления. Они, однако, обязаны (обе — правильные, явление — одно!) в главном совпадать. Различными могут быть одежды, а содержание должно быть совпадающим, если оно правильно.

Борис Яковлевич Пинес как-то рассказывал мне, что вскоре после опубликования его теории он обсуждал ее с Френкелем. Возможно, это было на семинаре. Обсуждение было долгим, придирчивым, но тогда, в 1946 г., Френкель и Пинес остались, так сказать, «при своих», не

нашли точек соприкосновения развитых ими теорий. Эти точки соприкосновения (и соединительные мостики и области перекрытия) обнаружались значительно позже, после того, как экспериментаторы и теоретики проделали огромный труд, посвященный исследованию спекания. Френкеля к тому времени, к сожалению, не было уже в живых.

И вот — первый попутный итог. Есть две теории процесса спекания. Они, однако, не всегда предсказывают эффекты, разумные с точки зрения технологов, основывающихся на цеховой практике. Имеются вопросы, на которые теории обязаны были бы отвечать, а они не перед всеми такими вопросами оказываются состоятельными, одна к другой пока что не сводятся, авторы этого сделать не смогли.

К счастью для проблемы, теоретики, развивавшие идеи Френкеля и Пинеса, были более объективны и самокритичны, чем военный теоретик Пфүль, описанный Толстым в романе «Война и мир». «Пфүль был одним из тех теоретиков, которые так любят свою теорию, что забывают цель теории — приложение ее к практике; он из любви к теории ненавидел всякую практику и знать ее не хотел. Он даже радовался неудаче, потому что неудача, происходившая от отступления в практике от теории, доказывал ему только справедливость его теории».

Практика диктует задачи и направление предстоящего развития теории и эксперимента в области физики спекания. Нужны тонкие физические эксперименты, в которых были бы проверены предсказания теорий и найдены границы их применимости. Необходимы поиски явно не хватающих теориям дополнительных идей, которые могли бы снять возражения технологов. Необходимы технологические эксперименты — с целью установить связь между кинетикой усадки и режимами отжига.

Попросту говоря, теории явно необходим суд эксперимента. И не только суд, но и подсказка.

Заведомо нелепая теория специальному заседанию суда эксперимента не подлежит по причине очевидной: теория нелепа! Впрочем, как выясняется при подробном рассмотрении, ее нелепость все же проистекает из ее мысленного сопоставления с какими-то экспериментами, которые некогда ставились по другому поводу, не в связи с этой нелепой теорией.

Логически же стройную и внутренне непротиворечивую теорию должен судить эксперимент. Ему надлежит установить границы и область применимости теории, заметить ее прорехи, указать возможные пути ее совершенствования или, точнее говоря, пути создания той теории, в которую проверяемая будет входить какой-то своей, наиболее здоровой частью. Кажется, Эйнштейн утверждал, что эксперимент в лучшем случае не противоречит теории и что каждой теории когда-нибудь суждено выслушать обвиняющий ее приговор суда эксперимента.

Об эксперименте — простом и убедительном

Мысль о том, что творчество физика-теоретика, создающего теорию физического явления, сродни творчеству художника-карикатуриста, от частого упоминания стала почти банальной. И теоретик, и карикатурист ввиду сложности натуры обращают внимание лишь на наиболее характерные ее черты, пренебрегая второстепенными. Мастерство заключается в умении выбрать характерное.

Быть может, менее банальна мысль о том, что в этот ряд следует поставить и физика-экспериментатора. Перед ним — то же явление, та же натура, что и перед теоретиком, ему надлежит придумать и осуществить такой эксперимент, в котором второстепенные и третьестепенные черты и характеристики явления себя не проявят, а основные

предстанут в чистом виде. Ему, как и теоретику, надлежит сконструировать модель явления, которая совмещала бы в себе максимальную простоту с возможно более полным отражением основных черт явления.

Тонко и впечатляюще о великой простоте в эксперименте пишет академик Капица, рассказывая о деятельности своего учителя Резерфорда, великого мастера эксперимента — простого и убедительного. Капица к месту вспоминает французское изречение, что «простота — вот самая большая мудрость». И еще он вспоминает удивительную фразу украинского философа XVII в. Григория Сковороды — странствовавшего мудреца, учившегося у народа и учившего народ. Он сказал: «Мы должны быть благодарны богу, что он создал мир так, что все простое правда, а все сложное неправда». Это замечание следует хорошо помнить каждому естествоиспытателю — и теоретику и экспериментатору.

В истории экспериментальной физики простому эксперименту принадлежит почетное место. В известной книге Г. Липсона «Великие эксперименты в физике» рассказывается о тех экспериментах, которые оказали определяющее влияние на становление физики как науки. Практически все описанные в ней эксперименты — очень просты. И опыты Галилея, и опыты Гука, и опыты Фарадея, и опыты Миллиkena, и опыты Резерфорда. Эти опыты отличались классической простотой замысла, благодаря которой результат допускал однозначное толкование и количественное сопоставление с формулой физика-теоретика.

Если рискнуть обратиться к часто повторяемой мысли о том, что искусство естествоиспытателя состоит в умении задавать природе вопросы, то авторам классически простых опытов свойственно умение формулировать вопросы с помощью минимального числа слов, лишать природу и возможности и права быть неискренней или, утаивая правду, отвечать двусмысленно.

История естествознания свидетельствует о том, что истинное понимание часто приходило вслед за удивительно простым экспериментом. И те разделы естествознания, где такой эксперимент поставить сложно или невозможно, медленнее завоевывают себе право именоваться наукой. Медицина, имеющая дело с живым организмом, к этому высокому званию пробивалась и пробивается медленнее, чем изучающая неживую природу физика. Скачкообраз-

ный прогресс в медицине наступал тогда, когда появлялся, скажем, Пастер, которому удавалось поставить по существу очень простой эксперимент с чистой культурой бактерии данного типа, отделив ее от прочих — мешающих пониманию причин заболевания.

Еще одно замечание о простом эксперименте. Как правило, он красив! Красив потому, что прост, потому, что ясен, потому, что свободен от двусмысленности.

То ли красота эксперимента придает ему убедительность, то ли он красив своей убедительностью, но обе эти характеристики, как правило, соседствуют.

Ученый, который чужд восприятию красоты, не станет автором убедительного опыта. Такому ученому ближе коллекционирование, описания, накопление сведений важных и очень нужных для составления справочных таблиц, а радость, доставляемая красивым экспериментом, ему недоступна. Это, разумеется, не его вина, а его беда.

Мне однажды довелось принимать участие в заседании ученого совета, на котором происходила защита докторской диссертации по физике. В своем выступлении маститый ученый, который заведовал великолепно оборудованной лабораторией (богач-оппонент!), говорил о своем чувстве зависти к бедняку-диссертанту. В лаборатории диссертанта всего-то оборудования было — печь, да металлмикроскоп, да самодельная установка, дающая возможность наблюдать высокотемпературную ползучесть металлических нитей. Его модельные опыты были задуманы предельно просто и с той выдумкой, на которую, как известно, голь хитра. Оппонент хвалил выдумку и модели диссертанта и сокрушался по поводу того, что он — богач, вынужден тратить время и интеллект на обслуживание громоздкого и капризного оборудования. Оборудование в какой-то мере вынуждает его экспериментировать сложно, удаляясь от красивой простоты. Оппонент, пожалуй, преувеличивал свою беду, но что-то от правды в его сетованиях все-таки было.

Задумывая эксперимент, ученый пытается предвидеть его результат и искренне радуется, получив ожидаемое. Он, однако, приходит в восторг, получив неожиданное в эксперименте, надежность которого не оставляет места сомнениям.

Безоблачные радости — редкость: простой модельный эксперимент, радующий физика, часто раздражает техно-

лога своей обособленностью от сложных реальных ситуаций. Технологу иногда кажется, что физик слишком издалека начал атаку на задачу, которая интересует его, технолога, что результаты простого модельного опыта, если и имеют отношение к делу, то в лучшем случае оно косвенное, что модельный эксперимент ближе к соловьиным трелям, чем к цеховой злобе дня.

Говоря о реакции технологов на модельные опыты физиков, я не фантазирую, а вспоминаю разговоры со многими очень неплохими технологами, мастерами своего дела. Они, разумеется, не выражают общую точку зрения, которая значительно разумнее изложенной, но их реакция — не редкость. Она факт, с которым необходимо считаться; точнее говоря — она заставляет с собой считаться.

Расчеты кинетики элементарных процессов спекания, выполненные Френкелем, по существу предопределили идею их проверки в простых и убедительных модельных экспериментах. Френкель рассмотрел слияние двух контактирующих шариков — это модель! И заплывание одиночной сферической полости — это тоже модель! Его модели были развиты в тех экспериментальных работах, которым надлежало вершить суд над основными идеями теории.

Классические опыты Кучинского

В начале 1949 г. в американских научных журналах начали появляться статьи Жоржа Кучинского — профессора, заведующего кафедрой физической металлургии в университете Нотр-Дам, штат Иллинойс. Первая его статья, которая произвела впечатление откровения (о ней далее и будет рассказ), появилась в «Journal of Metals» в февральской тетрадке за 1949 г., а вслед за этой статьей — целая серия публикаций, главным образом в американском «Журнале прикладной физики» («Journal of Applied Physics»).

Деятельность этого ученого важна и интересна не только, собственно, полученными им результатами большой важности, но и тем огромным стимулирующим влиянием, которое он оказал на развитие проблемы в целом, и поэтому о его работах следует рассказать подробнее.

Кучинский принадлежит к экспериментаторам того дорогостоящего сорта, которые, виртуозно владея экспе-

риментальной техникой, тонко понимают теорию. Они сами могут развить вариант теории, не обряжая ее в изысканные математические одежды (которыми пользуется профессиональный теоретик), придавая ей простую и ясную форму, необходимую для постановки модельного эксперимента.

Деятельность Кучинского-теоретика предшествовала деятельности Кучинского-экспериментатора. Как бы продолжая работу Френкеля, он рассмотрел процессы, происходящие вблизи контакта между двумя сферическими крупинками, которые вначале соприкасаются в точке. Но в отличие от Френкеля он имел в виду не аморфные, а кристаллические крупинки. Кучинский понял, что в область контактного перешейка вещество может переноситься не только вследствие транспорта в объеме, как это предполагал Френкель, что могут оказаться действенными и иные транспортные пути — свободная поверхность образца или окружающая его газовая фаза. Обсуждая объемные и поверхностные диффузионные потоки, Кучинский, подобно Пинесу, учел, что вблизи вогнутой поверхности контактного перешейка концентрация вакансий повышена так, как это определяется формулой Кельвина. Атомы будут стремиться туда, где вакансий больше, и, следовательно, перешеек между двумя крупинками будет заполняться атомами. Хорда x , а вместе с ней и радиус кривизны r поверхности перешейка будут увеличиваться. Потоки через газ также будут определяться вогнутостью поверхности контактного перешейка: вблизи нее упругость пара вещества крупинки по сравнению с равновесной понижена, а вблизи выпуклой поверхности крупинки пусть незначительно, но повышена и, следовательно, от выпуклых участков поверхности атомы будут перемещаться к вогнутому и оседать на нем. А это означает, что хорда x и радиус кривизны r будут расти.

Применительно к правильной «модельной» геометрии области контакта «сфера—сфера» и «сфера—плоскость» Кучинский решил задачу о временной зависимости хорды x для трех механизмов — объемная диффузия, поверхностная диффузия и газовый перенос. Он получил формулы, которые внешне выглядят одинаково,

$$x^n = A_i t.$$

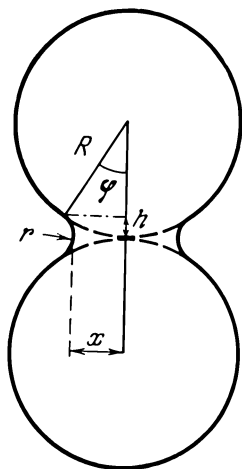
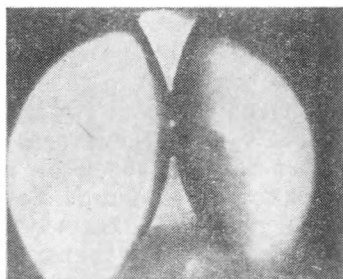
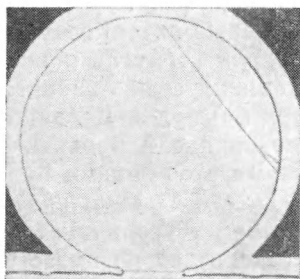


Рис. 3. Схематическое изображение контакта между двумя сферическими крупинками

Рис. 4. Серебряная сфера, припеченная к серебряной пластинке

Рис. 5. Контактный перешеек между двумя припекшимися сферами окиси алюминия



В этой записи величина n принимает значения, равные 3 — для газового механизма, 5 — для механизма объемной диффузии и 7 — для механизма поверхностной диффузии, величина A , зависит от параметров, характеризующих соответствующий процесс, — от упругости пара P_0 при газовом механизме, от коэффициента объемной диффузии D_0 и коэффициента поверхностной диффузии D_s при соответствующих диффузионных механизмах и во всех случаях — от величины поверхности натяжения α , так как именно оно определяет лапласовское давление в области изогнутой поверхности перешейка.

Кучинский-теоретик открыл новое поле деятельности для экспериментаторов; при этом он настолько четко и точно определил направление возможных экспериментов,

что, пожалуй, и средний экспериментатор, следуя Кучинскому, мог и может делать совсем неплохие и полезные для проблемы работы. А сам Кучинский экспериментатор очень не средний, его опыты отличались и изяществом, и красотой, и убедительностью. В заглавии очерка эти опыты с полным основанием названы классическими.

Опыты заключались в следующем. На полированной поверхности медной или серебряной пластинки высокой степени чистоты произвольно располагались сферические крупинки из меди или серебра соответственно. В защитной атмосфере производился отжиг определенной длительности при определенной температуре. Затем металлографически исследовалась поверхность сечения образца в плоскости, перпендикулярной поверхности пластинок и пересекающей сферическую крупинку по диаметру. В этой плоскости можно было надежно измерить хорду x , по которой произошло припекание. Это можно было сделать тем более надежно, что исследовалось множество одинаковых крупинок, и, следовательно, величину x можно было усреднять по большому количеству экспериментально определенных значений. В опытах Кучинский варьировал следующие величины: температуру, время и диаметр крупинок. Он экспериментировал со сферическими крупинками, радиус которых изменялся от 4 до 350 микрон.

О результатах. Вначале — об ожидавшихся, о тех, которые доставляют экспериментатору просто радость (в восторг, как мы знаем, приводят неожиданные). Выяснилось, что закон $x^n \sim t$ (при $n=5$ для объемной и $n=7$ для поверхностной диффузии) оправдывается. Оказалось, что значение коэффициентов объемной диффузии и соответствующие энергии активации близки к тем, которые следуют из прямых определений этих величин в опытах, предполагающих использование радиоактивных изотопов. В те годы практически еще не было независимых определений параметров поверхностной самодиффузии и поэтому свои результаты Кучинский не мог ни с чем сравнить. В его опытах выяснилось, что в связи с малостью упругости пара меди и серебра механизм переноса через газовую фазу себя практически не обнаруживает.

Немного позже у нас будет повод обсудить перекрестные связи физики спекания со смежными научными направлениями. Здесь, однако, нельзя пройти мимо фундаментального результата Кучинского, имеющего прямое

отношение к «перекрестным связям». Дело в том, что его опыты убедительно указали на принципиальную и реальную возможность экспериментально определять константы самодиффузии — объемной и поверхностной, без применения радиоактивных изотопов. Экспериментально, в опытах по припеканию шариков, надо определить зависимость x от t , а затем по ее ходу определить величину A , которая известным образом связана с D_0 или D_s . Это — результат огромной важности: он, пожалуй, в ранге серьезного открытия. В те годы номенклатура изотопов, пригодных для диффузионных измерений, была ограниченной и поэтому возможность обойтись без них была крайне важна. Да и теперь, когда техника получения и использования изотопов очень развита, лучше обходиться без них — опасных для своего использования и требующих затраты огромного труда. Этот результат Кучинского оказал очень большое влияние на развитие исследований в области физики высокотемпературных процессов в твердых телах, а следовательно, и на решение многих технологических задач.

В заключение — критическое замечание. Рассматривая задачу о формировании контактного перешейка, Кучинский учитывал перенос вещества от выпуклых участков образца в область контактного перешейка. Он предполагал, что в объеме пары «крупинка—крупинка» и «крупинка—пластинка» ничего не изменяется, и в этом смысле последствия объемного, поверхностного и газового потоков идентичны. Такая ситуация действительно может иметь место и наблюдалась в проведенных опытах, однако необходимо подчеркнуть, что в этом случае сближение центров между крупинками не должно происходить, должен происходить лишь рост и упрочнение контакта между ними. Это означает, что в модели Кучинского, распространенной на прессовку, состоящую из множества контактирующих крупинок, нет места усадке. При отжиге плотность пористого тела будет оставаться неизменной, а его механическая прочность будет возрастать в связи с увеличением прочности контактов.

Физики восторгались первой работой Кучинского, однако их восторг разделялся не всеми технологами. Во всяком случае из числа тех, для которых важно получение плотного, беспористого изделия. И рассуждения, и расчеты, и опыты Кучинского, описанные в статье 1949 г.,

дают основание объяснить лишь упрочнение спекающейся прессовки, а не ее уплотнение.

Позже, на пути, указанном Кучинским, будет понято, в каких условиях уплотнение прессовки все же происходит. А сейчас мы будем ему благодарны за то, что содержится в его работе, и не будем его порицать за то, чего в ней нет.

Консультация у факультетского стеклодува

Как лучшим образом поставить эксперимент, результаты которого можно было бы надежно использовать для суждений о правильности теории Френкеля?

Строго говоря, френкелевский ответ на вопрос «почему?» в экспериментальной проверке не нуждается. Здесь теория справедлива справедливостью термодинамики. Если в результате частичного залечивания поры в состоянии матрицы абсолютно ничего не изменилось (именно это теория и предполагает!), а в состоянии пустоты в поре ничего измениться и не может, то самоочевидно, что стимулом процесса уменьшения объема поры явилось уменьшение свободной поверхностной энергии. Если бы эксперимент установил «факты», которые бы противоречили этому следствию теории, их нельзя было бы отнести к той категории, которая признается упрямой вещью; о них следовало бы сказать: тем хуже для фактов. Экспериментаторам не следует спорить ни с термодинамикой вообще, ни с законом сохранения энергии, в частности.

Экспериментально нужно проверить следующую из теории Френкеля кинетику уменьшения объема поры с помощью механизма вязкого течения. Здесь имеются, точнее — были, неясности, выяснить которые следовало экспериментально. Можно было усомниться в том, что френкелевское описание годится для кристаллических тел, так как заранее, вообще говоря, было неясно, что предлагаемая Френкелем связь между коэффициентом диффузии и коэффициентом вязкости равно справедлива для аморфных и кристаллических тел. Для аморфных справедлива, об этом свидетельствовали опыты, ранее проводившиеся с жидкостями, а вот в пригодности используемой связи между этими коэффициентами применительно к кристаллическим телам можно было сомневаться. Даже лучше так: следовало сомневаться. Последующие работы показали, что такие сомнения были очень основательными. Кроме того

требуемую теорией неизменность состояния матрицы просто и достоверно можно обеспечить, экспериментируя с аморфными телами. Отсутствие упорядоченности в расположении атомов в аморфном теле обеспечивает ему безопасность в смысле ухудшения или улучшения структуры: хуже быть не может, лучше быть не должно. А вот кристаллические тела в процессе высокотемпературного отжига могут свою структуру изменять, совершенствоваться. Теорией это не предусмотрено, не учтено.

Итак, понимая, что результаты опытов с кристаллическими телами могут оказаться двусмысленными, следует экспериментировать с аморфными телами, например со стеклом. Вопрос лишь в том, как приготовить образец. Расчет Френкеля подсказывает две возможности. Можно следить за изменением величины контактной хорды между двумя сферическими крупинками стекла. Так можно делать, однако задача об изменении хорды в процессе спекания в теории решена приближенно, а это значит, что сопоставление расчета с экспериментом всегда будет оставлять место и сомнениям, и чувству неудовлетворенности. Точно, без приближений решена задача об изменении объема сферической полости. Следить, однако, экспериментально за уменьшением объема сферической полости в стекле не просто, так как в объеме полости всегда есть газ и по мере ее сжатия газ все более и более будет тормозить процесс. Для того чтобы избавиться от этого мешающего обстоятельства, было решено следить за самопроизвольным изменением радиуса тонкого цилиндрического канала в толстостенной стеклянной трубке. В открытом канале давление не будет со временем увеличиваться. Теоретическая формула, описывающая процесс уменьшения диаметра цилиндрического канала, от той, которая была получена Френкелем для сферы, отличается лишь множителем $1/2$, так как при одинаковых радиусах кривизна цилиндрической поверхности вдвое меньше, чем сферической.

Именно такие опыты с цилиндрическими каналами и были поставлены. Стеклянные трубки в горизонтальной печи в условиях изотермического отжига медленно вращались вокруг своей оси, для того чтобы избежать прогиба под действием тяжести. Со временем диаметр канала уменьшался.

В полном соответствии с теорией радиус канала со временем уменьшался по линейному закону, и цилиндрические

поры залечивались точно за время, предсказываемое теорией, если полагать, что стекло имеет ту вязкость, которую оно обнаруживало в независимых опытах. С результатами измерений можно поступать по-иному: подчинить их теоретической формуле и таким образом вычислить величину вязкости. Разумеется, и этот подход также привел к успеху.

Опыты оказались успешными; есть все основания считать, что френкелевская теория правильно описывает кинетику переноса вещества при спекании, во всяком случае — для аморфных тел.

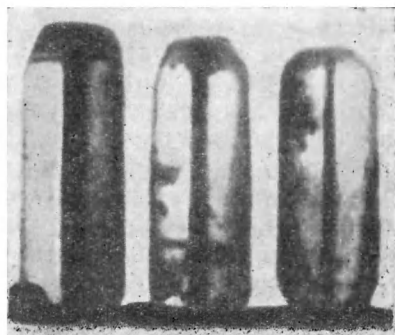


Рис. 6. Последовательные стадии залечивания цилиндрического канала в стеклянном капилляре

Теперь о консультации у стеклодува. Речь идет не об обычном стеклодуве, не о рядовом ремесленнике, а о высоком мастере, принадлежащем к той малочисленной группе выдающихся стеклодувов, искусство которых очень помогло становлению и развитию физики в Ленинграде, в Москве, в Харькове.

О великольном мастерстве Егора Васильевича Петушкова, о его роли в развитии физики в день юбилея с чувством искренней благодарности говорили и начинающие ученые и академики, которым на заре их деятельности очень много услуг оказало редкое умение стеклодува.

В 1972 г. харьковские физики торжественно отмечали сорокалетие со дня осуществления в Советском Союзе первой ядерной реакции. Она осуществлена была именно в Харькове. Наряду с учеными, зал, стоя, приветствовал и Егора Васильевича — непосредственного участника исторического события.

Если экспериментатор, не уверенный в успехе предприятия, просил Егора Васильевича изготовить из стекла при-

бор очень сложной формы, то на его вопрос «сможете ли?» Егор Васильевич обычно с улыбкой отвечал: «если вы сможете нарисовать». Нарисованное он выдувал с неизменным успехом.

Первые опыты по проверке теории Френкеля были поставлены явно неверно: в тонких стеклянных пластинках просверливались цилиндрические отверстия, велось наблюдение за тем, как они со временем затягиваются. И оказалось, что некоторые не затягиваются, а, наоборот, растягиваются, становятся большими. Егор Васильевич, не будучи обремененным теоретическими знаниями (не в пример студенту, который опыты проводил), истолковал несостоятельность его замысла. Он обратил внимание (и тут же проиллюстрировал свою мысль опытами на газовой горелке) на то, что судьба цилиндрического отверстия в плоской пластинке зависит от соотношения между диаметром отверстия и его толщиной: если толщина пластинки превосходит диаметр отверстия, то, следовательно, кривизна закругления поверхности цилиндрического отверстия в плоскости, перпендикулярной поверхности пластинки, будет меньшей, чем кривизна отверстия, и, следовательно, лапласовское давление, обусловленное второй кривизной, превзойдет лапласовское давление, обусловленное первой кривизной, и отверстие со временем схлопнется. Если же соотношение между размерами будет обратным, лапласовское давление, обусловленное закруглением цилиндра, окажется большим, и отверстие будет расширяться.

Я полагаю, что, внося ясность в проводимые опыты, Егор Васильевич не пользовался термином «лапласовское давление». Он, однако, абсолютно точно понимал его роль в процессе вязкого течения вещества в объеме полости. Его соображения о возможной конкуренции двух давлений в полостях сложной геометрии оказались очень к месту при дальнейшем развитии физики спекания. Но об этом — в другом очерке.

Слияние вязких сфер

О том, как Френкель решил задачу о вязком слиянии двух сферических крупинок одинакового радиуса, ранее уже было рассказано: сделав некоторые упрощения, он пришел

к заключению, что площадь сечения контактного перешейка пропорциональна времени. Это заключение нуждалось в экспериментальной проверке.

Опыты ставились следующим образом: соприкасающиеся маленькие сферические бусинки из стекла некоторое время выдерживались при высокой температуре, затем охлаждались. На охлажденных бусинках измерялась ширина контактного перешейка, а потом все повторялось сначала: бусинки нагревались, выдерживались, охлаждались, измерялись. В каждом таком цикле добывалась одна экспериментальная точка. По пяти—десяти точкам строилась зависимость квадрата ширины контактного перешейка (эта величина пропорциональна площади контакта) от времени. Экспериментальные точки не совсем точно укладывались на прямую, но в общем, как и предсказывает формула Френкеля, прямая получалась.

Еще раз повторим и подчеркнем слово *маленькие* — сферические бусинки имели диаметр не более полумиллиметра. С бусинками более крупными экспериментировать нельзя, так как они будут деформироваться под влиянием собственной тяжести, а этого модель Френкеля не предусматривает. Специально не подчеркивая этого, Френкель предполагал, что бусинки подвержены лишь силам, которые обусловлены наличием поверхностного натяжения, т. е. находятся в условиях, когда силы тяжести их не деформируют.

Итак, круг как будто замкнулся: экспериментатор подтвердил правоту теоретика. И все же, быть может, он увидел не все? Быть может, согласие теории и эксперимента иллюзорно, быть может, это согласие не точное, а «в среднем»? Для теоретика, определившего задачу и те допущения, которые он делает, решая ее, «упрощения» простительны, а от экспериментатора, когда в этом возникает нужда, можно потребовать доподлинную фотографию с деталями, а не «карикатуру», в которой сохраниены лишь самые броские черты реального объекта.

Опыты с микроскопическими бусинками — не лучшим образом поставленные опыты. Во-первых, бусинки малы и поэтому некоторое изменение их формы в процессе взаимного слияния обнаружить непросто. Во-вторых, они не абсолютно сферические. В-третьих, пусть немного, но сила тяжести все же искажает форму бусинок, размягченных температурой. В-четвертых, пять—десять точек, рас-

сеянных вокруг прямой, — не стопроцентная гарантия выполнения предсказаний теоретика.

Явно возникает необходимость в опыте, который надо поставить так, чтобы избавиться от возможных упреков, перечисленных в последовательности «во-первых», «во-вторых» и т. д.

Все перечисленные упреки и подозрения теряют основания, если опыт поставить так. Два одинаковых по весу бесформенных кусочка вязкого вещества, допустим смолы, следует поместить в жидкость, плотность которой в точности совпадает с плотностью смолы и в которой смола не растворяется. Вскоре, если температура жидкости достаточна, бесформенные кусочки превратятся в абсолютно точные сферы, как это имеет место в классическом опыте Плато. В этом случае не следует бояться, что сила тяжести исказит форму сфер, так как ее действие компенсируется архимедовой силой. Это дает экспериментатору возможность изучать не полумиллиметровые бусинки, а крупные сферы и, не прибегая к микроскопу, все происходящее в процессе слияния сфер заснять с помощью кинокамеры. Снимая фильм (он назван «Слияние вязких сфер»), мы экспериментировали со сферами диаметром 5 см. Разобщенные сферы приводились в контакт, и включалась кинокамера. Весь процесс оказывался запечатленным на огромном количестве кадров — более тысячи. Для игрового фильма это число кадров ничтожно. На них можно запечатлеть не более того, что в жизни героев вмещается в одной минуте. А для экспериментатора 1000 кадров — это 1000 экспериментальных точек! По этим точкам можно построить очень надежную кривую, которая отражает интересующую экспериментатора зависимость изучаемой характеристики от времени. Наблюдая за слиянием крупных сфер с помощью кинокамеры, можно получить истинный портрет явления и понять, насколько интуиция и зоркость теоретика позволили ему нарисовать «карикатуру», которая и не искажает натуру, и не льстит ей.

Кадры фильма рассказывают о том, что в основном Френкель прав, но только в основном. Действительно, быстрее иных участков поверхности движется вогнутая область контактного перешейка, но движется не только она. Оказывается, что, стремясь поскорее слиться, сферы меняют свою форму и рядом с перешейком. Поэтому центры сфер сближаются быстрее, чем это следует из расчетов

Френкеля. Поэтому и площадь контакта со временем изменяется по очень сложному закону, а френкелевский закон проглядывает сквозь последовательность огромного числа точек лишь как нечто усредненное, справедливое приближенно. Это рассказывает фильм о той стадии, которую описал теоретик. Кинолентой, кроме того, запечатлены и более далекие стадии слияния сферических капель, которые описать с помощью формул чрезвычайно трудно. Начинает перемещаться вещество во всем объеме сфер, в каждой точке с разной скоростью и в разных направлениях, и ока-

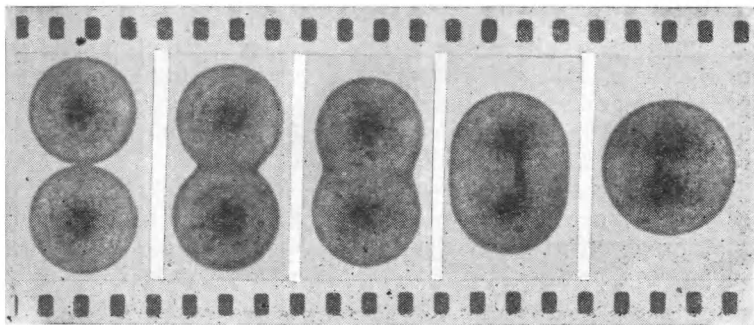


Рис. 7. Последовательные стадии слияния вязких сфер

зывается практически невозможным усмотреть черты, пригодные для создания похожей «карикатуры».

Подведем итог сказанному. Начнем с благодарности теоретику. Надо обладать зоркостью и интуицией мастера, чтобы, отбросив некоторые детали явления, сохранить его существо и описать сравнительно простыми средствами. Вот уже четверть века идея Френкеля определяет деятельность всех тех, кто занимается изучением процесса спекания. Кинокамера не отменила исследование четвертьвековой давности, а лишь указала на детали, от которых интуиция теоретика освободила сложное явление.

Два дилатометрических опыта

Все то, о чем рассказано на предыдущих страницах, относится либо к теориям, основанным на упрощенных модельных представлениях о реальном процессе, либо к мо-

дельным экспериментам, которые призваны судить справедливость упрощенных теорий. В плане академическом круг как будто замыкается: модельные эксперименты не осуждают «модельные теории». Эти теории, однако, следует столкнуть если не с фактами, следующими из технологической цеховой практики, то хотя бы с экспериментами, поставленными на объектах, более близкими к промышленным изделиям, чем стеклянные капилляры или правильные шарики, расположенные на полированной поверхности. Попросту говоря, нужно сопоставить идеи и формулы модельных теорий с результатами опытов по усадке тел, полученных прессованием реальных бесформенных дисперсных порошков, и, следовательно, содержащих множество пор произвольной формы. В этом очерке — рассказ о двух принципиально важных дилатометрических опытах и о том, к чему привело сопоставление результатов этих опытов с теорией.

У читателя может возникнуть вопрос: зачем, собственно, сопоставлять «модельные теории» с экспериментом, выполненным в условиях, которые не предусмотрены теориями?

Отвечаю: для того, чтобы увидеть меру отличия реальной ситуации от модельной, чтобы, анализируя эти отличия, понять, как следует строить физическое описание процесса усадки в реальной прессовке. Здесь модельная теория играет роль как бы отправной позиции, начала отсчета.

В одном из опытов объектом был пористый цилиндр из стекла, а в другом — пористый цилиндр, полученный прессованием порошка меди гальванического происхождения.

В смысле процедурном опыты были тождественными: цилиндр помещался в дилатометр, и при некоторой постоянной температуре велось наблюдение за уменьшением его длины во время спекания. По результатам измерения строилась кривая зависимости относительной усадки $\epsilon = \Delta l / l$ (Δl — изменение длины, l_0 — начальная длина).

Обсудим порознь кривые $\epsilon(t)$ зависимости усадки от времени, полученные в каждом из опытов. Кривую, полученную в опытах с аморфным веществом, далее мы будем называть « a -кривая», а кривую, полученную в опыте с кристаллическим веществом, мы будем именовать « k -кривая».

Оба описанных опыта — фундаментальны, и «а- и k-кривые» принципиально важны, поэтому совершенно оправданна попытка истолковать и количественно описать эти кривые.

Так как мы ведем повествование в плане историческом, попытаемся это сделать, основываясь на тех знаниях о процессе спекания, которые были известны к тому времени, когда кривые были получены. Напомню, что речь идет о начале 50-х годов. Сперва будем основываться на идеях Френкеля.

Сделаем некоторые предположения, упрощающие нашу задачу, заботясь при этом о том, чтобы они не слишком далеко увели нас от реальной ситуации. Предположим, что:

а) все поры в образце идентичны и являются сферами, радиус которых в начале спекания был R_0 ;

б) каждая из пор, залечиваясь, ведет себя независимо от соседних пор. Для этого надо считать, что поры находятся друг от друга на расстоянии, существенно большем, чем их радиус;

в) экспериментально наблюдающееся изменение объема образца есть результат простого суммирования изменения объема каждой из пор;

г) изменение радиуса каждой из пор описывается уже встречавшейся нам формулой Френкеля. В наших рассуждениях она является основной, исходной, и мы запишем ее еще раз

$$R_t = R_0 - \frac{3}{4} \frac{\alpha}{\eta} t.$$

Сделанных предположений достаточно, чтобы вычислить зависимость величины усадки от времени t . Это можно бы сделать, не выходя за пределы математической образованности семиклассника. Идя, однако, навстречу интересам читателя, побаивающегося формул, попытаемся, так сказать, «на пальцах» представить себе, как должна была бы выглядеть конечная формула теории. Так как, согласно Френкелю, радиус каждой из изолированных пор уменьшается с постоянной скоростью, ее объем, а следовательно, и объем всей прессовки со временем должен уменьшаться со скоростью, убывающей во времени. Попросту говоря, с замедлением. И еще одно очевидное утверждение: сопоставляя конечную, не найденную нами формулу с экспериментальной кривой, мы

должны иметь возможность найти отношение α/η . Это очень важная возможность, так как, если такое отношение окажется правильным, у нас будут основания полагать, что теория верна. Во всяком случае не лишена смысла.

Обсудим вначале « α -кривую». Внешне она напоминает расчетную, что само по себе, разумеется, еще не является окончательным свидетельством в пользу согласия теории и эксперимента. Выясняется, что теоретическая и экспериментально построенные кривые хорошо совмещаются,

если отношение $\alpha/\eta \simeq 3 \cdot 10^{-8} \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2 \text{ нз}}^*$. Из независимых опытов (их результаты вошли в справочные таблицы) следует, что у стекла при температуре нашего опыта $\alpha \simeq 3 \cdot 10^2 \text{ эрг/см}^2$, а $\eta \simeq 10^{10} \text{ нз}$. Это означает, что α/η совпадает с тем, которое следует из дилатометрического опыта.

Элементарная теория усадки пористого тела имеет явный успех, если ее применять к описанию « α -кривой». Даже больший, чем можно было ожидать при принятых упрощениях. Теоретическая и экспериментальные кривые немного расходятся при больших временах, когда усадка идет медленнее, чем это предсказывает теория. Это естественно объясняется возрастающим по мере уменьшения объема пор тормозящим влиянием газа, который в них заключен. Основательность такого предположения подтверждается тем, что теоретическая кривая пересекает ось времени, что, очевидно, не может соответствовать экспериментальным данным, так как давление газа в порах будет препятствовать достижению нулевой пористости. Результаты опыта со стеклянным образцом прямо не опровергают теорию Френкеля, скорее подтверждают ее.

Попытаемся теперь обсудить « k -кривую». Попытка законная, так как Френкель, на идеях которого основан расчет, оставшийся за текстом, разницы в поведении аморфных и кристаллических тел не усматривал.

Если воспользоваться известными в литературе данными о величинах α и η , относящимися к меди при температуре нашего опыта, то оказывается, что отношение этих величин $\alpha/\eta \simeq 10^{-11} \text{ эрг/см}^2 \text{ нз}$. Из сопоставления экспериментальной кривой с расчетной следует существенно иная величина: $\alpha/\eta \simeq 10^{-7} \text{ эрг/см}^2 \text{ нз}$. Результат грустный:

* Пуаз (нз) — единица измерения коэффициента вязкости. Вязкость воды, например, при 20° С равна около 10^{-2} нз .

для описания «*k*-кривой» явно нужна другая теория. Основанная на френкелевских формулах не годится!

Попробуем теперь представить себе другую теорию, основав ее на формулах Пинеса. Эту теорию — диффузионную — следуя формальной логике, надо было бы строить исходя из тех же упрощений, которыми мы воспользовались при построении предыдущей, заменив лишь исходное соотношение иным соотношением, которое получил Пинес и которое справедливо для кристаллических тел. Ранее оно нам уже встречалось, но ввиду важности и для удобства перепишем его еще раз

$$R_t^3 = R_0^3 - \frac{6\alpha\omega D_0}{kT} t.$$

Здесь, однако, всплывает вопрос, без ответа на который нельзя браться за построение новой теории. Дело в том, что формула Пинеса описывает закон, которому подчиняется уменьшение радиуса поры со временем вследствие ухода из нее вакансий. Дальнейшая судьба вакансий в формуле не учтена. А ведь исчезновение поры, распавшейся на вакансии, еще не означает, что произошла усадка. Для того чтобы она произошла, необходимо, чтобы вакансии исчезли. Как? Куда? Когда? Естественнее всего им провалиться в те соседние поры, размер которых больше и концентрация вакансий вблизи них меньше, но в этом случае не только не будет усадки, но и не все поры будут залечиваться!

Не умея пока разъяснить эту трудность, поступим «беспринципно»: временно отмахнемся от нее, допустим, что вакансии куда-то исчезают. Именно куда-то, не важно куда! Допустим, что важен лишь уход вакансий из пор, а дальнейшую их судьбу сочтем несущественной. Пока.

Конечная формула этой теории не описывает экспериментальную кривую даже качественно. Согласно формуле, зависимость $\epsilon(t)$ должна быть прямой, а экспериментальная «*k*-кривая» — именно кривая, а не прямая. Согласно эксперименту, скорость усадки не остается во времени постоянной, как это предсказывает наша формула, а уменьшается. Допустим еще одну «беспринципность»: закроем глаза и на это. Сравним расчетную и экспериментально найденную величины усадки лишь для одного времени спекания. Оказывается, что после спекания в течение $t=3$ часа значение ϵ , следующее из эксперимента,

$\simeq 10^{-1}$, а следующее из теории $\epsilon \simeq 10^{-4}$! Оценка приближенная, но расхождение на три порядка — заведомо за пределами возможной ошибки.

Три порядка — это расхождение итоговое. Не менее разительным является и иное расхождение теории с экспериментом, состоящее в том, что в начале процесса его истинная скорость превосходит предсказываемую теорией в 10^5 раз.

Два заведомо неправильных «беспринципных» допущения лишь помогли нам отчетливее увидеть несостоятельность обеих теорий — и вязкостной и диффузионной, — когда речь идет об описании « k -кривой». Тем технологам, которые занимаются спеканием прессовок из аморфных порошков, физики предлагают надежную теорию, а тем, которые работают в области порошковой металлургии или производства огнеупорных материалов из кристаллических порошков, физики толком ничего не предлагают. Точнее, не предлагали в начале 50-х годов.

Последуем за развивающейся наукой, дойдем до того времени, когда в глазах технологов физики окажутся в более выигрышном положении.

Второй попутный итог

Подведем второй попутный итог. Он относится к концу 40-х — началу 50-х годов. Выполненные к этому времени модельные опыты убедительно свидетельствуют о том, что основные физические идеи, сформулированные в первых теоретических работах, состоятельны. Механизм вязкого течения, по Френкелю, во всяком случае применительно к аморфным телам, экспериментально подтверждается количественно. Пинесовское прочтение формулы Кельвина оказывается вполне разумным и подтверждается опытами по припеканию сферических крупинок к пластинкам и друг к другу. И все же остается чувство неудовлетворенности, вызванное тем, что теории оказываются несовмещающимися.

В начале 50-х годов почти все студенты, оканчивавшие физический факультет Харьковского университета по кафедре профессора Пинеса, выполняли экспериментальные дипломные работы, которые были посвящены различным вопросам физики спекания металлических прессовок. Строили кривые усадки, металлографически изучали

структуру спекаемых прессовок, изучали влияние давления на усадку, следили за изменением сопротивления спекаемых пористых брусков электрическому току, измеряли теплоемкость прессовок в процессе их спекания. Во время защиты дипломной работы, докладывая результаты своих исследований государственной экзаменационной комиссии, студенты кончали доклад стандартной фразой-рефреном: теория Френкеля неправильна, теория Пинеса правильна! Студенты неизменно наталкивались на несовместимость теорий, а экспериментируя с кристаллическими объектами, они легче объясняли результаты, основываясь на идеях теории Пинеса.

Мне запомнилась шутка одного из студентов. Он выполнял дипломную работу, тема которой была весьма далека от физики спекания. Защищал он ее после своих товарищей, повторявших один и тот же «рефрен». Этот студент свое слово перед комиссией начал так: «Как известно, существует две теории спекания кристаллических порошков — теория Френкеля и Пинеса. Первая — неправильная, вторая — правильная. Ко мне это никакого отношения не имеет, но, как человек порядочный, я не могу об этом не заявить в открытую!»

Шутка остается шуткой, но в те годы именно так и полагали. Выполненные к тому времени эксперименты не давали оснований для совмещения двух теорий, не подсказывали той, явно недостающей идеи, которая помогла бы это сделать. Быть может, такова природа вещей, а общего подхода к проблеме и не существует? Между тем общие соображения и физическая интуиция подсказывали, что должно существовать единое описание процесса, справедливое и для аморфных и для кристаллических тел.

Можно было бы вопреки интуиции смириться и с существованием на законном основании двух несовмещающихся теорий, каждая из которых справедлива для различного типа твердых тел: одна — для аморфных, другая — для кристаллических. Такое смирение, однако, не создало бы даже иллюзии благополучия, так как ни одна из теорий не способна была описать усадку пористых прессовок из кристаллических порошков. И все-таки и интуиция, и так называемые общие соображения требовали совмещения теорий.

Итак, при заведомой разумности идей обеих частных теорий проблеме явно не хватает идеи, которая могла бы

эти теории объединить. Возможно, появившись, эта идея могла бы пояснить, в каких условиях расстояние между припекающимися сферами в опытах Кучинского уменьшалось бы и происходило не только увеличение контактного перешейка, но и сближение центров, т. е. не только увеличение механической прочности, но и собственно усадка.

Проблеме явно не хватает еще одной идеи, которая могла бы помирить по существу правильную, экспериментально подтвержденную модельными опытами мысль о возможности диффузионного растворения пустоты, с дилатометрическими кривыми, которые «резко возражают» против прямолинейного приложения этой идеи к описанию усадки пористой прессовки. Быть может, эти идеи должны родиться вне физики спекания, прийти в нее из смежной научной проблемы, развивавшейся вдоль параллельной магистрали? В пределах физики спекания поиски таких идей приводили к нагромождению ошибок и непоследовательностей.

В начале 50-х годов появлялись статьи, в которых делались попытки «починить» идею диффузионной теории, помирить ее с дилатометрическими « k -кривыми». В этих статьях, в частности, развивалась следующая логика. Величине коэффициента самодиффузии в формулах теории не следует придавать смысл константы, а считать ее в начале процесса искусственно завышенной и в течение процесса — монотонно убывающей так, как это должно быть, для того чтобы формулы описывали дилатометрические « k -кривые». Предлагался и конкретный механизм такого поведения коэффициента самодиффузии. Так как коэффициент самодиффузии атомов $D_0 = D_v \xi_0$ (где D_v — коэффициент самодиффузии вакансий, а ξ_0 — их концентрация), то считалось, что повышение D_0 обусловлено повышением ξ_0 . В решетке металлических порошинок имеются искажения; при высокой температуре они, залечиваясь, рожают вакансии. Эти вакансии и обуславливают повышение коэффициента самодиффузии. Затем эти вакансии постепенно (так диктует дилатометрическая кривая!) уходят из решетки, и коэффициент самодиффузии падает.

Эта логика по существу не устраняла противоречие между теорией и дилатометрической « k -кривой»; она лишь создавала иллюзию благополучия. Даже если согласиться

с идеей об определяющей роли избыточных вакансий, нельзя не заметить, что, во-первых, их наличие отнюдь не помогает ответить на принципиально важный вопрос: «Куда деваются вакансии, ушедшие из пор?» Но оказывается, что еще есть и не менее серьезное «во-вторых». Для того чтобы помирить теорию и кривую, надо предположить, что в начале процесса истинная концентрация вакансий $\xi_i \simeq 10^3 \xi_0$, т. е. $\frac{\Delta \xi}{\xi_0} \simeq 10^3$, в то время, когда вблизи пор, даже малых, радиус которых $R \simeq 10^{-5}$ см, величина $\frac{\Delta \xi}{\xi_0} = \frac{2\alpha}{R} \frac{\omega}{kT} \simeq 10^{-1}$. Это значит, что избыточные вакансии будут проваливаться в поры и, следовательно, увеличивать их объем, а не способствовать их залечиванию. Как говорится, все хорошо за исключением «пустяка»!

В те годы, возражая самим себе, физики поставили простой опыт, результаты которого почти всех их убедили в ошибочности идеи о «целебной» роли избыточных вакансий. К сожалению, не всех, но почти всех! Некоторые долго держались за эту идею вопреки очевидности фактов. Опыт был такой. Отжигали пластинку меди гальванического происхождения, решетка которой заведомо обладала почти такими же искажениями, как и порошинки меди, полученные из гальванической ванны. Оказалось, что во время отжига в медной пластинке появляются и растут поры. Подчеркнем факт: поры растут! Не уменьшаются, а растут! Идея избыточности вакансий явно не годится!

Можно подвести второй попутный итог — приговор суда эксперимента. Модельные опыты подтверждают правильность основных физических идей теории. Указания на возможные пути слияния этих идей из модельных опытов не следуют. Дилатометрические опыты обнаруживают кричащее противоречие между теорией и экспериментом. Попытка убрать это противоречие, введя в теорию представление о роли избыточных вакансий, оказалась несостоятельной.

Дальнейшее развитие теории явно нуждается в новых идеях.

ПОИСКИ ФОРМУЛЫ

Скорость усадки (или уплотнения) пористого тела должна увеличиваться с температурой и уменьшаться со временем. О справедливости сформулированного утверждения свидетельствуют и многочисленные лабораторные измерения, и обширная многолетняя технологическая практика. Об упомянутой закономерности свидетельствует несметное количество реальных кривых усадки, конкретный вид которых зависит от столь же несметного количества обстоятельств: метода получения порошка, его возраста, условий прессования, скорости нагрева до температуры изотермической усадки и т. д. и т. д. В этих сложных обстоятельствах для технологов важно иметь формулу, которая бы предсказывала поведение прессовки данной пористости, в данных условиях спекания, полученного из порошка данной предыстории. Чтобы на коробке, в которой поступает порошок в цех, были бы написаны необходимые данные. Их следует подставить в формулу, а она скамандует: поступай так-то и так-то и получишь то-то и то-то. Эдакая формула-команда, «формула-мечта», в какой-то мере предел мечтаний, которые рождаются потребностями технологической практики.

Вопрос о том, существует ли такая формула и какова ей возможная цена, обсудим позже, а здесь лишь заметим, что поиски такой формулы — многолетняя забота очень важной категории ученых, деятельность которых протекает в пограничной полосе: по одну сторону полосы — цеховые технологи, по другую — рафинированные физики.

Существует ли искомая формула?

Прежде чем ответить на этот вопрос, сделаем обзор экспериментальных фактов, которые должны найти отражение в формуле-мечте. Не всех — их множество, а лишь самых важных.

Во-первых, в условиях изотермического отжига скорость усадки пористой прессовки со временем уменьшается. Это — фундаментальный факт.

Во-вторых, оказывается, что прессовка из предварительно отожженного порошка при прочих равных условиях уплотняется в меньшей мере. Качественно объяснить этот результат нетрудно. Отжиг порошка сопровождается залечиванием дефектов в их структуре, а это означает, что диффузионные процессы переноса массы, необходимые для свершения усадки, будут происходить медленнее.

Собственно говоря, это объяснение даже и не качественное, а некий суррогат, так как для создания иллюзии объяснения мы воспользовались почти бессодержательным сочетанием слов «залечиваются дефекты». Их становится меньше или они становятся менее существенными? Или происходит и то и другое одновременно? Или происходит вначале одно, а потом другое? Пока, не пытаясь отвечать на все эти вопросы, удовольствуемся иллюзией объяснения, которая даст возможность двигаться дальше.

В-третьих, оказывается, что чем медленнее происходит нагрев прессовки до температуры изотермического спекания, тем меньшей будет усадка в изотермическом режиме. Это, видимо, значит, что от скорости нагрева зависит степень дефектности порошка, сохранившаяся к моменту достижения температуры спекания.

В-четвертых, если нагрев производить ступенчато, делая на каждой температурной ступеньке остановку, а затем скачкообразно переместиться на более высокотемпературную ступень, скорость усадки при этом скачкообразно возрастает. Это значит, что в процессе усадки на предыдущей температурной ступени в прессовке сохранились такие искажения, которые на этой ступени либо не залечивались вообще, либо залечивались очень медленно, а при повышении температуры они начали активно залечиваться, внося вклад в усадку.

В конце 40-х годов, когда делались первые попытки отыскать формулу-мечту, в слово «искажения» не вкладывали отчетливого содержания. Просто полагали, что искажения — это плохо, а в «плохой» структуре то, что приводит к усадке (например, диффузия), происходит быстрее. Я, быть может, чуть-чуть утрирую, однако не более того!

На вопрос, поставленный в заглавии очерка, хочется ответить отрицательно: не существует искомая формула, не может существовать, так как процесс, который ей надлежит описывать, зависит от переплетения множества плохо или вообще не контролируемых причин. И тем не менее поиски формулы велись активно.

Естественно представить себе два различных пути поисков. Первый путь мог бы быть следующим. Надо применить совершенные методы физических исследований к изучению дефектной структуры порошков, выяснить существо тех дефектов, наличие которых определяет кинетику усадки, и затем, во всеоружии понимания, отыскать формулу. Этим путем должны были двигаться физики. В середине 50-х годов они попытались это сделать. Измеряли теплоемкость порошков в процессе нагрева и изотермического отжига, рентгенографически исследовали расположение атомов в решетке порошинок, следили за изменением омического сопротивления прессовок в процессе их спекания, с помощью оптического и электронного микроскопов изучали строение контактов в прессовке.

Успеха физики, однако, не достигли. Их результаты чаще всего носили характер негативный, т. е. физики могли утверждать, что исследованная ими характеристика не может явиться источником нужных сведений. Точнее говоря, дело обстояло даже хуже. Физики всякий раз убеждались в том, что те искажения, которые могут быть обнаружены доступными им методами исследования, исчезают из прессовки при температуре, когда усадка еще практически не происходит. А вместе с ними исчезает и надежда воспользоваться представлением об искажениях для поисков формулы. Не решив задачу в первых атаках на нее, физики к задаче охладели.

Ученые-технологи пошли иным путем. Они не разнообразили методы исследования, а просто добросовестно, с помощью dilatометрических установок или, и того проще, с помощью обычного микрометра регистрировали изменение линейных размеров прессовки при различных режимах спекания. По полученным данным строили кривые зависимости усадки от времени, а затем пытались втиснуть кривую в какое-нибудь математическое соотношение, приспособить несложную математическую функцию к описанию кривой.

Математика учит, что плавную кривую, подобную кривой усадки, можно описать с помощью множества различных уравнений, в которых имеются два или большее число произвольных параметров. Ученые-технологи перебрали много вариантов таких формул, каждый раз радуясь тому, что полученные ими экспериментальные данные (десяток два кривых!) ими же предположенным вариантом формулы описываются удовлетворительно. Однако со всей совокупностью характеристик процесса эти формулы не согласовывались. Создавалось впечатление, что они близки к формуле-команде, но ею не являются.

В следующем очерке мы узнаем, что, как это ни странно, но почти неправдоподобно согласующаяся с экспериментом формула все-таки отыскалась.

Удачная находка Ивенсена

Рассказывая об описании процесса усадки реальной прессовки, я с полным правом пользуюсь словами «поиски», «находки», «удача».

Если не следовать дорогой физиков, то отыскать формулу может лишь удачник, обладающий, однако, и аналитическим умом, и проницательностью, достаточными для того, чтобы увидеть все то, что из находки следует, чтобы не пройти мимо удачи, не счесть блеснувший на солнце золотой слиток обломком разбитого обожженного кувшина.

В 1947 г. в «Журнале технической физики» появились статьи Владислава Александровича Ивенсена, в которых автор сообщал, что, изучая кинетику спекания пористых прессовок из порошков металлов, он обнаружил закономерность, заключающуюся в том, что прессовки с различной начальной пористостью, полученные прессованием одного и того же порошка, при различных давлениях обнаруживают постоянство относительного сокращения объема пор, т. е. отношение объема пор после спекания (V_c) к объему пор перед спеканием (V_0) есть величина постоянная

$$\frac{V_c}{V_0} = \text{const.}$$

Ивенсен сообщил данные опытов с прессовками из никелевого порошка. Начальная плотность исследовавшихся

прессовок изменялась от 3,43 до 5,42 г/см³; после спекания она оказывалась в интервале от 6,04 до 7,46 г/см³. А вычисленное по этим данным отношение V_c/V_0 оказалось неизменным и равным $0,285 \pm 0,001$. (О такой точности экспериментаторы иногда говорят «неприличная»!)

Серией тщательно поставленных дилатометрических опытов В. А. Ивенсен выяснил область применимости обнаруженной им закономерности и показал, что она выполняется для большого количества кристаллических порошков, отличающихся и сортом вещества, и происхождением, если в полученных из них прессовках нет замкнутых пор, заполненных газом. Расширяясь, этот газ может искажать свободное спекание. А, как правило, при свободном спекании выполняется постоянство относительного сокращения объема пор.

Почему выполняется? Неясно, но выполняется!

Найденная закономерность и есть та удачная находка, которую Ивенсен не упустил, а сумел воспользоваться для получения формулы, которая в предыдущем очерке именовалась искомой.

Ход его рассуждений был следующим. Так как постоянство относительного сокращения объема пор должно было бы выполняться, если в качестве начального взять любой момент на кривой усадки, то, очевидно, можно рассчитывать на то, что и кривая усадки подчиняется какой-то закономерности, восходящей к постоянству относительного сокращения объема пор. Такие рассуждения, разумеется, ничего не доказывают. Но они — добрая подсказка, основание для поисков такой закономерности.

Методы поисков Ивенсен не разнообразил. Как и первая серия опытов, в которой было установлено постоянство сокращения объема пор, вторая серия была также дилатометрической. В этой серии было обнаружено, что скорость сокращения объема пор находится в простой степенной зависимости от объема пор, достигнутого к данному времени спекания. Эта экспериментально надежно установленная закономерность является единственным основанием для того, чтобы после математических преобразований, которые по сложности не выходят за пределы элементарной алгебры, получить формулу, которая связывает объем пор в момент начала и к моменту времени t изотермического спекания соответственно; q — коэффициент, имеющий размерность 1/сек, а по физиче-

скому смыслу он означает скорость изменения объема пор в единичном объеме прессовки в начальный момент времени, m — безразмерная величина.

$$V_t = V_0 (1 + qmt)^{-\frac{1}{m}}.$$

Здесь необходимо перевести дыхание. Полученная или, лучше сказать, найденная формула не основана на каком-либо понимании существа физических процессов, обуславливающих кинетику уплотнения. Она — счастливо найденное обобщение экспериментальных фактов. Она — формула эмпирическая, в которой присутствуют две константы (q и m). Смысл этих констант (разумеется, не тот, который удовлетворил бы стремящихся к пониманию механизма процесса, как говорится, «на атомном уровне») следует из формулы. Величиной q учитывается начальная скорость усадки, а величиной m — уменьшение этой скорости со временем. Для различных прессовок и различных условий спекания эти константы, естественно, различны, и узнать их можно лишь после того, как экспериментально найденная кривая усадки и ее ход сопоставлены с формулой. Важным, однако, является то обстоятельство, что две такие константы, с помощью которых можно описать усадку, существуют.

К формуле Ивенсена мы еще вернемся — оказалось, что в ней заключено немало «взрывчатки». А пока что ограничимся констатацией факта: формула, способная описать кинетику усадки, найдена. Повторяю: найдена, а не получена на основе ясного понимания существа процессов, сопутствующих усадке. В каком-то смысле это обстоятельство придает формуле особый интерес, делает ее привлекательной, как привлекательно все непонятное.

Здесь физики вправе высказать неудовлетворение упрощенным подходом к проблеме, вправе требовать от Ивенсена заведомо не известного ему объяснения физического смысла величин q и m . Он, однако, пренебрегая разумными претензиями физиков, оказался прав правотой победителя, который, по пословице, суду не подлежит. Недостаточная искушенность технолога в тонкостях физики «на атомном уровне» освободила его от того парализующего влияния образованности, которое испытывали физики, и в какой-то мере помогла найти точную и гибкую формулу.

У поэта Бориса Слуцкого есть стихотворение о том, что «сухой от разума расчет» и строгая логика губят поэзию, и что поэтических глубин (или высот!) достигают необремененные многоопытностью, фантазирующие там, где жизненный опыт считает фантазию неуместной. Слуцкий завидует тому, не скованному осведомленностью, который

С разбега прыгнет в пенный вал,
Достигнет сразу же предела,
Где я и в мыслях не бывал.
Вот в этом, видимо, все дело!

Вернемся к проблеме «активности». К сожалению, ничего более определенного с физической точки зрения к тому, что было сказано в начале очерка, добавить нельзя. Ивенсен не без оснований предлагает характеризовать «активность» порошка двумя константами: теми константами, входящими в его уравнение, — величинами q и m , которые в себе содержат какие-то усредненные сведения об активности. Сейчас это уместно, скажем точнее: терпимо; и все же знание этих феноменологических величин не должно и не может заменить знания тех физических процессов, которые определяют скорость усадки на различных ее этапах.

В заключение я хочу предупредить читателя, что формулу Ивенсена не следует воспринимать как нечто безоговорочно универсальное, описывающее кинетику усадки во всех без исключения случаях, встречающихся в технологической практике. Такое волшебство ей не свойственно, во многих случаях она оказывается бессильной. Оценивая формулу, следует, однако, не столько ставить ей в вину случаи, когда она оказывается бессильной, сколько ставить в заслугу огромное число случаев, когда она приносит успех.

Цена формуле

Научный результат — медаль двусторонняя: на одной стороне обозначена его познавательная, эвристическая стоимость, на другой — прикладная, практическая. Со временем соотношение между этими стоимостями не остается неизменным, но, если результат истинный, не

иллюзорный, — надписи не стираются на обеих сторонах медали.

Нам предстоит обсудить значение формулы Ивенсена и в плане эвристическом, и в плане прикладном.

Исторически так сложилось, что эта формула возникла не на той центральной магистрали, по которой развивались физические исследования процессов спекания. В каком-то смысле она опередила эти исследования. Пренебрегая конкретными деталями и даже не ведая о них, эта формула выразила то, что физики, заботясь о строгом чередовании причин и следствий в логических построениях, могли бы выразить очень не скоро. Формула Ивенсена появилась в 1947 г., но и спустя четверть века ясного физического толкования ее еще нет. А в наше время четверть века — очень большой срок для развивающейся науки!

Проблема «активности», которую физикам предстоит решать, возникла, разумеется, не только в связи с формулой Ивенсона. Однако эта формула и анализ вытекающих из нее следствий — существенное подспорье для ищущих ответа на вопрос: что такое «активность»? Владислав Александрович Ивенсен свою многолетнюю, очень плодотворную деятельность, посвященную развитию феноменологического описания усадки, в разговоре со мной однажды определил как «возделывание почвы для произрастания физических идей в области науки о спекании». Объективно дело, видимо, так и обстоит. В этой важной работе он, разумеется, не одинок.

Большая познавательная ценность формулы заключается в том, что она — своеобразная, сжатая в четверть строки программа физических исследований. Не исчерпывающая программа, не единственный параграф в программе, но параграф существенный, важный.

Судьба формулы в плане прикладном сложилась не лучшим образом. Она могла бы стать подспорьем цеховых технологов при разработке технологических процессов одноступенчатого и многоступенчатого спекания, могла бы помочь обоснованно классифицировать порошки. Однако за эти 25 лет в цех формула пока еще не проникла. То ли вследствие недостаточной пропаганды, то ли вследствие консерватизма цеховых технологов, которым всякий раз, перед внедрением в цеховую практику новинки, надо преодолевать психологический барьер. Так или иначе, но формула до сих пор еще не в цехе.

Ученые-технологи часто сетуют на барьеры, препятствующие проникновению их достижений в цех, почти с тем же правом, с которым физики сетуют на барьеры, которые препятствуют усвоению их достижений учеными-технологами. Все эти барьеры преодолеваются временем и людьми. И можно надеяться, что ивенсионовская формула найдет путь в цех. Будет она превращена в номограммы, справочные таблицы, в сводки нормализованных кривых, и дорога в цех откроется.

ПЕРЕСЕКАЮЩИЕСЯ МАГИСТРАЛИ

Отсутствие пересечений близко расположенных и даже отдаленных научных магистралей для науки означало бы подрыв ее фундамента, попросту — ее упразднение. Та магистраль — не прямая, а извилистая, — вдоль которой развивалась и развивается физика спекания, пересекала многие соседние магистрали и много раз пересекалась соседними. Она — прядь в косе.

Обсуждая события начала 50-х годов, задержимся лишь на важном узле, в котором первый раз пересекались физика спекания и физика высокотемпературной ползучести кристаллических тел. Подчеркнем: в первый раз! Позже они и пересекались много раз и на долгих отрезках пути сливались воедино.

Вязкость кристалла

Вначале определим существо явлений, которое намерены обсудить. Речь идет о том, что в области высоких температур кристалл под влиянием внешней нагрузки F может деформироваться так, что величина деформации со временем монотонно нарастает, а при неизменной температуре скорость этого процесса растет с увеличением нагрузки. Жидкости или аморфные твердые тела текут в так называемом ньютоновском режиме. Применительно к цилиндрической аморфной нити, длина и радиус которой соответственно l и R , этот режим означает, что

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l} = \kappa \sigma t = \frac{\sigma}{\eta} t,$$

где $\sigma \simeq F/\pi R^2$ — напряжение, которому подвержена нить, Δl — увеличение ее длины, κ — коэффициент текучести, η — коэффициент вязкости, t — время. Главное физическое содержание этой формулы заключается в том, что,

как это следует из нее, сколь угодно малое напряжение вызывает деформацию нити, а со временем, накапливаясь, эта деформация может быть доведена до вполне ощутимых величин. «Бесконечно малое напряжение» — это означает, что для ползучести в ньютоновском режиме нет порога. Говорят так: «процесс непороговый».

Обратимся к кристаллическим телам и мысленно поставим тот же эксперимент, что и с аморфной нитью: кристаллическая нить, нагрузка и длительное наблюдение за нитью при высокой температуре. Для определенности, нужда в которой возникнет позже, при количественном обсуждении результатов опыта будем считать, что материал нити — медь, приложенное напряжение $\sigma = 1 \text{ кг/см}^2 \simeq 10^6 \text{ дин/см}^2$, температура $T = 1000^\circ \text{C}$. Результат опыта: нить течет, подчиняясь тому же ньютоновскому закону, что и нить из аморфного вещества! В начале опыта этот закон не выполнялся и скорость течения нити со временем уменьшалась, а затем закон вступил в силу и нить удлинялась с постоянной скоростью $\epsilon/t = 10^{-7} \text{ 1/сек}$. Это означает, что нить обнаруживает вязкость $\eta \simeq \sigma/\epsilon/t = \frac{10^6 \text{ дин/см}^2}{10^{-7} \text{ 1/сек}} = 10^{13} \text{ нз}$.

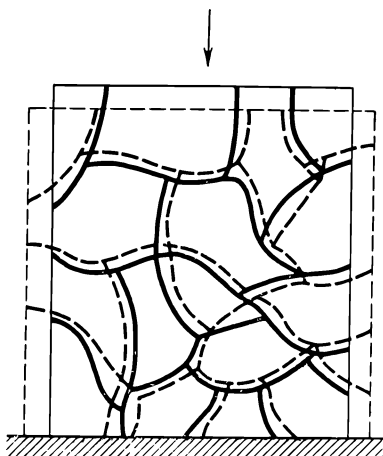
Как будто мы имеем право считать экспериментально подтвержденным следующее заключение: кристаллы и аморфные тела при высокой температуре и малом напряжении «ползут», подчиняясь одному закону. В предыдущей фразе малость напряжения оговорена для того, чтобы считать исключенной возможность пластического деформирования кристаллического тела. Если пренебречь тем, что на ранней стадии ползучести медная нить удлинялась с уменьшающейся скоростью, чего не бывает со стеклянной нитью, то в плане описательном, феноменологическом, заключение оправданно. Лучше скажем так: почти оправданно. Осторожность, заключенная в слове «почти», окажется необходимой.

Не будем, однако, довольствоваться феноменологическим описанием процесса и попытаемся выяснить механизм ползучести кристалла. Выяснить механизм, значит понять, как связан коэффициент вязкости с константами, определяющими свойства кристалла. На основании общих соображений и учитывая то, что нам известно о ползучести аморфных тел, естественно предположить, что ньютоновская ползучесть осуществляется диффузион-

ным механизмом и, следовательно, коэффициент вязкости должен быть и в случае кристаллических тел связан с коэффициентом диффузии.

Представление о диффузионном механизме процесса имеет смысл привлечь еще и потому, что он может обеспечить «непороговость» деформации. Сколь угодно малая внешняя сила диффузионному перемещению атомов может придать направленность. Механизм пластического деформирования по своей природе пороговый и поэтому при

Рис. 8. Схема преобразования формы зерен в поликристаллическом образце в процессе диффузионной ползучести под влиянием сжимающего усилия (указано стрелкой)



напряжениях, меньших, чем необходимое для начала пластической деформации, роль пластичности в ньютоновском течении кристалла учитывать не следует.

Рассмотрим механизм диффузионной ползучести кристалла на примере кубика, который подвержен одностороннему сжимающему напряжению. Напряжение создается грузом, положенным на его верхнюю грань. Напряжение могло бы быть и растягивающим, как в опыте с нитью, а кубическая форма образца — это существенно. У цилиндрической нити два характерных размера — диаметр и длина, а у кубика — один: его ребро. При построении элементарной теории процесса надо учитывать всего один характерный размер. Это удобно!

Под влиянием груза кубик должен деформироваться так, чтобы груз опускался, так как этот процесс будет сопровождаться уменьшением потенциальной энергии

системы кубик — груз. Если речь идет о диффузионном механизме процесса, то деформация может происходить вследствие диффузионного перемещения вещества кубика от его верхней и нижней граней к боковым.

Требующийся диффузионный поток вещества будет определяться тем, что концентрация вакансий вблизи торцевых и боковых граней кубика различна. Она понижена вблизи торцевых и повышена вблизи боковых поверхностей куба.

Диффузионный поток атомов от торцевых к боковым поверхностям можно описывать и как поток вакансий от боковых к торцевым поверхностям кубика. На боковых поверхностях вакансии возникают, диффундируют сквозь толщу кубика и исчезают на торцевых. Боковые поверхности — источники, торцевые — стоки вакансий.

Допустим, что одновременно подвержены ползучести два кубика с различными размерами l_1 и l_2 . К кубикам приложены нагрузки, создающие одинаковое напряжение σ . Одна и та же степень деформации, характеризующая отношением изменения длины ребра куба Δl к его начальной длине l_0 , у этих кубиков наступит через различные времена t_1 и t_2 , так как диффузионные пути, которые должны пройти атомы от торцевых к боковым поверхностям, у кубиков с различным размером ребра различны. А это и означает, что они обнаруживают различную вязкость η_1 и η_2 . Только в этом случае может удовлетвориться соотношение

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_1 = \left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_2 = \frac{\sigma t_1}{\eta_1} = \frac{\sigma t_2}{\eta_2}.$$

Из записанных равенств следует, что вязкость кристалла пропорциональна времени, необходимому для достижения данной степени деформации.

И, наконец, последний этап в цепи рассуждений. Так как речь идет о диффузионном потоке, то время, в течение которого пройден данный диффузионный путь, пропорционально квадрату этого пути. Это основной закон диффузионного блуждания атомов. Теперь можно записать окончательный результат, следующий из предыдущей формулы,

$$\eta \sim l^2.$$

Точный расчет приводит к формуле, выражающей ту же самую зависимость η от l , которую мы нашли цепью

последовательных рассуждений,

$$\eta_k \simeq \frac{kT}{Da} \left(\frac{l}{a} \right)^2 \sim l^2.$$

Эта формула свидетельствует, что в случае кристаллических тел коэффициент вязкости зависит не только от характеристики вещества (коэффициент диффузии D_0 , параметр решетки a), но и от характеристики образца (ребро куба l). Этот результат по меньшей мере непривычен. Привычно иное: одни константы вещества однозначно выражаются через другие его константы! Формула, определяющая вязкость, нами записана в форме двух сомножителей. Первый из них — выражение, определяющее коэффициент вязкости жидкости $\eta_{ж}$, если бы коэффициент самодиффузии в ней был таким же, как и у кристалла. Второй множитель тоже имеет ясный физический смысл. Теория броуновского блуждания частицы, которое является последовательностью случайных скачков, когда направление данного скачка никак не зависит от направления предыдущего и никак не определяет направление следующего скачка, утверждает, что если все скачки совершаются на одинаковое расстояние a , то после n скачков частица сместится на некоторое расстояние l , которое с a связано соотношением

$$l^2 = na^2.$$

Так как самодиффузионное перемещение вакансии (и атомов, разумеется) подчиняется закону броуновских блужданий, то второй множитель в формуле, определяющей η_k , можно трактовать как число скачков $n = (l/a)^2$, которое совершает вакансия на диффузионном пути от источника к стоку. В нашей задаче l имеет именно такой смысл: вакансии рождаются на боковых и исчезают на торцевых поверхностях кубика.

Итак, нашу формулу можно записать в виде

$$\eta_k = n \eta_{ж}.$$

Последовательность даже очень большого числа неупорядоченных скачков вакансий ничего в состоянии кристалла не изменяет. Неизменными остаются и число позиций в кристалле и его форма. Если же вакансии, родившись в источнике и исчезая в стоке, совершают направленное

перемещение, форма кристалла изменится. Именно поэтому коэффициент вязкости кристалла должен быть тем большим, чем труднее вакансии совершить путь от рождения до исчезновения, чем большее число скачков ей для этого надо совершить. Иная ситуация в жидкости. Там отсутствует решетка и, следовательно, лишено смысла понятие вакансии. Там диффундирующие атомы перемещаются, пользуясь рядом оказавшейся каверной, которая, появившись в данной точке, в соседней может исчезнуть. Таким образом, для жидкости $l \simeq a$ и, следовательно, $n=1$.

Описанное принципиальное отличие между механизмами диффузионной вязкости жидкости и кристалла — это именно то, чего не усмотрел Френкель в своей теории.

Численное значение n , естественно, определяется средним расстоянием l между источниками и стоками вакансий, но главное утверждение остается в силе вне зависимости от значения величины l : порядки, упущенные в теории Френкеля, заключены во множителе $n=(l/a)^2$.

В рассмотренном элементарном примере (бездефектный кристалл, кубическая форма!) величина расстояния между источником и стоком имеет простой смысл: это — ребро куба. Очередная задача заключается в том, чтобы понять смысл этой величины применительно к реальным поликристаллам и порошковым прессовкам.

Пересечение магистралей: спекание—диффузионная ползучесть

Внешне процессы спекания порошковой прессовки и ползучести нити не похожи один на другой: спекается пористое тело, ползет — сплошное, свободное спекание происходит самопроизвольно, а ползучесть нити вызывается нагрузкой, которая к ней приложена. При спекании все размеры тела уменьшаются, а при ползучести — два уменьшаются, а один — растет; спекание прекратится, когда пористость исчезнет, т. е. когда линейные размеры тела уменьшатся на какую-то долю размера, а относительное удлинение при ползучести, вообще говоря, не ограничено, а практически может достигать очень больших значений. Но как ни разительны эти отличия, они все же носят характер поверхностный и не делают спекание и диффузионную ползучесть принципиально различными

явлениями. Существуют признаки, которые делают эти явления родственными, почти идентичными при явных внешних различиях между ними.

Что есть диффузионная ползучесть? Это процесс, при котором извне приложенная к образцу нагрузка вызывает направленный перенос массы, контролируемый коэффициентом самодиффузии. Количественной мерой перенесенной массы является деформация образца.

Что есть свободное спекание? То же, что и диффузионная ползучесть! Как и при ползучести, при спекании происходит диффузионный перенос массы, контролируемый коэффициентом самодиффузии; как и при ползучести, количественной мерой перенесенной массы является деформация образца, его усадка. Что же касается того, что свободное спекание происходит без приложения видимой внешней нагрузки, то при ближайшем рассмотрении нагрузка обнаруживается. Она обусловлена наличием искусственно развитой искривленной поверхности, которая, стремясь сократиться, создает эффективное давление всестороннего сжатия. Далее мы его вычислим, а сейчас нужно помнить, что оно существует.

Обсудив признаки, которые роднят и различают эти два явления, можно сформулировать важное утверждение: свободное спекание — это диффузионная ползучесть под действием сил поверхностного натяжения. Эта мысль или утверждение в теории спекания появилась в начале 50-х годов и, появившись, вложила новое содержание в проблему, определила множество перекрестных связей между исследованиями спекания и ползучести. Почти зримо в те годы эта мысль была подтверждена в остроумно задуманной и выполненной экспериментальной работе Р. А. Андриевского и И. М. Федорченко, которые исследовали диффузионную ползучесть прессовок из порошка серебра. Они просто и убедительно показали, что давление, сжимающее прессовку при свободном спекании в одном из направлений, может быть нейтрализовано извне приложенной односторонней нагрузкой.

О реальном взаимном благотворном влиянии пересекающихся магистралей — спекание и диффузионная ползучесть — разговор пойдет ниже. А здесь — просто констатация факта пересечения.

Источники и стоки вакансий

В самом начале 50-х годов, когда идеи и результаты теоретиков, относящиеся к проблеме *источники и стоки вакансий*, еще не осели в лабораториях, было известно множество экспериментальных фактов, свидетельствующих о том, что в реальных кристаллических структурах источниками и стоками вакансий являются не только свободные поверхности, ограничивающие кристалл, но и нечто другое, содержащееся в его объеме. Например, такой эксперимент. Тонкая металлическая проволока подвергается резкой закалке от предплавиальной температуры. В ней замораживаются избыточные вакансии, вследствие чего омическое сопротивление проволоки возрастает. Затем, при невысокой температуре — между 100°C и 200°C — производится отжиг и ведется наблюдение, как во время отжига уменьшается омическое сопротивление вследствие ухода избыточных вакансий в стоки. Из обработки результатов измерений с достоверностью следует, что вакансии выпадают из раствора в какие-то внутренние стоки, пройдя путь значительно меньше радиуса проволоки.

В те годы в физических журналах появлялось множество экспериментальных работ, выполненных по одному и тому же замыслу. Нить кристаллического вещества — металла или окисла, имеющая крупнозернистую или мелкозернистую структуру, вытянутая из расплава или полученная прессованием дисперсных порошков, полученная отложением металла из гальванической ванны или прошедшая деформацию и длительный рекристаллизационный отжиг, — помещалась в трубчатую печь, нагружалась, а потом в условиях изотермического отжига велось наблюдение за тем, как со временем нить удлиняется. Обработка результатов была стереотипной: по наклону прямой $\varepsilon(t)$ при данном значении нагрузки на нить определялась вязкость, затем находилась ее температурная зависимость, а по температурной зависимости — величина энергии активации процесса ползучести. Результат, как правило, был разумным и однотипным: найденная энергия была близка к энергии активации объемной самодиффузии. Ничего неожиданного, результат закономерен: согласно известной нам формуле, $\eta_k \sim l^2/D_0$ и, следовательно, η_k зависит от температуры

так же, как и D_0 , так как l — величина, зависящая от структуры. С температурой она изменяется, но существенно слабее, чем D_0 . А вот при дальнейшей обработке наступали трудности. В формуле, определяющей вязкость, два неизвестных — D_0 и l — расстояние между источниками и стоками вакансий. Это значит, что порознь эти величины определить нельзя, а можно определить лишь их отношение l^2/D_0 . В качестве независимого источника сведений можно использовать результаты опытов, в которых с применением радиоактивных изотопов определялся коэффициент диффузии D_0 . Зная D_0 , можно определить l ; в разных опытах оно оказывалось существенно различным, непонятным образом зависящим и от истории образца и от фамилии экспериментатора. У всех, однако, эта величина оказывалась значительно меньше диаметра образца, что свидетельствует о наличии в объеме образцов источников и стоков вакансий. В последующие годы экспериментаторы научились создавать образцы с заранее заданным значением l и надежно убедились в том, что $\eta_k \sim l^2$, но это было в последующие годы, а в начале 50-х важно было надежно убедиться в том, что l меньше размера образца.

Эти и многие другие эксперименты согласно свидетельствуют о наличии в кристаллах внутренних стоков вакансий. Стоков, а следовательно, и источников, так как процесс рождения и исчезновения вакансий обратим: атом присоединился к стоку — родилась вакансия, атом от стока оторвался — вакансия исчезла.

Теперь — о конкретных типах источников и стоков вакансий.

Во-первых, свободная поверхность образца. Здесь все ясно: пришла вакансия к поверхности — с поверхности ушел один атом; пришло к поверхности, площадь которой S , число вакансий $n = S/a^2$ — исчез одноатомный слой. Ушли родившиеся вакансии — все будет происходить наоборот: появился атом — появился слой.

Во-вторых, любая расположенная в объеме кристалла свободная поверхность, ограничивающая трещину или пору, — такой же источник и сток, как и свободная поверхность, ограничивающая кристалл.

В-третьих, дислокации. На этом остановимся подробнее. Незавершенная полуплоскость, конечно же, не ограничена геометрической прямой, подобно лезвию бритвы.

Ее естественнее уподобить режущей кромке пилы с неупорядоченно распределенными зубьями. На этой изъязвленной кромке незавершенной полуплоскости, т. е. вдоль линии краевой дислокации, всегда найдется место для атома, который пожелал бы, уйдя из регулярной позиции в решетке, пристроиться к полуплоскости. «Уйдя из регулярной позиции в решетке» — значит, оставив в ней вакансию, «родив» ее. От кромки незавершенной полуплоскости может и оторваться атом, если рядом окажется вакансия, которой почему-либо надо исчезнуть, поглотив атом. Сказанное означает, что линия краевой

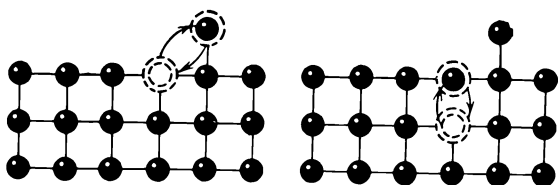


Рис. 9. Схема процесса рождения вакансии на поверхности кристалла («засывание» атома пустоты из пустоты)

дислокации может работать как источник и сток вакансий. Применительно к этому типу источников и стоков величина l имеет смысл расстояния между дислокациями, а это значит, что плотность дислокаций $\rho \simeq 1/l^2$. Мы приходим к важному заключению: в тех случаях, когда роль источников и стоков играют дислокации, диффузионная вязкость кристалла $\eta_k \sim 1/\rho$: чем больше дислокаций, тем менее вязок кристалл, тем он легче течет. Дело может обстоять не совсем так, когда плотность дислокаций очень велика и они начинают друг другу мешать рождать и поглощать вакансии; не будем обсуждать эту предельную ситуацию, а удовольствуемся важным заключением: $\eta_k \sim 1/\rho$.

Назовем еще источники и стоки «в-четвертых». В реальных кристаллах имеется множество поверхностей разделов между различными элементами структуры — границами зерен и отдельными блоками. Они тоже могут рождать и поглощать вакансии. Процесс этот значительно более сложный, чем происходящий на свободной поверхности или на одиночной дислокационной линии. Дей-

ствуя в качестве источника или стока, такая поверхность должна еще заботиться о выполнении своей основной миссии: оставаться границей раздела. А может оказаться, что, поглотив большое количество вакансий, она превратится в трещину. Условия, при которых этого не происходит, т. е. при которых граница остается границей, были выяснены с помощью сложного математического анализа советским теоретиком И. М. Лифшицем. Из его результатов следует, что границы раздела между элементами структуры могут быть источниками и стоками вакансий.

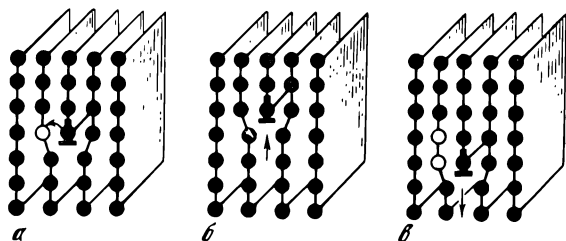


Рис. 10. Схема процесса поглощения и рождения вакансий перемещающейся дислокацией

Перечень источников и стоков можно было бы продолжить, вспомнив о дислокационных дисках, дефектах упаковки и др. Для нас, однако, желающих разобраться в физике процессов спекания, достаточно названных. Они нам помогут и понять кривые усадки и помирить между собой два подхода к проблеме переноса массы при спекании: вязкостный и диффузионный.

Слияние теорий

Оно произошло на пересечении магистралей: спекание — диффузионная ползучесть. Автомобилистам доподлинно известно, что на пересечении магистралей события происходят чаще, чем на прямолинейных участках пути. Для автомобилистов пересечение путей — плацдарм беды, в науке — плацдарм откровений и находок.

После того как стали понятными механизм вязкого течения кристалла и связь механизма вязкого течения

кристаллического тела с фактом наличия источников и стоков вакансий и расстоянием между ними, понять причины расхождения между формулами теории Френкеля и теории Пинеса не составило труда.

Для того чтобы понять, как произошло слияние теорий, мы поступим так: заставим их слиться насильственно, потребуем, чтобы формулы двух теорий, те, которые определяют время полного залечивания поры, совпали. Незаконный прием? Думаю, что прием законный, незаконно подозрение в незаконности, так как мысль, пробивающаяся к истине, не терпит стеснений. Записанные на страницах 10 и 21 формулы совпадут, если учесть, что кристаллическое тело имеет вязкость

$$\eta_k \sim \frac{kT}{D_0 \omega} R_0^2 = \frac{kT}{D_0 a} \left(\frac{R_0}{a} \right)^2.$$

Значок \sim освободил меня от заботы о чисельных коэффициентах, которые на физический смысл формулы не влияют.

До выяснения физического смысла коэффициента вязкости кристалла последняя формула выглядела бы по меньшей мере непонятно, а точнее говоря — нелепо: вязкость зависит от радиуса поры?! А теперь все можно понять.

Полученная формула имеет ту же конструкцию, что и формула, которую мы ранее получили в очерке «Вязкость кристалла» (см. стр. 59). Эти формулы отличаются лишь тем, что вместо расстояния между источником и стоком l в последней формуле фигурирует радиус поры R_0 . Замена l на R_0 естественна, так как при решении задачи о диффузионном растворении поры (пора испаряется в кристалл!) считалось, что вакансии рождаются на ее поверхности и как бы исчезают на расстоянии от поверхности, равном ее радиусу, теряясь в фоне равновесных вакансий. В этом случае величина R_0 приобретает смысл расстояния между источником и стоком вакансий и ее появление в формуле, определяющей вязкость, оправданно.

Итак, если бы Френкель определял вязкость кристаллического тела, пользуясь не той формулой, которая пригодна для аморфных тел, а последним соотношением, он получил бы формулы теории Пинеса. Он этого не сделал, это «сделалось» после того, как стало понятным отличие между η_k и $\eta_{ж}$. По существу это и означает слияние двух теорий, во всяком случае в тех их частях, которые посвящены описанию одиночной поры.

Этап, итог которому мы намерены подвести, — важный, результаты — существенные. Их несколько, по меньшей мере четыре.

Один из основных — это понимание связи между коэффициентом вязкости кристалла, коэффициентом самодиффузии в нем и расстоянием между источниками и стоками вакансий, которое зависит от реальной структуры кристалла. Этот итог можно сформулировать даже торжественнее: понят механизм вязкого течения реального кристалла. Найдена физическая причина принципиального отличия и механизмов и коэффициентов вязкости аморфных и кристаллических тел. Для дальнейшего развития физики спекания — это результат первостепенной значимости.

Важный результат обсуждаемого этапа, прямо следующий из достигнутого понимания механизма вязкости, состоит в установлении мостика между описанием спекания в терминах теории вязкого течения и теории диффузионного растворения пустоты. Строго говоря, мостик ненадежный, явно не «мостик в последней инстанции». Дело в том, что формулы Френкеля и Пинеса, совпадения которых состоялись, описывают немного разные явления. Формула Френкеля описывает уменьшение объема поры, ведущее к уменьшению объема кристалла, в котором пора расположена, а формула Пинеса описывает уменьшение объема поры, которое на уменьшении объема кристалла не сказывается, так как вакансии, рожденные порой, в кристалле остаются. Путь к уходу из кристалла формула Пинеса вакансиям не указывает. Более того, она даже не предполагает необходимость такого ухода. И тем не менее построенный мостик — достижение, так как по этому мостику можно пройти к более важным успехам, к более глубокому пониманию взаимосвязей двух теорий.

Третий результат состоит в том, что ученые-технологи осознали потребность в осмысленной формуле, описывающей усадку. Это, собственно, не результат, а выкристаллизовавшаяся потребность в результате.

Наконец, четвертый результат. Он сформулирован во фразе: «Спекание — диффузионная ползучесть под действием сил поверхностного натяжения». Такая четкая и

физически обоснованная фраза подобна силе, поднявшей шлагбаум перед проблемой. В те годы в литературе бытовало множество определений того, что такое спекание. Писалось: «Спекание — это количественное и качественное изменение контакта между порошинками»; «Спекание — это процесс восстановления окислов на поверхности порошинок, сопровождаемый их сцеплением»; «Спекание — это процесс усадки, сопровождаемый ростом зерна». Число формальных определений термина «спекание» мало отличалось от числа лиц, исследовавших спекание. Не исключено, что определений было даже несколько больше. Во всяком случае, не меньше!

Проблеме очень трудно развиваться, если она окутана оградительной пеленой мутных определений и толкований ее существа, создающей иллюзию ее исключительности. Разрыв этой пелены, установление родственных связей с иными проблемами, которые развиваются вдоль соседних магистралей, — огромная услуга перед проблемой. В случае спекания сложилась ситуация немного странная. Френкель ясно понимал родственность процессов спекания и ползучести. Однако его понимание как-то не овладело сознанием исследователей. Физики немного позабыли о нем, а технологи его не восприняли. И только в начале 50-х годов — это заслуга Набарро, Херринга, Пинеса, Кучинского — понимание родственности процессов спекания и ползучести обрело действительную силу, открыло новые возможности для развития физики спекания.

Итог подведен, теперь — о задачах, которые стояли перед исследователями. Сегодня, в 1975 г., основные задачи, стоявшие перед физикой спекания в 1953 г., можно сформулировать безошибочно и мудро. Мудрость, обращенная в прошлое, доступнее мудрости предвидения.

Для построения корректного физического описания процесса спекания, которое в конечном счете могло бы выйти в технологическую практику, необходимы чистые модельные эксперименты. Исследовать нужно одиночную пору, одиночный контакт и такие искусственно созданные пористые тела, где поры — единственный признак термодинамической неравновесности системы. Живая наука развивалась сложнее, чем это предписывает схема, сочиненная через 20 лет. Эта схема, однако, вполне пригодна для того, чтобы, следуя ей, вести дальнейшее изложение.

Реальный кристалл заселен множеством дефектов: в нем — и дислокация, и вакансионные петли, и дефекты упаковки, и границы раздела между отдельными блоками, и трещины в объеме, и царапины на поверхности. Все эти дефекты тщательно исследуются, все они существенно влияют на свойства кристаллов.

Я, наверное, не объективен, но мне кажется, что среди прочих дефектов пора для исследователя обладает особой привлекательностью. Ее можно воспринимать как скопление вакансий, как сток и источник пустоты, и в этом восприятии — большое поле для раздумий и исследований. Ее можно воспринимать как инородное включение, которое в кристалле живет — движется, деформируется, изменяет объем... Ее можно воспринимать как скопление дислокационных петель и исследовать взаимодействие между порой и окружающими ее дислокациями. Есть и философский аспект этого дефекта: пора — отрицательная пустота, которая находится в веществе, в отличие от обычной ситуации, когда вещество расположено в пустоте. Мыслимо и эстетическое восприятие поры: отрицательный кристалл совершенной формы, огрaненный атомно-гладкими плоскостями.

В этой главе я хочу сообщить читателю научные факты, установленные при изучении поры в кристалле, оставив эмоции при себе.

Талант видеть

Безупречный с точки зрения окулиста глаз — великолепный прибор для того, чтобы смотреть. Ученому для того, чтобы видеть, глаз необходим, но просто глаза недостаточно. Нужна наблюдательность — редкое качество в ряду прочих качеств, необходимых ученому; нужна

подсознательная психологическая готовность к тому, чтобы нечто важное не мелькнуло и не исчезло, неопознанное. Бывает, что, случайно увидев, исследователь понимает, что увидел долгожданное, мерещившееся в неоформленных представлениях.

Доцент-кристаллофизик Харьковского университета Нина Николаевна Овчаренко, сидя за микроскопом, умела великолепно видеть. Ее редкая наблюдательность проявлялась и в лаборатории, и на лесной поляне, и на водной глади, разрезаемой байдаркой. Я вспоминаю, как Нина Николаевна обратила мое внимание, что поверхность воды больше прогибается под теми ножками бегающей мушки, которые на той стороне, куда мушка поворачивает.

Физика реального кристалла и, в частности, физика спекания ее таланту видеть обязаны многими важными наблюдениями.

Нина Николаевна изучала структуру монокристаллов фтористого лития, которые были облучены в реакторе большой дозой тепловых нейтронов. В структуре облученных кристаллов она обнаружила дефекты, которые после ее наблюдений в литературе именуются «отрицательные усы». В объяснении нуждаются оба слова: и «отрицательные», и «усы». «Усами» (положительными!) называются тоненькие кристаллики, длина которых существенно превосходит их поперечный размер, а поперечный размер измеряется микронами или долями микронов. Такие кристаллики, как оказывается, отличаются от крупных высокой степенью совершенства и поэтому представляют для физиков, а в последние годы и для технологов, особый интерес в связи с тем, что прочность усов высока, близка к той, которую предсказывают теоретики, имея в виду идеальную кристаллическую структуру. Кстати, термин «усы» возник по совершенно очевидной аналогии: в большинстве методов выращивания усов возникает не один кристаллический волосок, а великое их множество — подобие истинных некристаллических усов.

«Отрицательный ус» — это иглоподобная полость, отсутствие вещества.

В кристаллах, исследовавшихся Ниной Николаевной, были тоненькие отрицательные усы, которые при рассмотрении в оптическом микроскопе благодаря эффекту интерференции имели цвета, зависящие от их толщины:

красные, зеленые, синие, фиолетовые. Экспериментатор, многие годы занимающийся исследованиями в области физики спекания, мимо такого объекта пройти не должен, не имеет права! Нина Николаевна, естественно, заинтересовалась тем, как «отрицательные усы», иглоподобные поры, будут залечиваться при высокой температуре. Залечиваться они обязаны, так как с ними связана свободная поверхность.

На предметном столике микроскопа был смонтирован нагреватель; наблюдение за судьбой поры велось непрерывно. Ожидалось: со временем пора будет уменьшать все свои размеры и в конце концов исчезнет. Оказалось: иглоподобная пора изменяла лишь один размер — длину, а два других размера оставались неизменными, о чем убедительно свидетельствовала неизменность цвета усика: зеленый оставался зеленым, фиолетовый — фиолетовым. Неожиданно и, по-моему, очень красиво! Лишь на заключительной стадии процесса, когда длина усика приближалась к его толщине, все размеры изменялись одновременно, вплоть до полного исчезновения поры. За наблюдениями — красивыми и неожиданными — последовали систематические опыты с целью выяснить закон, по которому со временем уменьшается длина игольчатой поры. Закон оказался линейным: длина отрицательного уса уменьшалась с постоянной скоростью — тем большей, чем тоньше ус!

Описанные опыты Н. Н. Овчаренко имеют прямое отношение к проблеме исчезновения пустоты, а по результату близки к опытам, которые предпринимались с тем, чтобы выяснить закономерности испарения кристаллов. Было замечено, что если испарять тоненькую плоскопараллельную пластинку кристалла, то она меняет свою толщину несравненно медленнее, чем площадь; активнее испаряются атомы с торцов, ограничивающих пластинку, чем с ее поверхности.

Обсуждая залечивание пор, мы молчаливо предполагали, будто пустота всегда готова исчезнуть, и вся сложность заключается лишь в том, чтобы обеспечить ей возможность, разбившись на отдельные вакансии, диффузионно уйти прочь от поры и бесследно исчезнуть в стоках. Элементарный здравый смысл, однако, подсказывает, что вакансии, прежде чем принять участие в диффузии от поры (источник!) к стоку, надо от поры

отщепиться или, что то же, — атому, пришедшему к поре, надо пристроиться к ее поверхности. Очевидно, процесс отщепления может оказаться совсем не само собой разумеющимся. Иными словами, для того чтобы пустота уносилась прочь от поры, вакансиям надо преодолеть два последовательно включенных сопротивления. Одно из них связано с процессами на границе пора—кристалл (назовем его граничным), а второе — с необходимостью продиффузировать к стоку (назовем диффузионным).

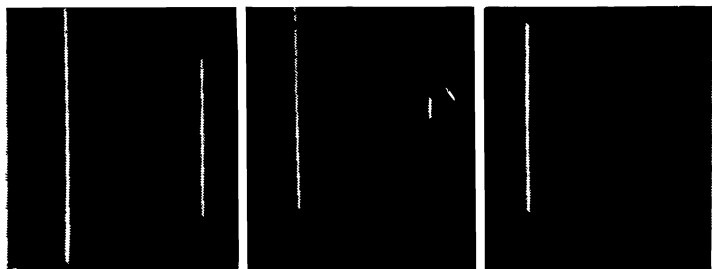


Рис. 11. Последовательные стадии заживления отрицательного уса

Физический смысл граничного сопротивления можно истолковать следующим образом. Оно мало, если поверхность поры весьма несовершенна, изъедена большим количеством различного рода элементов шероховатости, имеет сложный рельеф. В этом случае пришедший атом всегда найдет себе удобное пристанище в какой-нибудь впадинке рельефа. Если же поверхность поры весьма совершенна (допустим — идеально гладкая), атом, желающий пристроиться, удобное пристанище может и не найти. А это и означает, что граничное сопротивление пристройке атома или отрыву вакансии велико.

Просто осесть на гладкой поверхности очень невыгодно, так как у осевшего атома будет много некомпенсированных связей, он будет нуждаться в соседях. Атом сможет пристроиться на гладкой поверхности лишь в том случае, если он будет пытаться это сделать в содружестве с большим количеством ему подобных, которые на гладкой поверхности образуют колонию — двумерный зародыш будущего нового слоя. Однако образование дву-

мерного зародыша крайне затруднено. Расчет показывает, что в его формировании должно принять участие огромное количество идентичных атомов, случайно оказавшихся в непосредственном соседстве, а это очень маловероятно. Вероятнее, что зародыш нового слоя возникнет у двугранного угла, образованного атомно-гладкими поверхностями. Такой угол играет роль готового пристанища, у которого должно собраться существенно меньшее число атомов, чем на плоской поверхности, для того чтобы образованный ими зародыш оказался жизнеспособным. Еще меньшее число атомов должно собраться в вершине трехгранного угла. Здесь каждый пришедший атом оседает и фактом своего существования готовит трехгранные пристанища для других атомов. Легко понять, что появление зародыша нового слоя на атомно-гладкой поверхности поры, вообще говоря, может произойти. Для этого, однако, необходимо, чтобы вблизи этой поверхности было огромное пересыщение избыточными вакансиями, жаждущими заместиться атомами. Для зарождения нового слоя в двугранном угле требуется меньшее пересыщение и еще меньшее для зарождения в трехгранной вершине.

Опыт Н. Н. Овчаренко отлично иллюстрирует реальность граничного сопротивления в механизме диффузионного залечивания поры. Для такого опыта великолепным объектом оказался кристалл с отрицательным усиком: имеются атомно-гладкие плоскости, имеются четко очерченные двугранные ребра и трехгранные вершины.

Представления о природе граничного сопротивления естественно объясняют результаты наблюдений и опытов Н. Н. Овчаренко. При условии, что пересыщение вакансиями вблизи уса будет настолько мало, что ни на плоскостях, ни на ребрах атомы оседать не могут и что единственным пристанищем для них могут быть трехгранные вершины, — сечение длинной игольчатой поры со временем отжига не должно изменяться; изменяться должна лишь ее длина. Именно это и наблюдается! Процесс залечивания должен происходить так, будто отрицательный усик в процессе залечивания излучает вакансии с восьми трехгранных вершин, расположенных на его торцах, и ничто не излучает ни с ребер, ни с граней.

Итак, граничное сопротивление — вещь реальная, в опытах с отрицательными усами оно начисто запретило изменение размера уса в двух направлениях, перпенди-

кулярных его длине. В реальных случаях, однако, может оказаться, что граничное сопротивление не является подавляющим, что оно сравнимо с диффузионным сопротивлением, величина которого тем большая, чем меньше коэффициент диффузии.

В опытах с отрицательными усами для потока в направлении оси уса основным было диффузионное сопротивление, и укорачивание уса происходило со скоростью, зависящей от коэффициента диффузии. А в двух других направлениях основным было сопротивление граничное. Оно оказалось настолько большим (ни плоскости, ни ребра не усваивают атомы!), что залечивания в этих направлениях не происходило.

Следует обратить внимание на очень любопытную ситуацию, возникающую в условиях, когда узким звеном являются процессы на границе: процесс диффузионный (приток вещества к поре происходит диффузионным путем), но так как узкое звено не транспорт вещества, а скорость его усвоения порой, скорость залечивания поры от коэффициента диффузии не должна зависеть.

Быть может, не лишним будет привести пример подобной ситуации. Допустим, что автомашинами нужно перевезти песок из одного пункта в другой. Скорость перевозки песка, выраженная в тоннах за час, от скорости движения автомобилей может и не зависеть, если их погрузка или разгрузка производятся настолько медленно, что основную часть времени автомобили простаивают и лишь незначительную часть проводят в пути. Вроде бы процесс механизирован, транспорт автомобильный, а скорость перевозки песка определяется и не быстротой движения автомобилей, и не совершенством шоссе-дороги, а теми двумя—тремя рабочими, которые медленно нагружают и разгружают автомобили.

Итак, основной результат, который следует из опытов с отрицательными усами, состоит в том, что процесс усвоения порой тех атомов, которые диффузионно к ней подошли, может оказаться определяющим скорость ее залечивания. Яркое тому доказательство мы получили благодаря Нине Николаевне Овчаренко, которая была щедро одарена талантом видеть.

Два различных окружения поры

Наиболее простая ситуация складывается, если пора расположена в идеальном, бездефектном монокристалле и таким образом является единственным признаком его неравновесности. В этом случае пора — капля пустоты, которая повакансионно испаряется, растворяется в объем кристалла. Такой процесс мы обсуждали подробно и выяснили, что к усадке он может привести лишь после того, как вакансии выйдут на поверхность, ограничивающую кристалл.

Допустим теперь, что монокристалл, содержащий пору, состоит из множества блоков. Границы между этими блоками мы будем считать совершенными источниками и стоками вакансий. И единственными; учет других нам помешал бы разобраться в том эффекте, в котором разобраться надлежит.

Геометрию блочного кристалла, содержащего пору, удобно характеризовать отношением радиуса поры R к среднему размеру блока l . Порознь эти величины для нас несущественны, а вот их отношение $\chi = R/l$, как выясняется, определяет очень многое в судьбе поры.

Труднее всего разобраться в ситуации, когда R и l близкие величины. В этом случае может оказаться, что пора окружена двумя—тремя блоками и ее судьбу следует обсуждать с учетом конкретной геометрии, соответствующей данному окружению поры. Такие расчеты и очень трудны и вследствие их привязанности к определенной структуре имеют малую ценность. Физики-теоретики предпочитают строить теорию применительно к предельным ситуациям. В нашей задаче это означает, что имеет смысл рассматривать судьбу поры в случаях, когда $\chi \ll 1$ либо $\chi \gg 1$, т. е. когда конкретная геометрия блоков не важна, так как в первом случае пора оказывается расположенной в одном блоке, размер которого значительно превосходит размер поры, а в другом — пора окружена множеством блоков, размер которых существенно меньше размера поры. Блоков так много и конкретные их формы так различны, что стоит ли интересоваться формой каждого из блоков? Предельные ситуации являются типичными, и это придает им значимость.

Случай, соответствующий $\chi \ll 1$, фактически нами уже обсужден, так как он ничем не отличается от случая, когда пора расположена в монокристалле.

Обсудим случай, соответствующий $\chi \gg 1$. Мысленно выделим в кристалле, в радиальном направлении по отношению к поре, цилиндр, радиус которого меньше радиуса поры, но тем не менее достаточно велик для того, чтобы в его сечении располагалось множество блоков. Вещество этого цилиндра будет течь по направлению к центру поры под влиянием напряжения, которое обусловлено ее кривизной. Поведение такого цилиндрического образца — проволоки под действием растягивающего напряжения — мы обсуждали и выяснили, что он будет удлиняться, подчиняясь закону ньютоновского течения, обнаруживая вязкость, которая пропорциональна квадрату линейного размера блока.

Легко понять, что так же, как ведет себя мысленно выделенный нами цилиндр, будет вести себя и любой другой, подобный, т. е. так будет вести себя все окружение поры: оно будет вязко течь по направлению к ее центру. Механизм процесса диффузионный: вакансии рождаются на поверхности поры и поглощаются границами тех блоков, которые непосредственно окружают ее. Диффузионно деформируясь, эти блоки создадут напряжения в блоках второго пояса, которые вызовут вакансионные потоки в пределах этих блоков и, следовательно, их деформацию, а они в свою очередь повлияют на блоки второго пояса, и т. д., и т. д. В этом сложном процессе самосогласованного изменения формы блоков есть один признак, свойственный всем блокам: центры их тяжести перемещаются по направлению к центру поры, подобно тому, как в аморфном теле в пору перемещаются отдельные молекулы.

Описать процесс уменьшения радиуса поры в блочной структуре, где $\chi \gg 1$, можно с помощью известной френкелевской формулы, помня, однако, при этом, что коэффициент вязкости надо определять по формуле, учитывающей его зависимость от расстояния между источником и стоками вакансий. В нашем случае френкелевская формула имеет вид

$$R_t = R_0 - \frac{3}{4} \frac{a a D}{k T} \left(\frac{a}{l} \right)^2 t.$$

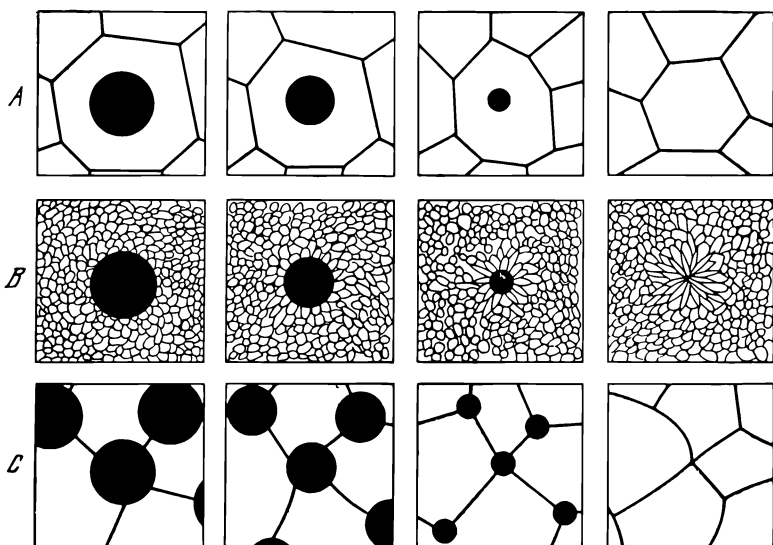
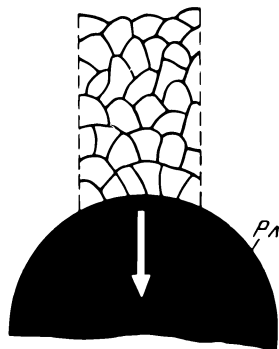


Рис. 12. Залечивание поры при различных соотношениях между ее размером и размером элемента структуры матрицы, в которой пора расположена

Рис. 13. Лапласовское давление диффузионно засасывает вещество в пору так же, как груз удлиняет проволоку, к которой он подвешен



Здесь, пожалуй, есть основание еще раз подчеркнуть, что два подхода к задаче о залечивании поры в кристалле, которые были предложены Френкелем и Пинесом и которые считались несовместяющимися, в последней формуле совмещены. Путь к этому совмещению оказался не простым, не прямолинейным, но он пройден, и ясность в непростой физической проблеме достигнута.

Я, к сожалению, вынужден немного омрачить радость, связанную с достижением ясности. Рассказывая о ситуа-

ции, когда $\chi \gg 1$, я временно утаил одну деталь, которая для общего описания вязкого течения кристаллической структуры в объеме поры не очень важна. Последняя формула правильна, идеи, на которых она основана, верны. Есть, однако, случаи, при которых утаенная мной деталь процесса себя обнаруживает, оказывается чрезвычайно важной. Ее важность выяснилась после встречи с профессором Кучинским в Московском университете в 1966 г. Об этой встрече я сейчас и расскажу.

Встреча на конгрессе

Общеизвестно, что беседы и дискуссии в кулуарах научных конференций и конгрессов для участника часто интереснее и значимее целой серии докладов, которые стиснутые регламентом докладчики произносят скороговоркой, расставляя акценты на «выигрышных местах». Общение в кулуарах — это возможность не только узнать, но и усомниться, вызвать возражение, получить согласие, услышать о новой аналогии, о реальных трудностях эксперимента, которые обычно остаются за кулисами регламентированного доклада.

С профессором Кучинским я встретился в 1966 г. в Москве, в университете на Ленинских горах, когда там проходил конгресс Международного общества ЮПАК — ассоциации чистой и прикладной химии. В то время Кучинский уже был Кучинским — автором блестящих экспериментальных работ в области физики спекания, одним из создателей диффузионных представлений о механизме процесса спекания. Встреча с ним обещала много интересного. Инициативу разговора взял на себя Кучинский. Он сказал, что диффузионное представление о процессе спекания в последнее время ему представляется явно нуждающимся в коррективах, что в его лаборатории установлены новые факты, которые кажутся не очень согласующимися с представлениями о диффузионном механизме процесса. Сказал, что эти результаты он недавно докладывал в Кракове на конференции по порошковой металлургии и что у него с собой есть материалы доклада, фотографии, кривые. Если мне это интересно, он с удовольствием расскажет, о чем идет речь. Стремясь понять установленные им факты, он рад ознакомить с ними

всех, кто может заинтересованно выслушать и принять участие в возможном обсуждении.

Мне, конечно же, было интересно, и Кучинский рассказывал о своих новых опытах. Рассказывал он неторопливо, обстоятельно, проводя пальцем по кривым, обращая мое внимание на значимость результатов для диффузионной теории. Чувствовалось, что он надеется на признание их нетривиальности.

Опыты, о которых он рассказывал, по замыслу очень напоминали опыты со стеклянной трубкой, диаметр канала в которой во время отжига уменьшался. В лаборатории Кучинского экспериментировали не со стеклянной, а с толстостенной медной трубкой. Изготавливалась она путем медленного отложения меди из гальванической ванны на тонкую нитку. После завершения процесса и удаления нитки в образце оставался цилиндрический канал. За его уменьшением в изотермическом отжиге экспериментаторы и следили.

Неожиданность результата заключалась в том, что диаметр канала изменялся немонотонно. Вначале уменьшался, потом почти стабилизировался, а потом даже увеличивался. Между тем диффузионные представления о механизме процесса, истолкованные прямолинейно, предсказывают монотонное уменьшение канала вплоть до полного закрытия. Результат, действительно, очень странный. Кучинский много раз указывал на кривую зависимости радиуса от времени, особенно на восходящий участок кривой.

После нашего обсуждения отчетливо стало понятно, пожалуй, лишь то, что непонятного в результатах опытов Кучинского.

Прошли годы. Эксперимент Кучинского был повторен и другими экспериментаторами; его результаты подтвердились. Объяснить странный результат Кучинского в какой-то степени помогли опыты стеклодува Егора Васильевича Петушкова по изменению диаметра отверстия в стеклянных пластинках. Напомню, что в этих опытах некоторые отверстия не заплывали, а увеличивались, подобно тому, как это происходило с цилиндрическим каналом в опытах Кучинского. Увеличение диаметра отверстия в стеклянной пластинке, естественно, объяснялось появлением растягивающего давления в связи с тем, что цилиндрическая поверхность отверстия «ок-

руглялась» и на ней появлялась отрицательная кривизна. Она и растягивала отверстие. Имело смысл искать причины появления отрицательного давления, которое растягивало канал в образцах Кучинского. Газовым оно быть не могло, так как цилиндрический канал не замкнут. Причину давления следует, видимо, искать в самом образце, в его структуре.

Логика поисков естественна: для того чтобы определить давление, надо отнести действующую силу к поверхности, к которой она приложена. А для того чтобы оты-

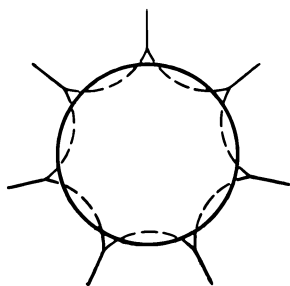


Рис. 14. Схема к объяснению опыта Кучинского. Сплошной линией изображен начальный контур поры, пунктирной — контур на том этапе, когда сформировались граничные канавки

скать и определить силу, надо поделить изменение энергии цилиндрического канала при изменении радиуса на величину изменения радиуса. В последней фразе применительно к интересующей нас задаче сформулировано определение, хорошо известное из школьного курса физики: работа (энергия) есть произведение силы на путь. Если единственная причина изменения диаметра цилиндрического канала заключается в изменении его поверхностной энергии, то сила, приложенная к поверхности цилиндра, имеющей радиус R и длину L ,
$$F = \frac{2\pi L a \Delta R}{\Delta R} = 2\pi L a$$
, а давление $P = \frac{F}{2\pi R L} = \frac{2\pi a L}{2\pi R L} = \frac{a}{R}$, т. е. лапласовское давление. Это нам известно давно. Если же медь, в которой расположен цилиндрический канал, является поликристаллической, то уменьшение диаметра канала может приводить к увеличению протяженности, а следовательно, и энергии границ, разделяющих отдельные зерна. Если уменьшение диаметра сопровождается увеличением энергии, например, по указанной причине, то значит, что должно иметь место отрицательное дав-

ление, мешающее сжатию канала или даже приводящее к его расширению. В этом может оказаться разгадка эффекта, наблюдавшегося Кучинским.

Для того чтобы выяснить условия, при которых обсуждаемое давление сможет реально влиять на процесс изменения радиуса поры, надо сделать конкретное предположение о кристаллической структуре той матрицы, где пора расположена, точнее говоря, о том, каким должно быть соотношение между радиусом канала и размером зерна поликристаллической матрицы l . Оказывается, что канал должен самопроизвольно расширяться, если $R/l > 2$. Как об этом свидетельствуют фотографии структуры образцов, опубликованные Кучинским, записанное условие в его опытах заведомо выполнялось.

В приведенном объяснении эффекта никак не обсуждается, почему в опытах Кучинского перед разбуханием пора стягивалась. Дело заключается в том, что до того, как межзеренные границы должны были бы начать удлиняться, вдоль линий пересечения границ поверхностью цилиндра должны успеть сформироваться так называемые канавки термического травления. Они, как известно, появляются в связи с тем, что вдоль линии пересечения свободной поверхности границей силы поверхностного натяжения — граничного и свободной поверхности — не скомпенсированы. Для того чтобы такая компенсация могла наступить, вдоль этой линии, самопроизвольно, диффузионным путем, должна возникнуть и развиваться канавка термического травления. Вначале, когда ее углубление идет быстро, граница оказывается как бы не осведомленной о том, что ей предстоит удлиниться. Поэтому ее тормозящее влияние на сжатие поры проявляется не сразу. А затем, когда развившиеся канавки начинают углубляться очень медленно и их практически можно считать стабилизовавшимися, границы вступают в свою роль создателей отрицательного давления, и пора начинает разбухать.

Теперь, пожалуй, ясно, что один из создателей диффузионных представлений о спекании без особых оснований сокрушался по поводу того, что его новые опыты противоречат его старым представлениям. Не противоречат. И уменьшение и увеличение диаметра каналов происходит диффузионным механизмом. Все наблюдавшееся в опытах Кучинского определяется не особен-

ностями механизма, а влиянием реальной структуры кристалла на силы, которые определяют движение поверхности поры.

Что может поверхностная диффузия?

Нас, собственно, интересует немного иной вопрос: может ли поверхностная диффузия обусловить спекание (усадку) или, более точно, изменение объема изолированной поры? Ответ — точный и категорический; если речь идет о спекании в условиях постоянной температуры, то не может! И легко понять, почему. В пределах замкнутой поры поток вдоль поверхности может привести лишь к перераспределению вещества — залечить царапину, «засыпав» ее атомами, сравнять бугорок, разнеся составляющие его атомы вдоль поверхности, вытянутую эллиптическую пору превратить в сферическую или придать ей огранку, соответствующую форме отрицательного кристалла. Попросту говоря, может сделать все то, что не связано с потоком вакансий к поверхности поры или от нее, а ведь только такие потоки и могут привести к изменению объема поры. Поверхностная диффузия может перераспределять вещество вдоль поверхности, но не может принести его в пору или вынести его прочь.

Есть, однако, экзотическая ситуация, при которой поверхностная диффузия все же может внести вклад в уменьшение объема пустоты в пористом теле. Она возникнет в случае, если температура образца будет непостоянной. В этом случае различные участки поверхности поры имеют различные температуры. При этом диффузионный поток атомов вдоль ее поверхности (скажем, от ее более горячего к холодному участку) приведет к тому, что пора, как целое, будет двигаться по направлению к теплу и в конечном счете может выйти за пределы образца, обусловив его усадку. Выйти не по вакансионно, а как целое образование. Двигаться поры могут не только механизмом поверхностной диффузии; для нас, однако, важно, что поверхностная диффузия, бессильная в условиях спекания при постоянной температуре, обретает мощь, если температура в образце непостоянна.

Этот процесс не должен пройти мимо внимания технологов, так как в их печах очень часто температура распределена неравномерно.

Итак, итог. В изотермических условиях поверхностная диффузия не может повлиять на спекание (усадку). Но может, когда температура в образце непостоянная.

Пбра под давлением

Изменившаяся причина процесса может обусловить и изменение его механизма. Короче: другое «почему» может обусловить и другое «как». Именно так дело обстоит в том случае, который мы хотим обсудить: кристалл с порой находится под давлением всестороннего сжатия. Конечно же, происходящие при этом процессы должны завершиться исчезновением поры, ее залечиванием. И совершенно ясно — почему: уступая давлению, кристалл должен сжаться, и лучшая возможность осуществить это — избавиться от поры. В данном случае «почему» самоочевидное, а вот ответ на вопрос «как?» требует и раздумий, и экспериментирования, и тонкого математического анализа происходящих явлений, тем более что, как выясняется, ответ не единственный, что существует (или, лучше сказать, может существовать) несколько различных механизмов заполнения объема поры веществом кристалла. Один из механизмов мы ранее уже подробно обсуждали. Ведь так называемое свободное спекание по существу также является спеканием под давлением. Создается это давление не внешними источниками силы, а искривленностью поверхности поры, но от этого лапласовское давление не перестает быть давлением. Оно, так сказать, не хуже любого внешнего давления и выполняет ту же миссию — вынуждает вещество диффузионно перемещаться в пору. Или по-иному: по вакансионно «выдавливает» пустоту из поры.

Остановимся на, кажется, удачном сочетании слов: «выдавливает пустоту». В сочетании с аналогией оно поможет нам понять механизмы перемещения вещества кристалла в пору под давлением. А аналогия та, к которой мы уже прибегали: «пустота—жидкость», «пора—капля пустоты». Естественное развитие аналогии: «пористое тело — губка, смоченная водой».

Можно представить себе несколько механизмов удаления воды из губки, из ее каналов и полостей, которые заполнены водой. Во-первых, если мокрую губку в сухом объеме предоставить самой себе, вода из нее будет

удаляться вследствие испарения молекулы за молекулой. Этот процесс подобен испарению капли пустоты — по вакансионному залечиванию поры. Ту роль, которую в случае поры играет лапласовское давление, по вакансионно «выдавливает пустоту» из поры, в случае мокрой губки играет отличие между давлением паров воды вблизи поверхности губки и вдали от нее, в сухом объеме. Именно оно вынуждает испариться воду из губки.

Есть и иной механизм удаления воды, который проявляется при приложении к губке внешнего давления. О нем — во-вторых. Слегка прижмем губку. Вода начнет из нее удаляться не только в виде молекул, но и мелкими каплями. Есть еще механизм и «в-третьих», который проявится, если губку прижать сильнее. Из нее начнут выдавливаться водяные образования крупнее капель — струи.

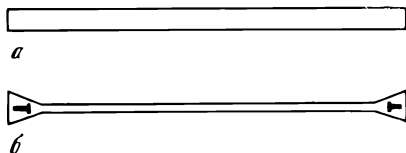
Схема рассуждений по аналогии нас, естественно, вынуждает поискать более крупные, чем вакансии, элементы пустоты, которые давление может выдавливать из поры в кристалле. Подумаем вначале над элементом пустоты, который по мерности должен следовать сразу же за вакансией. Вакансия — точечный дефект. Следующий за ней — по мерности — линейный дефект, дислокация. Дислокацию и обсудим; точнее — обсудим возможность выдавить из поры не вакансию, а дислокацию.

Выдавливание вакансии из поры происходит так: вначале она флуктуационно зарождается вблизи поверхности поры, как бы выскакивает из объема поры в кристалл. Вероятность этого случайного события тем меньше, чем больше энергия образования вакансии. Флуктуационно зародившись, она могла бы флуктуационно и исчезнуть, т. е. прыгнуть в пору и потерять при этом индивидуальность, превратиться из обособленной вакансии в безликий элемент пустоты. Иные и исчезают вот так бесславно, не внося вклад в залечивание поры, а иные выживают, не возвращаются в пору, а начинают жизнедеятельность, которая заключается в диффузионном перемещении от поверхности поры к ближайшему стоку. В нем, в этом стоке, они исчезают, унося из поры часть ее объема. В этом процессе лапласовское давление играет две роли. Оно растягивает кристалл в слое, прилегающем к поре, и, таким образом, помогает вакансиям флуктуационно выскочить из поры в кристалл. Кроме того,

определив условия, при которых концентрация вакансий вблизи поры повышена, оно поддерживает и условия, необходимые для того, чтобы вакансии уходили от поры в кристалл — оттуда, где их больше, туда, где их меньше.

Как это ни неожиданно, но все рассказанное о «выдавливании вакансий» схематически годится и для объяснения «выдавливания» дислокации. Но только схематически! Как и вакансии, дислокация должна зародиться вблизи поверхности поры, как бы выпрыгнув из нее;

Рис. 15. Полый диск (а) превращается в дислокационную петлю (б)



как и у вакансии, у дислокации должен быть стимул покинуть область вблизи поры, перемещаясь в объем кристалла; как и вакансия, дислокация должна при этом унести с собой часть объема поры, но покрупнее. Чуть было не написал: «но с дислокацией дело обстоит сложнее». Не сложнее, а немного по-иному!

Обсудим процесс рождения дислокации из объема поры. Надо представить себе, как может порой рождаться дислокационная петля, т. е. замкнутая дислокационная линия, которая в каком-то сечении пору окружает, и как этот процесс может привести к уменьшению объема поры.

Пояснить это можно с помощью рисунка. Представим себе, что как-то из поры мы извлекли круглый полый диск, имеющий радиус R , и толщину, равную $2a$ — двум постоянным решетки. Объем этого диска равен $V_d \simeq 2\pi R^2 a$. Если диск сплющить так, чтобы расстояние между его торцевыми поверхностями стало равным межатомному, он превратится в круговую дислокационную петлю, которая ограничивает круговое отверстие в атомной плоскости. Очевидно, превращение диска в петлю сопровождается необратимым исчезновением пустоты, объем которой $V_1 \simeq \pi R^2 a$.

Обращаю внимание читателя на то, что логика последнего абзаца основана на безответственном употреблении слова «извлекли», оно будет звучать заклинанием до тех

пор, пока не появится ответ на вопрос «как извлечь!»». Далее этот ответ появится!

Итак, если дислокационная петля образовалась в плоскости поры, где ее сечение является окружностью с радиусом R , объем поры уменьшится на величину $V \simeq \simeq \pi R^2 a$. Этот объем соответствует объему $n \simeq \pi (R/a)^2$ вакансий.

Если $R \simeq 10^{-3}$ см, а $a = 3 \cdot 10^{-8}$ см, то $n \simeq 3 \cdot 10^9$. Уход из поры одной дислокационной петли эквивалентен уходу элемента пустоты, который равен объему тысяч миллионов вакансий. Заботясь о залечивании поры,

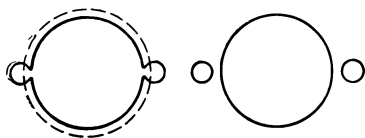


Рис. 16. Из складки, возникшей по контуру сжатого мяча, образуется кольцо, которое можно от мяча отделить

стоит попытаться «выдавливать», «извлекать» из нее дислокационные петли. Остановка за малым — за тем, чтобы петлю из поры извлечь!

То, что должно произойти, когда дислокационная петля выдавливается из поры, можно графически изобразить так, как это сделано на рис. 16, и прокомментировать следующими словами. Мысленно заменим пору не очень туго надутым мячом. Затем, приложив одностороннее давление, попытаемся этот мяч сжать (односторонне!) так, чтобы вокруг него образовалась кайма — подобие бублика из вещества тела мяча. При этом мяч изменит свой объем на величину, значительно большую, чем объем бублика, который вокруг него образовался. Теперь можно бублик аккуратно отрезать от мяча, предварительно склеив его соприкоснувшиеся части. В результате описанной процедуры образовался мяч с уменьшенным объемом (залечивающаяся пора!) и обособленный бублик (кольцевая дислокация!), который может переместиться прочь от мяча. Если давление не одностороннее, а всестороннее, бублики вокруг мяча могут образовываться в плоскости любого сечения. Расчет показывает, что энергия, необходимая для образования дислокационной петли, настолько велика, что вероятность самопроизвольного зарождения дислокационной петли исчезающе мала и учитывать ее не следует. И книга,

лежащая на столе, может случайно подпрыгнуть — законам природы это не противоречит, но, как шутят физики, «невероятно — не факт!». Случайно — не подпрыгнет книга! Случайно — не выскочит из поры дислокационная петля!

Невероятное событие — выскакивание дислокационной петли из поры — может стать вероятным, если процессу помочь давлением, приложенным извне. Более того, его можно сделать необходимым, если приложенное давление настолько понизит энергетический барьер, который должна преодолеть рождающаяся петля, что петли начнут не с трудом рождаться, а вываливаться из поры, как камни из опрокинутого ящика.

Как и лапласовское давление, давление, приложенное извне, играет две роли: понижает барьер перед рождающейся дислокационной петлей, а затем родившейся петле помогает уйти прочь от поры. В каком направлении соскользнуть — это предрешает кристаллографическая структура кристалла. Если же обсуждать «изотропный кристалл», то избранного направления не существует, все направления равнозначны и поэтому в каждый последующий момент в таком кристалле давление помогает родиться произвольно ориентированный петле и соскользнуть на некоторое расстояние в направлении, перпендикулярном той плоскости, в которой петля расположена. О происходящем можно рассказывать и так: под влиянием давления пора рассыпается на дислокационные петли, отдавая каждой из них долю своего объема, и эти петли ореолом располагаются вокруг поры в некотором отдалении от нее. В некотором — это значит на таком расстоянии, где напряжение, которое создается давлением и убывает с расстоянием от поры, становится ниже предельного, уже неспособного заставить дислокацию скользить.

Здесь, пожалуй, следует заметить, что все рассказанное не имеет ни малейшего отношения к аморфным телам по той простой причине, что у аморфных тел нет упорядоченности в расположении атомов, свойственной кристаллической структуре, а следовательно, нет нарушения этой упорядоченности, которое именуется дислокацией.

Все рассказанное — основы теоретических представлений о дислокационном механизме залечивания поры. Теперь — об эксперименте. Эксперимент, естественно, про-

водился не с «изотропными кристаллами», столь любимыми теоретиками. Они придуманы ими для собственного удобства: порядок в расположении атомов есть, вакансии есть, а все свойства, как и в аморфных телах, во всех направлениях одинаковы, а вследствие этого и все расчеты упрощаются. Выдумка, конечно, разумная, если задача заключается в том, чтобы выяснить самые общие закономерности свойств кристаллов, справедливые безотносительно к конкретной кристаллической структуре.

Эксперименты ставились с реальными кристаллическими образцами, в которых в силу анизотропии их свойств имеются направления легкого скольжения дислокаций. Именно в этих направлениях будут соскальзывать дислокационные петли, и образующийся вокруг поры дислокационный ореол должен быть не просто сферическим поясом, который равномерно заселен дислокациями (как это должно быть в «изотропном кристалле»), а явится совокупностью дислокационных петель. В пространстве они расположены упорядоченно, образуя подобие розетки. Ее форма зависит от симметрии кристалла.

Опыты ставились так. Образцы кристаллов каменной соли с порами ростового происхождения, размер которых был порядка десятых долей миллиметра, в автоклаве подвергались давлению всестороннего сжатия. Применялись давления значительные — тысяча и более атмосфер. После снятия давления образцы из автоклава извлекались и с ними проделывалось все необходимое для того, чтобы сопоставить результаты эксперимента с теорией. С помощью микроскопа измеряли размер поры и убеждались в том, что он уменьшался. Образец рассекали по плоскости, проходящей через пору, протравливали специальным травителем и обнаруживали, что оросл дислокаций, родившихся из объема поры, образует розетку, которая в согласии с симметрией кристалла соли состояла из четырех лепестков (см. рис. 17).

Зримым двухмерным образцом того, что происходит при обжатиі поры в кристалле NaCl, может явиться процесс закручивания четырехкулачкового патрона токарного станка: по мере вращения ключа (приложение движения!) кулачки движутся по направлению к центру (уменьшение объема поры!). Перемещение вещества кристалла NaCl в пору вдоль направлений легкого скольжения, как и всегда при скольжении, сопровождается рождением

дислокаций. Таким образом, все предсказания теории качественно экспериментально подтверждены. Однако, как выяснилось, не все наблюдаемые явления следуют из теорий: реальность оказалась богаче изощренной фантазии теоретика. Теоретик, к примеру, учел лишь возможность рождения и соскальзывания дислокаций и оставил в стороне возможность взаимных столкновений дислокаций, движущихся от поры, а эксперимент с образцами соли свидетельствует о том, что это очень реальный процесс и что сталкивающиеся дислокации образуют

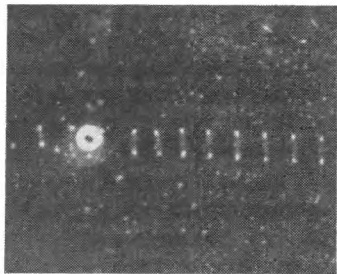
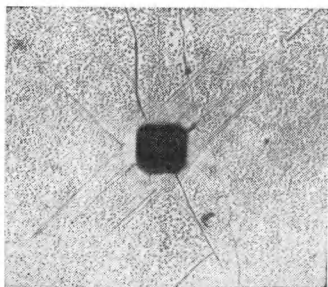


Рис. 17. Вокруг сжатой поры в ионном кристалле образуются дислокации

Рис. 18. Напряжения вокруг металлического шарика приводят к рождению в кристалле ряда дислокаций

вокруг поры и крупные и много мелких трещин. Не обсуждая подробно эту важную деталь реального процесса, можно об этом рассказать так: сдавливаемая внешними силами пора вынуждена испускать дислокации даже и в том случае, если часть уносимой ими пустоты не будет унесена за пределы кристалла и где-то по дороге застрянет в виде объема родившихся трещинок. Разумеется, в этом, как и во всяком термодинамически оправданном процессе, выигрыш превосходит проигрыш: увеличение энергии кристалла, обусловленное рождением трещин, меньше, чем уменьшение энергии, обусловленное сжатием поры под давлением. Иначе процесс был бы не оправдан.

В заключение еще одно замечание. Все рассказанное относится к сжимающему давлению. Давление, однако, может быть и растягивающим пору, например давление

газа в ее объеме. Для этого случая все изложенные соображения остаются в силе, с одной самоочевидной поправкой: вблизи поры под давлением будут рождаться не вакансионные петли, а межузельные или, попросту говоря, пустота будет не выдавливаться из поры, а вдавливаться в нее. Откуда? Дело в том, что место атомов, которые расположены в слое кристалла, примыкающего к поре, должна занять пустота, а следовательно, эти атомы должны уйти прочь от поры, формируя вдали от нее новые незавершенные плоскости, контуры которых обрамлены дислокационными линиями. «Втолкнуть пустоту» в пору — это значит изгнать атомы из слоя, примыкающего к ней. Этот процесс, разумеется, должен сопровождаться разбуханием кристалла в целом, так как при неизменном числе атомов объем пустоты в нем увеличивается.

Рассказанное можно проиллюстрировать результатами красивых опытов. В этих опытах давление, расширяющее полость, создавалось за счет разницы коэффициентов теплового расширения собственно кристалла и маленького, замороженного в него шарика стекла. Стекло, расширяясь, требовало увеличения объема того пространства, в котором расположено, и это пространство, расширяясь, выталкивало из себя дислокационные петли. Петли отчетливо наблюдались и фотографировались.

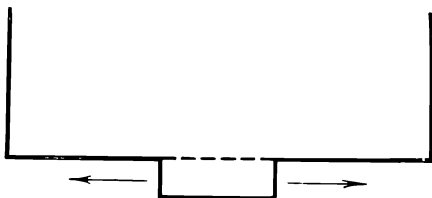
Рассказ о влиянии давления на изолированную пору, быть может, оказался излишне пространным. Но это, пожалуй, оправданно, так как речь идет о ситуации, где возникает новое «почему» — совсем не то, о котором писал Френкель, и новое «как» — совсем не то, о котором писал Пинес.

Пора, сдавливаемая разностью температур

В этом очерке рассказано еще об одном варианте ответа на вопрос «почему?» и еще об одном варианте ответа на вопрос «как?», которые возникают в немного неожиданной, но очень реальной ситуации. Речь идет о заживании поры, находящейся в кристалле, вдоль которого температура монотонно изменяется. И пора, следовательно, находится не при постоянной температуре. Для удобства и определенности дальнейших рассуждений мы предположим, что пора имеет форму кубика и что две

ее плоскости — одна «горячая», а другая «холодная» — ориентированы перпендикулярно направлению, вдоль которого изменяется температура. Впрочем, к сделанному предположению о форме и ориентации поры мы вынуждены были бы прибегнуть и не только из соображений удобства, так как оно отражает существо явлений, которые будут далее обсуждаться. Сделаем еще одно предположение: вещество кристалла, в котором пора расположена, имеет большую упругость пара, во всяком случае при той средней температуре, при которой пора находится.

Рис. 19. Схема развивающегося очага испарения на лобовой поверхности поры



Обсудим судьбу поры, не забывая о перечисленных условиях. Так как вблизи «горячей» поверхности упругость пара больше, чем вблизи «холодной», в объеме поры должен установиться направленный перенос вещества от «горячей» — (испарение!) к «холодной» — (конденсация!). Наличие такого направленного переноса массы означает, что пора как целое будет перемещаться в более горячую область кристалла. Именно поэтому иногда имеет смысл «горячую» поверхность называть «лобовой», а «холодную» — «тыльной».

В процессе «испарения — конденсации» установятся вполне определенные и заведомо неодинаковые структуры «лобовой» и «тыльной» поверхностей. Для атома, которому надлежит осесть на «тыльной» поверхности, ограненной с четырех сторон боковыми поверхностями, место всегда найдется: либо по контуру, ограничивающему поверхность, где прямой угол — удобное пристанище, либо в любом другом месте на поверхности, где в процессе конденсации сформировались двугранные или трехгранные входящие углы. Сказанное означает, что тыльная поверхность будет шероховатой, состоящей из различных ступеней и изломов на них. Структура «лобовой» поверхности будет существенно иной. Сконден-

сироваться легко, а вот испариться трудно. Вырваться из атомно-гладкой поверхности практически невозможно. Для этого надо порвать связи со многими соседями. Контур поры, который был удобным пристанищем для конденсирующихся атомов, особенно сильно удерживает атомы, готовые к испарению, так как число соседей у атомов, расположенных вдоль контура, больше, чем у расположенных на гладкой поверхности. Для того чтобы возникли условия, при которых очередной слой атомов сможет испариться, надо, чтобы вследствие случайной

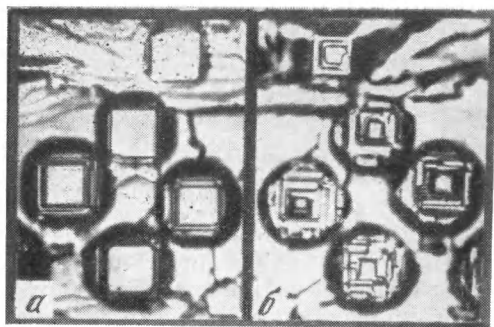


Рис. 20. Так выглядят лобовые (а) и тыльные (б) поверхности пор в монокристалле NaCl, которые движутся и заживают в поле температурного градиента

флуктуации на «лобовой» поверхности зародился очаг испарения — небольшой колодец атомной глубины, или вблизи контура поверхности зародилась ступенька, своеобразная незавершенность атомного слоя.

Итак, в процессе движения, вследствие процесса «испарения—конденсации» тыльная поверхность поры становится шероховатой и с легкостью усваивает прилетающие к ней атомы, а «лобовая» поверхность становится очень гладкой и с трудом может рождать испаряющиеся атомы. Это отличие в структурах поверхностей отчетливо иллюстрируется фотографиями, на которых изображены структуры «лобовых» и «тыльных» поверхностей группы ограненных пор в монокристалле NaCl. Все они располагались в одной плоскости, и поэтому, расколов кристалл по плоскости, которая проходит через

все поры, можно получить фотографии зеркальных сколов, так что на одном окажутся только «лобовые», а на другом только «тыльные» поверхности всех пор. Именно это изображено на рис. 20 и рис. 21.

Теперь о рассказанном еще раз, но немного иными словами. Под влиянием разности температур в кристалле происходит направленный поток вакансий, встречающий на своем пути пору. Трудность испарения атомов с «лобовой» поверхности означает трудность усвоения ею вакансий. Легко понять, что испарение одного атомного

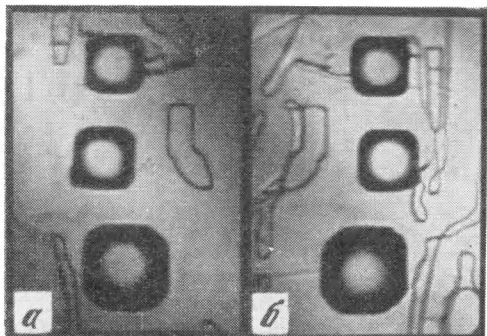


Рис. 21. Структуры лобовых (а) и тыльных (б) поверхностей пор не отличаются в том случае, когда поры залечиваются при постоянной температуре

слоя атомов эквивалентно поглощению одного атомного слоя вакансий. Легкость, с которой усваивает атомы «тыльная» поверхность, означает, что эта поверхность и с легкостью рождает вакансии. Таким образом, пора, встретившаяся потоку вакансий, как бы разрывает этот поток, становясь при этом источником вакансий, более мощным, чем стоком. Много рождая и мало поглощая вакансий, пора, естественно, должна уменьшать свой объем вследствие уменьшения размера в направлении, совпадающем с направлением потока вакансий.

В последней фразе по существу утверждается, что в описанных условиях пора будет залечиваться, будет происходить спекание.

Все рассказанное здесь—не досужие домыслы, а сообщения, которые явились основанием для постановки

специальных опытов и этими опытами подтвержденные. Опыты ставились с образцами монокристаллов NaCl. В них были отлично ограненные кубические поры, размером около 10 микрон: аккуратные отрицательные кристаллы, которые легко наблюдаются в оптическом микроскопе. Отжиги производились при температуре, близкой к температуре плавления кристалла, в условиях, когда температура «горячей» и «холодной» поверхностей отличалась на $\Delta T \approx 0,05-0,1^\circ \text{C}$. Этого было достаточно, чтобы убедиться, во-первых, в реальности ожидаемого

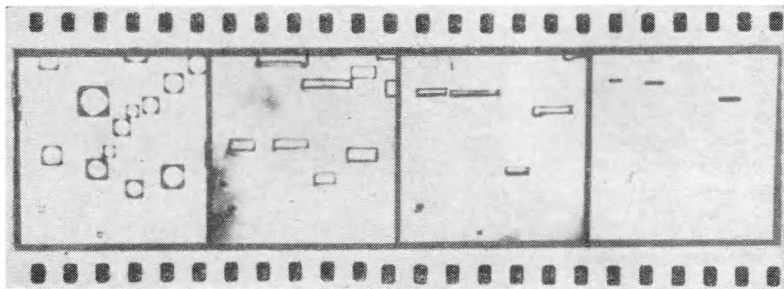


Рис. 22. Последовательность кинокадров фильма, иллюстрирующих процесс движения и заживания пор в переменном температурном поле

уменьшения размера поры и, во-вторых, в том, что при прочих одинаковых условиях оно было в точности пропорционально разности температур горячей и холодной поверхностей.

Итак, уменьшение объема поры под влиянием разности температур объяснено. Постараемся теперь оправдать слово «давление» в названии очерка и представить уменьшение объема поры как следствие приложения к ней давления, поддерживаемого разностью температур. Мысль воспользоваться представлением о давлении кажется разумной, поскольку пора как бы спрессовывается в направлении, в котором поддерживается разность температур. Надо, однако, понять происхождение этого давления и оценить его величину. Для этого попытаемся представить себе происхождение давления «на атомном уровне».

Первое, что приходит в голову, это аналогия между газом реальных молекул и газом вакансий. Имея в виду

эту аналогию, можно счесть, что давление есть следствие столкновения вакансий с «лобовой» поверхностью поры, которая их не усваивает или усваивает плохо. Для простоты и удобства будем предполагать, что не усваивает. Такая заманчивая модель, однако, не имеет достаточно оснований, аналогия оказывается порочной. Дело в том, что молекулы газа, столкнувшись со стеной, отскакивают от нее и продолжают участвовать в коллективном тепловом движении ансамбля себе подобных. Вакансии из направленного потока, падающего на «лобовую» по-

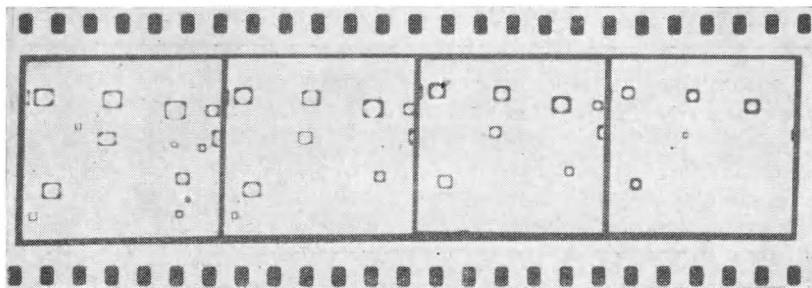


Рис. 23. Последовательность кинокадров фильма, иллюстрирующих процесс движения и залечивания пор при постоянной температуре

верхность, не будучи усвоенными ею, накапливаются около нее. В этом процессе накопления вакансий создается некоторое пересыщение, которое препятствует и в конце концов запрещает поток вакансий к поре. А вот наличие пересыщения вакансиями решетки вблизи поверхности поры и определяет интересующее нас давление. Очень похоже на то, как косо падающий снег в открытом поле не создает снежных холмов, а у двери дома наметает бугор, и дверь можно будет открыть, лишь приложив усилие, так как внешнее «снежное давление» будет этому препятствовать.

Имея в виду описанный механизм возникновения «вакансионного давления», оценим его величину. В установившихся условиях вблизи «лобовой» поверхности возникнет такое пересыщение вакансиями, которое способно обусловить их поток, направленный противоположно ос-

новному и равный ему. В этом и состоит смысл «установившихся» условий, когда результирующий поток равен нулю.

Несложный расчет, сделанный с учетом принятого нами предположения о том, что «лобовая» поверхность совсем не усваивает вакансий, приводит к следующей оценке давления:

$$P \simeq \frac{\bar{\theta}}{\omega} \frac{\Delta T}{T} \sim \Delta T,$$

где $\bar{\theta}$ — тепло, переносимое атомом, который диффундирует под влиянием разности температур.

Явный успех: $P \sim \Delta T$. Именно это в эксперименте и получается. Кроме того, так как чем больше размер поры, тем больше величина ΔT , большие поры должны испытывать на себе большие давления и, следовательно, должны быстро сжиматься. И это наблюдается в эксперименте. Величина давления тоже получается вполне разумной. Так как $\bar{\theta} \simeq 2,10^{-12}$ эрг, $\omega \simeq 3,10^{-23}$ см³, $\Delta T \simeq 10^{-1}^\circ$, $T \simeq 10^3^\circ$ С, то $P \simeq 10^7$ дин/см² $\simeq 10$ атм. Не получилась же одна тысячная атмосферы, что было бы очень мало, так как близко к давлению насыщенного пара вещества кристалла, заполняющего пору, или тысяча атмосфер, что было бы очень много, так как такое давление должно было бы разрушить весь кристалл, а не только сжать пору.

Возникает естественный вопрос: давление, которое мы вычислили, это что — фикция, способ выражаться или же реальная величина, которую можно измерить с помощью манометра? Отвечаю: реальная! Если бы удалось во внутрь поры между «тыльной» и «лобовой» поверхностями вставить пружинку, то при наличии разности температур она бы начала сжиматься до тех пор, пока не возникло бы противодействие, достаточное для того, чтобы запретить лобовой и тыльной поверхностям сблизиться. И посторонний газ, заключенный в пору, сжимался бы, создавая противодействие, которое помешает сжатию поры и в конечном счете запретит его.

Мной описан один из возможных механизмов заживания поры, уменьшения ее объема под влиянием не лапласовского давления и не давления, приложенного извне, а одностороннего давления, создаваемого и под-

держиваемого разностью температур. Существен этот механизм или это просто любопытная «экзотика»? Очень существен, если речь идет о судьбе поры в кристалле, где она единственная, либо если иные поры расположены вдали от нее. Если же в области, где поддерживается разность температур, имеется ансамбль близко расположенных пор, обсуждаемый нами механизм может оказаться не очень существенным. Для того чтобы это понять, представим себе две поры, которые расположены одна за другой вдоль направления изменения температуры так, что «лобовая» поверхность задней поры окажется вблизи «тыльной» поверхности той, которая перед ней. В этом случае скопление вакансий перед «лобовой» поверхностью второй поры будет мешать испусканию вакансий «тыльной» поверхностью первой поры. А это и означает, что процесс если не прекращается, то будет заметно заторможен. И несмотря на это, процесс сжатия поры давлением, поддерживаемым разностью температур, вне сомнения достоин того, чтобы быть специально обсужденным и описанным.

МНОЖЕСТВО ПОР

В ансамбле единиц, как правило, обнаруживаются такие характеристики и явления, которые единицам не свойственны. Ансамбль песчинок — песок. Он может течь, пересыпаясь, может всасывать в себя воду, может гасить пламя, может и многое другое, чего не может ни одна из песчинок. И ни одна из капель, образующих в ансамбле океан, не может понести на себе корабль.

В этой главе рассказано о множестве пор. Друг с другом они не соприкасаются, существуют разобщенно, но, как выясняется, образуют ансамбль, которому свойственно нечто такое, что несвойственно каждой из пор.

Ансамбль пор в стекле

Стеклянная глыба, в объеме которой множество хаотически расположенных пор, — объект вполне реальный, им каждодневно занимаются технологи стекольных заводов. Нас этот объект будет интересовать как идеализированная модель пористого тела, в котором все происходящее можно легко описать, отвлекаясь от специфических обстоятельств, осложняющих процесс спекания кристаллического тела, содержащего множество пор.

В отличие от кристаллических тел в стекле не может быть нарушен порядок в расположении атомов, так как не может быть нарушено то, чего нет. И еще: в стекле со временем не происходят изменения микроскопической структуры (зерна, блоки), ибо она тоже отсутствует. Стекло — однородная жидкость большой вязкости. Без всякого конкретного анализа процесса залечивания ансамбля пор в нем можно утверждать, что стекло попросту течет в объем пор. И все-таки при исследовании пористого стекла возникают проблемы, в которых разобраться

тем более интересно, что они важны не только для стекла, но и для кристаллических тел.

Все происходящее с одной порой в стекле ранее обсуждалось: пора заплывает, ее радиус со временем уменьшается с постоянной скоростью, которая тем меньше, чем больше вязкость стекла. В случае ансамбля пор дело обстоит немного сложнее. Как и одиночная пора, поры в ансамбле «заплывают». При этом, как и в случае одиночной поры, стекло течет в «ньютоновском режиме», т. е. скорость течения пропорциональна величине давления, вынуждающего течение, и обратно пропорциональна вязкости среды. Однако, как об этом свидетельствует эксперимент, скорость уменьшения объема ансамбля пор со временем уменьшается, а не остается постоянной, как в случае одиночной поры. Тому может быть две причины: либо уменьшается величина давления, либо увеличивается вязкость стекла. Обе эти причины вполне реальны, и можно попытаться истолковать эксперимент, обсуждая или временную зависимость давления, которое сжимает поры, или временную зависимость вязкости пористого тела. А вообще говоря, одно следствие может быть обусловлено обеими причинами. Обсудим каждую из них.

Вначале о давлении, которое вынуждает стекло течь в объем пор. Его можно определить, помня, что давление, которому подвержена система, есть отношение содержащейся в ней энергии к ее объему. Да и размерность давления $[P]$ равна энергии, деленной на объем. Если нас интересует давление, которое сжимает пористое тело и таким образом уменьшает его пористость, то под величиной энергии, видимо, следует понимать энергию, связанную с порами, а под объемом — объем всего тела.

Если в образце стекла сферической формы радиуса r содержится N одинаковых, хаотически распределенных пор радиуса R , то, очевидно, величина избыточной энергии в такой системе равна $W = 4\pi R^2 \alpha N$, а объем системы

$V = \frac{4\pi}{3} r^3$. Следовательно, эффективное давление, сжимающее стеклянную пористую сферу, $P \simeq \frac{\alpha}{R} N \left(\frac{R}{r}\right)^3$.

Последняя формула записана без множителей порядка единиц, которым не следует доверять, когда речь идет не о строгом расчете, а об оценках. В ней существен не

отсутствующий численный множитель, а присутствующий безразмерный множитель $N(R/r)^3$, который имеет смысл пористости ϵ .

Мы получили важный результат: с уменьшением пористости уменьшается эффективное давление, которое сжимает пористое тело: $P \simeq \alpha/R \cdot \epsilon$. Подчеркнем, что речь идет, само собой разумеется, о самопроизвольном сжатии.

Внимательный читатель может заметить, что в последней формуле R стоит в знаменателе, и, следовательно, с уменьшением радиуса поры давление будет не уменьшаться, а возрастать. Такому читателю надо напомнить, что $\epsilon \sim R^3$, а поэтому $P \sim R^2$, т. е. с уменьшением размера пор давление убывает.

Зная величину давления и помня, что заплывание пор происходит в режиме ньютоновского течения стекла, можно получить формулу, которая определяет скорость уменьшения радиуса каждой из пор в ансамбле,

$$v_r \simeq \frac{\alpha}{\eta_0} \epsilon.$$

Существенное отличие полученного закона от того, которому подчиняется заплывание одиночной поры, заключается в том, что появился множитель ϵ . Его присутствие в формуле и означает, что процесс заплывания пор в ансамбле со временем замедляется. Об этом эксперимент и свидетельствует.

Мы объяснили эксперимент, обсуждая зависимость давления от пористости. Однако, глядя на последнюю формулу, можно было бы объяснить эксперимент, считая, что с уменьшением пористости увеличивается вязкость стекла: $\eta \simeq \eta_0/\epsilon$. Точнее говоря, не вязкость стекла, а вязкость пористой стеклянной массы в режиме ее течения в объем пор. Стеклянная масса при этом как бы густеет, становясь бесконечно густой тогда, когда поры исчезают и пористость обращается в нуль.

По существу в нашем изложении речь идет о том, что одно и то же явление можно с помощью слов описывать двумя различными способами. Теоретики, которые френкелевский подход к описанию залечивания одной поры пытаются применить к описанию ансамбля пор, предпочитают говорить о «загустении» пористого тела. Рассматривая пористое тело как вязкую среду, они при-

писывают ей две вязкости: η_0 — вязкость собственно вещества пористого тела и $\eta \sim \eta_0/\epsilon$ — вязкость пористого тела, густеющего при уплотнении. Это — так называемый реологический подход к проблеме. Он оказался не лишенным смысла, и некоторые из задач физики спекания удалось решить как раз тем теоретикам, которые исповедуют реологический подход. Советский физик В. В. Скороход недавно опубликовал интересную монографию «Реологические основы теории спекания» — итог деятельности теоретиков-реологов.

В заключение — пример: одна из реологических задач в самом примитивном изложении.

Если речь идет об ансамбле одинаковых заплывающих пор, когда стекло заполняет каждую из них, естественно задаться вопросом: в какую из пор течет данный, отмеченный нами объем стекла? Если бы в стеклянной глыбе была лишь одна пора, ответ был бы предопределен: стекло течет в данную пору. При этом любой объем, находящийся на расстоянии l от центра поры, двигался бы по направлению к нему со скоростью, подчиняющейся закону $v \sim 1/l^2$. Этот закон — естественное следствие требования непрерывности потока, когда через любую поверхность концентрической сферы, в центре которой пора, в единицу времени должно протекать одно и то же количество вещества, равное произведению соответствующей скорости v на поверхности сферы S . Так как $S \sim l^2$, то для того, чтобы произведение Sv не зависело от l , необходимо, чтобы $v \sim 1/l^2$.

В связи с неразличимостью пор в ансамбле их судьбы должны быть одинаковы, и ответ на вопрос «в какую пору течет вещество?» необходимо сформулировать так: одновременно во все. Однако при этом скорость движения данного объема вещества различна по отношению к каждой из пор и подчиняется закону $v \sim 1/l^2$. Процесс происходит так, что наблюдателю, сидящему в объеме данной поры, кажется, будто вещество вместе со всеми порами движется на него. А поскольку наблюдатель поместился в случайно избранную пору, то можно утверждать почти самоочевидное обстоятельство: уплотнение пористого стеклянного тела происходит равномерно во всех направлениях.

Все сказанное к стеклу относится без оговорок. С оговорками оно относится также и к кристаллическому телу.

Далее, обсуждая ансамбль пор в кристалле, мы вспомним об обстоятельствах, имеющих место в стекле, и сделаем соответствующие оговорки.

«ЛС-теория». Внутреннее спекание

В этом очерке рассказано о внутреннем спекании. Внешнему спеканию посвящен следующий очерк.

Мы уже не раз упоминали о том, что пор в бездефектном кристалле может повакансионно исчезнуть, повакансионно испариться в кристалл, при этом фактом своего исчезновения не внося вклад в уменьшение объема кристалла до тех пор, покуда вакансии не выйдут на внешнюю поверхность кристалла. Сказанное есть по существу описание внутреннего спекания одиночной поры; пора исчезла, «спеклась», а на размерах кристалла это не отразилось.

Обратимся теперь к ансамблю пор в бездефектном кристалле. В таком кристалле вакансии, родившись на поверхности одной из пор, может, не достигнув внешней поверхности кристалла, исчезнуть в какой-нибудь соседней поре. И если ансамбль пор достаточно многочислен, то вакансии в пределах этого ансамбля будут путешествовать между порами, не выходя за пределы кристалла. Это, разумеется, не относится к тем вакансиям, которые рождаются порами вблизи границы кристалла.

Исходя из самых общих соображений и не рискуя ошибиться, можно сформулировать две особенности обсуждаемого процесса. Первая: в процессе обмена вакансиями суммарный объем пор, если они являются единственным типом источников и стоков вакансий, должен оставаться неизменным. Вторая: поры, обмениваясь вакансиями, будут так изменять свои размеры, чтобы неуклонно происходило уменьшение их свободной поверхности. В этих двух особенностях — существо процесса «внутреннего спекания»: «внутреннее» — потому, что суммарный объем пор не уменьшается; «спекание» — потому, что суммарная поверхность всех пор в ансамбле уменьшается, как это и происходит при спекании одиночной поры.

Математическое описание процесса взаимного обмена пор в ансамбле вакансиями — задача большой сложности. Эта задача не поддавалась усилиям многих ученых. В конце 50-х годов ее решили советские теоретики — академик Илья Михайлович Лифшиц и его ученик Виталий

Валентинович Слезов. Построенную ими теорию, которая в литературе именуется «ЛС-теория», в популярной книге излагать не следует. Однако идеи теории — очень ясны, физически прозрачны, и изложить их можно и должно.

Прежде чем это сделать, я хочу рассказать об Илье Михайловиче. На протяжении многих лет я близко общаюсь с Ильей Михайловичем, и если то, о чем я расскажу, читателю покажется немного пристрастным, надеюсь, он на меня не посетует и не упрекнет меня.

Мне всегда казалось, что отличительная черта творческой манеры Ильи Михайловича заключается в его приверженности к трудным проблемам, для решения которых нет математических приемов, уже зарекомендовавших себя при решении подобных проблем. Можно, пожалуй, сказать и больше: там, где мыслят лишь по аналогии, смотрят не глубоко и видят не проблему, а частную задачу — Илья Михайлович видит целую область. Проникнуть в нее можно лишь при условии, что созданы новые математические приемы, освобождены подступы к ней от вороха поверхностных суждений, аналогий, наукоподобных толкований, приспособленных для со-творения иллюзии понимания там, где истинного понимания нет. Физики-теоретики, чей суд и квалифицирован и бескомпромиссен, дружно восхищаются мастерством Ильи Михайловича, умеющего возвести в ранг задачи, решаемой методом теоретической физики, даже и такую, которая в связи со своей сложностью и перегруженностью деталями кажется не подлежащей строгому теоретическому рассмотрению. Для собственного успокоения многие теоретики такие задачи относят к ведомству технологов и экспериментаторов, которые-де все равно задачи решают не точно и добиваются понимания эмпирическим путем.

Когда барьеры на пути в новую проблему преодолены и основные результаты получены, Илья Михайлович обращается к иной проблеме, щедро отдавая сформулированные идеи ученикам. Именно так обстоит дело с идеями «ЛС-теории». Сейчас существует множество работ, посвященных ее развитию. Принадлежат они различным авторам, но в каждой из них — идеи и методы Ильи Михайловича.

Еще об одной особенности его творческой манеры — об умении почти мгновенно входить в поставленную перед ним физическую задачу, даже если этому не предшест-

вовала минимальная осведомленность в предыстории конкретного содержания задачи. Илья Михайлович легко освобождает постановку задачи от неважных деталей, затуманивающих задачу, безошибочно сортирует сохраненные детали по степени их важности, а после этого, как бы сама собой, появляется оценочная формула — приближенное решение задачи.

С этой его особенностью я сталкивался много раз, в частности, тогда, когда мы с ним занимались задачей, которой посвящен очерк «Два различных окружения поры».

Однажды мне довелось присутствовать при том, как Илья Михайлович консультировал инженера-турбиностроителя. Разговор с ним Илья Михайлович начал очень робко. О специфических тонкостях турбинной газодинамики он был неосведомлен, а в такой ситуации робость вполне оправданна. После получасового разговора инженер получил в награду за настойчивость объяснение физики интересовавших его процессов и оценочные формулы, которые Илья Михайлович написал на клочке бумаги, пользуясь соображениями о размерностях и общими физическими соображениями.

И еще штрихи к портрету: доброжелательство ко всем, ищущим его совета и помощи, простота и мягкость в общении с людьми. В его кабинет в Институте физических проблем Академии наук СССР, где Илья Михайлович заведует отделом, которым некогда заведовал Л. Д. Ландау, каждый может зайти без пропуска. Здесь всегда люди различных рангов и доблестей, пришедшие к академику за советом и помощью.

Дверь кабинета обычно приоткрыта. Зашедший может присоединиться к уже ведущемуся разговору, может подождать, когда подойдет его очередь поговорить о деле, ради которого он пришел.

У пришедшего с новой идеей или результатами нового эксперимента всегда есть гарантия, что, отчетливо видя все «за» и «против», Илья Михайлович первым делом попытается подчеркнуть и углубить все «за» и по возможности устранить все «против». Его же роль в прояснении результата при этом остается в тени. А ведь часто она оказывается определяющей конечный результат.

Теперь обратимся к собственно «ЛС-теории».

Любопытно, что свою теорию Лифшиц и Слезов строили, вообще говоря, имея в виду не пористые структуры.

Их интересовала более общая задача о поведении ансамбля посторонних выделений фазы в объеме кристаллической матрицы, где вещество выделений ограничено растворимо. Эта задача — одна из фундаментальных задач теории сплавов, в структуре которых имеются включения различных фаз. Все касающееся поведения пористых структур, т. е. теория спекания, из работы Лифшица и Слезова получалось как некий частный случай, на том разумном основании, что пора есть выделение крупинки пустоты. Быть может, на этот аспект своей теории они обратили внимание потому, что жили и работали в Харькове, где физика спекания — традиционная проблема уже с 1946 г. Но я, видимо, умаляю проницательность теоретиков, которые, вероятно, усмотрели бы такое важное следствие своей теории и безотносительно к их географической принадлежности.

«ИС-теория» построена на следующих предположениях. Считается, что поры в ансамбле «диффузионно не взаимодействуют». Это означает, что в непосредственной близости каждой из пор распределение вакансий определяется лишь радиусом этой поры и не зависит от пор, расположенных по соседству. Совокупность всех пор определяет некоторый усредненный по всему ансамблю уровень пересыщения решетки вакансиями, сообразное обобществленное «вакансионное поле». Судьба каждой из пор определяется ее взаимодействием с этим усредненным полем. На этом основании все множество пор в ансамбле может быть разделено на три группы. К первой группе относятся те крупные поры, вблизи которых концентрация вакансий, обусловленная искривленностью их поверхности, меньше, чем концентрация вакансий в «вакансионном поле». К таким порам будет направлен поток вакансий из общего поля, и они будут расти. К другой предельной группе относятся маленькие поры, вблизи которых концентрация вакансий больше, чем их средняя концентрация в обобщенном вакансионном поле. Поток вакансий направлен от этих пор, и они залечиваются. Поры промежуточной группы имеют одинаковый размер R_k . Величина R_k определяется тем, что концентрация вакансий вблизи поверхности пор в точности равна концентрации вакансий в обобщенном вакансионном поле.

Описываемый процесс, когда крупные поры растут, а мелкие уменьшаются и исчезают, естественно, сопровож-

дается увеличением среднего размера поры и, следовательно, при неизменном объеме пустоты в порах — уменьшением суммарной поверхностной энергии пор. В «ЛС-теории» показано, что средний размер пор со временем растет по закону

$$\bar{R} = \gamma (D_0 t)^{1/3}.$$

γ — коэффициент, имеющий размерность $\text{см}^{2/3}$.

А теперь — цепочка следствий из того обстоятельства, что средний размер пор со временем увеличивается.

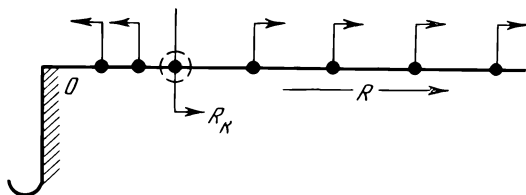


Рис. 24. Поры, размер которых больше критического, увеличиваются, а те, размер которых меньше критического, уменьшаются и исчезают

Если средний размер увеличивается, то среднее пересыщение в обобщенном поле вакансий понижается; если среднее пересыщение понижается, то критический размер R_k увеличивается; если R_k увеличивается, то это означает, что некоторые поры из разряда растущих, для которых $R > R_k$, перейдут в разряд уменьшающихся, для которых $R < R_k$. В сложном процессе диффузионного взаимодействия между порами судьба определенной поры может оказаться неожиданной: вначале она будет подрастать, а после того, когда ее догонят и перегонят поры критического размера, начнет уменьшаться.

Один из наиболее красивых и наиболее неочевидных результатов «ЛС-теории» заключается в том, что устанавливающийся со временем характер распределения пор по размерам оказывается не зависящим от того, каким было исходное распределение. Говорят так: со временем формируется асимптотическое распределение пор по размерам.

Известно, что из формул нельзя извлечь более того, что в них содержится. В этом смысле они — не

источник знаний, а лишь способ их четкой формулировки. Формулы, однако, могут помочь отчетливо увидеть то, что в самых общих предположениях, которые делались при выводе формул, неявно содержалось, но было неочевидным даже делающему предположения. Только в этом смысле формулы, следующие из теории, являются источником информации. Асимптотическое устойчивое распределение пор по размерам — это то, что содержится в предположениях, положенных в основу «ЛС-теории», однако не кричит о себе и было услышано лишь после тонкого математического анализа процесса.

Конечные формулы «ЛС-теории» подтверждены экспериментами. О них будет рассказано позже, после того как будет выяснено, что означает внешнее спекание, а покамест ограничимся двумя замечаниями.

Первое из них имеет прямое касательство к нашей проблеме. Формулы «ЛС-теории» убедительно свидетельствуют о том, что физически оправданная и разумная идея о диффузионном растворении пустоты сама по себе недостаточна для того, чтобы объяснить усадку пористого тела. Эта идея с необходимостью ведет к внутреннему спеканию, а нам нужно понять спекание внешнее, собственно усадку.

Второе замечание относится к наличию перекрестных связей между физикой спекания и смежными научными проблемами. Такие связи, оказывается, иногда возникают и между проблемами весьма отдаленными, во всяком случае — кажущимися таковыми, если судить о них по внешним признакам. Физика спекания и метеорология явно друг другу не сродни. Между тем выяснилось, что идеи «ЛС-теории» имеют прямое отношение к поведению ансамбля капель в дождевом облаке, где капли как бы взвешены в среде собственного пара. Капли — поры, пар — газ вакансий. В ансамбле капель, образующих дождевое облако, как и в ансамбле пор, происходит укрупнение их среднего размера, которое также обуславливает понижение давления водяного пара. В облаке ситуация осложняется тем, что тяжелеющие капли под влиянием силы земного притяжения начинают двигаться вниз, в более теплые слои атмосферы, и это приводит к некоторым специфическим метеорологическим следствиям. Здесь они могут нас не интересовать. Нам, однако, должно быть очень интересно, что идеи из области физики спекания оказались полезными метеорологам.

Я предвижу возражения, что обсуждаемые идеи пришли не из физики спекания в метеорологию, а наоборот — из метеорологии в физику спекания. Активно спорить я не стану, поскольку имело место сложное переплетение взаимных влияний. Я обратил внимание читателей лишь на то, что формально строгое математическое описание поведения ансамбля пор (капель) в метеорологию пришло из физики спекания.

«ЛС-теория». Внешнее спекание

В этом очерке рассказано о внешнем спекании. Внутреннему спеканию посвящен предыдущий очерк.

Судьба тех пор ансамбля, которые расположены вблизи поверхности кристалла, оказывается иной, чем тех, которые расположены в глубине, вдали от границ. Эти вторые участвуют во внутреннем спекании, т. е. в процессе, при котором объем пустоты остается неизменным. А вот первые — те, которые ближе к свободной поверхности кристалла, могут свои вакансии отдавать не только крупным порам, расположенным по соседству, но и самой крупной из мыслимых пор — внешнему пространству, которое благодаря близости к поверхности кристалла также оказывается по соседству.

Со временем эти поры будут терять вакансии, отдавая их внешнему пространству, как уже отмечалось, самой крупной из пор. Это значит, что вблизи поверхности поры будут уменьшаться и исчезать. Вследствие этого вблизи всех свободных поверхностей, ограняющих монокристалл, будут образовываться беспористые корочки. Это подобно тому, что происходит при выпекании хлеба, когда формируется плотная корка, ограничивающая пористый мякиш.

Итак, внешнее спекание — это диффузионный вынос части пустоты из пор за пределы кристалла. Это значит, что объем пористого кристалла уменьшается на величину объема тех пор, которые ранее заселяли область, ставшую беспористой.

Формирование беспористой корки было предсказано еще в первой теоретической работе Б. Я. Пинеса 1946 г. Однако точный анализ этого процесса был выполнен много лет спустя в «ЛС-теории». В соответствии с этой теорией вблизи свободной поверхности кристалла будет формироваться корочка, совершенно свободная от пор,

за ней — слой, в котором средний размер поры постепенно увеличивается по мере удаления от поверхности, за ним — ансамбль пор, которые «явно неосведомлены» о факте существования удаленной от них поверхности и поэтому принимают участие лишь во внутреннем спекании.

Легко понять, что ширина беспористой корки со временем должна увеличиваться вследствие растворения тех пор, которые находятся в слое, прилегающем к беспористому. В «ЛС-теории» установлена формальная связь между

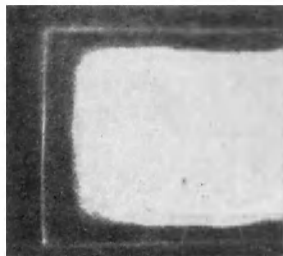
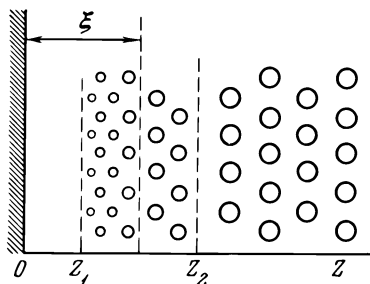


Рис. 25. Вблизи свободной поверхности кристалла образуется поверхностная корка, по мере удаления от которой размер пор увеличивается

Рис. 26. Просветленная приповерхностная корка в мутном кристалле NaCl

шириной беспористой корки, коэффициентом самодиффузии и временем

$$\zeta(t) = c (D_0 t)^{1/3},$$

где c — коэффициент, имеющий размерность $см^{2/3}$.

Это предсказание теории, которое естественно следует из ее исходных предположений, было подтверждено экспериментом, убедительным и своей логикой и своей красотой. Этот эксперимент выполнили харьковские физики Р. И. Гарбер, В. С. Коган и Л. М. Поляков. Пористый монокристалл они изготовили с помощью следующего приема. Образец прозрачного монокристалла каменной соли подвергался множеству циклов нагрева и охлаждения, в него как бы накачивалась пустота. Осуществить это несложно. После накачки пустоты, которая в кристалле существовала в виде множества

мелких пор, кристалл становился молочно-мутным, так как поры рассеивали свет. Беспористый кристалл — прозрачный, пористый — молочно-мутный.

Вот ход рассуждений авторов эксперимента. Если вблизи поверхностей кристалла в процессе отжига будет формироваться беспористая корка, то ее можно легко обнаружить по появлению просветленной зоны, ограничивающей контуры кристалла. Они не ошиблись: просветленная зона появлялась, и ее ширина росла в полном соответствии с законом $\zeta \sim t^{1/3}$. Этот закон выполнялся настолько точно, что данные о временной зависимости ширины просветленной зоны в условиях изотермического отжига можно надежно использовать для определения коэффициента самодиффузии в кристалле. Это авторы опыта сделали и убедились в том, что величина D_0 , найденная в очень несложном эксперименте, оказывается в разумном согласии с результатами трудных опытов, в которых D_0 определяется с использованием радиоактивных изотопов.

Опыт трех авторов мне представляется классическим, однозначно подтверждающим теорию, равно и убедительным и красивым.

Поры на дислокации

Два типа дефектов — поры и дислокации, существующие порознь, имеют почти независимые судьбы. Это означает, что данная пора и данная дислокация, расположенная в стороне от поры, «немного осведомлены» друг о друге, так как некоторые вакансии из числа тех, которые рождает заживающаяся пора, могут быть поглощены данной дислокацией. Чем ближе друг к другу расположены пора и дислокация, тем связь их прочнее. И уж совсем их судьбы оказываются связанными, если пора расположена непосредственно на дислокации.

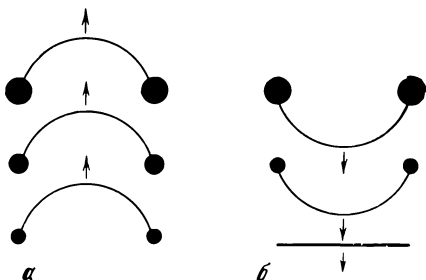
Очень часто в реальных кристаллах, если в силу предыстории в них имеется множество избыточных вакансий, из этих вакансий на дислокационных линиях формируются поры. Образуется структура, подобная паутине, усеянной каплями росы. Именно таким структурам, где поры и дислокации связаны воедино, и посвящен очерк.

Обсудим несколько вполне реальных ситуаций, в которые может попасть ансамбль «дислокация—расположенные на ней поры». Для определенности и простоты

рассуждений предположим, что интересующая нас дислокация является краевой, т. е. что при определенных условиях она способна поглощать или рождать вакансии, не изменяя формы линии, которая ограничивает незавершенную плоскость.

Допустим, что под влиянием какой-то силы дислокация длиной L движется в направлении, перпендикулярном плоскости скольжения. При таком движении, как мы знаем, незавершенная полуплоскость должна укорачиваться или удлиняться. Двигаясь, дислокация может увлекать за собой и расположенные на ней поры. Для

Рис. 27. Перемещаясь совместно с дислокацией, поры, в зависимости от направления движения, могут увеличивать (а) и уменьшать (б) свой объем



того чтобы ансамбль «дислокация—поры» двигался совместно, надо, чтобы сила связи между порой и дислокацией (F_c) превосходила силу, которая к поре приложена (F_n). Вычислять силу F_c мы не будем, обратим лишь внимание, что она обусловлена тем, что отрыв дислокации от поры, радиус которой R , связан с удлинением дислокационной линии на величину $2R$, а следовательно, и с некоторым увеличением ее энергии. Последнее явно невыгодно, и поэтому пора оказывается с дислокацией связанной. Что же касается силы F_n , то она, очевидно, равна $F_n = F_{\perp} / \lambda$, где λ — расстояние между соседними порами на дислокации, а F_{\perp} — сила, приложенная к дислокационной линии единичной длины.

В процессе движения дислокации, при котором укорачивается незавершенная плоскость, как бы рождаются атомы. Это означает, что атомы, которые ранее располагались в конце незавершенной полуплоскости, обретают самостоятельность. Лучшими стоками для них окажутся поры, которые расположены в непосредственном соседстве, попросту говоря — на дислокации. Поглощая атомы, поры будут уменьшать свой объем, зализываться. Можно

сделать вывод: из-за того, что движущаяся дислокация «рождает» атомы, движущиеся с ней поры должны залечиваться.

Легко оценить путь x , который должна пройти дислокация совместно с порами, для того чтобы они исчезли. Для этого надо, чтобы объем всех пор, которые расположены на этой дислокации (V_n), был бы равен объему всех атомов, «рожденных» движущейся дислокацией единичной длины (V_a). Величина V_n определяется равенством $V_n = 4/3 \pi R^3 L / \lambda$. Если участок дислокационной линии длиной L сместится на расстояние x , ею будет «рождено» xL/a^2 атомов. А так как объем, приходящийся на один атом, равняется a^3 , то $V_a = a^3 \cdot xL/a^2 = xLa$.

Приравнявая V_n и V_a , легко получим интересующую нас величину x

$$x = \frac{4}{3} \frac{\pi R^3}{\lambda a}.$$

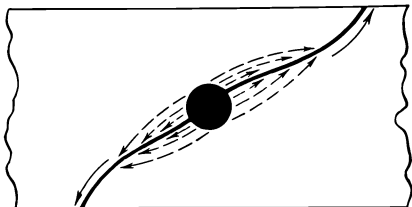
Если $R \simeq 10^{-5} \text{ см}$, $\lambda \simeq 10^{-4} \text{ см}$ и расстояние между соседними атомами $a = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, то до исчезновения пор дислокация вместе с ними пройдет путь, приблизительно равный 10 микронам.

Обсужденная ситуация может осуществиться и в обратном варианте, когда движущаяся дислокация не «рождает», а «поглощает» атомы, двигаясь в направлении, противоположном тому, в котором она движется, рождая атомы. В этом случае поры являются не стоками, а источниками атомов, и их объем будет возрастать. Если ничто этому не помешает, совместное движение дислокации с растущими порами может завершиться их слиянием, и тогда вдоль дислокационной линии образуется большой полый канал — цилиндрическая пора. С помощью полученной нами формулы можно определить путь, который должна пройти дислокация с порами для того, чтобы, увеличиваясь, поры столкнулись и слились воедино. Для этого надо, чтобы диаметр $2R$ достиг значения λ . В этом случае $x \sim \lambda^2/2a$. При значении величин λ и a , которыми мы уже воспользовались, $x \simeq 2 \cdot 10^{-1} \text{ см}$. Это огромный путь! В реальных условиях сливаются лишь те поры, которые оказываются случайно расположенными очень

близко, и поэтому их слияние может произойти при небольшом смещении дислокации.

По отношению к поре дислокация может выступать еще и в роли, подобной роли соломинки, на которой сидит мыльный пузырь. Сжимаясь, мыльный пузырь как бы выдавливает себя через соломинку, если, разумеется, отверстие в конце соломинки чем-нибудь не закрыто. Если между порой, сидящей на дислокации, и поверхностью образца, в которую упирается дислокация, нет никаких посредников, пора будет повакусионно «вытекать» через

Рис. 28. Пора, расположенная на границе, может «выдвигать» свою пустоту через границу на поверхность кристалла



дислокацию на поверхность образца. Разумеется, у поры есть и другая возможность уменьшить свой объем. Например, «диффузионно раствориться» в объеме кристалла. Но если пора очень маленькая, то скорость ее залечивания может определяться именно потоком через дислокационную трубку — соломинку.

Все рассказанное о поре и дислокации-соломинке экспериментально наблюдалось в очень красивых опытах по электронно-микроскопическому исследованию залечивания пор в тонкой алюминиевой фольге. Дислокация пронизывала фольгу насквозь, на дислокации в объеме пленки располагалась одна пора. Экспериментаторы специально избрали такое место в фольге, где рядом с порой на дислокации располагалась такая же пора, которая, однако, дислокацией не пересекалась. Сравнивая электронно-микроскопические снимки этого места, полученные после различных этапов отжига, авторы, а вместе с ними и мы убеждаемся в том, что пора на дислокации уменьшает свой объем значительно быстрее, чем находящаяся вне ее (см. рис. 29). Эти опыты важны, просты, красивы и доказательны. Великолепные опыты!

Обсудим еще одну, по-моему, наиболее интересную особенность поведения ансамбля «дислокация—поры». До-

пустим, что к дислокации извне не приложена никакая сила. В этом случае, казалось бы, ансамбль «дислокация—пора» должен покоиться. Между тем оказывается, что он начинает двигаться; при этом роль источника энергии, необходимого для движения, играют поры, точнее говоря, поверхностная энергия, выделяющаяся при уменьшении их поверхности. Конкретный механизм этого процесса очевиден: пора, залечиваясь, испускает вакансии, которые поглощаются дислокацией; поглощая вакансии, дислокация начинает двигаться; перемещаясь, дислока-



Рис. 29. Последовательные стадии залечивания поры, расположенной на дислокации (А) и в бездефектной части кристалла (В)

ция увлекает за собой поры; залечиваясь, поры поддерживают движение дислокации, и так далее и так далее до тех пор, пока поры не схлопнутся и вся энергия их поверхностей не израсходуется на движение ансамбля.

Оценим среднюю силу \bar{F} , под действием которой движется ансамбль «дислокация—пора», исходя из определения, усвоенного на школьных уроках физики: работа равна произведению силы на путь. Это означает, что для нахождения силы \bar{F} надо энергию, выделившуюся при схлопывании всех пор, движущихся с дислокацией (W_s), поделить на путь, пройденный до схлопывания. Так как на дислокационной линии длиной L расположено L/λ пор, а поверхностная энергия, связанная с каждой из них, равна $4\pi R^2\alpha$, то $W_s = 4\pi R^2\alpha \frac{L}{\lambda}$. Деля W_s на x , которое ранее мы уже определяли, получим

$$\frac{\bar{F}}{L} \simeq 3\alpha \frac{a}{R}.$$

При $\alpha = 1,3 \cdot 10^3 \text{ эрг/см}^2$ и $R \simeq 10^{-5} \text{ см}$ из формулы следует, что единичная длина ансамбля «дислокация—пора» движется под влиянием силы $\bar{F} \simeq 10$ дин. Не такой уж малой оказывается сила, появившаяся за счет «горючего», принадлежащего ансамблю—поверхностной энергии пор!

Можно было бы оценить еще и иные характеристики, определяющие движение ансамбля. Например, время, в течение которого оно происходит, и коэффициент диффузии, который определяет потоки от пор к дислокации. Не будем этого делать. Убедимся лишь, взглянув на фотографию (см. рис. 29), что тенденция к движению поры с дислокацией вполне реальна.

Еще раз о внутреннем спекании

При первом знакомстве с внутренним спеканием мы выяснили, что характерным его признаком является уменьшение свободной поверхности пор при неизменном их объеме. В этой ситуации, которая обсуждалась ранее, укрупнение среднего размера пор происходило вследствие диффузионного обмена вакансиями между ними.

Можно себе представить и не только представить, а и экспериментально наблюдать иные механизмы укрупнения пор, приводящие к внутреннему спеканию: объем неизменный, поверхность уменьшается.

Обсудим два из таких механизмов, считая при этом, что в том объеме, где расположен интересующий нас ансамбль пор, никаких внутренних стоков нет. Читатель ясно понимает, что это очень серьезное требование, несоблюдение которого лишит нас возможности утверждать, что мы рассматриваем внутреннее спекание. В конце очерка мы это ограничение снимем и посмотрим, к чему это приведет.

Один из механизмов укрупнения пор заключается в следующем. Представим себе ансамбль пор, расположенных близко друг к другу. Предположим, что форма пор далека от равновесной, поры — не отрицательные кристаллы. В реальных условиях, например в порошковой пресовке, их форма может быть произвольной. Мы, однако, предположим, что поры имеют форму вытянутых эллипсоидов. Такая конкретизация нам поможет понять существо эффекта и практически не уменьшит степень общности наших рассуждений. И еще: для простоты рассу-

дений мы заимствуем у теоретиков представление об «изотропном кристалле»; ранее оно уже встречалось.

В процессе высокотемпературного отжига форма пор будет переобразовываться, приближаясь к равновесной, эллипсоид будет приближаться к сфере (изотропный кристалл!). В этом процессе близко расположенные поры могут столкнуться. Центры тяжести пор при этом остаются неподвижными, а столкновение — результат изменения формы пор. Столкнутся, разумеется, не все пары ближайших соседей, но при достаточно плотном расположении пор в ансамбле эти столкновения могут принять лавинообразный характер: соседние поры 1 и 2, преобразуя свою форму, столкнувшись, образуют пору 1—2, форма которой будет заведомо неравновесной; преобразуя свою форму, пора 1—2 может столкнуться с порой 3, образуя пору 1—2—3, которая в свою очередь, имея форму, далекую от равновесной, будет ее преобразовывать и столкнется с порой 4, образует пору 1—2—3—4, которая в свою очередь. . . и т. д. и т. д.

Этот механизм коалесценции в режиме столкновения покоящихся пор отчетливо наблюдался в опытах, в которых искусственно были созданы условия, способствующие проявлению этого механизма. Расскажу об этих опытах.

В монокристалле NaCl искусственно создавалась незавершенная трещина, а затем залечивалась. В результате такой процедуры в плоскости трещины образовывалось большое количество близко расположенных неизомерных пор. То обстоятельство, что они расположены в одной плоскости, увеличивало вероятность их взаимных столкновений в процессе преобразования формы — в этом, собственно, и искусственность преднамеренно созданной ситуации. Такой образец подвергался длительному отжигу при постоянной температуре, при которой происходило все то, о чем было рассказано двумя абзацами выше.

Коалесценции покоящихся пор, которые сталкиваются, преобразуя свою форму, — очень важная деталь процессов, происходящих в пористой прессовке на начальной стадии спекания. Особенно, если пористость прессовки велика и спрессована она из мелких порошинок сложной, причудливой формы. В этом случае пор много и форма их неизомерна, т. е. есть все то, что необходимо для обсуждаемого механизма коалесценции.

Теперь о втором механизме. В очерке, где рассказывалось, как разность температур может залечивать пору, между прочим, говорилось и о том, что в поле разности температур пора движется. Если же мы предположим, что никаких источников и стоков вакансий нет, то будет происходить только движение, а залечивание, естественно, происходить не будет. Пора будет перемещаться

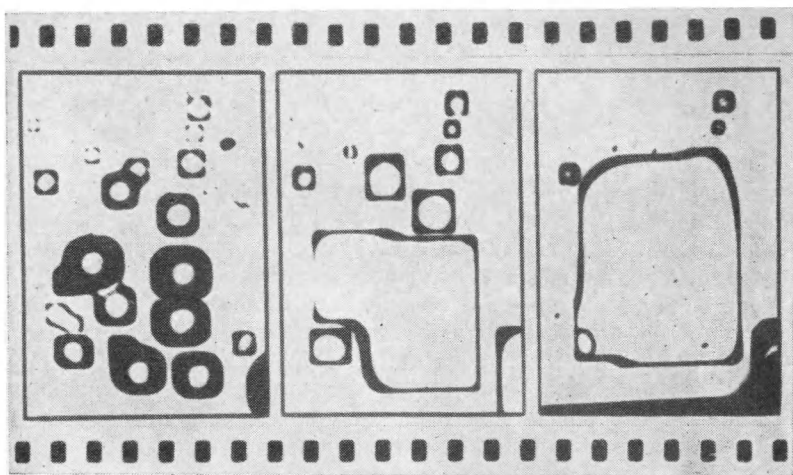


Рис. 30. Последовательные стадии коалесценции близко расположенных пор вследствие столкновения при изменении формы

по направлению к более высокой температуре. Так как поток вещества, переносимого механизмом «испарение — конденсация», прямо пропорционален разности температур, а при данном перепаде температур на всем образце разница между температурой тыльной и лобовой поверхности будет тем больше, чем больше размер поры R , то скорость движения поры будет подчиняться закону: $V \sim R$. Полученный закон (а мы предыдущими рассуждениями его строго установили) противоречит интуиции, которая воспитана на представлении, что более крупное менее подвижно. В данном случае интуиции следует уступить логике, не препятствовать ей установить истинный закон движения пор.

Закон $V \sim R$, разумеется, справедлив не до бесконечных значений R . Должен существовать такой предельный размер R^* , когда атомы, испаряющиеся на лобовой поверхности поры, на своем пути к тыльной будут сталкиваться с себе подобными, если размер R^* существенно больше, чем длина свободного пробега атомов в собственном газе. Это означает, что при $R > R^*$ будет иной закон движения, не $V \sim R$. Нас же интересует именно этот закон, точнее говоря, те условия, при которых он выполняется, так как при таком законе движения крупные поры будут догонять мелкие, сталкиваться и сливаться с ними, т. е. будет происходить то, что мы назвали «внутренним спеканием».

Столкновение движущихся пор может наблюдаться и при иных условиях, когда перенос вещества от лобового к тыльному участку поверхности происходит вследствие диффузии по поверхности. В этом случае оказывается, что скорость движущихся пор описывается законом $V \sim 1/R$, легко согласующимся с интуицией: маленькие движутся быстро, большие — медленно. Маленькие, догоняя большие, будут с ними сталкиваться и соединяться. Здесь следует заметить, что в той ситуации, где действовал закон $V \sim R$, разность температур — необходимое условие движения, так как только она может обусловить механизм испарения — конденсации и проявляет себя в кристаллах с большой упругостью пара. А закон $V \sim 1/R$, когда движение есть следствие переноса массы вдоль поверхности, может проявить себя и в кристаллах с малой упругостью пара и не только под влиянием разности температур, а под влиянием иных причин, которые способны вынудить направленное перемещение атомов от лобовой к тыльной поверхности поры. Среди таких причин могут быть разность напряжений, разность электрического потенциала и др.

И оба закона зависимости V от R и столкновения, предопределенные этими законами, наблюдались во множестве экспериментов, которые проводились и с пористыми телами и со специально приготовленными моделями.

Коалесценцию движущихся включений удобно проиллюстрировать результатами опытов, выполненных не с пористыми телами (включение—пора!), а со специальными моделями, в которых пора моделируется жидким включением в прозрачном кристалле соли. Под влиянием раз-

ности температур такое включение движется вследствие растворения соли на «лобовой» и ее осаждении на «тыльной» поверхности включения. Все так же, как и в случае поллой поры, но только не механизм «испарение — конденсация», а механизм «растворение — осаждение». И закон движения оказывается тем же.

Все происходящее в таком модельном эксперименте кинематографировалось. Результат отчетливо иллюстрируется кинограммой, смонтированной из кадров заснятого фильма.

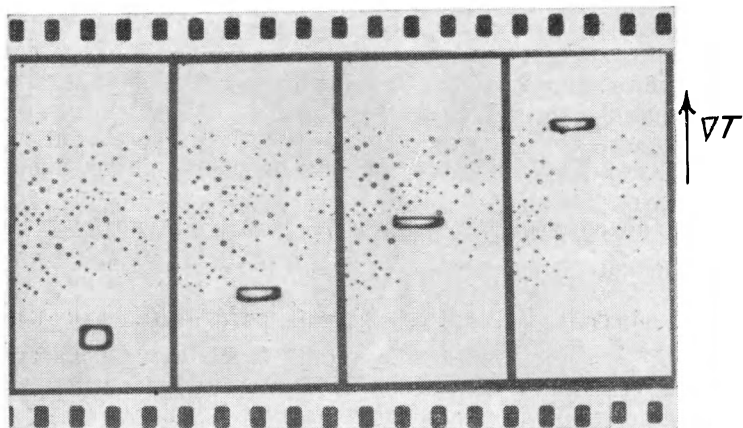


Рис. 31. Монтаж кинокадров, отражающий коалесценцию движущихся включений в процессе столкновения. За движущимся крупным включением — полоса, свободная от включений

Как мы и планировали в начале очерка, снимем предположение о том, что в объеме, где расположен ансамбль пор, отсутствуют источники и стоки вакансий. Допустим теперь, что стоки присутствуют. Это допущение совсем не отменяет всего того, к чему мы пришли, обсуждая оба механизма внутреннего спекания. Просто действовать они будут на фоне уменьшающегося объема пор.

В заключение уместно рассказать об одном практически очень важном случае, когда залечивание пор отсутствует даже и при наличии стоков и источников вакансий и при этом процесс столкновения приводит к результату, отличному от внутреннего спекания, — поверх-

ность пор остается неизменной, а объем пор увеличивается. Здесь необходимо уточнение: речь идет не о полых порах, а о полостях, заполненных посторонним газом. Очень часто именно так дело и обстоит. В частности, тогда, когда порошковые прессовки прессуются не в высоком вакууме, а в атмосфере воздуха или инертного газа. Газонаполненные полости автоматически исключаются из процесса спекания тогда, когда давление заключенного в них газа равно лапласовскому давлению. Такие полости являются равновесными. Это значит, с каждой из них, если она остается изолированной, ничего не может и не должно происходить.

Чтобы, разбираясь в том, что же будет происходить при вынужденном столкновении таких равновесных полостей, не ошибиться, будем прочно держаться за закон сохранения энергии. Применительно к нашей задаче он утверждает, что энергия двух равновесных полостей до и после столкновения должна быть одной и той же. Энергия $W_{\text{н}}$, связанная с каждой из полостей, состоит из свободной поверхностной энергии $W_s = 4\pi R^2 \alpha$ и из энергии заключенного в ней газа $W_r = P_r V = \frac{2\alpha}{R} \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{8\pi\alpha}{3} R^2$.

Таким образом, $W_{\text{н}} = W_r + W_s = \frac{20}{3} \pi \alpha R^2 \sim R^2$. Так как $W_{\text{н}} \sim R^2$, то при слиянии полостей будут суммироваться не их объемы, а их поверхности. Полость, образовавшаяся из двух одинаковых, имеющих радиус R_0 , имеет радиус, удовлетворяющий условию $R^2 = 2R_0^2$, из которого следует, что $R^3 > 2R_0^3$. Это означает, что поверхности сливающихся полостей суммируются, а объем образовавшейся полости больше суммы их объемов: слияние полостей сопровождается их разбуханием.

Этот вывод имеет одно очень пагубное следствие. В процессе работы атомного реактора в тепловыделяющих элементах (твэл) возникает газ, который собирается в газонаполненные полости. Тепловыделяющий элемент имеет форму цилиндра, вблизи оси которого температура выше, чем на поверхности. Это означает, что газонаполненные полости, двигаясь по направлению к оси, будут сталкиваться и, следовательно, тепловыделяющий элемент будет разбухать. Это разбухание — бич твэлов, ограничивающий срок их службы; разбухая, твэлы теряют механическую прочность и разрушаются.

Внутреннее спекание пор в монокристалле, где они — единственный признак неравновесности, как мы убедились, к усадке не приводит. Внешнее спекание в монокристалле, где свободная поверхность — единственный сток вакансий, вообще говоря, к усадке приводит, однако величина этой усадки незначительна, поскольку все то множество пор, которые от поверхности кристалла удалены, во внешнем спекании участия не принимают в связи с тем, что, во-первых, они удалены от единственного стока, а, во-вторых, вакансии, родившиеся на поверхности одной из глубинных пор идвигающиеся к внешней поверхности кристалла, не смогут ее достичь, так как заведомо провалятся в одну из пор, встретившихся по пути.

В реальном кристалле может оказаться и неизменно оказывается, что в роли стоков вакансий выступают не только свободные поверхности кристалла, но и различные дефекты, расположенные в объеме кристалла, в непосредственном соседстве от пор. В этом случае вклад в усадку во «внешнее спекание» могут внести и те поры, которые от поверхности удалены.

Обсудим две разновидности внутренних стоков. Если речь идет о монокристалле, состоящем из отдельных блоков, или о поликристалле, состоящем из зерен, в роли стоков могут оказаться границы разделов между элементами структуры. В этом случае беспористые корочки должны будут располагаться вблизи всех внутренних границ, образуя ажурную конструкцию из беспористого вещества, помещенную в пористую структуру. По мере спекания беспористые слои будут утолщаться, покуда ажурная сетка беспористых слоев не превратится в беспористый кристалл.

В опыте, подобном тому, в котором наблюдались просветленные слои при отжиге монокристаллов NaCl , если исходный кристалл был достаточно блочным, часто удастся отчетливо наблюдать участки, где кристалл в объеме оказывается пронизанным беспористыми слоями. Эти слои отчетливо наблюдаются и при спекании огнеупорных керамических композиций. Технологи-огнеупорщики с этим явлением знакомы и иногда используют его, а иногда борются с ним: линию поведения диктует цель, к которой технолог стремится.

Второй тип стоков в объеме кристалла, которые могут превратить внутреннее спекание во внешнее, — это дислокации, способные поглощать вакансии. Вакансия, родившись на поверхности одной из пор, встретив на своем пути краевую дислокацию, может безвозвратно ею поглотиться и, таким образом, выпасть из механизма внутреннего спекания по Лифшицу—Слезову и внести вклад в объемную усадку. Разумеется, у блуждающей вакансии может быть и иная судьба: дислокация осталась в стороне от ее пути, а одна из пор преградила путь. В этом случае

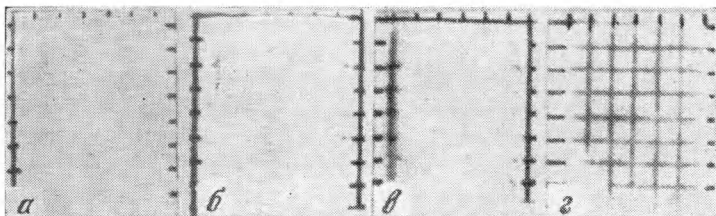


Рис. 32. Мутный кристалл NaCl в процессе отжига просвечивается (под кристаллом расположена сетка)

вакансия внесет вклад во внутреннее спекание и исключит себя из внешнего. Относительная роль двух этих возможностей зависит от соотношений между плотностями дислокаций и пор. Всегда, однако, и внутреннее и внешнее спекание происходит одновременно.

Я хочу рассказать об опыте, в котором конкуренция двух типов спекания и две возможные судьбы блуждающей вакансии проявили себя отчетливо, однозначно. Физики, задумавшие и поставившие этот опыт, решили вмешаться в судьбу вакансии, приложив к пористому кристаллу давление всестороннего сжатия. Они экспериментировали с прессовками, полученными прессованием дисперсного порошка, который был получен механическим дроблением монокристаллов фтористого лития. Прессование происходило в условиях, обеспечивающих возможность получить прессовку в форме круглой, оптически прозрачной пластинки. Прозрачность обусловлена высокой плотностью пластинки, наличием в ней очень малого количества мелких пор, которых явно недостаточно для того, чтобы прессовка стала мутной.

В процессе высокотемпературного отжига вследствие залечивания искажений в прессовке будут рождаться вакансии. Физики, ставившие опыт, рассуждали так. Если блуждающая вакансия поглотится порой, объем прессовки останется практически неизменным, так как объем одиночной вакансии в решетке и средний объем, приходящийся на вакансию в поре, отличаются мало, на доли объема вакансии. Если же вакансия поглотится дислокацией, то она исчезнет бесследно, а это значит, что объем прессовки уменьшится на объем одной вакансии. Очевидно, если прессовку отжигать, прилагая к ней давление всестороннего сжатия, то оно, это давление, способствуя процессам, которые приводят к уменьшению объема, должно будет вакансии «подсказать», что целесообразнее ей провалиться в дислокацию, а не в пору.

Уход вакансий в поры способствует их подрастанию, и, как следствие этого, помутнению прессовки, а уход вакансий в дислокации к помутнению не приводит. Он может привести к просветлению, если имеющиеся поры, распавшись на вакансии, исчезнут в дислокациях. Именно этот эффект и наблюдали физики, изучая прозрачность прессовок, спекавшихся свободно или под давлением.

Итак, внутренние стоки вакансий, пронизывающие пористую структуру в ее объеме, могут превратить внутреннее спекание во внешнее, как бы приблизив поверхность образца к каждой из пор.

Преципитатное спекание

Такого процесса нет. Термин есть, а процесса нет. Собственно, и термина нет. Он появился в одной из теоретических работ 1960 г. и, никем не повторенный, в том же году исчез. И все же о них — о мнимом процессе и исчезнувшем термине — стоит коротко рассказать, как о курьезе, в основе которого неправильное прочтение заведомо правильных и отчетливо сформулированных соображений.

Идея о возможности преципитатного спекания возникла после появления «ЛС-теории», которая великолепно объясняла и особенности внутреннего и особенности внешнего спекания. Предложивший идею преципитатного спекания обратил внимание на то обстоятельство, что в соответствии с предположениями «ЛС-теории» все поры нахо-

дятся в атмосфере, пересыщенной вакансиями, да и сами поры образовались вследствие конденсации вакансий. Он считал, что ансамбль пор, созданных механическим путем, например при прессовании порошков, будет вести себя совсем не так, как те, которые образовались вследствие конденсации вакансий. Первые будут участвовать в истинном спекании, сопровождающемся усадкой, а вторые, которые являются «преципитатными», т. е. выпавшими из раствора, будут участвовать в «преципитатном спекании».

Автор термина «преципитатное спекание» почему-то считал, что движущие силы, которые обуславливают перераспределение пустоты между порами в режиме внутреннего спекания, будут различными для пор, созданных механическим путем и совокупностью объединившихся вакансий. В первом случае — это различие равновесных концентраций вакансий вблизи пор разного размера, а во втором — стремление к уменьшению поверхностной энергии. Заблуждение очевидно, так как именно избыточная поверхностная энергия и определяет существование различной равновесной концентрации вакансий вблизи пор разного размера; именно это и объясняет, почему раствор вакансий в решетке по отношению к одним порам будет пересыщен, а по отношению к другим — ненасыщен.

В доказательство разумности идеи преципитатного спекания автор указывал на то, что реально наблюдающийся процесс уплотнения пористых прессовок (речь идет не о кривых усадки, а об изменении собственно пористой структуры) в существенных чертах отличается от предсказаний «ЛС-теории». Это сопоставление фактов с теорией, точнее говоря, несоответствие фактов предсказаниям теории, обсужденное в статье автора идеи «преципитатного спекания», внешне выглядело очень убедительно, если пренебречь при этом одной «малостью», заключающейся в том, что использованные им факты установлены в условиях, не соответствующих предположениям «ЛС-теории». В экспериментах с реальными прессовками, конечно же, в чистом виде нельзя наблюдать ни внутреннее спекание, ни образование поверхностных беспористых корок в духе «ЛС-теории». Нельзя потому, что теория построена для кристалла ограниченных размеров (есть поверхность!), в котором поры — единственный признак неравновесности. Но именно эта, в извест-

ном смысле модельная теория дала нам возможность разобраться в том, о чем рассказано в очерке «Внутреннее, оно же внешнее спекание» и что соответствует условиям, имеющимся в реальной прессовке. Вспоминается часто цитируемая мысль Эйнштейна, что нет вещи более практичной, чем хорошая теория.

После того как учтена роль внутренних стоков в процессе спекания, становится отчетливо ясной огромная важность «ЛС-теории» и безосновательность разделения спекания на истинное и иллюзорное «преципитатное».

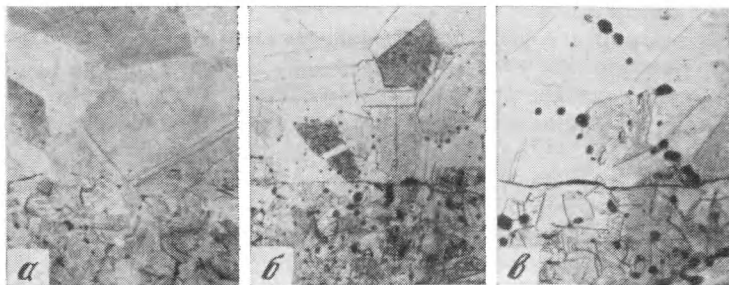


Рис. 33. Локализованная пористая область в процессе отжига расширяется

Рассказанное о судьбе преципитатного спекания становится тем более курьезным, странным и поучительным, что представление о нем пытался ввести в науку крупный ученый, имеющий основополагающие заслуги перед физикой спекания.

Как это могло произойти? Почему пытался? Почему заблудился? Не могу точно ответить. Разве только уместно напомнить, что науку делают живые люди, которым ничто человеческое не чуждо: ни добросовестные заблуждения честного ученого, ни излишний азарт в пылу научной дискуссии, ни даже «нас возвышающий обман», который временно может оказаться дороже «тьмы низких истин».

Расширение пористой области

Был поставлен такой опыт. В цилиндре из литой и прокованной меди высверлили сквозной цилиндрический канал, а в него запрессовали немного медного порошка; затем цилиндрическое отверстие было плотно закупорено

медной пробкой. Порошковая пористая прессовка оказалась со всех сторон окруженной беспористой медью. Этот образец подвергали изотермическому отжигу. После отжига исследовали его структуру в плоскости, перпендикулярной оси цилиндра. В описываемых опытах был обнаружен совсем неожиданный эффект. Оказалось, что если в начале отжига поры были лишь в порошковой части образца, то после отжига они обнаруживались и в меди, которая ранее была заведомо беспористой. Можно было бы заподозрить, что в беспористой части образца при отжиге появляются поры в независимости от наличия или отсутствия «пористого соседства». Отжигалась литая медь, в которую порошок не запрессовывался. В этом случае с медью происходило все то, что должно было происходить: вследствие рекристаллизации увеличивались зерна, а то, что происходить не должно было — не происходило: поры не появлялись. Итак, можно быть уверенным, что появление пор в беспористой меди, которая отжигается в контакте с пористой медной прессовкой, обусловлено фактом соседства: поры как бы переселяются из прессовки в литую медь, пористая область как бы расширяется.

Если изложенное представление об эффекте действительно, то в процессе расширения пористой области полный объем пустоты должен оставаться неизменным, а если в процессе отжига происходит также и спекание, то и немного уменьшенным. Это предсказание экспериментально подтверждается.

При осмыслении описанного явления вначале хочется усмотреть аналогию с расширением газа в пустоту, уподобив литую медь свободной от пор пустоте, в которую могут перемещаться поры, подобно тому, как в пустоту перемещаются атомы газа. Эта аналогия хотя, вообще говоря, и не лишена основания, отражает исчезающе малосущественный вклад в истинную причину расширения пористой области. Понять эту причину удобнее всего, обсуждая возражения, которые вызвали описываемые опыты у многих физиков. Возражали с трибун конференций, в кулуарных дискуссиях, на страницах солидных журналов.

Одно из возражений на первый взгляд звучало предельно убедительно, оппоненты опубликовали статью, в которой сообщили, что сами добросовестно повторили опыты авторов, наблюдавших эффект, но эффекта не обна-

ружили. В литом металле они не увидели пор и лишь обратили внимание на то, что с помощью электронного микроскопа в нем можно было обнаружить скопление вакансий в форме вакансионных дисков, которые, схлопнувшись, превратились в замкнутые дислокационные линии. Дислокации есть, а пор нет!

Другое возражение исходило от теоретика. Он рассуждал так. Те крупные поры, которые с помощью оптического микроскопа обнаружены в литой меди, некогда должны были бы быть очень маленькими, зародышевыми, меньшими, чем те, которые имеются в объеме порошковой области составного образца. А это означает, что концентрация вакансий вблизи пор, зародившихся в сплошной меди, должна быть большей, чем средняя концентрация в объеме порошковой прессовки. А это в свою очередь, рассуждал теоретик, означает, что не может быть направленного потока вакансий из порошковой в сплошную часть образца, т. е. не может иметь места направленный перенос пустоты, который привел бы к уменьшению объема пустоты в пористой части образца, и формирования новых пор в сплошной.

Оппонент-экспериментатор как будто бы прав, аргументируя фактами. Оппонент-теоретик тоже как будто прав, рассуждая формально строго, основываясь на самых общих соображениях, которые как будто бы ошибочными быть не могут.

У авторов, опубликовавших сообщение о расширении пористой области, положение сложное, почти безнадежное: экспериментаторы опровергают их фактами, а теоретики — формальной логикой. И все же на проверку оказались правыми не оппоненты, а авторы. Здесь уместно вспомнить, что академик Ландау на своем знаменитом семинаре в начале горячей дискуссии любил охлаждать спорящих часто повторяемой им сентенцией: автор обычно прав, разберемся!

Давайте разберемся в существовании эффекта и мы, молчаливо предполагая, что правота авторов не исключена. Теоретик, конечно же, прав: если бы единственный параметр, определяющий концентрацию вакансий вблизи поры, которая зарождается и растет в сплошной меди, был бы ее размер, — никакого переноса пустоты быть не могло. Дело, однако, заключается в том, что в литой части составного образца имеются микроскопические неоднород-

ности, где зарождение поры может происходить при практически нулевом пересыщении вакансиями. В эти локальные неоднородности, роль которых могут играть микроскопические трещинки, пересечение границ зерен или границ мозаичных блоков и другие, вакансии при самом незначительном их избытке будут свободно проваливаться. Так как в пористой области концентрация вакансий заведомо повышена из-за того, что в ней множество искривленных поверхностей, с необходимостью возникнет поток вакансий в беспористую часть, а там, проваливаясь в стоки — неоднородности, вакансии будут образовывать поры. Происходящее здесь зримо напоминает такую картину. С горки в долину стекает вода, и, если в долине имеются ямки и ложбины, в ней возникнут лужи. Вода течет только с горы. И вакансии текут с того участка, где их больше, и образуют поры — «вакансионные лужицы».

Возражения теоретика как будто бы могут быть обойдены. Обратимся к возражениям экспериментаторов. В их опытах поры в беспористой части образца не возникали. Ничего страшного, порочащего эффект, в этом нет. Просто они, видимо, экспериментировали с беспористым металлом высокой степени совершенства, в их долине не было ложбинок, вакансиям негде было собираться воедино. Контрольные опыты, в которых преднамеренно изменялась степень совершенства структуры сплошного металла в составном образце, вполне подтверждают изложенное толкование опытов оппонентов-экспериментаторов. Кстати, хорошо вчитываясь в их статью, можно найти не только опровержение, но и поддержку первооткрывателей эффекта. Они ведь сообщают, что в беспористой части составного образца формировались дислокационные петли, свидетельствующие о том, что в эту часть имел место направленный поток вакансий. Но именно это и утверждалось в самых первых опытах. А вопрос о том, возникнут ли вакансионные диски, которые, схлопываясь, превращаются в вакансионные петли, или же возникнут макроскопические поры — это вопрос реальной структуры сплошного металла. Вопрос не принципиальный. Принципиально иное: если в образце имеется неравномерно распределенная пористость, в нем должны возникнуть направленные потоки вакансий, направленный поток пустоты — из более пористой в менее пористую часть образца.

Область, примыкающая к контакту между двумя порошинками, — арена, на которой разыгрываются сложные процессы. Иной раз они кажутся взаимно противоречивыми, оставляющими впечатление разгула неупорядоченных сил и тенденций. Однако при ближайшем исследовании этих процессов оказывается (а иначе оказаться и не могло!), что при видимой их неупорядоченности все они подчинены одной организующей тенденции — стремлению к понижению энергии, связанной с двумя соприкасающимися крупинками. В конкретных условиях (имеется в виду вещество крупинки, их форма, среда, в которой они расположены) эта тенденция может привести к существенно различным следствиям: может оказаться, что площадь контакта будет увеличиваться или имеющийся контакт разорвется; может оказаться, что расстояние между крупинками будет уменьшаться, или останется неизменным, или даже увеличится; может оказаться, что крупинки будут вести себя в процессе взаимного припекания «на равных» или одна из них как бы поглотит другую, обволакивая ее собой. И многое другое может оказаться!

Рассказу о превратностях судьбы контакта между двумя порошинками и посвящена настоящая глава.

Контактные мостики

Советские физики Сергей Васильевич Стародубцев и Владимир Иосифович Лихтман сделали каждый в своей области очень многое: Стародубцев — в области физики взаимодействия излучения с веществом, Лихтман — в области исследования влияния адсорбционно-активных сред на механические свойства твердых тел. Для каждого из них исследования закономерностей формирования кон-

тактных мостиков между спекающимися крупинками — эпизод, почти случайность, но в этих эпизодах отчетливо сказалась талантливость исследователей, умение не пройти мимо эпизодического наблюдения и понять его важность.

К сожалению, жизнь обоих исследователей оборвалась слишком рано, в том возрасте — вершине, когда, по определению поэта, «... уже многое знаешь, еще многое можешь ...»



Рис. 34. Образование игольчатого контакта между двумя крупинками NaCl

Работы С. В. Стародубцева (она опубликована в соавторстве с А. И. Тимохиной) и В. И. Лихтмана появились в самом конце 40-х годов, когда предыстория физических исследований процессов спекания была еще очень бедна.

Стародубцев и Тимохина экспериментировали с порошками, полученными механическим дроблением кристаллов NaCl и KJ. После спекания не спрессованного, а просто насыпанного в тигелек порошка, экспериментаторы, прилагая легкое усилие, разрушали спекшийся конгломерат и затем под микроскопом рассматривали контактные области в тех скоплениях нескольких порошинок, которые остались неразрушенными. Основное наблюдение, сделанное при этом, заключалось в том, что отдельные крупинки скреплены тоненькими мостиками — кристаллическими усиками, которые в некоторых случаях достигали длины 300 микрон при диаметре 10—20 микрон.

Для того чтобы понять, как эти мостики формируются, Стародубцев и Тимохина поставили контрольные опыты. Две монокристалльные пластинки соли располагались одна над другой на расстоянии около 20 микрон. В процессе высокотемпературного отжига с каждой из поверхностей навстречу другой рос бугорок, переходящий в тонкую иглу — контактный мостик.

В те годы, когда были сделаны наблюдения Стародубцева и Тимохиной, причину формирования и роста контактных мостиков истолковать было трудно. Некоторым казалось даже, что их развитие, сопровождающееся увеличением поверхности, прямой укор термодинамике. Со временем все стало на свои места. В многочисленных специальных опытах, в которых изучались закономерности зарождения и роста нитевидных кристаллов, была выяснена и роль газовой фазы в процессе их развития и роль выхода винтовых дислокаций на поверхность кристалла (об этом подробно рассказано во многих популярных и непопулярных книгах).

Нам, интересующимся формированием контакта между крупинками, после работы Стародубцева и Тимохиной стало ясно, что развитие контактных мостиков — одна из важных деталей процесса.

В. И. Лихтман наблюдал формирование контакта между медными порошинками, которые спекались в атмосфере, способствующей восстановлению окислов. В исходном состоянии порошинки соприкасались по большой площади, но на значительной ее части контакт был не металлическим, а через посредство пленок окислов, которые почти всегда покрывают поверхность меди. В процессе отжига окислы восстанавливались, в их объеме формировалась весьма дефектная структура, обогащенная множеством вакантных позиций, ранее занятых атомами кислорода. Поэтому, несмотря на невысокую температуру спекания, атомы меди в дефектной структуре обладали большой диффузионной подвижностью и, быстро перемещаясь, накапливались вблизи тех немногих точек, в которых с самого начала контакт был металлическим. Так как исчезновение пленки окислов приводило к тому, что на основной части поверхности исходного контакта контакт нарушался, расширившиеся участки металлического контакта превращались в мостики, соединяющие порошинки.

Механизм формирования мостиков, обнаруженный Лихтманом, проявляет себя в очень большом количестве реально осуществляющихся случаев — практически всегда, когда спеканию подвергаются окисленные порошки.

Первые наблюдения Лихтмана вызвали множество экспериментальных работ, в которых обнаруженный им эффект исследовался всесторонне. С помощью микроскопа исследовалась структура контакта, тщательно измерялось омическое сопротивление контактной области, которое со временем должно терять черты полупроводниковой



Рис. 35. Контактные мостики, соединяющие порошки меди

проводимости и приобретать черты металлической проводимости. Но все это было выяснением деталей различной степени важности, основное же — открытие явления и его правильное толкование — принадлежит Лихтману. Оно было им описано в коротенькой статье в «Докладах Академии наук СССР», уместившейся на двух страничках.

Розетки спекания

Дискуссия с профессором Морганом, в которой я оказался среди неправых, помогла разобраться в важном вопросе о формировании структуры контактной области при возникновении связи между двумя взаимно припекающимися крупинками твердых тел.

В 1969 г. на Международном коллоквиуме по физике спекания, в городе Херцег-Нови (Черногория), профессор Морган, демонстрируя фотографии, рассказал о результатах следующих опытов. На поверхности естественного скола монокристалла фтористого кальция распола-

гались бесформенные крупинки этого же вещества. Приготовленные таким образом образцы подвергались высокотемпературному отжигу. После охлаждения поверхность кристалла протравливалась травителями, проявляющими дислокации. Оказалось, что вокруг припекшихся крупинок появилась область, где плотность дислокаций была явно повышенной.

Результат этого опыта возбуждает множество вопросов: дислокации возникли во время припекания крупинки к плоскости кристалла при высокой температуре или во время охлаждения образца? Или возникли они в тот момент, когда крупинка только располагалась на поверхности кристалла? Или они возникли тогда, когда после охлаждения крупинку удаляли с поверхности кристалла? Профессор Морган рассказал о контрольных опытах, в которых все эти сомнения выяснились. Результаты опытов как будто бы давали ему право утверждать, что дислокационная структура в контактной области формируется в процессе припекания крупинки к кристаллу.

Я, с вершин, так сказать, высокой теории, ссылаясь при этом на авторитет крупного американского ученого Херринга, заявил в дискуссии, что результаты профессора, видимо, являются следствием какой-то экспериментальной ошибки, так как, согласно Херрингу, напряжения, обусловленные искривленностью контактной поверхности, заведомо недостаточны для того, чтобы дислокации могли бы быть уведены из области непосредственного контакта в приконтактную зону на поверхности кристалла. В опытах профессора Моргана она превосходила собственно контактную область. Мои соображения и оценки были верными и уж во всяком случае мне казались достаточными для того, чтобы усомниться в результатах эксперимента Моргана: экспериментатор может ошибаться и там, где, как ему кажется, он действует лучшим образом.

С тех пор прошло немало времени. Морган активно экспериментировал и широко публиковал результаты своих опытов. В нашей лаборатории тоже были поставлены опыты, замысел которых возник во время дискуссии с Морганом. Мы экспериментировали с монокристаллами фтористого лития и припекали к их поверхности крупинки сферической формы того же вещества. Именно благодаря тому, что крупинки имели правильную форму, нам уда-

валось получить правильную, симметричную картину расположения дислокаций вокруг области контакта. Поскольку фтористый литий кристалл кубический, дислокационная картина имела форму правильного креста. Такую дислокационную структуру можно характеризовать количественно, а это совершенно необходимо для того, чтобы понять существо наблюдаемого явления. Внешне она

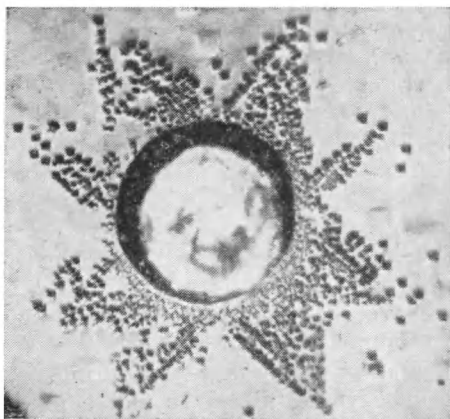


Рис. 36. Дислокационная розетка, образовавшаяся при припекании шарика из LiF к поверхности монокристалла LiF

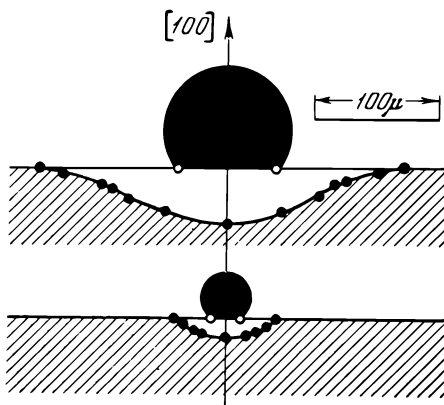
напоминала дислокационную розетку от укола на поверхности кристалла. На основании этого сходства дислокационный крест, в центре которого расположена припеченная сфера, был назван *розеткой спекания*.

Тщательно была исследована геометрия розетки спекания: длина дислокационного креста, размер контактной площади, глубина залегания под припеченной крупинкой области, богатой дислокациями. Оказалось, что длина дислокационного креста почти вдвое превосходит диаметр приконтактной области и что толщина дислокационного слоя под крупинками почти такая же, как и размер крупинки.

Эти опыты убедительно свидетельствовали о том, что Морган прав. Херринг, разумеется, тоже прав. Во всяком случае не виноват в том, что в пылу дискуссии я орудовал его идеями, атакуя правильный эксперимент. Просто при обсуждении результатов опытов надо пользоваться

иными, нехерринговскими соображениями, учесть иной механизм образования и движения дислокаций в контактной зоне, которые Херринг, обсуждавший проблему в 1950 г., не учитывал. В то время еще не созрели обстоятельства, при которых иные, нехерринговские соображения следовало бы привлечь к обсуждению структуры области контакта. В дискуссии с Морганом я занял явно

Рис. 37. Под крупинкой, припеченной к кристаллу, расположена область, богатая дислокациями. На рисунке она оставлена незаштрихованной



неправильную позицию, упустив, что между работами Херринга и Моргана прошло почти двадцать лет. Сегодня уже есть и опыты и некоторые разумные соображения, помогающие понять кое-что из происходящего в зоне контакта.

Итак — о происхождении розетки спекания, об источнике напряжения, которое возникает в зоне контакта, создает дислокации и уводит их на значительные расстояния от контакта. Это напряжение частично обусловлено тем, что в зоне контакта нет нужного полного соответствия между решетками кристалла и лежащей на ней крупинкой. Даже если бы крупинка и кристалл соприкасались идентичными и идентично ориентированными поверхностями, полного соответствия не было бы из-за неизбежного взаимного смещения на доли межатомного расстояния. Тем более нет соответствия, если, как это обычно и бывает, крупинка относительно кристалла ориентирована произвольно. В процессе припекания решетки крупинки и кристалл стремятся как бы срастись,

а для этого необходимо создать связи между ближайшими атомами-соседями, один из которых принадлежит крупинке, а другой — кристаллу. Так как идеального геометрического соответствия решеток нет, атомы в поверхностных слоях должны подстраиваться друг к другу, а это значит — немного сместиться, а это значит — в поверхностных слоях возникает деформация, а это в свою очередь значит, что появятся те напряжения, которые мы разыскиваем. Именно они и могут быть ответственны за формирование розетки спекания.

Без особых доказательств, почти как нечто самоочевидное, сообщу читателю, что чем больше величина напряжений, которые возникают в месте контакта крупинка—кристалл, тем длиннее луч розетки спекания. И еще: длина лучей розетки спекания и количество создавших ее дислокаций оказываются пропорциональными площади сформировавшегося контакта.

Естественно должен возникнуть вопрос: почему дислокации самопроизвольно возникают в месте контакта? Ведь появление дислокаций в розетке связано с увеличением энергии. Ответ: нет, появление этих дислокаций не связано с увеличением энергии, ибо при подстройке исчезает граница между крупинкой и кристаллом или между крупинками, а с ней и принадлежавшая границе энергия. Эта граничная энергия как бы перекачивается в энергию дислокаций.

Явно необходимы соображения о том, насколько розетки спекания важны для процесса спекания в целом. Гадательно можно было бы утверждать, что если в месте контакта кристаллических тел из-за несоответствия решеток возникают напряжения, образуются дислокации, то, видимо, это должно проявить себя в механизме переноса массы, необходимого для спекания. Хорошо известно, что в дефектных искаженных структурах диффузионные процессы происходят легче, быстрее, чем в бездефектных структурах.

В этой связи следует вспомнить об очень интересной работе Моргана, которая была им выполнена после дискуссии. С помощью электронного микроскопа ему удалось наблюдать, что быстрое уплотнение контактирующих порошинок начинается тогда, когда в зоне контакта возникают клубки дислокаций — своеобразные объемные «розетки спекания».

В пористом теле, состоящем из множества спрессованных порошинок, есть два типа поверхностей. Имеются так называемые свободные поверхности, разграничивающие вещество и пустоту. Они являются поверхностями пор. Кроме того, имеются несвободные, контактные поверхности, вдоль которых соприкасаются крупинки. Поверхности первого типа в процессе спекания стремятся к сокращению. Их наличие определяет лапласовское давление, а значит и тенденцию к уплотнению. Поверхности второго типа (кроме того, что они влияют на рекристаллизацию, форму пор и т. д.) могут также повлиять на увеличение дефектности порошинок в связи с теми процессами, которые обуславливают появление розеток спекания.

В связи с возможной ролью розеток спекания в увеличении степени дефектности порошинок я хочу рассказать об одном опыте, поставленном Н. Н. Овчаренко. К поверхности монокристалла LiF одновременно припекались две идентичные сферические крупинки. Вокруг каждой из них образовывалась розетка спекания. Затем одна крупинка удалялась, и образец долго выдерживался при высокой температуре, чтобы «отжечь» дислокационную структуру розеток. Оказалось, что розетка вокруг оставшейся крупинки устойчива, а та, с центра которой крупинка была удалена, скоро исчезла. Результат опыта означает, что дислокационная структура розетки обладает повышенной термической устойчивостью — обстоятельство, в высокой степени важное для процесса высокотемпературного спекания порошков.

Розетки спекания — новое понятие в физике процесса. Можно надеяться (и хочется надеяться), что благодаря ему многое будет по-новому исследовано и понято по-новому.

Опыты профессоров Ленела и Шатта

Согласие результатов модельных опытов с диффузионными представлениями о процессе спекания создавало ощущение благополучия там, где истинного благополучия не было. Это ощущение, однако, омрачалось мыслью, что диффузионные представления кажутся недостаточными для объяснения большой скорости усадки порошковых прессовок на начальном этапе процесса. Если раз-

решить себе ненаучную терминологию, то чувствовалась потребность в механизме, который был бы способен обусловить более быстрый перенос массы, чем диффузионный. Естественно, мысль должна была обратиться к поискам возможной роли пластического течения. Эти поиски тормозились запретом, который содержался в соображениях Херринга о недостаточности для пластичности напряжений, обусловленных искривленностью поверхности. Запрет, однако, оказался не категорическим.

В середине 60-х годов были сделаны некоторые попытки обнаружить роль пластичности при спекании в условиях модельного эксперимента. Первым эту попытку предпринял профессор Фриц Ленел с сотрудниками. Не располагая исчерпывающей и убедительной мотивировкой в постановке своих опытов, он, попросту говоря, попытал счастья, попробовал наудачу «схватить быка за рога». Рассуждал он примерно так: если взаимно припекать два совершенно одинаковых монокристалльных шарика и если пластическое течение — процесс реальный, то скорость роста контактного перешейка при прочих неизменных условиях должна зависеть от взаимной ориентации шарика, так как пластическое течение легко происходит в монокристалле лишь в избранных направлениях. Ленел поставил опыты с шариками из монокристаллов цинка, у которых есть одна-единственная выгодная плоскость пластического скольжения, и получил предполагавшийся результат: между шариками, ориентированными благоприятно для осуществления пластического течения, образовывался контактный перешеек, почти в три раза более толстый, чем между теми шариками, которые ориентированы максимально неблагоприятно. Этот результат Ленел дополнил электронно-микроскопическими исследованиями и убедился в том, что в процессе спекания в зоне контакта отчетливо видно перемещение дислокаций.

Быть может, немного преждевременно, основываясь на нескольких опытах профессора Ленела, утверждать, что пластическое течение в зоне контакта при спекании неопровержимо доказано; возможностей ошибиться в эксперименте всегда много, поставить безупречный эксперимент очень сложно. Эти опыты, однако, доброе начало поисков причин и механизма пластического течения в зоне контакта.

Здесь уместно рассказать и об опытах, поставленных в Дрезденском техническом университете профессором Вернером Шаттом и сотрудниками. В их опытах изучалось припекание монокристалльных шариков меди к медной монокристалльной пластинке.

Внешне опыты, поставленные в начале 70-х годов, выглядели так же, как и первый опыт Кучинского конца 40-х годов: пластинка меди, на ней медные крупинки, которые в процессе изотермического отжига припекаются

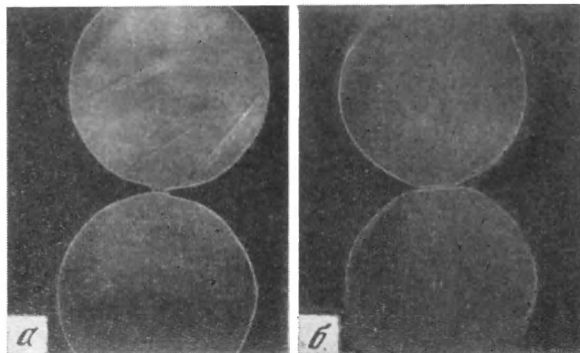


Рис. 38. Между двумя монокристалльными сферами Zn образуется контакт различной протяженности в зависимости от того, неблагоприятно (а) или благоприятно (б) они взаимно ориентированы для того, чтобы движение дислокаций могло способствовать переносу вещества в область контакта

к пластинке. Фиксируется температура, фиксируется время, изменяется и измеряется диаметр круга, по которому произошло припекание. Вернер Шатт в отличие от Кучинского экспериментировал не с поликристаллическими образцами, а с монокристалльной пластинкой, точно зная ориентацию ее свободной поверхности, и с монокристалльными шариками, точно зная ориентацию кристаллической решетки данного шарика по отношению к кристаллической решетке пластинки.

«Точно зная» — два легко произносимых коротких слова, за ними, однако, огромный скрупулезный труд экспериментатора. Экспериментатору надлежало снять рентгенограмму от каждого шарика размером около 100

микрон и по виду рентгенограммы определить ориентацию шарика относительно плоскости. Поскольку для идентично ориентированных шариков площадь круга припекания точно не воспроизводилась, профессор Шатт выуживал закономерности из множества статистических данных, полученных в опытах со многими тысячами шариков. Нужна была большая тщательность и высокая точность измерений, для того чтобы правда не утонула в статистике. Бытует молва об исключительной немецкой точности и тщательности. В опытах профессора Шатта я их увидел воочию.

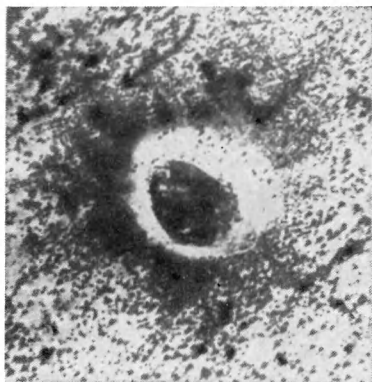


Рис. 39. Вокруг области припекания медного шарика к медному монокристаллу возникает подобие дислокационной розетки спекания

Кучинский экспериментировал с поликристаллическими шариками. Даже если некоторые из использовавшихся ими шариков и были монокристалльными, он об этом ничего не знал, специально этим не интересовался. Именно поэтому его данным следует придавать смысл усредненных по всевозможным взаимным ориентациям шарика и пластинки. Благодаря же опытам Шатта удалось выяснить, что существует зависимость площади круга припекания от взаимной ориентации шарика и пластинки. Оставив детали в стороне, сформулируем главный результат Шатта: чем больше степень кристаллографического несоответствия между решеткой пластинки и шарика, тем при прочих равных условиях большим оказывается площадь контактного круга.

Исчерпывающего понимания причин такой закономерности нет. Пока нет. Задумывая свои опыты, профессор

Шатт предполагал, что возможная зависимость площади контакта от ориентации будет определяться ориентационной зависимостью поверхностной энергии монокристаллов меди. Видимо, однако, естественнее качественно истолковать результат Шатта, привлекая те соображения и факты, которые были изложены в очерке о розетках спекания. Схема и последовательность рассуждений таковы: чем большее несоответствие решеток в области контакта и, следовательно, чем большая поверхностная энергия заключена в контактной плоскости, тем большие напряжения в этой плоскости возникают. Эти напряжения себя проявляют в возникновении и движении дислокаций, которые уходят прочь от плоскости контакта, формируя розетку спекания и унося с собой часть вещества. Именно благодаря этому, в меру унесенного вещества, происходит приближение центра крупинки к плоскости, а следовательно, и рост площади контактного круга. Принципиально изложенная цепь рассуждений не противоречива, однако имеется много неясностей в деталях, о многом должны подумать экспериментаторы и теоретики. Безотносительно к дальнейшему успеху их деятельности можно утверждать, что опытами профессора Шатта начато новое направление в физике спекания, так как они дают основания для того, чтобы в поисках ответа на вопрос «почему?» перенести внимание с энергии свободных поверхностей порошинок на энергию, заключенную в плоскости контакта между ними, и для того, чтобы кроме диффузионного переноса массы учитывать принципиальную возможность переноса массы вследствие пластического течения кристалла. Ведь формирование розетки спекания есть следствие перемещения дислокаций механизмом пластического течения.

Контакт типа $A-B$

Буквами A и B обозначены различные вещества. Нас будут интересовать процессы, которые происходят в месте контакта между крупинками из различных веществ. Как и ранее, для простоты и определенности будем предполагать, что крупинки имеют сферическую форму.

Комбинациям пар различных веществ нет числа. и в каждой паре в месте контакта могут наблюдаться особенности, отличающие ее от любой другой пары. Для того чтобы не заблудиться в этой сложной картине, не-

обходимо точно очертить группы пар, объединенных единством какого-то определенного признака, помня при этом, что между группами, где эти признаки представлены в чистом виде, существует множество пар $A-B$, где доля этого признака меняется во всем интервале значений от 1 до 0.

Из рассмотрения мы исключим все пары, в которых в месте контакта появляется жидкая фаза при температуре, более низкой, чем температура более легкоплавкого из компонентов пары. Этим очень важным системам далее посвящен отдельный очерк. Здесь мы обсудим «твердофазные» пары, разделив их на две группы, где взаимная растворимость компонентов представлена в предельных случаях: полное отсутствие растворимости и неограниченная взаимная растворимость.

Прежде чем перейти к конкретному обсуждению процессов в контакте $A-B$ в двух указанных предельных случаях, сформулируем соображение, которое должно стать путеводным в поисках истины. Состоит оно вот в чем. В месте контакта будут происходить все те процессы, которые приводят к наиболее скоро достижимому и к наибольшему по величине понижению энергии системы. В последней фразе равно значимы и указание на величину выигрыша и указание на скорость его достижения. Если в угоду скорости достижения крупного выигрыша системе окажется необходимым в каком-то процессе часть энергии затратить, может оказаться, что именно так она и поступит. Эту туманную и общую фразу чуть позже я разъясню на конкретных примерах, но место ей именно здесь.

Итак, контакты типа $A-B$ между взаимно нерастворимыми веществами. В некотором смысле этот контакт подобен контакту между одноименными крупинками, так как в одной и другой системе в объеме не происходит направленное перемещение вещества из крупинки в крупинку. Это означает, что и в одном и в другом случае крупинки могут понизить свою энергию только за счет уменьшения связанной с ними поверхностной энергии. Пара одноименных крупинок решает эту задачу элементарно просто, стремясь слиться в одну. Эта возможность для пары разноименных крупинок исключена в силу их разноименности. Поэтому их участь может оказаться

значительно разнообразнее однозначно определенной участи одноименных крупинок.

Допустим вначале, что поверхностная энергия на границе $A-B$ (α_{AB}) больше суммы поверхностных энергий вещества A (α_A) и вещества B (α_B). В этом случае участь крупинок будет следующей: соприкоснувшись в точке, они «не пожелают» увеличить площадь контакта, так как увеличение поверхности контакта ведет к увеличению поверхностной энергии системы. И если бы мы искусственно, приложив усилия, такой контакт создали, крупинки со временем самопроизвольно нарушили бы этот протяженный контакт, соответственно преобразовав свою форму.

По-иному себя будут вести пары, для которых выполняется следующее условие:

$$\alpha_{AB} < \alpha_A + \alpha_B.$$

В этом случае развитие контакта должно привести к понижению поверхностной энергии системы, однако степень этого развития зависит от конкретного соотношения между поверхностными энергиями. Для развития контакта наиболее благоприятной является ситуация, когда величина $\alpha_{AB} < \alpha_A - \alpha_B$. В этом случае веществу крупинки B просто выгодно «намазываться» на поверхность крупинки A . Чтобы произошло «намазывание», при котором вместо поверхности типа A появится две поверхности — типа AB и типа B , надо, чтобы $\alpha_{AB} + \alpha_B$ было меньшим, чем α_A , а это и означает выполнение записанного нами неравенства. «Намазывание» может происходить, например, механизмом поверхностной диффузии. Сейчас для нас важен не механизм, а термодинамическая оправданность процесса. Он завершится тогда, когда система выделит максимально возможное количество энергии, когда все вещество крупинки B перекоцует на поверхность крупинки A . При этом образуется двухслойная сфера: ядро — вещество A , покрытие — вещество B .

Здесь нужны пояснения. Казалось бы, после того как поверхность порошинки A полностью покроется веществом порошинки B , стимул к дальнейшему слиянию исчезнет и обещанная двухслойная сфера не возникнет. Обсуждаемый стимул действительно исчезнет, но останется иной — тот самый, который вынуждает сливаться в одну сферу две одноименные крупинки. Ведь после того,

как вещество B покрыло поверхность крупинки A , в контакте оказываются две крупинки типа B .

Процесс так далеко не пойдет, если величина α_{AB} превосходит разницу $\alpha_A - \alpha_B$. В этом случае (а это выясняется с помощью не очень простого математического анализа) увеличение площади контакта между крупинками будет происходить, но остановится, достигнув определенного предела. Дальнейшее развитие контакта было бы сопряжено с поглощением энергии. Все три обсужденные ситуации экспериментально наблюдались, да и не могли

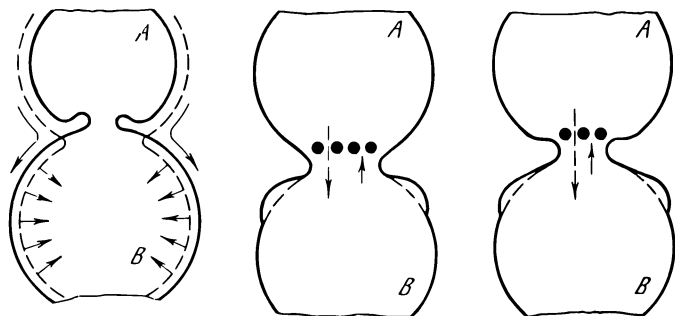


Рис. 40. Схематическое изображение процессов, происходящих при взаимном припекании сфер из различных веществ

не наблюдаться, так как ничего, кроме непогрешимой термодинамики, в основе наших рассуждений не содержится.

Обсудим теперь случай, когда компоненты пары $A-B$ неограниченно взаимно растворимы. В этом случае у пары возникает новая возможность понизить свою энергию: компоненты, взаимно продифундировав, могут образовать раствор, который потому и образовывается, что его объемная энергия меньше объемной энергии компонент в количествах, необходимых для образования данного количества раствора. Казалось бы, можно было ожидать следующего поведения пары в области контакта: объемное растворение — растворением, а поверхностные эффекты должны протекать само собой. Идея как будто бы здор

слагаемых. Не отменяя этой арифметической мудрости, действительность все же оказывается сложнее тех прямолинейных предсказаний, которые на этой мудрости основываются. В конечном счете судьба пары крупинки $A-B$ предопределена: они превратятся в монокристалл однородного раствора. По дороге к этому пределу крупинки — их состав, степень совершенства структуры, их форма — претерпят много превратностей, которые главным образом обусловлены торопливым стремлением к пределу. Такое поведение в человеческих делах называется поспешностью.

Расскажу о нескольких промежуточных ситуациях, в которые попадают крупинки $A-B$ при своем поспешном стремлении к пределу.

Встречные потоки атомов A в крупинку B и атомов B в крупинку A определяются различными коэффициентами диффузии. Они, как правило, оказываются различны по той простой причине, что не обязаны быть одинаковыми. В связи с этим из решетки одной крупинки уйдет атомов больше, чем в нее придет. Это значит, что в крупинке появятся вакансии, которые, объединяясь, образуют маленькие поры в крупинке A . Поры — это невыгодно, так как с ними связано наличие новой поверхности. Однако крупинки мирятся с этой явной невыгодностью, лишь бы поскорее образовать раствор и получить при этом выигрыш, который многократно скомпенсирует проигрыш на порах. Возникновение пор — это промежуточный этап на пути к истинно равновесному состоянию.

Появление поры означает разбухание одной из крупинки, и, следовательно, расстояние между крупинками должно увеличиваться. Подчеркнем это курьезным заключением: осуществлять свое стремление к слиянию крупинки начинают с того, что немного удаляются друг от друга!

Обычно молчаливо предполагается, что при взаимной диффузии вещества проникают друг в друга лишь через поверхность непосредственного контакта. Так действительно и происходит, если тела соприкасаются по поверхности большой площади. А вот если контакт почти точечный, как это имеет место при соприкосновении крупинки, фронт диффузионного потока может искусственно расширяться следующим образом: вещество одной из крупинки будет с помощью механизма поверхностной диффузии

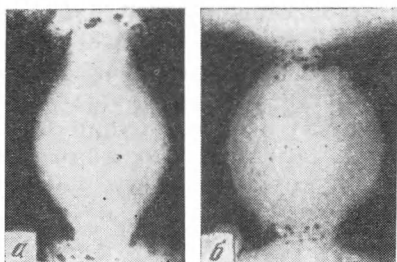


Рис. 41. Так выглядят зоны припекания в образцах, где платиновая проволока расположена между двумя никелевыми пластинками (а) или никелевая проволока между платиновыми пластинками (б)

распространяться по поверхности другой крупинки, а с поверхности будет диффузионно проникать в ее объем. Это, очевидно, должно привести и приводит к разбуханию одной крупинки за счет другой.

Форма контактной поверхности, изменяясь во время припекания, может принимать очень сложные очертания.

Например, если энергетически оправдана диффузия вещества крупинки *В* по поверхности крупинки *А*, то вблизи контакта в теле крупинки *А* будет образовываться кольцевая ямка — источник атомов, которые диффузионно перемещаются на поверхности крупинки *А*.

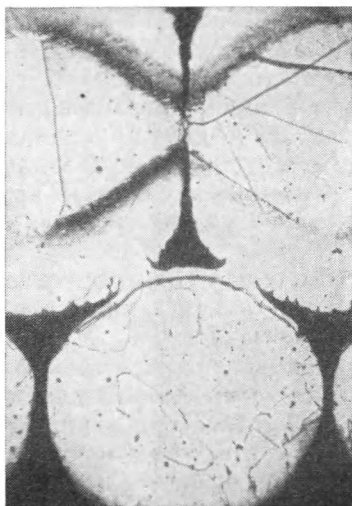


Рис. 42. В структурах контактных областей, которые формируются при взаимном припекании проволок никеля и железа, отчетливо видна роль диффузионного перемещения атомов по поверхности

Трех описанных деталей процесса припекания двух крупинок из взаимно растворимых веществ, пожалуй, достаточно для того, чтобы читатель кое-что узнал о физике процесса, убедился в том, что на пути к равновесному состоянию в области контакта могут формироваться и сложные профили контактной поверхности и нетривиальные структуры в объеме.

Опыты со жгутами проволок

Мысль о том, что следует проследить взаимное припекание не двух, а множества соприкасающихся проволок, совершенно естественна, так как в ансамбле из множества контактов могут проявиться такие детали, которые в одиночном контакте не обнаруживаются. Не обнаруживаются просто потому, что являются характеристикой именно ансамбля.

В том опыте по спеканию жгута проволок, который был выполнен в Харькове еще в самом начале 50-х годов, исследовались образцы следующих конструкций. В медную капиллярную трубку затягивались семь калиброванных проволок одинакового диаметра (~ 130 мк). В сечении, перпендикулярном оси трубки, семь проволок образуют плотную упаковку: одна в центре и шесть вокруг нее. Изучались образцы двух различных типов. В одних образцах центральная проволока была медной, а периферийные — никелевые, а в других — центральная никелевая, а периферийные — медные. Опыт заключался в длительном отжиге образцов при температуре, близкой к температуре плавления меди. Эпизодически отжиг прерывался и в плоскости, перпендикулярной оси проволок, с помощью металлмикроскопа исследовалась структура составного образца.

В тех образцах, в которых медная проволока была в центре, отчетливо можно было наблюдать, как со временем изотермического отжига медная проволока обогащалась порами, уменьшалось ее «живое» сечение. Проволока как бы таяла, становилась рыхлой, подобно куску сахара, полежавшему в воде. Никелевые проволоки утолщались, явно за счет впитываемых в себя атомов меди. Баланс изменения площадей никелевых и медных проволок убедительно свидетельствовал, что дело именно так и обстоит: никель распухает за счет меди. Еще одна любо-

пытная деталь формирующейся структуры: оказалось, что все никелевые проволоки по контуру обогащены слоем меди. Подобрал подходящий травитель, можно было отчетливо видеть границу между поверхностным слоем, обогащенным медью, и никелевой сердцевинной проволокой. Возникновение обогащенных медью слоев — следствие стремления системы расширить фронт взаимной диффузии; об этом ранее уже рассказывалось.

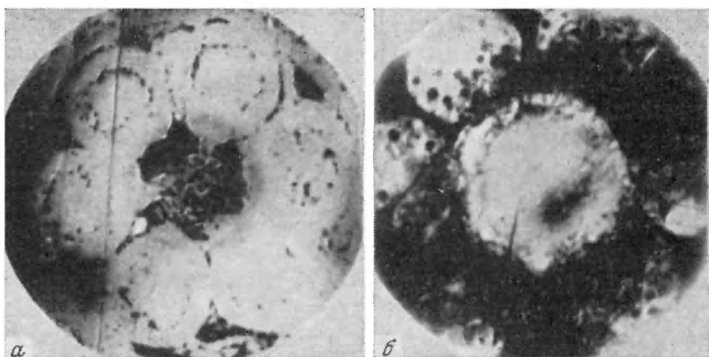


Рис. 43. Структуры жгутов проволоки: а) медная в центре, никелевые на периферии; б) никелевая в центре, медные на периферии

В тех образцах, в которых никелевая проволока была окружена медными, наблюдались те же особенности процесса припекания, что и в предыдущих: медные проволоки обогащались порами, никелевая — разбухала, вся ее поверхность обогащалась медью, диффундировавшей в объем. В образцах этого типа, однако, наблюдалась одна особенность структуры, которая в образцах предыдущего типа не возникала. Оказалось, что в центре никелевой проволоки на далеких стадиях процесса формируются одна—три крупные поры. Их происхождение существенно иное, чем тех пор, которые наблюдаются в меди. Поры в меди — следствие конденсации избыточных вакансий, они — диффузионные поры; в никеле избыточных вакансий нет и, следовательно, поры диффузионного происхождения возникнуть не могут. Их появление обусловлено существенно иными причинами.

В процессе припекания и взаимной диффузии ансамбль медно-никелевых проволок разбухает. Об этом убедительно свидетельствует нарастающее во времени увеличение расстояния между диаметрально расположенными проволоками в образцах обоих типов. Разбухание должно сопровождаться появлением в центре проволоки растягивающих усилий. Именно эти усилия и рвут тело проволоки, образуя в центре полости, которые в общепринятой терминологии следовало бы именовать не порами, а трещинами. Обычно говорят о порах в никеле лишь по аналогии с теми истинными — диффузионными — порами, которые расположены в меди.

Итак: формируется контакт, в меди — поры, в никеле — трещины, образец разбухает — и это все для того, чтобы в конечном счете избавиться и от пор, и от контактов, и от трещин, и от индивидуальностей отдельных проволок и превратиться в однофазный раствор, состоящий из меди и никеля.

Коротенькая, небезынтересная историческая справка. Советские физики, поставившие опыт со жгутами проволок в 1950—1951 гг., пребывали в сладком заблуждении, что ими впервые обнаружены возможность существования неравных по мощности встречных диффузионных потоков при взаимной диффузии и, как следствие этого, — образование диффузионной пористости. В действительности, однако, за три года до них все это было сделано в работе американских физиков Киркендалла и Смигельского и опубликовано в одном из журналов.

В первые послевоенные годы иностранные журналы приходили к нам в малых количествах и с большим опозданием, так что не мудрено было оказаться неосведомленным. К сожалению авторов опыта со жгутами, неосведомленность — не аргумент в споре за приоритет.

СПЕКАНИЕ С УЧАСТИЕМ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Эта глава стоит несколько в стороне от основной линии нашего повествования. Она даже может вызвать удивление у ищущего ответ на вопрос: «почему и как исчезает пустота?», поскольку с появлением жидкости вопрос как будто бы должен исчезнуть, точнее говоря, ответ на вопрос является сам собой: пустота заполняется жидкостью. В действительности, однако, все происходит не так просто и прямолинейно. Процесс спекания с участием жидкости, несомненно, заслуживает специального рассказа — пусть не такого подробного, каким был рассказ о твердофазном спекании.

Контактное плавление

В предыдущем очерке мы отказались от обсуждения процесса припекания разнородных крупинок в случае, когда в месте контакта возникает жидкая фаза при температуре, более низкой, чем температура плавления легкоплавкого компонента пары. Это явление называется *контактное плавление*. Здесь вспомним о нем.

Эффект контактного плавления с точки зрения термодинамики почти тривиальный, хотя начиная с конца прошлого века он открывался несколько раз и всякий раз приводил в умиление исследователей, столкнувшихся с эффектом, как им казалось, впервые.

Существо эффекта и его термодинамическое оправдание состоят в следующем. Имеются такие пары веществ A и B , в месте контакта которых при нагреве начинает образовываться жидкость; появляется она при строго определенной температуре, и в ее состав входят вещества A и B в строго определенных пропорциях. Если температуру поддерживать неизменной, то процесс плавления будет продолжаться до тех пор, покуда один из компо-

нентов пары полностью не перейдет в жидкий раствор.

Так контактное плавление проявляет себя. А его энергетическая оправданность состоит вот в чем. Контактное плавление наблюдается в тех системах, где сумма поверхностных натяжений на границе между компонентой A и жидким раствором и компонентой B и жидким раствором меньше, чем на границе между твердыми компонентами. Это значит, что появление жидкой прослойки в месте контакта сопровождается понижением поверхност-

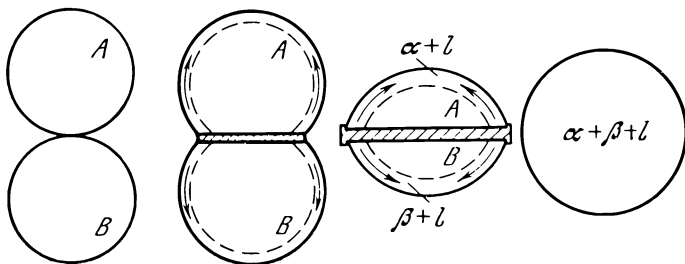


Рис. 44. Последовательные стадии процесса спекания двух крупинок, когда в контакте возникает жидкость вследствие контактного плавления

ной энергии системы. И температура, при которой жидкость появляется, и ее состав определяются диаграммами равновесия соответствующих систем. Располагая такими диаграммами, можно предсказать условия, при которых эффект будет наблюдаться. Для нас, однако, важен факт его существования.

Жидкость, возникающая в зоне контактного плавления, обладает одной весьма важной для процесса спекания особенностью: она прекрасно смачивает поверхности веществ A и B и растекается по ним. Это означает, что, образовавшись в зоне контакта, жидкость будет уходить из нее, распространяясь по поверхности крупинок.

Отчетливо все происходящее в зоне контактного плавления можно наблюдать в опыте, где вещества приведенных в контакт крупинок имеют разный цвет. В нашей лаборатории такие опыты ставились с крупинками бесцветного азобензола и пурпурно-красного пиперонала. Температура контактного плавления этих веществ близка

к комнатной, поэтому легко наблюдать за контактным плавлением, расположив крупинки на предметном столике микроскопа. В месте контакта возникает розовая жидкость. Она растекается по поверхности крупинок, образуя утолщающиеся со временем жидкие слои на поверхности крупинок. Экспериментируя с крупинками, имеющими различные размеры, можно добиться того, что в завершение процесса в сформировавшейся жидкой капле будет плавать либо кристаллик азобензола, либо кристаллик пиперонала, в зависимости от того, какое из веществ было в избытке.

Жидкие прослойки в прессовке

Мысль о том, что в книге должен быть очерк о жидких прослойках в прессовке, появилась после того, как книга была почти написана (в частности, по свежим следам новых исследований была написана глава «Физика активности»). Мне показался оправданным рассказ о механизме спекания, который был предложен теоретиками и апробирован экспериментаторами еще в самом начале 50-х годов, но почему-то на протяжении почти двадцати лет не оказывал на развитие физики твердофазного спекания того полезного и стимулирующего влияния, которое ему явно было под силу.

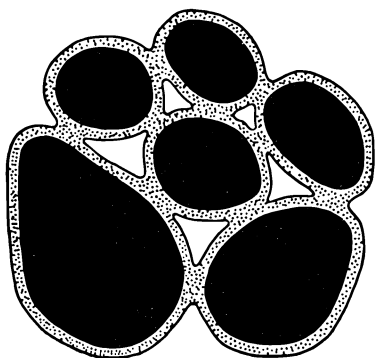
К рассуждениям на эту тему мы вернемся позже, а теперь — о существовании механизма усадки в том случае, когда отдельные порошинки разделены прослойками жидкости.

Нас интересует идея механизма, а не конкретные детали, зависящие от сорта порошков, состава жидкости и многого прочего. Отвлечемся от этих деталей и представим себе схематическую, но очень типичную ситуацию: все твердые порошинки, составляющие прессовку, окутаны жидкой пленкой так, что пленка проникает и в зазор между порошинками — непосредственными соседями. Вещество порошинок растворимо в веществе жидкой пленки. Помимо крупинок и жидких прослоек в прессовке, конечно, имеется еще и пустота (рис. 45).

Наличие жидких прослоек между порошинками является причиной, стягивающей порошинки, прижимающей их друг к другу. Можно было бы это пояснить с помощью формул и «общих рассуждений». Я, однако, этого делать

не стану, а напомним читателю то, с чем он, безусловно, многократно сталкивался: если в горсточку сухого песка, который легко рассыпается от дуновения, добавить немножечко воды, горсточка обретает прочность; смочив каждую из песчинок, вода как бы стягивает их. Ссылка на пример, разумеется, не доказательство, но здесь, пожалуй, примером пока что я и ограничусь.

Рис. 45. Схема пористой структуры, где крупинки разделены жидкими прослойками



Под влиянием усилий, обусловленных наличием жидкой пленки, порошинки в прессовке, стремясь максимально уплотниться, будут соскальзывать друг относительно друга. Это сделать тем более легко и просто, что жидкая прослойка обладает малой вязкостью и, следовательно, может играть роль смазки, облегчающей скольжение. В этом процессе (его называют процессом перегруппировки) происходит именно то, что названием и подчеркивается: не меняя своей формы, порошинки перегруппировываются так, что уменьшается объем пустоты. А это и значит, что происходит спекание. Заметьте, что для такого процесса абсолютно не нужна диффузионная подвижность атомов порошинок, он может происходить с достаточно большой скоростью и при низкой температуре — только бы жидкие прослойки не закристаллизовались, только бы они могли играть роль смазки при скольжении. Интуиция легко соглашается с тем, что такой механизм усадки может обеспечить огромную скорость процесса, во всяком случае — на том этапе, когда скольжение происходит свободно или почти свободно. «Почти» — это означает, что в процессе соскальзывания порошин-

ка может встретить сопротивление со стороны неблагоприятно ориентированной соседней порошинки. Это будет происходить тем чаще и тем более будет тормозить усадку, чем меньшей окажется пористость или, что то же, чем дальше зашел процесс уплотнения.

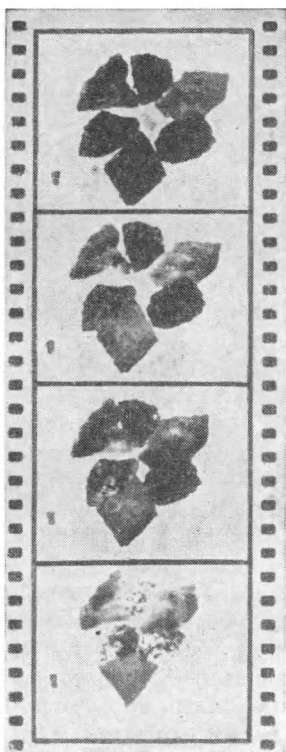


Рис. 46. Шесть крупинок, которые попарно подвержены контактному плавлению, стягиваются вследствие появления жидких прослоек

Здесь в помощь механизму скольжения вступает в действие другой механизм, для осуществления которого наличие жидкой пленки — очень благоприятное обстоятельство. Легко понять, что различные участки жидкой пленки, окутывающей порошинку, испытывают на себе действие различных сжимающих усилий: вблизи контакта, где происходит торможение скольжения, жидкая пленка сдавлена, а вдали от этого контакта она либо сдавлена слабее, либо вообще не испытывает сжимающих усилий. Там, где пленка сдавлена, вещество крупинки более растворимо в веществе пленки, чем в тех ее участках, где она не испытывает сжимающих усилий. Это означает, что будет происходить следующее: в сжатых местах вещество порошинки будет растворяться и вдоль жидкой пленки диффузионно перемещаться туда, где сжимающих усилий нет. А это в свою очередь означает, что форма порошинок будет меняться так, чтобы облегчить процесс скольжения, приводящий к усадке. Диффузия в жидкости происходит

несравненно быстрее, чем в кристаллическом теле, и, следовательно, необходимое для осуществления усадки изменение формы порошинок тоже будет происходить быстро. Может оказаться, что узким звеном про-

цесса является не диффузия, а процесс растворения вещества порошинки в жидкой пленке. Но и этот процесс, как правило, происходит легко и быстро.

Итак, жидкие прослойки в прессовке играют две роли: роль смазки, облегчающей взаимное скольжение порошинок, и среды, которая облегчает необходимое преобразование формы порошинок.

Этот красивый механизм уплотнения пористых тел в присутствии малых количеств жидкости физики явно подсмотрен у природы, которая его придумала, столкнувшись с необходимостью формирования массивных горных пород из исходных рыхлых образований.

Рассказ о жидких прослойках в прессовке можно было бы продолжить и окончить его сообщением, что на далекой стадии уплотнения их роль может свестись к нулю либо потому, что пористость исчезла и дальнейшее уплотнение исключено, либо потому, что, растворив в себе вещество крупинок, пленки отвердеют. Не будем продолжать рассказ, так как мы условились, что нас интересует лишь основная идея механизма, а она изложена.

«Снежный» механизм спекания

Прежде чем рассказать о «снежном» механизме спекания, я расскажу кое-что о снеге.

Хижина, построенная из снежных глыб, — она называется *йглу* — оказывается вполне пригодной для жилья. В ней можно разжечь костер и со снежных стен не потечет вода. Снег, тот самый, которому надлежит таять при нуле градусов, не залет водой греющихся у жаркого костра в *йглу* и не прольется на костер, погасив его.

Вначале кажется, что снежные стены *йглу* кричаще возражают термодинамике: они поглощают тепло и при этом не выделяют воду. Однако всякий раз, когда сталкиваешься с фактами, которые якобы противоречат термодинамике, можно быть уверенным, что факты увидены в кривом зеркале. Следует попристальнее взглядеться в них, помня при этом, что термодинамика возражений не приемлет.

Прежде чем помирить стены *йглу* с термодинамикой, вспомним еще об одном факте. Известно, что в стакане, заполненном снегом, вода не появится, покуда белый снег

не посереет, осядет и не напитается талой водой. Вода, появляющаяся при таянии верхних слоев снега, к которым раньше приходит тепло, всасывается снегом и удерживается в нем. Это явление мы отчетливо наблюдали в специально поставленных лабораторных опытах. Из пушистого снега были изготовлены сферы разных диаметров

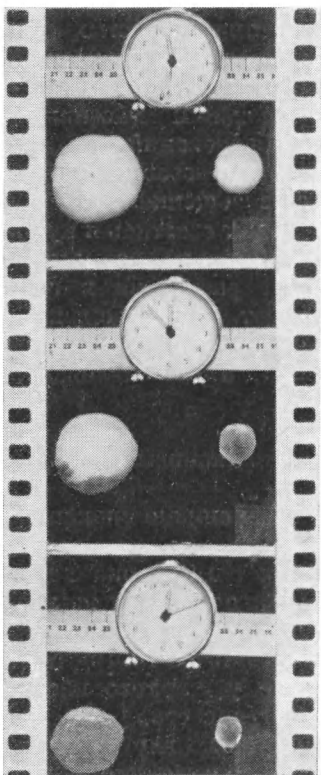


Рис. 47. Последовательность кинокадров, иллюстрирующих «снежный» механизм спекания

и укреплены на штативе в лабораторной комнате при «комнатной» температуре. Для того чтобы результаты опытов можно было обработать количественно, рядом с исследуемыми сферами были расположены масштабная линейка и часы. Все происходящее со сферами кинематографировалось. Кинолента рассказала о том, что при комнатной температуре все сферы уменьшаются. Внизу каждой из них появляется вода, которая, однако, не каплет, а остается в снегу. Накапливающаяся вода продвигается к макушке сферы, и когда весь ее объем напьется, от нее отделится первая капля. А затем — капля за каплей, весь снег истечет такой водой. Чем меньше сфера, тем раньше появится первая капля.

Читатель, видимо, в недоумении, он узнал нечто о таянии снега, но ничего не услышал о спекании, не нашел рассуждений на тему «почему» и «как».

Внесем ясность. Дело в том, что таяние снега до того момента, когда вне снега появляется талая вода, им рожденная, и есть процесс спекания.

пористая масса снега уплотняется, ее размеры уменьшаются, поры заполняются веществом. И если в нужный момент, когда поры заполнены жидкостью, снежную массу охладить и жидкость в порах

заморозить, мы получим беспористое тело, самопроизвольно образовавшееся из начального пористого; все признаки спекания налицо.

В этом процессе мы встретились с принципиально новым механизмом спекания. Ответ на вопрос «почему» в данном случае все тот же: потому, что уменьшается свободная поверхностная энергия. Известно, что, как правило, жидкость смачивает собственную твердую фазу. Смачивает — это значит, что поверхностная энергия снежинки, покрытой водой, меньше, чем сухой снежинки. Именно поэтому, как только из-за притока тепла на поверхности снега появляется вода, она пористым снегом жадно впитывается для того, чтобы смочить, по возможности, большую поверхность снежинки.

Исчерпывающий ответ на вопрос «как» предполагает совместное обсуждение множества одновременно протекающих процессов: и таяние на поверхности снега, и распространение тепла от внешнего источника в объем снега, и течение воды по сложному переплетению капиллярных каналов, образованных ажурной конструкцией снега. Коротко сформулировать ответ сложно, но не потому, что имеются неясности, а потому, что процесс очень сложен. Главное, однако, ясно: жидкость, рожденная снегом, капиллярными силами втягивается в его объем.

Читатель может подумать о том, что «снежный механизм спекания» — привилегия лишь снега и поэтому большого интереса не представляет. В действительности дело обстоит не так: этот механизм себя может проявлять при спекании большого количества веществ, свойства которых, однако, должны удовлетворять следующему, почти очевидному условию: теплопроводность пористой структуры из этих веществ должна быть достаточно малой, для того чтобы фронт плавления от поверхности вглубь распространялся не быстрее, чем происходит заполнение твердого пористого каркаса движущейся в него жидкостью.

Теперь можно возвратиться к тому, с чего очерк был начат, — к стенам снежных хижин иглу — и помирить эти стены с термодинамикой. Собственно, уже все ясно: стены иглу не выделяют воду не вопреки термодинамике, а благодаря ей. Вода, появляющаяся на поверхности стены, мгновенно всасывается в объем снега, понижая при этом поверхностную энергию, смачивая поверхность отдельных

снежинок. Все дело в том, что стена иглу не из беспористого льда, который, конечно же, таял бы и заливал водой греющихся у костра, а из снега — ажурной пористой конструкции, составленной из льдинок и пустоты.

Четвертый попутный итог

Между третьим и четвертым попутными итогами прошло около полутора десятков лет, уместившихся на 90 страницах книги.

За эти годы были накоплены интересные и важные сведения о поведении изомерной поры при различных внешних обстоятельствах, выяснена роль «граничной кинетики», т. е. процессов, происходящих на границе залечивающейся поры. Разгадана причина самопроизвольного разбухания изолированной поры в опытах Кучинского. Выясненные при этом физические обстоятельства далее окажутся очень существенными при обсуждении процессов, происходящих в реальной порошковой прессовке, заполненной множеством пор и пронизанной сложной и запутанной сеткой границ между элементами структуры. Ведь опыт Кучинского свидетельствует о том, что в своем стремлении избавиться от избыточной энергии система не пренебрегает ни одним из существенных путей, используя при этом тот, который дает возможность поскорее избавиться от возможно большего количества избыточной энергии: если ликвидация части границ выгоднее, чем залечивание поры, система может «согласиться» даже и на разбухание пор, только бы поскорее и побольше выиграть энергии.

В эти годы выяснен также дислокационный механизм залечивания пор под давлением. Иное «почему» (давление!) обусловило иное «как» (дислокации, а не вакансии!). Понято, что разность температур может обусловить эффективное одностороннее давление, сжимающее пору. И в этом — не классический ответ на вопросы «почему» и «как».

Многое понято при изучении поведения ансамбля пор. Вокруг да около проблемы «ансамбль пор» длительное время ходили множество ученых разных возрастов, рангов и творческих возможностей. Их усилиями проблема иногда прояснялась, чаще — затуманивалась, иногда была близка к решению, почти решалась, но истинное, прозрачное понимание проблемы ускользало, над

ним грузом нависло слово «почти». И только после появления филигранной теоретической работы Лифшица и Слезова это слово испарилось из проблемы и наступила полная ясность.

Многое было понято и при изучении контакта — второй после поры основной характеристики пористой структуры.

Четвертый попутный итог мог бы выглядеть вполне благополучным, мог бы относиться к периоду систематического накопления фактов, для которого, говоря словами Гоголя, характерно «бесприисшествие». Так было бы, если бы не два обстоятельства. Во-первых, омрачающая чистый небосвод «тучка» в виде нескольких работ, посвященных «розеткам спекания», свидетельствующим о том, что в зоне контакта имеет место пластическое течение, не предусмотренное основополагающими работами и даже в какой-то мере запрещаемое ими. «Тучка» дает основание думать, что в пористых структурах самопроизвольно может происходить не только диффузионно-вязкое течение вещества, но и, видимо, его перенос механизмом пластического течения.

Тучки на научном небосводе, как правило, сулят прогресс: разогнать их, как обычные «тучки небесные», может не ветер, а лишь глубокое проникновение в существо проблемы.

Как и при подведении всех предыдущих итогов, здесь тоже необходимо напомнить о том, что нерешенной остается проблема «активной», очень скорой усадки пористой прессовки в начале процесса. Эта проблема устойчиво держится в физике спекания.

В любой развивающейся науке ее основные задачи неизменно маячат перед учеными, готовящимися решить их. Даже и тогда, когда в силу обстоятельств эти задачи оказываются немного в стороне от временной магистрали, вдоль которой наука развивается. Одна из главных задач физики спекания (об этом уже напоминалось многократно) состоит в построении теории начальной стадии самопроизвольного уплотнения, когда скорость процесса оказывается аномально большой, несообразной ни с одним из известных механизмов переноса массы. Говорят так: активность спекания велика!

В начале 50-х годов физики, пытаясь решить эту задачу «в лоб», оказались несостоятельными и были вынуждены пойти в обход, изучая отдельные элементарные процессы, сопутствующие усадке. Они, видимо, последовали мудрости шуточной песенки альпинистов, в которой утверждается, что «умный в гору не пойдет, умный гору обойдет». Гора, разумеется, — не решаемая задача, а трудности на пути к ее решению.

Новые физические подходы к задаче о начальной стадии усадки наметились лишь недавно. Один из них связан с учетом возможной роли пластического течения в зоне контакта. Помните «розетки спекания»? Другой основан на отказе от перенесения модельных представлений на реальную прессовку. Он, видимо, оказывается ближе других к решению проблемы, о нем и рассказано в этой главе.

Существо идеи

Вспомним, что попытки «в лоб» решить задачу о начальной стадии усадки основывались на использовании представлений о единичной поре или единичном контакте. Модельные опыты, в которых изучались контакт и пора,

были красивыми, с их результатами модельные расчеты согласовывались отлично, модельные представления среди ученых завоевали авторитет, вполне достаточный для того, чтобы явиться основой попыток, предпринимаемых «в лоб».

Эти попытки заключались в следующем. Исследователи считали, что пористая структура есть совокупность точечных контактов, а экспериментально наблюдаемая усадка есть сумма «усадок на контакт» между всеми теми порошинками, которые пересекаются прямой, параллельной направлению измерения усадки, и приходили к кричащему несогласию с экспериментом, которое не удалось устранить никакими дополнительными предположениями о дефектности порошков и о механизмах необходимого переноса вещества. Остается предположить, что использовавшиеся логические рассуждения, которые основаны на модельных опытах, при всей своей очевидной стройности хитро уводят от истинной причины огромной скорости усадки. Видимо, нужна принципиально новая идея, которая в русле изложенной логики не помещается, во всяком случае не следует из нее.

Поискем эту новую идею, критикуя «стройные рассуждения». Принципиальное допущение, на котором логика основана, состоит в том, что точка соприкосновения двух контактирующих крупинок неподвижна, мертва, а усадка есть следствие поатомного переноса вещества по направлению к этой точке, которая со временем оказывается в центре контактного перешейка. А что, если это представление, справедливое применительно к модели, несправедливо применительно к пористой прессовке и гипноз модели мешает найти решение задачи? А что, если в пористой прессовке порошинки перемещаются как целое, так что данная порошинка скользит по поверхности соседней? В этом случае никаких «мертвых» точек соприкосновения нет и поведение ансамбля порошинок в пористой прессовке становится жидкоподобным. Конечно же, такой процесс, где вещество переносится не поатомно, а целыми порошинками, может обеспечить огромную скорость усадки. Но, прежде чем утверждать его реальность, нужно обсудить и осмыслить многие детали процесса и ответить на множество возникающих вопросов. Нужно сопоставить следствия такого процесса с результатами реального эксперимента. Займемся этим.

Вначале надо понять, под влиянием какой силы порошинки могут скользить друг относительно друга. С ней, с этой силой, мы уже встречались в очерке «Ансамбль пор в стекле», а здесь лишь напомним о ней применительно к интересующей нас структуре, где еще нет замкнутых пор. Дело в том, что в объеме пористой прессовки в связи с наличием развитой свободной поверхности сосредоточена избыточная свободная энергия. Очевидно, если эту энергию отнести к объему прессовки, то получится вели-

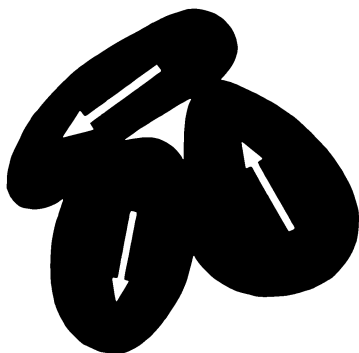


Рис. 48. На ранней стадии спекания соседние порошинки могут перемещаться в произвольных направлениях

чина давления, которое стремится сжать прессовку, чтобы уменьшить ее свободную поверхность.

Расчет показывает, что если прессовка составлена из порошинок, линейный размер которых R , а ее начальная пористость ϵ_0 , то тогда, когда прессовка достигнет пористости ϵ , интересующее нас давление $P \simeq \frac{\alpha}{R} \epsilon (1 - \epsilon_0)$. В связи с тем, что порошинки ориентированы хаотически, этому давлению следует придавать смысл давления всестороннего сжатия. Именно оно обуславливает самопроизвольную усадку прессовки, именно оно и может явиться причиной взаимного соскальзывания зерен. Заметим, что давление оказывается не таким малым: при $R \simeq 5 \cdot 10^{-4}$ см, $\alpha \simeq 1,5 \cdot 10^3$ эрг/см² и $\epsilon_0 \simeq 0,5$, величина $P \simeq 10^6$ дин/см² $\simeq 1$ атм.

Итак, возможная причина, вызывающая скольжение, указана. Интуиция, однако, подсказывает, что свободным такое скольжение быть не может, что очень скоро скользящая порошинка упрется в другую, встретившуюся ей на пути и мешающую скользить. Собственно, и в этом

случае порошинка может продолжать скользить, однако уже не в режиме «свободного скольжения», а в режиме, при котором форма порошинки должна немного изменяться, подстраиваясь к форме тех, которые ее затормозили. Если пористость достаточно велика (а она велика на начальной стадии процесса), может оказаться, что для подстройки формы необходимо перемещение совсем незначительного объема вещества порошинки. Сказанное означает, что уплотнение прессовки под влиянием давления может происходить в режиме согласования двух процессов: взаимного скольжения порошинок и взаимной подстройки их формы. Первый из них происходит вследствие самодиффузии вдоль поверхности между порошинками и определяется коэффициентом граничной диффузии D_r , а второй — любым диффузионным процессом, способным переносить массу, например объемной диффузией, интенсивность которой определяется коэффициентом диффузии D_0 . Не исключено, что взаимное соскальзывание порошинок осуществляется вследствие пластического течения в приграничной зоне. В этом случае процесс может происходить быстрее, чем при диффузионном скольжении.

В процессе спекания, вследствие уменьшения пористости, роль тормозящего процесса — процесса подстройки формы — будет увеличиваться и скорость усадки будет уменьшаться. Не потому, как ранее предполагалось, что заживают искажения (что, вообще говоря, смысла не лишено), а главным образом потому, что все трудней становится порошинкам диффузионно скользить друг по другу. Есть, впрочем, еще одна причина уменьшения скорости усадки с уменьшением пористости: она состоит в том, что эффективное давление всестороннего сжатия $P \sim \epsilon$ и, следовательно, с уменьшением пористости уменьшается.

Читатель явно нуждается в доказательстве, что описываемый механизм, состоящий в согласовании двух процессов, действительно может обеспечить высокую скорость усадки. Оставляя подробные расчеты за текстом, сообщу лишь следующее. Легко вычислить скорость самопроизвольного уплотнения прессовки в двух предельных случаях: когда оно происходит вследствие совершенно незаторможенного скольжения и когда свободное скольжение исключено и усадка определяется лишь переносом

массы, необходимой для взаимной подстройки формы соприкасающихся порошинок. Именно последний случай имеют в виду, когда суммируют «усадки на контакт». Так вот, выясняется, что в первом случае скорость усадки может оказаться в миллионы раз больше, чем во втором. При промежуточных соотношениях между вкладами предельных механизмов скорость, разумеется, меньше, чем в случае чистого скольжения, но все же много больше, чем та, которая следовала из теории, построенной «в лоб».

Испытаем изложенную идею вопросами «почему» и «как». На вопрос «почему» ответ остается все тем же, неизменным, данным еще Френкелем: потому, что процесс сопровождается уменьшением поверхностной энергии. Изучая самопроизвольное спекание, с другим ответом на этот вопрос мы не встречались. А вот на вопрос «как» ответ новый. Пустота исчезает вследствие диффузионного скольжения зерен и диффузионного преобразования их формы. Диффузии принадлежит основная роль, но совсем не та, которая ей отводилась в механизме диффузионного растворения пустоты или в механизме диффузионно-вязкого течения вещества в пору. Возможности диффузии разнообразны, в обсуждаемой идее учтена та из них, которая может обеспечить «активную» усадку прессовки на начальной стадии процесса.

Замечание о влиянии искажений в структуре порошинок на «активность» усадки. Конечно же, оно существует, во всяком случае в той степени, в какой искажения могут повлиять на увеличение коэффициентов диффузии, которые определяют скольжение и подстройку, на облегчение пластического скольжения вдоль поверхности соприкосновения порошинок. Поэтому в какой-то мере потеря «активности» обусловлена и совершенствованием структуры порошинок. Главное, однако, не в сделанном замечании, а в том, что было рассказано перед тем, как оно было сделано.

Три опыта

В разумности идеи, изложенной в предыдущем очерке, можно было бы читателя убедить, следуя тривиальной схеме доказательства: сообщить расчетные формулы, следующие из идеи, сопоставить их с кривыми усадки, извлечь из этого сопоставления какую-нибудь константу

системы, например коэффициент граничной диффузии, а затем вместе с читателем обрадоваться тому, что этот коэффициент близок к известному в литературе. Заверив читателя, что у меня есть и такая возможность, я поступлю иначе: сообщу ему результаты двух модельных и одного качественного дилатометрического опытов, результаты которых, надеюсь, помогут не только понять, но и почувствовать пропагандируемую идею.

Первый модельный опыт был поставлен следующим образом. На поверхности вязкого глицеринового масла, залитого в конусную воронку, располагаются плоские плавающие пластинки произвольной формы, моделирующие порошинки в прессовке. При медленном вытекании глицерина из воронки его свободная поверхность уменьшается и при этом весь ансамбль «порошинок» в результате соприкосновения периферийных «порошинок» со стенками воронки испытывает двумерное сжимающее давление, аналогичное давлению P . Под влиянием этого давления происходит «двумерное спекание» вследствие взаимного соскальзывания «порошинок». В этом процессе они смещаются поступательно и поворачиваются на различные углы. Описанная модель не иллюстрирует роль «диффузионной подстройки», в которой, однако, как указывалось, при значительной пористости прессовки необходимость невелика.

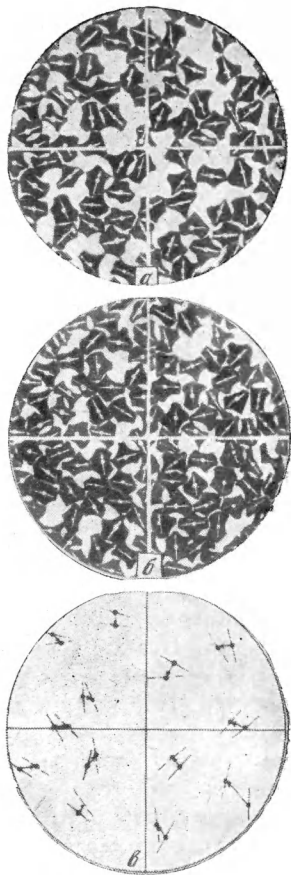


Рис. 49. Результаты модельного опыта по «спеканию» плоских крупинки, плавающих на поверхности глицерина: а, б — последовательные стадии; в — схема смещения и поворота крупинки в двух проиллюстрированных стадиях

Второй опыт специально не ставился. Его почти все из нас по многу раз проделывали в своей домашней кухне, засыпая сахар, соль или крупу в банки для хранения. Вспомните, как это делается: банка насыпается доверху, а затем, слегка постучав по ней, добиваются того, что уровень засыпанного понижается, после чего можно еще досыпать. Это понижение происходит не мгновенно, а постепенно, достигая в процессе постукивания некоторой предельной величины. Если непрерывно с постоянной интенсивностью постукивать по банке, то опускание уровня

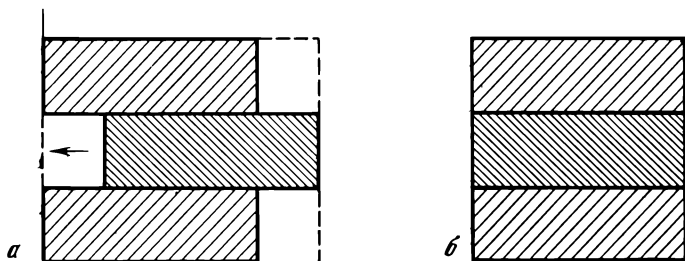


Рис. 50. Схематическое изображение процесса уменьшения пустоты вследствие взаимного диффузионного скольжения крупинок. Стрелкой указана сила, перемещающая крупинку; а, б — начальная и конечная стадии

засыпки будет описываться хорошо нам знакомой кривой усадки. Этакое «спекание постукиванием».

В терминах и образах обсуждаемой идеи происходит вот что. Под влиянием силы тяжести порошинки скользят друг относительно друга, а процесс постукивания снимает при этом запреты на скольжение. Прекратите постукивать — и усадка прекратится. Постукивание помогает приспособить окружение к форме данной порошинки. Я не оговорился: именно окружение к форме, а не наоборот, как это происходит при диффузионном процессе подстройки в пористой прессовке. Для нашего модельного опыта это, однако, несущественно. Существенно иное: мы наблюдали усадку вследствие согласования двух процессов: взаимного скольжения порошинок и взаимного приспособления формы порошинки (она может повернуться, сохраняя истинную форму) и той полости, которую ей предназначает среда.

И, наконец, третий опыт — дилатометрический. Он был поставлен с использованием специально приготовленного пористого образца, задуманного так, чтобы процесс скольжения в одном из направлений был начисто исключен, а в другом мог происходить практически беспрепятственно. Образец прессовался из пластинчатых порошинок окиси алюминия, покрытых тонким слоем никеля. В процессе прессования пластинки укладывались так, что в направлении, перпендикулярном прессованию, располагались их плоские поверхности. Именно в этом направлении пластинки, обладая практически одинаковой толщиной, могли легко скользить, закрывая при этом поры, толщина которых совпадает с толщиной пластинки. В процессе спекания пластинки как бы вдвигаются в поры.

Результат опыта предвиделся, предвидение оправдалось: в направлении прессования усадка оказалась практически нулевой, в перпендикулярном направлении усадка происходила активно. Данные о ее скорости явились источником разумных данных о коэффициенте граничной диффузии в никеле.

Все описанные опыты просты, и хочется надеяться, что их результаты помогли читателю освоиться с новой идеей.

Истоки и возможности идеи

Оглянувшись назад, поговорим о возникновении идеи после того, как ее существо уже изложено. Казалось бы, представление о механизме деформирования, предполагающем перемещение порошинки (зерна) как целого, для чего очень желательно наличие свободного пространства, должно было бы родиться в науке о пористых структурах. Позже оно могло бы переключиться и в теорию деформирования беспористых поликристаллов, но родиться такому представлению естественно именно в физике спекания пористых тел. А произошло все наоборот. Теоретики, модернизируя механизм диффузионно-вязкого течения беспористых поликристаллов по Набарро — Херрингу — Лифшицу, обратили внимание на то, что скорость деформирования может быть значительно увеличена (сверхпластичность сплавов!), если учесть скольжение зерен, сопровождаемое изменением их формы. По расчетам теоретиков, этот процесс возможен в беспористых структурах — о пористых они и не помышляли, пористые структуры

оказались вдали от их интересов. Но если это так, то тем более такой механизм может действовать в структурах, где есть свободное пространство. Об этом уже подумали те, чьи мысли заняты физикой пористых порошковых прессовок. Подумали и применили идею для решения одной из наиболее трудных проблем физики спекания.

В конце 40-х годов идея направленного вакансионного потока, родившись в физике спекания, переключалась в теорию диффузионного деформирования кристаллов, оплодотворив целое направление исследований и в области теории и в области эксперимента. Вскоре эта идея, окрепшая и усовершенствованная, возвратилась в физику спекания, оказав ей значительную помощь.

В начале 70-х годов направление изменилось вновь: идея родилась в науке о ползучести кристаллов, переключалась в физику спекания, и, возможно, ее дальнейшее развитие будет осуществляться общими усилиями тех, кто занимается ползучестью и спеканием.

Нисколько не сомневаюсь, что с первых строк этой главы читатель ждет от меня напоминания, что описываемая идея очень близка к той, с которой он познакомился в очерке «Жидкие прослойки в прессовке». Схематически все то же: есть процесс взаимного скольжения порошинок, есть процесс взаимной подстройки формы порошинок.

Естественно возникает вопрос: почему на протяжении двадцати лет идея, сформулированная применительно к пористым структурам, где есть жидкие прослойки, не была использована для решения проблемы «активности» твердофазного спекания. Да и через двадцать лет эта идея появилась не по аналогии с процессом спекания при наличии жидкой фазы, а придя из науки о ползучести кристаллов, напомнила о том, что очень близкая идея уже двадцать лет тому назад формулировалась. Не могу ответить на этот вопрос однозначно. Возможно, образ реальной жидкой прослойки сковывал мысль, мешал исследователям понять простую вещь, что отсутствие жидкой прослойки — обстоятельство отнюдь не принципиальное, что взаимное скольжение порошинок может происходить и в ее отсутствие. Без жидкой прослойки вязкость в процессе граничного скольжения будет существенно большей, чем при ее наличии. Это, однако, обстоятельство количественное и не является препятствием к тому, чтобы механизм скольжения не проявился. То же отно-

сится и к другому этапу процесса — к подстройке формы: в отсутствие жидкой прослойки она затруднена, но не запрещена.

Несостоявшийся прямой путь от представлений о жидкофазном спекании к проблеме «активности» — вещь обычная в истории науки. Прямые пути часто примысливаются ретроспективно. Тому, что в живой развивающейся науке они осуществляются не всегда или, точнее, часто не осуществляются, удивляться не следует. Таковы неписанные законы развития науки и становления ее перекрестных связей.

Чего от нашей идеи можно ожидать? Поживем — увидим! Впрочем, не так уж несерьезна эта шутка, поскольку предвидеть даже на небольшие дистанции — дело трудное и рискованное. Кое-что, однако, видно отчетливо и сейчас. Видно, например, что, если граничное диффузионное или пластическое скольжение существенно определяет кинетику усадки, то, влияя на структуру поверхностных слоев порошинок, можно активно вмешаться в ход процесса. Как влиять, чем влиять, на каком этапе процесса влиять — это следует решать применительно к конкретным прессовкам. Видно также, что если от диффузионной подстройки формы порошинок зависит скорость усадки — технолог должен заботиться об исходной форме порошинок. Как заботиться — это слишком конкретный вопрос, технолог его решит применительно к конкретной ситуации. Действительно: поживем — увидим, но идея, однако, дает основание не для пассивного ожидания того, что можно будет увидеть, а для активных действий — и в теории и в технологии.

МНОГО ЛИ ФИЗИКИ НАДО ТЕХНОЛОГУ?

У Расула Гамзатова есть строки:

Увидя круг гончарный в глине,
Советчики, умерьте прыть.
Где ставить ручку на кувшине
Не надо мастера учить!

Эта глава спорит с поэтом, возражает ему. Я отлично понимаю, что во многих случаях Гамзатов прав: иные советчики — помеха высокому мастеру. Но если советчик — Наука, а мастер — Технология, то советчик может и должен учить мастера, «где ставить ручку на кувшине». В этих советах — большая жизненная правда, одна из основ развития цивилизации. Они попросту абсолютно необходимы!

О технологе — грамотном и творческом

Итак: много ли физики надо технологу?

Если речь идет об истинном технологе, не о подмастерье, а о мастере, то много! Значительно больше того, что содержится в томе «Физика» с грифом Министерства высшего образования, свидетельствующим о том, что книга предназначена для студентов технических вузов. В тех главах этой книги, где излагаются области физики, которые к будущей профессии технолога имеют не прямое отношение, сведений, пожалуй, достаточно. А вот для будущей творческой деятельности технолога специальных сведений из области физики, и не столько формальных сведений, сколько идей, нужно много больше, чем это может содержаться в учебнике с грифом министерства. Эти сведения и идеи будут приобретаться и из других книг, и из оригинальных статей, и так называемым ме-

тодом проб и ошибок, который мне представляется очень надежным источником знаний.

На всех этапах творческой деятельности технолога физика ему абсолютно необходима. И тогда, когда задумывается технологический процесс, и тогда, когда необходимо разобраться в причинах массового брака, лихорадящего завод, и когда нужно найти наиболее эффективный подход к решению новой проблемы, появившейся перед технологом неожиданно, как снег на голову. Из уст широко образованного и творческого технолога мне однажды довелось слышать, что физика помогает ему «приделывать быку рога», чтобы потом ухватиться за них.

Мастерство расположено в пограничной области между ремеслом и искусством. Более высокое мастерство — не значит ближе к искусству. Это значит иное: и более высокий уровень ремесленного умения, и более полное проникновение в фактуру материала и в существо производимого, что, конечно же, сродни искусству.

Истинный технолог — мастер в высоком смысле слова. Речь идет не о том технологе, который скрупулезно описывает в технологической карточке приемы, давным-давно усвоенные рабочим, а затем расписывается в графе «составил». Это — не мастерство. Это — нечто иное, в чем чуть-чуть от технологии, а больше всего от ремесла писателя. Вспомним здесь строки из Твардовского, обращенные к собратьям по перу:

В деле своем без излишней тревоги
Мы затвердили с давнишней поры
То, что горшки обжигают не боги.
Ну, а не боги, так — дуй до горы.
Только по той продвигаясь дороге,
Нам бы вдобавок усвоить пора:
Верно, горшки обжигают не боги,
Но обжигают их — мастера!

Творчество технолога — посредника между наукой и массовым производством, при всей его кажущейся будничности, полно романтики. Я воспользовался словом, которое может показаться неуместным применительно к такой прозаической профессии, как производственный технолог. Не стану ссылаться на свои личные воспоминания о той высокой радости, которую в давнишние годы

мне доставляла деятельность технолога литейного цеха. Сочтем эти воспоминания достойными быть выслушанными в узком кругу близких, сочтем, что им не место в многотиражном издании. Но вспомню об эпизоде, рассказанном мне инженером-технологом Николаем Алексеевичем Горбуновым, под руководством которого я имел счастье работать в годы войны.

Речь идет о немолодом человеке, который всю свою творческую жизнь руководил крупными машиностроительными заводами. Во время одного из ночных бдений, в ожидании результатов очередного технологического эксперимента, мой руководитель говорил о том, что каждодневные хлопоты о разработке новых технологических процессов и об устранении причин их несовершенства ему, волжанину, напоминают поездки по Волге в ранней юности.

— Плынешь по Волге, и кажется, что вдали виден ее тупик: доплывем до него — и конец Волге. А подплывешь поближе, оказывается, что это поворот, а за ним — далекая даль до нового кажущегося тупика. Новые красоты берегов. По-новому отсвечивающая вода. Вот так же и в нашей деятельности технолога: кажется, решим очередную задачу, устраним сегодняшнюю трудность — и все проблемы решены! А оказывается, что за этой проблемой заводская жизнь поставит перед нами новые, еще более интересные и красочные, чем сегодняшние. Проблемы сменяются проблемами, задачи — задачами. Я знаю, что новые проблемы и задачи появятся обязательно и не обойдут меня стороной. И я жду их, а привыкнуть к этому ожиданию, сделать его будничным я за всю жизнь не смог. Волнуюсь, как волновался в юности перед новой волжской далью.

Мой руководитель — известный технолог и безвестный миру поэт — видел романтику технологического творчества в возможности постановки эксперимента широкого масштаба, в реальной возможности воплотить свою мысль в деятельности больших коллективов людей, во множестве готовых изделий. Для истинного технолога есть что-то вдохновляющее в созерцании многократно повторяющихся экземпляров одного и того же изделия. Успех технолога моему руководителю представлялся суммой успехов ученого, размышляющего за письменным столом, и практика, активно вмешивающегося в жизнь.

Вспоминаю еще одну особенность Николая Алексеевича — почтительное отношение к передаваемому из поколения в поколение опыту старых мастеров, к тому, что я назвал бы «технологическим фольклором». Фольклор разнообразен: наряду с поэтическим и музыкальным, конечно же, существует и технологический фольклор — кладезь мудрости мастеров, чувствующих инструмент и материал кончиками пальцев, помнящих множество сложных производственных ситуаций, подобных той очередной, которая возникла перед технологом.

На нашем заводе в почете были многоопытные мастера, которые на примитивном оборудовании изготавливали первые образцы серийного изделия, определяя своим опытом контуры будущего технологического процесса. Думая о них, я всегда вспоминал народных сказителей — создателей песен и былин. У наших мастеров многому учились и собственно технологи и те физики — доморощенные и пришлые, — которым в сотрудничестве с технологами надлежало разработать разумный, научно обоснованный технологический процесс.

История порошковой металлургии, как, впрочем, и история любого раздела техники, богата примерами ярких озарений технологов, творивших на грани между наукой и производством. Пожалуй, один из наиболее ярких примеров — деятельность выдающегося русского технолога Петра Григорьевича Соболевского, создателя первой металлокерамической технологии получения платины. Его успех определили и широкая образованность, и свобода от традиций, и фантазия — неотъемлемая особенность искусства, которая, к счастью, не является исключительной привилегией деятелей искусств. Без фантазии нет и цехового технолога, если он истинный технолог, а не робкий, бескрылый подмастерье.

Теория «предыдущего докладчика»

Ясное понимание физического существа проблемы, которому, казалось бы, должна быть зеленая улица, ведущая в цех, очень часто должно пробивать себе путь по улице, изрытой рывтинами, пересеченной канавами. Историки науки иногда используют понятия «мертвое время идеи» — это, видимо, то дополнительное время, которое расходуется на преодоление барьеров на пути

идеи в жизнь. Особенно много барьеров оказывается на магистральных, ведущих физическую идею в технологию.

Барьеры оказываются разными — и по высоте и по происхождению. Часто — это простое непонимание по причине недостаточной образованности, еще чаще — по причине предвзятости, неподготовленности к тому, чтобы отказаться от представлений, которые явно устарели, но удобны, как удобна старая одежда.

Иногда барьером оказываются «заботы» о чести собственного мундира. Принять новую идею, значит отказаться от своей, перестать быть автором «теории», или «точки зрения», или «представления». Иногда барьером оказывается спесь, облаченная в сомнительную мудрость: «ученого учить — только портить».

В середине 50-х годов мне довелось быть участником очень представительной и широкой научно-технологической конференции. Она была посвящена главным образом технологии спекания. Дело происходило в середине 50-х годов — это значит прошло около десяти лет после появления работ Френкеля и Пинеса, более полудесятка лет после первых публикаций Кучинского. Это значит, что в многочисленных физических и технологических журналах было опубликовано две-три сотни исследований, развивающих представление о диффузионном механизме спекания, что уже были опубликованы классические статьи Набарро и Херринга, за которыми последовал поток экспериментальных и теоретических работ по физике высокотемпературного деформирования, что физики-теоретики в основном выяснили возможную роль дислокаций в диффузионном транспорте вещества.

На одном из заседаний упомянутой конференции, посвященном теории спекания, почти каждый последующий докладчик — технолог с именем — ссылаясь на «теорию предыдущего докладчика». «Последующих» было человек шесть, значит «предыдущих», а следовательно, и число теорий было на единицу меньше.

Подряд пять теорий — обстоятельство вполне достаточное, чтобы заподозрить попросту отсутствие теории, во всяком случае среди пяти доложенных. На проверку дело именно так и обстояло: все доложенные «теории» к тому, что должно означать это понятие, не имели отношения. И все же, мне кажется, они достойны упоминания. Разумеется, не для популяризации, а разве лишь для

того, чтобы на реальных примерах увидеть, чем определено и чем заполнено «мертвое время идеи». Это тем более интересно, что последовавшая в те же годы критика этих теорий иной раз оказывалась на уровне теорий. Теперь, через двадцать лет после событий, несостоятельность и «теорий» и критики совершенно ясна.

Заверив читателя, что все дальнейшее изложение находится в полном соответствии с фактами, авторов «теорий» и критики я называть не стану, а буду присваивать им последовательные буквы алфавита. Каждый из них — вполне уважаемый технолог, имеющий реальные и важные заслуги перед порошковой металлургией.

Докладчик А предлагал теорию, которую именовал «теорией склеивания порошков». Его рассуждения выглядели вполне наукоподобно. Вблизи каждого контакта, утверждал он, между соприкасающимися порошинками имеется область, где по мере приближения к собственно контакту расстояние между поверхностями порошинок уменьшается, стремясь к нулю в контакте. Атомы, которые расположены на наиболее близких участках поверхностей соседних порошинок, притягиваются друг к другу, и эти участки поверхностей как бы склеиваются. А затем склеиваются другие участки поверхностей — те, которые оказались в непосредственной близости от контакта и на близком расстоянии друг от друга. И так далее и так далее. В этом процессе все свободные поверхности порошинок склеятся, поры исчезнут, прессовка «спечется».

Докладчик был хорошим оратором. Говорил он темпераментно и себя безусловно убеждал. Он верил в безоговорочную истинность и оправданность своей теории. Подробно обосновал (разумеется, словесно) реальность сил притяжения двух поверхностей, расстояние между которыми мало. Вспоминал о том, что великий русский физик П. Н. Лебедев предсказывал эффект молекулярного притяжения двух твердых тел. Ссылка на авторитет Лебедева докладчику казалась достаточной, чтобы предлагаемая им «теория склеивания» обрела полную убедительность.

П. Н. Лебедев, как известно, был прав, а автор «теории склеивания» заблуждался, поверив собственной, видимо, недостаточно тонкой интуиции. Те, очень малые силы притяжения, которые действительно возникают и могли бы способствовать «склеиванию», гасятся жесткостью каркаса пористой прессовки и, как это легко показать неслож-

ными расчетами, в уплотнение вносят практически нулевой вклад.

Заманчиво: самопроизвольное склеивание! Тем более заманчиво, что и докладчик краснó говорит и авторитет П. Н. Лебедева делу помогает, а на поверку — иллюзия, добросовестное заблуждение, попытка желаемое выдать за действительное. К чести автора, «теорию склеивания» он отстаивал недолго и в дальнейшем много сделал для истинного развития физики спекания.

Докладчик Б утверждал, что при спекании при высокой температуре размягченный материал под действием сил поверхностного натяжения втягивается в поры. Усадка имеет место до тех пор, пока силы поверхностного натяжения преобладают над силами прочности (!). Со временем между этими силами устанавливается равновесие, и усадка прекращается.

Слова ладные, наукоподобные, а смысла лишены. Автор не замечает, что, допуская равновесность пористой структуры, он должен согласиться с тем, что круглый мячик, катящийся с гладкой горы, может вдруг остановиться, не достигнув ее подножия. Следует заметить, что докладчик на законченную «теорию» не претендовал, он выступал как автор «мнения» или, точнее, «точки зрения».

Докладчик В был склонен к систематике. Он делил атомы на множество категорий, приписывал каждой из них формально не определяемую «активность». При высокой температуре атомы, проявляя различную «активность», начинают так перемещаться, что это приводит к уменьшению поверхности пор. Сила, определяющая направление потоков атомов, в теории не указана, и поэтому, кроме «активности», видимо, атомам надо приписывать и разум. В «теории» были формулы, они, однако, следовали не из общих физических законов, примененных к решаемой проблеме, а явились сокращенной записью слов, произносимых докладчиком В. В этом смысле формулы были сродни не математике, а стенографии. По заверениям докладчика В, его теория согласуется с экспериментом. Я полагаю, докладчик был прав в своих заверениях, ибо не может быть эксперимента, результаты которого не согласовались бы с его теорией, если формулы не содержат физических констант, а лишь символы, которые в угоду экспериментальным кривым могут принимать различные значения. В отличие от докладчика А доклад-

чик В долго и прочно держится за свою «теорию». И до сегодняшнего дня!

Докладчик Г представил слушателям очень удачно найденное им эмпирическое соотношение, хорошо описывающее кинетику усадки пористой прессовки в условиях изотермического отжига. На создание теории он не претендовал. Но следующий докладчик Д в начале своего выступления все же решил сослаться на «теорию предыдущего докладчика» и приступил к изложению собственной. Он говорил, что между процессом спекания и процессом плавления есть много общего и вместе с тем между ними имеется существенное различие. Общее заключается в том, что плавление и спекание вызываются увеличением амплитуды колебания атомов и, как следствие этого, — ослаблением межатомных связей. Так и сказал! А различие заключается в том, что при спекании тело остается в твердом состоянии, а при плавлении переходит в жидкое. И это сказал!

Читатель, и я вместе с ним, отчетливо понимаем, что в «теориях предыдущих докладчиков» не очень много от истинных теорий, а в некоторых — просто чепуха. Они, однако, произносились с трибун, публиковались в сборниках тезисов и трудов конференций и в монографиях, они вырастали барьерами и рытвинами на пути физически оправданных идей в технологию.

Быть может, этих теорий могло бы и не быть и улица была бы зеленой? Быть может! Но в живой, развивающейся науке они, как правило, появляются, в какой-то степени и помогая развитию науки, создавая необходимость их сокрушать. Во всяком случае улицы, по которым движутся новые научные идеи, как правило, зелеными не бывают.

Физика эффекта Агте—Вацек

Технологи так этот эффект не называют. Широко пользуются, а об именах не вспоминают. Естествоиспытатели более чем технологи склонны к ярлыкам и сотворению словесных памятников. Химики, например, пружинную прищепку, подобную бельевой, торжественно именуют «зажим Мора». И все же вопреки традиции технологов в начале рассказа о важном и интересном «эффе́кте» следует вспомнить имена исследователей, которые оказали

огромную услугу развитию технологии спекания вольфрама — самого тугоплавкого из всех металлов и очень нужного для многих разделов и старой и так называемой новой техники.

В начале 50-х годов исследователи С. Агте и И. Вацек опубликовали сообщение о том, что гомеопатические добавки никеля к порошку вольфрама резко улучшают спекаемость вольфрамовых прессовок. «Резко» — это сказано недостаточно сильно, так как из их опытов следовало, что вольфрамовые порошки (их температура плавления 3400 градусов), которые при 2000 градусах не спекаются, быстро спекаются при 1200 градусах, если в порошковой шихте имеется добавка никеля порядка сотой процента. Удивительность эффекта становится особенно осязаемой при сопоставлении двух цифр: добавка никеля — всего одна сотая процента, температура активного спекания по сравнению с температурой плавления понижается более чем на 2000 градусов. Понять физику эффекта Агте—Вацека — значит понять эти впечатляющие цифры.

Как показали Агте и Вацек, практически несущественно, каким образом никель добавляется к вольфрамовому порошку. Можно его ввести в виде дисперсного порошка, можно — осадив тонким слоем на поверхности вольфрамовых порошинок, «искупав» их в растворе никелевых солей.

Опыты Агте и Вацека свидетельствуют о том, что никель срабатывает в самом начале изотермической усадки и очень скоро (при температуре около 1300° С это происходит через *несколько* минут) усадка, достигнув почти предельного значения, практически останавливается.

Технологическая значимость эффекта очень велика. В истории развития технологии спекания вольфрама было много попыток разработать приемы и режимы, которые были бы «технологичными», приемлемыми для цеховой практики. Были попытки вводить в шихту скрепляющую мастику, предлагались режимы многоступенчатого спекания, в которых изотермические отжиги при различных температурах чередовались с ковкой и волочением заготовок. Во всех вариантах технологий температура спекания, однако, по необходимости была очень высокой, и это делало технологию «нетехнологичной». Гомеопатические дозы никеля оказали решающее влияние на усовершенствование технологии спекания вольфрама.

В работах Агте и Вацека никель выглядел счастливой находкой. Таким находкам, разумеется, надо радоваться, но они — повод не только для радости, но и для поисков причин удачи. Выяснение причины удачи, пожалуй, важнее, чем частная случайная удача.

Физика эффекта Агте—Вацека начиная со середины 50-х годов исследуется в физических лабораториях институтов, заводских лабораториях и технологических бюро. Много было разных подходов к проблеме, понимание, однако, существа происходящих процессов выкристаллизовалось лишь в последние годы в работах физиков.

Прежде чем рассказать о физике эффекта, напомним некоторые характеристики системы никель—вольфрам. Никель в вольфраме практически нерастворим, вольфрам в никеле растворим существенно: при температуре 1300°C растворимость вольфрама в никеле достигает $C_W^0 \simeq 0,3$.

Еще важное сведение, характеризующее диффузию в системе никель—вольфрам: никель очень легко диффундирует по поверхности вольфрама и вдоль границ между вольфрамовыми зернами, вольфрам легко диффундирует в растворе вольфрама в никеле. Вот, пожалуй, и все сведения, которые нам понадобятся для того, чтобы понять физику эффекта.

Пытаясь разобраться в существе эффекта, физики приняли серию экспериментов, в основу которых была положена идея, согласно которой спекание — это диффузионная ползучесть под действием сил поверхностного натяжения. Имея это в виду, они обратились не к пористым прессовкам, а к мелкозернистым вольфрамовым нитям. Рассуждали так: если гомеопатическая добавка никеля существенно ускоряет спекание, то следует ожидать, что тонкое никелевое покрытие, нанесенное на поверхность вольфрамовой поликристаллической нити, должно резко увеличить скорость ее ползучести. Согласно их замыслу, эксперимент с вольфрамовой нитью является экспериментом модельным (пористость — исключена!), а экспериментирование с беспористой проволокой дает возможность проследить не только кинетику деформирования (а следовательно, и усадки), но и сопутствующий процесс рекристаллизационного укрупнения зерен.

В своих ожиданиях физики не ошиблись: при температуре 1300°C чистые вольфрамовые нити, к которым было приложено напряжение $\sigma \simeq 10^8 \text{ дн/см}^2$, не обна-

руживали удлинения, а вольфрамовые нити, на поверхности которых гальванически осаждалась никелевая пленка толщиной 4 микрона, при такой нагрузке удлинялись с огромной скоростью — около 10^{-5} 1/сек, т. е. 1 микрон за 10 секунд!

В этих опытах обнаружилось еще одно влияние добавки никеля на поведение вольфрама, заключающееся в том, что скорость рекристаллизационного укрупнения вольфрамовых зерен возросла в сотни раз.

Физики предприняли еще один модельный эксперимент. К поверхности вольфрамовой монокристалльной пластинки они припекали вольфрамовые проволоки: чистую и покрытую тонким слоем никеля. Чистая проволока практически не припекалась, а покрытая никелем сращивалась с вольфрамовой пластинкой на большой площади.

Результаты опытов по ползучести и по припеканию вольфрамовых проволок, покрытых пленкой никеля, допускают точную количественную обработку, и поэтому они дали возможность понять механизм ускоряющего влияния никеля и на ползучесть, и на припекание, и на уплотнение.

Минуя тонкости, связанные с обработкой результатов опытов, и минуя рассказ о множестве контрольных опытов — физических и технологических, расскажу о сформировавшейся физической интерпретации эффекта.

Очень скоро, даже не при собственно изотермическом спекании, а в процессе нагрева прессовки до требуемой температуры произойдет следующее. Никель «обежит» поверхность вольфрамовых порошинок, как бы намазавшись на них, а вольфрам продиффундирует в эту пленочку никеля, растворившись в ней. В этих процессах формируется структура, в которой все вольфрамовые порошинки как бы завернуты в тонкую (не обязательно сплошную) рубашку слоя раствора вольфрама и никеля. В такой структуре нет контактов вольфрам—вольфрам, между любой парой вольфрамовых порошинок есть прослойка раствора вольфрама в никеле. Эти прослойки играют решающую роль в ускорении процесса усадки и на начальном этапе, когда пористость еще велика, и на заключительном, когда пористость становится малой.

На этих этапах ускоряющее влияние прослоек раствора вольфрама в никеле на усадку прессовки из порошка

вольфрама обусловлено тем, что диффузия в прослойке происходит значительно быстрее, чем в вольфраме.

Кажется, что, располагая системой вольфрам—никель, природа специально осуществила структуру, в которой может произойти все то, о чем рассказано в главе «Физика активности».

Во-первых, процесс взаимного скольжения крупинок. Не будь прослоек, богатых никелем, он был бы чрезвычайно затруднен, его скорость определялась бы коэффициентом граничной диффузии чистого вольфрама, а этот коэффициент на много порядков меньше коэффициента граничной диффузии в сплаве, богатом никелем. Наличие прослоек облегчает процесс взаимного соскальзывания порошинок, а следовательно, и собственно усадку. Во-вторых, подстройка формы порошинок. И здесь прослойки облегчают процесс. Обсудим это подробно.

В месте контакта порошинок, осуществляющегося через посредство пленки раствора, возникает сжимающее давление. Оно обуславливает немного повышенную растворимость вольфрама в никеле, большую, чем та, которая характерна для ненапряженных участков пленки, граничащих с пустотой, выходящих в поры. В связи с этим из мест контакта избыточный вольфрам быстро диффундирует к свободным поверхностям, где он и оседает. Транспорт вещества от места контакта к свободным поверхностям — это, как мы знаем, именно то, что необходимо для сближения центров частиц, т. е. для усадки.

В процессе усадки вольфрамовые крупинки изменяют свою форму, однако требующийся для этого диффузионный перенос атомов вольфрама происходит не в зернах вольфрама, а в тех пленках раствора, в которые зерна завернуты. Температура 1300° очень низка для чистого вольфрама, и в нем диффузионные потоки заморожены, а для раствора вольфрама на никелевой основе 1300° — температура очень высокая, почти предплавильная, и в нем диффузия происходит быстро.

Складывается несколько необычная и, я бы сказал, красивая ситуация: вольфрамовые крупинки диффузионно деформируются, оставаясь диффузионно инертными. Роль транспортных путей на себя берет тонкая пленка раствора. Именно это обстоятельство объясняет причину резкого понижения температуры спекания, т. е. одну из двух поразительных характеристик эффекта.

Теперь надо объяснить и вторую характеристику эффекта Агте—Вацека, поражающую малость добавки никеля, которая оказывается эффективной. Здесь можно выполнить элементарный и вполне убедительный расчет. Для того чтобы прослойка раствора могла действовать в качестве облегченного диффузионного пути, достаточно, чтобы она состояла из десятка — полутора десятков атомных слоев. Физики об этом говорят так: прослойка должна быть фазой, т. е. обладать свойствами, характерными для массивного вещества. Допустим, что для этого концентрация никеля в шихте должна быть C_{Ni}^* . Концентрация никеля в пленке раствора нам известна: она равна $C_{Ni}^0 = 1 - C_W^0 = 0,7$. Если толщина пленки λ , то, очевидно, объем вещества пленки раствора в прессовке объемом в 1 см^3 равен $V \simeq s\lambda$, где s — поверхность всех порошинок, покрытых пленкой в такой прессовке. Если средний размер порошинок R , то каждая из них имеет поверхность $\sim R^2$, их число в единице объема $\sim 1/R^3$ и, следовательно, $s \sim 1/R$. Итак, $V \simeq \lambda/R$, а это означает, что

$$C_{Ni}^* \simeq C_{Ni}^0 \cdot \lambda/R.$$

Подставим в формулу значения входящих в нее величин. Так как $R \simeq 10^{-4}\text{ см}$, $\lambda \simeq 10^{-7}\text{ см}$, $C_{Ni}^* \simeq 0,7$, получим, что $C_{Ni}^* \simeq 7 \cdot 10^{-4} = 0,07\%$. Таким образом, «гомеопатичность» добавки никеля подтверждена расчетом.

Экспериментально установлено, что эффект Агте—Вацека проявляется и тогда, когда никеля хватает лишь на то, чтобы на поверхности всех порошинок расположиться несколькими монослоями.

Надо еще объяснить аномально быструю рекристаллизацию вольфрама при наличии никеля — обстоятельство очень важное для технологов. Иной раз оно служит пользе дела, иной раз — во вред делу, но знать о нем и считаться с ним технологи обязаны.

После рассказанного о спекании рекристаллизацию объяснить просто. Если бы между двумя соседними зернами вольфрама граница была бы чистой, смещаться при рекристаллизации она могла бы в меру скорости процессов отрыва атомов вольфрама от зерна уменьшающегося и присоединения к растущему. В связи с тугоплавкостью вольфрама оба эти процесса в энергетической шкале стоят дорого, скорость их мала даже при высокой

температуре. Когда же между зернами прослойка раствора, весь процесс оказывается энергетически более дешевым: атому вольфрама из зерна перейти в раствор легче, чем из зерна в зерно, и диффузионно перемещаться сквозь слой раствора легче, чем через прослойку неупорядоченно расположенных атомов вольфрама, разделяющих соседние зерна вольфрама.

Чем должны обогатиться технологи, узнав о результатах, полученных физиками при исследовании эффекта Агте—Вацека? Им, технологам, разумеется, хочется уметь сознательно подбирать и в вольфрам, и в иные тугоплавкие порошки другие добавки, облегчающие процесс спекания. У физиков есть основания для таких рекомендаций. Во-первых, добавка должна быть значительно менее тугоплавкой, чем металл порошков. Во-вторых, растворимость веществ порошка и добавки должна быть односторонней: основа растворяется в добавке. В-третьих, вещество добавки должно охотно и быстро диффундировать по поверхности вещества основы. Быть может, эти условия недостаточны для полного успеха, но они кажутся необходимыми.

История исследования эффекта Агте—Вацека поучительна перекрестным взаимовлиянием физиков и технологов: технологи обнаружили, физики уразумели, технологи могут воспользоваться достигнутым пониманием. Им и карты в руки.

«Кадор»

«Кадор» — это аббревиатура, расшифровывается она так: Кайнарский, Дехтярева, Орлова — три фамилии трех известных ученых — технологов производства огнеупорных материалов. «Кадор» — официальное название разработанного ими материала, который обладает сочетанием многих ценных свойств. В этом очерке рассказывается, как создавался этот материал и сложные изделия из него.

Перед технологами конструкторы поставили очень непростую задачу. Надо было создать технологию производства больших тонкостенных баллонов — корпусов мощных источников ультрафиолетового излучения. Кварцевое стекло — традиционный материал, применяющийся для таких ламп, — конструкторов не удовлетворяло, так

как они конструировали лампы большой мощности, при которой кварцевое стекло, размягчаясь, служить не могло. Конструкторов удовлетворили бы баллоны из корунда — в области ультрафиолета он прозрачен и устойчив при тех температурах, когда кварцевое стекло течет.

Задача определилась: надо научиться изготавливать оптически прозрачные, тонкостенные баллоны из корунда.

Первая и естественная мысль состоит в том, чтобы решить задачу «в лоб»: вырастить монокристалл корунда нужных размеров, а затем механически обработать, придать ему нужную форму баллона. Такая мысль может лишь мелькнуть, прожить долго ей не суждено, так как трудности на пути к ее технологическому воплощению и огромны и очевидны: во-первых, невероятно сложно вырастить монокристалл корунда почти метровых размеров, а, во-вторых, механически обработать корундовый монокристалл, придав ему форму тонкостенного баллона, — это задача из числа фантастических. Такую технологию можно предложить, лишь уповав на рифмованную мудрость, гласящую, что «терпенье и труд все перетрут».

Первую мысль следует отвергнуть.

Возникает и вторая технологическая идея — значительно менее фантастическая, чем отвергнутая. Можно попытаться из расплавленного корунда вырастить тонкостенный монокристалльный баллон требующейся формы. Это сделать можно, если форма баллона достаточно проста, например, если баллон цилиндрический с произвольной формой сечения, перпендикулярного оси. Из расплавленных металлов такие трубы вытягиваются, и, конечно же, в принципе их можно получить и из расплавленного корунда. Трудности здесь велики, но, видимо, преодолимы.

Технологи избрали, однако, третий путь: они решили применить технику прессования порошков с последующим спеканием прессовок. По очевидной аналогии такую технологию следовало бы называть «кристаллокерамической». Эта идея заманчива своей простотой — для технологического процесса качеством первейшим. Изготавливается пресс-форма — это несложно! Прессуется изделие — это просто! Производится высокотемпературный обжиг — это доступно! Возникает, однако, серьезное опасение, которое после самых первых опытов злоеще подтвердилось. Дело в том, что даже после высокотемпера-

турного обжига спрессованных порошков, длящегося технологически разумное время, в изделии остаются и межзеренные границы и микроскопические поры, хаотически распределенные во всем объеме прессовки. А это означает, что и поры и границы будут рассеивать свет и, следовательно, резко понижать оптическую прозрачность изделия. «Резко» — это означает вот что: если прозрачность монокристалла принять за единицу, то поликристаллическая прессовка при пористости 0,3% имеет прозрачность 10^{-1} , а при пористости 3% ее прозрачность уже около 10^{-4} , т. е., попросту говоря, она становится непрозрачной.

Для баллона — источника света — отсутствие прозрачности — явный недостаток! Технологам, желающим получить все же прозрачную керамику, необходимо научиться так управлять процессом спекания, чтобы в прессовке практически не оставалось пор и чтобы протяженность межзеренных границ была минимальной. Только в этом случае можно рассчитывать на оптическую прозрачность изделия.

Технологическая проблема, которую мы обсуждаем, возникла перед учеными института, где физика издавна была в чести. Именно в этом институте в предвоенные и в первые послевоенные годы Б. Я. Пинес выполнил свои исследования, которые стали основой предложенной им физической теории спекания. Здесь технологи ясно сознавали, сколько и какой физики им надо для того, чтобы глядеть на проблему открытыми глазами.

Итак, задача определилась и состоит в разработке такого режима высокотемпературного обжига, при котором из прессовки удалялись бы оба типа рассеивающих центров — и поры, и границы. Может оказаться, что одними заботами о режиме обжига задача не решится; быть может, возникнет необходимость вмешаться и в состав шихты, и в режим прессования, но вначале необходимо тщательно исследовать режимы обжига.

В первых опытах, в которых изучался обжиг прессовок из порошка корунда без примесей, обнаружилось, что рекристаллизационное укрупнение зерен при температурах 1600—1700° С происходит с большой скоростью, достигающей десятков микрон в час. Обстоятельство на первый взгляд отрадное, так как при такой скорости за время, вполне разумное с точки зрения технолога,

в прессовке вырастут крупные зерна, а значит протяженность границ, рассеивающих свет, резко уменьшится. Это обстоятельство, однако, имеет и негативную сторону, поскольку межзеренные границы являются хорошими стоками вакансий, рождаемых залечивающимися порами, они — элемент реальной структуры поликристаллического пористого тела, который обуславливает его «активность» при спекании. Уход границ — потеря «активности», потеря «активности» — стабилизация пор в объеме отдельных кристаллов. Тем более устойчивая стабилизация,

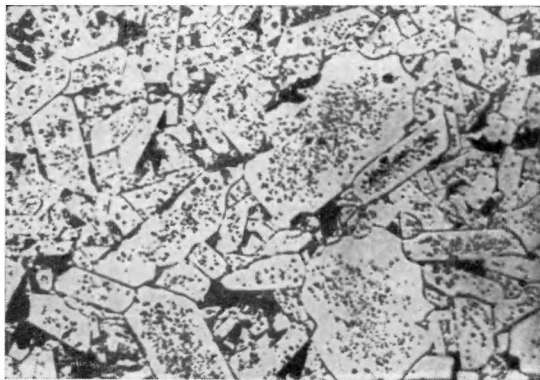


Рис. 51. Образование беспористых корок при спекании корунда

чем крупнее зерна, чем дальше вакансии должны перемещаться, двигаясь от поры к границе.

Экспериментируя с чистыми корундовыми прессовками, технологи убедились в том, что на далекой стадии процесса рекристаллизации, когда зерна существенно выросли, а границы стали практически неподвижными, вблизи границ образуются беспористые корки, подобные тем, которые предсказывались в «ЛС-теории» и экспериментально наблюдались в опытах с молочномутными кристаллами NaCl . Подобно тому, что имело место в опытах с кристаллами NaCl , где корки возникали и вблизи поверхностей, ограничивающих кристалл, и вблизи внутренних границ — стоков, Э. В. Дехтярева в опытах с поликристаллами пористого корунда наблюдала появление

корок на берегах межзеренных границ. Как и вблизи свободных поверхностей, ширина внутренних корок ζ со временем увеличивалась по закону $\zeta \sim t^{1/3}$.

Эти наблюдения по существу являются экспериментальной апробацией идеи о «корочном» механизме спекания, которая ранее высказывалась физиками. Физики рассуждали так: если межзеренные границы — совершенный сток вакансий и в этом смысле подобны свободной поверхности образца, вблизи них должны формироваться беспористые корки. Уход пор из «корок» обусловит усадку пористого поликристалла, которая в расчете на образец единичного объема определится почти очевидной формулой

$$\epsilon \simeq \zeta(t) S \epsilon,$$

где $\zeta(t)$ — растущая со временем ширина корки, имеющая размерность см, S — полная поверхность межзеренных границ в образце единичного объема, имеющая размерность $\text{см}^2/\text{см}^3 = 1/\text{см}$, а ϵ — пористость, величина безразмерная. Из этой формулы следует, что чем крупнее зерна, тем меньше величина S , тем медленнее прессовка освобождается от пор механизмом корочного спекания.

Применительно к опытам с корундовыми прессовками, пористость которых локализована в замкнутых разобщенных порах, это означало, что в подавляющей доли объема зерен остается множество пор, которые — жги, не жги — не исчезают, а лишь изменяют свои относительные размеры вследствие процесса диффузионной коалесценции, так называемого внутреннего спекания. А технологам необходимо спекание внешнее; от пор, рассеивающих свет, надо избавляться.

Физические представления о механизме и кинетике спекания подсказывают разумное направление поисков технологического решения задачи. Вот возможная схема этого решения: искусственно задержать рекристаллизационное укрупнение зерен, т. е. сохранить развитую сетку границ. В такой структуре, если не все, то во всяком случае значительная доля пор окажется вблизи границы — стока вакансий. Такие поры будут «внешне» спекаться. А затем, когда поры исчезнут, а границы сыграют свою роль стоков, надо создать условия, при которых рекристаллизация будет развиваться быстро и протяженность границ резко уменьшится.

Намеченная схема, видимо, может напомнить известную дислокацию предстоящего боя, составленную бездарным полководцем; первая колонна марширует, вторая колонна марширует... В ней, в этой схеме, дело совсем за малым: вначале надо «искусственно задержать», а затем «создать условия, при которых...». Как задержать? Насколько задержать? Задержать процесс или, быть может, достаточно уменьшить его скорость? Что применить, чтобы создать условия для быстрого рекристаллизационного роста зерен?

Получению ответов на перечисленные и многие не упомянутые вопросы предшествовали серии экспериментов. При их проведении технологи становились физиками, экспериментирующими с модельными образцами — плоскими прессованными лепешками, и оставались технологами, не забывающими о том, что изделие и по размеру и по конфигурации очень сильно отличается от лепешки-пятака. . .

Технологи знают, *как* задержать рекристаллизационный рост зерна, физики знают, но не всегда точно, *почему* это происходит. Технологи поступили так: в порошок чистого корунда перед прессованием вводились добавки различных примесей, которые в процессе отжига, располагаясь на границах между зернами, препятствуют их движению. Физики полагают, что примесь на границе может играть либо роль, подобную механическому стопору, закрепляющему границу, либо роль прослойки, через которую затруднено диффузионное движение атомов от зерна к зерну, необходимое для роста одних зерен за счет других (эти опыты были впервые начаты американским ученым Дж. Бурке). Технологи испробовали пять различных добавок к порошку корунда. Не будем эти добавки ни перечислять, ни выписывать соответствующие химические формулы. Скажем лишь, что «испробовали» — это значит подробно исследовали, как влияют примеси на скорость движения границ, на среднюю по образцу ширину корки, на общее уменьшение пористости, на оптическую прозрачность при прочих одинаковых условиях.

Лучшей, разумеется, оказалась одна из примесей. После нескольких десятков часов обжига при $T=1700^{\circ}\text{C}$ прессовки, содержащие эту примесь, становились практически беспористыми, но оставались мелкозернистыми.

Задачу «искусственно задержать» технологи решили, воспользовавшись примесями. Физику их решение может показаться и не лучшим и не единственным. С его точки зрения, если задача заключается в необходимости иметь стоки вакансий, можно поступить и иначе. Можно было бы, например, примеси не вводить, о границах зерен не заботиться, а периодически прерывать обжиг, слегка образец деформировать, вводя в него таким образом дислокации, которые и будут работать в качестве стоков вакансий. Истощится введенная в образец порция дислокаций, которые, поглощая вакансии, диффузионно выходят из зерна, — еще немного сдеформировать, опять обжигать до истощения дислокаций и таким образом добиться полного спекания или, как говорят технологи, добиться плотного черепка. Получив от физиков такую рекомендацию, технологи снисходительно улыбнулись, так как «слегка деформировать» метровое тонкостенное изделие сложной формы — процедура явно не технологичная. Видимо, не все рекомендации физиков имеют для технологов одинаковую ценность! Во всяком случае рекомендация «слегка деформировать» — явно к ценным не относилась!

Итак, задача «искусственно задержать» решена. Теперь надо «создать условия, при которых...» Это сделать гораздо проще. Скорость рекристаллизации, какой бы ни была причина тормозящего влияния примеси, с ростом температуры при прочих равных условиях должна возрастать по экспоненциальному закону. Это значит, что после того, когда пористость удалена, можно добиться уменьшения протяженности границ, повысив температуру обжига. Этому повышению есть жесткий технологический предел, так как при температуре, близкой к плавлению, изделие будет деформироваться под собственным весом, а это свело бы на нет все предыдущие хлопоты. И все же можно подобрать такую достаточно высокую температуру, при которой рекристаллизация *уже* идет достаточно быстро, а деформация *еще* идет пренебрежимо медленно для того, чтобы режим второго, рекристаллизационного, обжига был бы технологичным.

Технология получения баллонов из поликристаллической прозрачной корундовой керамики технологами была создана, баллоны были получены, технология получила явную помощь физики. Впрочем, и физика кое-что получила. Во-первых, экспериментальную апробацию ме-

ханизма корочного спекания. В опытах с металлами этот механизм себя не так отчетливо проявляет, как в описанных опытах технологов с прессовками из порошка корунда. Во-вторых, важные данные о взаимосвязи между сохраняющейся в прессовке пористостью и скоростью движения межзеренных границ. Эти данные физики еще надлежащим образом не осмыслили.

Видимо, можно отыскать и «в-третьих». Самое важное, однако, состоит в том, что на стыке физики спекания и технологии родился жизнеспособный и важный технологический процесс. И создан новый материал «кадор» — прозрачная корундовая керамика.

САП—SAP

Речь будет идти о спеченном алюминиевом порошке: САП — спеченный алюминиевый порошок. SAP — Sintering Aluminium Pouders.

Проблеме спекания прессовок из алюминиевого порошка были посвящены усилия множества технологов и физиков. Технологи интересовались главным образом тем обстоятельством, что спеченное изделие из алюминиевого порошка обладает высокой прочностью и, что особенно важно, сохраняет ее до высокой, почти предплавильной температуры. В области высоких температур, где изделия из чистого алюминия размягчались, теряли способность сопротивляться нагрузкам, изделия из алюминиевого порошка сохраняли почти ту же прочность, что и при комнатной температуре. Попросту говоря, изделия САП отличаются высокой жаропрочностью. Технологи сделали многое для внедрения САП в производство: научились готовить порошки, научились прессовать из них изделия сложной конфигурации, научились так спекать прессовки, чтобы они практически не коробились.

В проблеме САП физиков интересовало нечто другое, а именно: причина столь неожиданно высокой жаропрочности. Алюминий — металл как будто не экзотический, широко распространенный, подробно изученный физиками и химиками, прекрасно освоенный технологами. Никаких неожиданностей этот металл не обнаруживал (во всяком случае при изучении его механических свойств). А вот, будучи измельченным, превращенным в порошок,

он оказался экзотическим, таящим в себе свойство, очень ценное для технологов и поначалу загадочное для физиков. Именно только поначалу. Вскоре экзотичность прессовок типа САП была понята. И это понимание оказало очень большое влияние не только на технологию изготовления изделий из алюминиевого порошка, но и на развитие подобных технологических процессов, предполагающих использование порошков иных металлов.

Вначале САП был просто счастливой находкой технологов. Но после того как наступило понимание существа процессов, определяющих жаропрочность САП, находка послужила сигналом к развитию целой главы физики спекания и нового направления в области порошковой металлургии.

Обсудим физику процессов, которые обуславливают высокую жаропрочность САП. Самая важная особенность алюминиевых порошинок, благодаря которой именно они оказались счастливой находкой технологов, заключается в том, что, как правило, они всегда покрыты слоем окисла. Слой может быть более толстым, менее толстым — это зависит от естественной предыстории порошка, в это можно вмешаться преднамеренно, подвергнув порошок специальной обработке. Важно то, что у этого слоя окислов имеются две особенности, которые оказались в высокой степени существенными, определяющими жаропрочность САП. Первая особенность заключается в том, что слой окисла алюминия очень хрупок. В процессе прессования или при другом любом активном механическом воздействии на прессовку окислы хрупко ломаются, в результате чего оказывается, что в массе спрессованного порошка имеется огромное количество мелких крупинок окислов, которые практически равномерно распределены в объеме. Другая особенность состоит в том, что в процессе высокотемпературного спекания решетка крупинок окислов очень хорошо пристраивается к решетке чистого алюминия — одна решетка становится как бы продолжением другой. Физики говорят, что между решетками установилось кристаллогеометрическое соответствие.

Указанные две особенности крупинок окислов определяют их специфическую роль и специфическое поведение при высокотемпературном деформировании спеченного алюминиевого порошка. Они важны, и их следует специально обсудить.

Деформирование кристаллических тел, как известно, наступает вследствие движения дислокаций. С другой стороны, движущиеся дислокации, как известно, могут быть заторможены различными препятствиями, встречающимися на их пути. Так вот, огромное количество мелких крупинок окислов по отношению к движущимся дислокациям играет роль препятствий, тормозящих их движение и, следовательно, затрудняющих деформацию изделий из спеченного алюминиевого порошка.

Встретив множество частичек-стопоров и запутавшись в них, движущиеся дислокации должны «решить» для себя следующую дилемму: либо оторваться от стопоров, либо продолжить движение, увлекая стопоры за собой. Оторваться от стопоров дислокация, вообще говоря, может, но для этого она должна испытывать на себе действие очень немалой силы, приложенной извне. Анализируя этот процесс, физики выяснили, что если в единице объема спеченной прессовки расположены частицы, среднее расстояние между которыми λ , то дислокация сможет двигаться, пренебрегая стопорами, отрываясь от них лишь при условии, если к образцу приложено напряжение

$$\sigma > 2Ga/\lambda,$$

где G — упругий модуль, a — параметр решетки алюминия. Так как при высокой температуре $G \simeq 5 \cdot 10^{11}$ дин/см², а $a = 3 \cdot 10^{-8}$ см, то при $\lambda \simeq 10^{-4}$ см оказывается, что $\sigma > 3 \cdot 10^8$ дин/см² = 300 кг/см². Если при высокой температуре порошковая прессовка выдерживает такое напряжение, ее следует считать жаропрочной!

Не имея возможности оторваться от крупинок, дислокации могли бы двигаться вместе с ними, волоча их за собой. Если бы это происходило с легкостью, уровень жаропрочности, вычисленный физиками в предположении о неподвижности стопоров-крупинки, должен был бы значительно понизиться. К счастью, существует второе свойство крупинок — кристаллогеометрическое соответствие их решетки решетке алюминия. Дело в том, что для движения крупинки окисла в теле алюминия необходимо, чтобы алюминий диффузионно перемещался от лобовой границы крупинки — матрица к тыльной границе, огибая крупинку. Такой поток атомов алюминия с необходимостью предполагает поток вакансий в противоположном

направлении. Для этого, однако, как минимум, вакансиям надо рождаться на тыльной границе раздела между окислом и алюминием и поглощаться на лобовой границе раздела. А вот этого — рождать и поглощать вакансии — эти границы практически не могут, так как они обладают высокой степенью совершенства, в связи с тем, что на этих границах осуществляется кристаллогеометрическое соответствие.

Может показаться, что идея САП проста, самоочевидно лежит на поверхности. Более того, осведомленный читатель может обратить внимание на то, что идея вообще-то и не нова, что композиторы сплавов, получаемых методами «жидкой металлургии», давным-давно создают стареющие сплавы, прочность которых обусловлена наличием в их структуре дисперсных включений одной из фаз, появляющихся в его объеме в процессе «старения». Эти дисперсные включения играют ту же роль, что и крупинки окислов в САП. Замечание верное, с одной существенной оговоркой. Состоит она вот в чем. Выделения в стареющих сплавах при повышении температуры исчезают, растворяются, сплавы как бы омолаживаются, теряя при этом способность сопротивляться деформации. (Явно неудачная терминология, вынуждающая утверждать, что состарившееся обладает большей прочностью, чем молодое.) А крупинки окислов алюминия в алюминии не растворяются и не разлагаются с выделением кислорода. Именно поэтому прессовки из окисленного алюминиевого порошка сохраняют способность сопротивляться деформированию до очень высоких температур, оказываются жаропрочными.

Следует подвести итог, извлечь мораль. Она состоит в следующем: для того чтобы порошковая композиция, упрочненная дисперсными включениями, оказалась жаропрочной, необходимо, чтобы включений было побольше, чтобы их решетка и решетка матрицы совершенно сопрягались и чтобы включения сохраняли свою индивидуальность до высоких температур.

Эти заключения, подробно и строго мотивируемые физиками, прочно внедрились в сознание технологов металлокерамического производства, которые разрабатывают жаропрочные композиции. Таких композиций сейчас много. В идейном плане они восходят к первой счастливой находке — к САП.

Много ли технологии надо физике?

Как ни шокирующе для некоторых прозвучит ответ, но — немного. Совсем немного. Несравненно меньше, чем физики технологю.

Развитие физики в целом и, в частности, тех ее идей, которые в конечном счете оказываются важными и плодотворными для технологии, существенно зависит от мостиков, которыми соединены идеи и методы внутри физики и которыми физика соединена с идеями и методами других фундаментальных наук. Латинская пословица утверждает: истина освещает себе путь. Эту мудрость не следует воспринимать буквально, наука, конечно же, питается опытом, и тем не менее внутренняя логика развития теоретических разделов естествознания для решения практических проблем может оказаться много важнее, чем непосредственные утилитарные контакты между теорией и технологией. Речь, разумеется, идет не о злобе дня, а о перспективе, иной раз — далекой.

Таланты и уровни физиков различны. Разным физикам для успеха их творчества нужна разная осведомленность из области технологии.

Достижения тех физиков, которые нуждаются в тесных контактах с технологами, могут оказаться значащими и очень своевременными. Откровения, однако, как правило, связаны с именами иных физиков, которые, достигнув вершин в своей науке, о технологии осведомлены поверхностно. И Френкель, и Лифшиц, и Кучинский, и Херринг к технологии металлокерамического производства имели отношение очень малое, да и то лишь, если под словом «отношение» понимать самую поверхностную осведомленность о факте существования такой технологии.

Ярок пример Френкеля. Как могло произойти, что он — тонкий теоретик, чья мысль работала в сфере отвлеченных проблем квантовой теории электронов в металле, теории придуманных им квазичастиц — экситонов, теории кристаллической решетки, ученый, которого жизненные обстоятельства никогда не сталкивали ни с каким производством, создал основополагающую работу, ставшую теоретической основой старинного и очень распространенного производственного процесса? Естественно напрашивается вывод: видно, для того чтобы ученый успешно генерировал глубинные и важные для технологии идеи,

ему может оказаться достаточным следовать внутренней логике науки. Логика живой науки ведет мысль ученого — разумеется, если он талантлив, разумеется, если он проницателен — к идеям и обобщениям, которые для своего рождения не нуждаются в производственной злобе дня.

То, что здесь написано о влиянии технологии на творчество физиков, не следует возводить в ранг абсурдного лозунга: «Физик, прочь от технологии!» Ни в коем случае! Наоборот: физик, имеющий вкус к решению конкретных проблем, умеющий проникнуться их духом, способный быть каждодневным соратником технолога в производственных баталиях, — ценнейшая фигура. Его деятельность может оказаться определяющей при решении насущных технологических проблем. Эта категория физиков заслуживает глубочайшего уважения, их ценность очень велика. И все же нельзя не понимать, что рождение принципиально новых идей не обязательно возникает там, где физика и технология сталкиваются непосредственно. Даже, точнее, так: скорее всего не там.

Селье в своей известной книге «На уровне целого организма» делит ученых на творцов и решателей, не отдавая, разумеется, пальму первенства ни одному из этих типов. Приблизительно такое же деление подразумевалось и в нашем ответе на вопрос: «Много ли технологии надо физику?»

СЧАСТЛИВАЯ ПОРА ЭКСПОНЕНТЫ

Мне всегда казалось, что математические функции приспособлены к описанию не только строгих закономерностей природы, но и настроений, и состояний: радости, горя, развития, угасания. И вот пример: экспонента — функция, известная со школьной скамьи. Разве не описывает она состояние, именуемое молодостью? Душа этой функции — в утверждении: скорость изменения величины, происходящего в данный момент времени, пропорционально достигнутому ею значению. Это утверждение является законом нестесненного развития, когда развивается все, способное развиваться. По экспоненте растут дрожжи, не стесненные объемом сосуда, растет число научных публикаций, посвященных молодой отрасли знаний, на развитие которой не жаль ни денег, ни оборудования, ни людских резервов. Все полное сил развивается по экспоненте. Позже, когда внешние обстоятельства ограничивают темп развития, экспоненциальная кривая затухает и превращается в другую, значительно более скучную кривую, чем экспонента, а в молодости — экспонента!

Эта глава посвящена попытке представить себе ближайшее будущее физики спекания — молодой науки, которая переживает счастливую пору экспоненты.

Встречи за круглым столом

Первая встреча произошла ранней осенью 1969 г. в Югославии, в небольшом курортном городе Херцег-Нови, расположенном на берегу Которского залива. Организовали ее югославские физики, руководимые профессором Момчило Ристичем. Сделали они это великолепно — с любовью к проблеме, с искренним уважением к участникам встречи. За круглый стол были приглашены ученые многих стран, занимающиеся различными проблемами физики спекания: из Советского Союза, США, Финляндии, Швеции, Югославии, Румынии, Германии, Чехословакии. Не знаю, входило ли это в замыслы организаторов, но первая встреча за круглым столом как бы подвела итог

двадцатипятилетнему развитию науки о спекании и как бы провозгласила рождение нового раздела физики твердого тела — физики спекания. Во время этой встречи была организована Международная ассоциация ученых, занимающихся физикой спекания, и основан международный журнал «Физика спекания» («Physics of Sintering»). Югославские физики сделали большое и важное дело!

За круглым столом ученый младшего поколения обратился к одному из ветеранов науки. Он попросил старшего, многоопытного, поделиться своими соображениями о предстоящем развитии физики спекания. Многоопытный, то ли под тяжестью самоуверенности, питающей желание вещать, то ли по причине безответственности, то ли застигнутый врасплох просьбой, безапелляционно заявил, что с его, многоопытной точки зрения, физика спекания в основном завершена. Он говорил о том, что уже известны ответы на вопрос «почему» (ссылка на Френкеля) и на вопрос «как» (ссылка на Пинеса) и что ныне работающим в области физики спекания остаются лишь доделки — важные, интересные, но все-таки доделки. Его логика казалась безупречной: если имеются ответы на два главных вопроса, то о каком развитии может быть речь? Да и нет ни основания для развития, ни потребности в нем, когда ясно и «почему» и «как».

Вспомним об ответе многоопытного как о курьезе и, прежде чем попытаться представить себе ближайшее развитие физики спекания, оглянемся на ее недавнее прошлое — на тот период, который миновал после опрометчивой речи за круглым столом в Херцег-Нови (1969 г.) до того дня, когда пишутся эти строки (1974 г.).

За эти годы произошло чрезвычайно многое, даже если иметь в виду лишь физически чистую, рафинированную ситуацию, когда объектом исследования является пористое тело, состоящее из порошков одного сорта. Перечислим главное: выяснена роль процессов на границе поры при ее залечивании, завершена реологическая теория поведения пористого тела, обнаружен и исследован дислокационный механизм залечивания пор под давлением, очень детально изучены и геометрия контакта и процессы, происходящие в нем, обнаружены и изучены «розетки спекания», исследована зависимость скорости формирования контакта от взаимной ориентации спекающихся тел, обнаружен и исследован «снежный» механизм спекания,

появились физически оправданные представления о механизме «активности», которые не следуют из классических ответов на вопросы «почему» и «как». Немало сделано за пять лет!

После первой встречи за круглым столом в Югославии состоялись еще две — в 1971 и в 1973 гг., и каждая из этих встреч свидетельствовала о том, что физика спекания развивается активно, нестесненно, что она молода и переживает счастливую пору экспоненты. В этом можно было бы убедиться, построив кривые зависимости от времени, числа ученых, занимающихся проблемой, или числа научных публикаций, или объема финансовых средств, поглощаемых проблемой. Мне, к сожалению, такие кривые не известны. Но убежден, что, будучи построенными, они были бы экспоненциальными.

Взгляд в будущее

Сначала две оговорки. Первая: взгляд в будущее основан на домыслах глядящего, а они — очень субъективны. Эта субъективность, конечно же, не может быть причиной абсолютного расхождения прогнозов, которые порознь делают два человека, поскольку они основываются на одинаковом знакомстве с современным состоянием науки. И все же в немалой степени прогнозы остаются субъективными. Вторая оговорка: прогнозы касаются предсказуемого развития науки — тех исследований, планы которых можно составить заблаговременно, стоимость которых можно оценить, влияние которых на технологию можно предсказать. Попросту говоря, планировать можно предсказываемые, а не революционные исследования. Между тем неожиданные открытия способны решительно изменить не только ценность зыбких предсказаний, но и собственно облик соответствующей науки. Помните у Бориса Слуцкого: «сухой от разума расчет» и — прыжок в «пенный вал». Так вот, «пенный вал» — не предсказуем. Он может возникнуть на кончике пера теоретика, в лаборатории экспериментатора и, что очень вероятно, — в цехе, повлияв в этом случае и на теоретика и на экспериментатора.

Теперь — некоторые соображения о ближайшем будущем физики спекания. Представляется, что, основываясь на круге известных идей, должна начать активное

развитие физико-химия спекания. Технологи очень хорошо чувствуют решающее влияние, которое оказывают на кинетику спекания атмосфера в печи, состав газов, сопутствующие спеканию процессы окисления, восстановления, карбюризации. Технологи издавна пользуются этим влиянием, однако надежная теория, устанавливающая взаимосвязь между механизмом и кинетикой переноса массы, необходимого для усадки, и физико-техническими процессами на поверхности прессовки или порошинок, не развита. Явно круг идей, связанный с эффектом Ребиндера, должен пересечься с кругом идей, которыми располагает современная физика спекания. Это дело ближайшего будущего.

Можно быть уверенным также в том, что в ближайшие годы (об этом ранее упоминалось) усилия физиков будут направлены на то, чтобы исследовать и оценить возможную роль самопроизвольного пластического деформирования на начальной стадии спекания. Мне думается, что главная проблема современной физики спекания — это проблема активности, которая, возможно, связана и с ролью пластичности в уплотнении. Может оказаться, что так подробно и тщательно исследованный классический механизм диффузионного спекания, заведомо работающий при усадке реальной прессовки, вносит значительный вклад лишь на заключительной стадии процесса, а на ранней стадии — диффузионное и пластическое скольжение. Будущие исследования этот механизм не отменяют, но не исключено, что определят ему роль, меньшую, чем та, которая ему придавалась на протяжении тридцатилетнего развития физики спекания. Ничто в науке так мудро не распределяет идеи по значимости, как время.

В ближайшие годы должны, видимо, появиться систематические исследования физических процессов, происходящих при спекании в многокомпонентных системах. Сейчас достигнуто некоторое понимание процессов, происходящих в двухкомпонентных системах. Увеличение числа компонентов — это не просто усложнение системы, а возникновение ситуаций, при которых могут проявить себя принципиально новые факты.

Еще одно замечание. До настоящего времени физики и физико-химики изучали спекание металлических порошков и порошков различных ионных соединений. Думается, что в ближайшее время в круг интересов ученых,

занимающихся спеканием, будут включены и молекулярные кристаллы, и различного рода полимерные структуры. Думается, что в сочетании с исследованиями диффузионных процессов в этих веществах и их механических свойств можно будет обнаружить эффекты и явления, которые по своей значимости выйдут за пределы собственно физики спекания. Конкретнее: можно надеяться на то, что анализ процессов уплотнения в пористых молекулярных и полимерных структурах приведет к результатам, представляющим, в частности, интерес для биофизики.

Очень важными могут оказаться исследования процесса формирования контакта в условиях сверхвысокого вакуума между поверхностями, обладающими сверхвысокой чистотой. Первые опыты, выполненные в этом направлении, обещают многое и очень интересны для технологов.

Можно было бы пометать о том, как повлияют на процесс спекания условия космического пространства, и о многом другом, но вряд ли сегодня это стоит делать. Те задачи, которые сейчас очевидны, достаточно интересны и достаточно значимы для того, чтобы питать активную деятельность всех работающих в области физики спекания.

Последний попутный итог

Последний — в этой книге, попутный — потому что путь продолжается. Тридцать лет развития научной области в наши дни, если немного спуститься вниз по экспоненциальной кривой, могут оказаться равными столетию. За эти тридцать лет физика спекания, начав практически с нуля, сформировалась в большую главу физики твердого тела, имеющую законное право на существование, рядом с прочими ее главами — такими, как физика пластического деформирования, физика фазовых превращений и др. Пребывая в счастливой поре экспоненты, физика спекания успела обрести всеми теми атрибутами, которые имеются в каждой научной области: перекрестными связями она связана со многими смежными проблемами, активно стучится в двери цеха, стремясь повлиять на технологию, она богата ныне здравствующими учеными, специальными научными журналами, обширной литературой. Живы воспоминания об ушедших корифеях. За прошедшие тридцать лет физика спекания успела даже обзавестись тридцатиплечней историей, о которой с неизбежной долей субъективности я рассказал в этой книге.

На протяжении более чем четвертьвекового периода, описанного в книге, я общался со многими людьми, которыми явно или неявно книга заселена. Общался — значит учился, пользовался советом, мучил рассказами о своих научных результатах, часто сам оказывался в положении выслушивающего пристрастные рассказы о новых научных результатах, сотрудничал за лабораторным столом, выслушивал критику, критиковал, участвовал в дискуссиях, в кулуарах конференций и конгрессов беседовал о планах и замыслах, обменивался книгами и оттисками — всех форм общения не перечислишь!

Мне хочется обратиться со словами сердечной благодарности ко всем, незримо присутствующим в книге, кому я обязан советом, помощью и просто доброжелательством. А обязан я многим: учителям, ученикам, советским и иностранным коллегам, а также друзьям, которые ни разу не упустили случай покритиковать за сделанное и упрекнуть за несделанное.

В заключение хочу сказать читателю: все то лучшее, что он обнаружит в книге, я с радостью делю со всеми, кого поблагодарил. А ответственность за книгу — на мне одном.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Мечта о книге	3
Истоки	5
Как это началось	5
Прочтенная формула	13
Первый попутный итог	22
Суд эксперимента	27
Об эксперименте — простом и убедительном	27
Классические опыты Кучинского	30
Консультация у факультетского стеклодува	35
Слияние вязких сфер	38
Два дилатометрических опыта	41
Второй попутный итог	46
Поиски формулы	50
Существует ли искомая формула?	50
Удачная находка Ивенсена	53
Цена формуле	57
Пересекающиеся магистрали	59
Вязкость кристалла	59
Пересечение магистралей: спекание — диффузионная ползучесть	64
Источники и стоки вакансий	66
Слияние теорий	69
Третий попутный итог	71
Пёбра	73
Талант видеть	73
Два различных окружения поры	79
Встреча на конгрессе	82
Что может поверхностная диффузия?	86
Пора под давлением	87
Пора, сдавливаемая разностью температур	94
Множество пор	102
Ансамбль пор в стекле	102
«ЛС-теория». Внутреннее спекание	106
«ЛС-теория». Внешнее спекание	112
Поры на дислокации	114
Еще раз о внутреннем спекании	119
Внутреннее, оно же внешнее спекание	125
Преципитатное спекание	127
Расширение пористой области	129

Контакт	133
Контактные мостики	133
Розетки спекания	136
Опыты профессоров Ленела и Шатта	141
Контакт типа <i>A—B</i>	145
Опыты с жгутами проволок	151
Спекание с участием жидкой фазы	154
Контактное плавление	154
Жидкие прослойки в прессовке	156
«Снежный» механизм спекания	159
Четвертый попутный итог	162
Физика «активности»	164
Существо идеи	164
Три опыта	168
Истоки и возможности идеи	171
Много ли физики надо технологю?	174
О технологe — грамотном и творческом	174
Теория «предыдущего докладчика»	177
Физика эффекта Агте—Вацека	181
«Кадор»	187
САП—SAP	194
Много ли технологии надо физику?	198
Счастливая поря экспоненты	200
Встречи за круглым столом	200
Взгляд в будущее	202
Последний попутный итог	204
Слова благодарности	205

Яков Евсеевич Гегузин

ПОЧЕМУ И КАК ИСЧЕЗАЕТ ПУСТОТА

Утверждено редколлегией серии
научно-популярных изданий
Академии наук СССР

Редактор издательства **Е. М. Кляус**

Художник **Е. С. Самойлов**

Художественный редактор **В. Н. Тикунов**

Технический редактор **Н. Н. Плохова**

Корректор **Л. Ю. Розенберг**

Сдано в набор 7/VII 1975 г. Подписано к печати 19/I 1976 г.
Формат 84×108^{1/32}. Усл. печ. л. 10,92. Уч.-изд. л. 10,7. Тираж 20000.
Бумага типографская № 2. Т-03518. Тип. зак. 485. Цена 72 коп.

Издательство «Наука».

103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., д. 21

1-я типография издательства «Наука».

199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, д. 12.



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«НАУКА»
ГОТОВЯТСЯ
К ПЕЧАТИ:

Механика и физика XVIII в. 15 л. с илл. 1 р.

В сборнике освещены многие узловые проблемы развития механики и физики в XVIII в. Показано возникновение истории науки как самостоятельной дисциплины, прослежено становление русской научной терминологии в области механики и физики, рассмотрено научное творчество ряда выдающихся ученых XVIII в. (Ломоносова, Эйлера, братьев Бернулли, Даламбера, Лагранжа и др.).

Сборник научно-популярных статей, написанных советскими и зарубежными специалистами, рассчитан на широкий круг читателей, интересующихся историей естествознания.

Для получения книг почтой заказы просим направлять по адресу:

117464 Москва, В-464, Мичуринский проспект, 12, магазин «Книга — почтой» Центральной конторы «Академкнига»;
197110 Ленинград, П-110,

Петрозаводская ул., 7, магазин «Книга — почтой» Северо-Западной конторы «Академкнига» или в ближайшие магазины «Академкнига»:

480391 Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97; 370005 Баку, ул. Джапаридзе, 13; 320005 Днепрпетровск, проспект Гагарина, 24; 734001 Душанбе, проспект Ленина, 95; 664033 Иркутск, 33, ул. Лермонтова, 303; 252030 Киев, ул. Ленина, 42; 277012 Кишинев, ул. Пушкина, 31; 443002 Кузбашев, проспект Ленина, 2; 192104 Ленинград, Д-120, Литейный проспект, 57; 199164 Ленинград, Менделеевская линия, 1; 199004 Ленинград, 9 линия, 16; 103009 Москва, ул. Горького, 8; 117312 Москва, ул. Вавилова, 55/7; 630090 Новосибирск, Академгородок, Морской проспект, 22; 630076 Новосибирск, 91, Красный проспект, 51; 620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137; Ташкент, Ц-15 ул. 50 лет Узбекистана, 11; 700029 Ташкент, Л-29, ул. Ленина, 73; 700100 Ташкент, ул. Шота Руставели, 43; 634050 Томск, наб. реки Ушайки, 18; 450075 Уфа, Коммунистическая ул., 49; 450075 Уфа, проспект Октября, 129; 720001 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42; 310003 Харьков, Уфимский пер., 4/6.