

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ И МИКРОТВЕРДОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $KCl-KBr$ В ПРОЦЕССЕ ЕСТЕСТВЕННОГО СТАРЕНИЯ

А. Н. КИСЛИНА

(Представлено профессором доктором А. А. Воробьевым)

С. Ф. Жемчужный и Ф. Рамбах [1] экспериментально установили факт изменения теплоты образования с течением времени для монокристаллов эквимольных твердых растворов $KBr-NaBr$ и $KJ-NaJ$. В. Хови [2] проследил за изменением теплоты образования эквимольных твердых растворов $KCl-KBr$ в процессе естественного старения.

И. Б. Вржесневский [3] заметил изменение давления истечения сплавов $KCl-KBr$ и $KJ-KBr$ со временем.

Установлено изменение микротвердости и электрической прочности в процессе естественного старения некоторых твердых растворов систем $KCl-KBr$ и $KBr-NaBr$ [4]. Более систематически изучено изменение электрической прочности и микротвердости для эквимольных твердых растворов систем $KCl-KBr$, $KJ-KBr$ и $NaCl-NaBr$ [5].

Интересно проследить за изменением электрической прочности и микротвердости монокристаллов твердых растворов различных концентраций компонент, образованных с поглощением различного количества тепла, ибо скорость старения твердых растворов зависит от их теплоты образования.

Для такого исследования мы избрали твердые растворы системы $KCl-KBr$. Выбор этой системы можно объяснить тем, что монокристаллы $KBr-KCl$ достаточно устойчивы и негигроскопичны. Кроме того, имеющиеся экспериментальные данные по изменению электрической прочности твердых растворов $KCl-KBr$ в зависимости от химического состава противоречивы. Так, в ходе зависимости электрической прочности кристаллов $KCl-KBr$ от химического состава, по данным Хиппеля [6], намечается максимум (фиг. 1), а по данным А. М. Трубицына [7] — минимум.

Мы определили импульсную (длина фронта ≈ 7 мксек) электрическую прочность свежевыращенных монокристаллов твердых растворов системы $KCl-KBr$ и затем монокристаллов этой системы, хранившихся в течение продолжительного времени при комнатной температуре в сухой атмосфере. Форма образцов для пробы „лунка—против плоскости“. Электроды наносились путем распыления олова в ва-

кууме. Пробой образцов производился в осушенном трансформаторном масле.

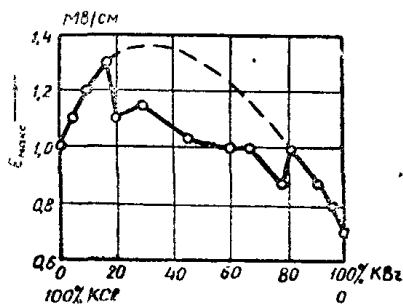
Из каждой серии образцов, приготовленных для пробы, было взято 3—5 образцов, и на них была замерена микротвердость. Методика измерения микротвердости описана ранее [4].

На фиг. 2 сопоставлены изменения электрической прочности (среднеарифметические значения) монокристаллов твердых растворов системы KCl—KBr , свежих, после 3, 6, 12—14 месяцев и после трех лет хранения со времени выращивания.

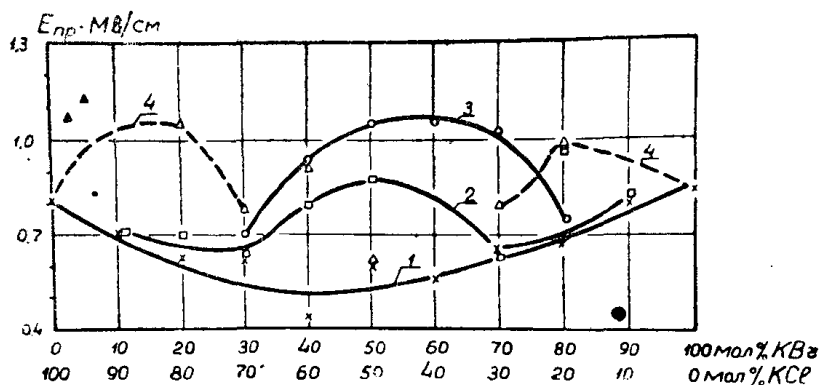
В ходе зависимости электрической прочности от химического состава для свежих образцов твердых растворов KCl—KBr наблюдается минимум в области приблизительно одинакового содержания компонент. Значения электрической прочности монокристаллов твердых растворов состава 30 ÷ 80 мол% KBr в KCl после 3-х месяцев хранения распо-

ложились в зависимости от химического состава по кривой с максимумом, приходящимся примерно на область средних концентраций.

После 6 месяцев хранения кристаллов твердых растворов KCl—KBr , содержащих до 30 мол% растворенного вещества в растворителе, их электрическая прочность равна практически электрической прочности свежих образцов, а для области средних концентраций компонент



Фиг. 1. Зависимость электрической прочности монокристаллов твердых растворов KCl—KBr от химического состава (по данным Хипеля)



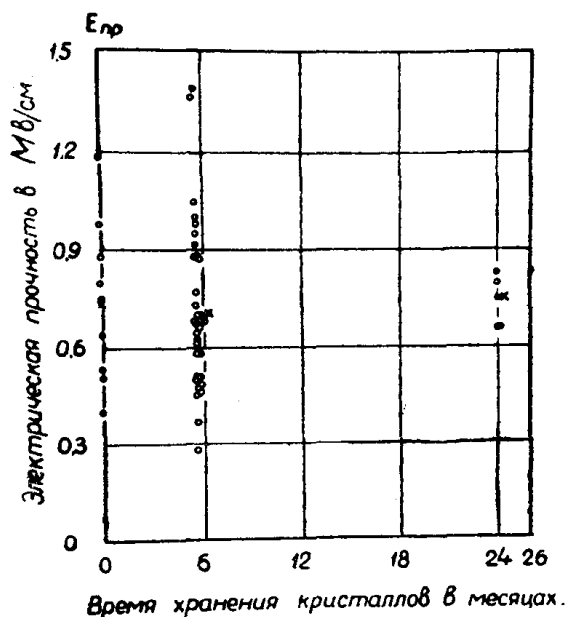
Фиг. 2. Зависимость электрической прочности монокристаллов твердых растворов KCl—KBr от химического состава

1. X— $E_{\text{пр. ср.}}$ свежеразращенных кристаллов
2. O— $E_{\text{пр. ср.}}$ после 3-х месяцев хранения кристаллов
3. □— $E_{\text{пр. ср.}}$ после 6 месяцев хранения кристаллов.
4. Δ— $E_{\text{пр. ср.}}$ после 12—14 месяцев хранения кристалла.
5. ▽— $E_{\text{пр. ср.}}$ после 3-х лет хранения кристаллов

в твердом растворе значения электрической прочности располагаются по кривой с максимумом; однако эта кривая расположена ниже кривой, соответствующей электрической прочности монокристаллов твердых растворов 3- месячной давности.

Электрическая прочность кристаллов, содержащих 2,5 и 5 мол% KBr в KCl, превышает электрическую прочность кристаллов KCl после 3-х лет хранения.

Как видно из вышесказанного, в процессе естественного старения кристаллов твердых растворов KCl — KBr их электрическая прочность изменяется более значительно для кристаллов эквимольного состава и близких к нему по концентрации компонент. Поэтому мы сделали



Фиг. 3. Изменение электрической прочности монокристаллов твердых растворов 90 мол % KCl и 10 мол % KBr в процессе старения.

попытку проследить за изменением электрической прочности кристаллов твердых растворов KCl — KBr различных концентраций в процессе старения. Экспериментальные результаты оформлены в виде графиков зависимости электрической прочности кристаллов твердых растворов от времени их хранения (фиг. 3÷9).

Микротвердость монокристаллов твердых растворов KCl — KBr различных концентраций в процессе их старения изменяется подобно электрической прочности.

В качестве подтверждения приводим несколько фигур, где изображено изменение микротвердости монокристаллов твердых растворов, содержащих 10 мол% (фиг. 11), 20 мол% (фиг. 12) и 40 мол% (фиг. 10) KBr в KCl в процессе их старения.

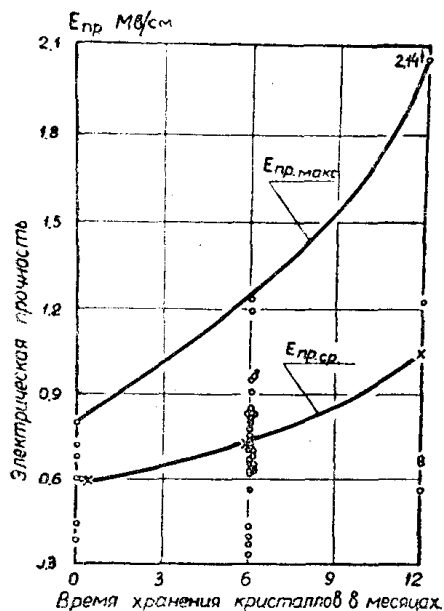
Для более наглядного сравнения старения монокристаллов твердых растворов KCl—KBr различных концентраций мы приводим табл.1, в которой указываем средние значения микротвердости вышеуказанных кристаллов свежих и после старения при комнатной температуре.

Таблица 1

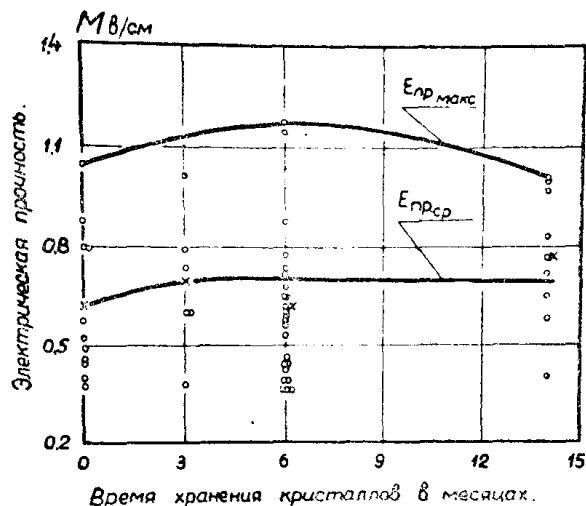
Значения (средние) микротвердости для монокристаллов твердых растворов KCl — KBr, свежих и после некоторого срока хранения

Мол % KCl в KBr	Микротвердость (средняя), кг/мм ²						
	свежих образцов	образцов хранившихся:					
		1,5—2 м	3 м	6—7 м	8—9 м	12—14 м	36 м
90	13,3			13,6			13,2
80	12,6			15,1		14,6	15,4
60	14,9		26,5	16,0		16,4	
40	16,0		26,1				
30	14,9	17,3			14,2		
20	13,6			14,5			
10	10,6			10,4		14,5	15,6

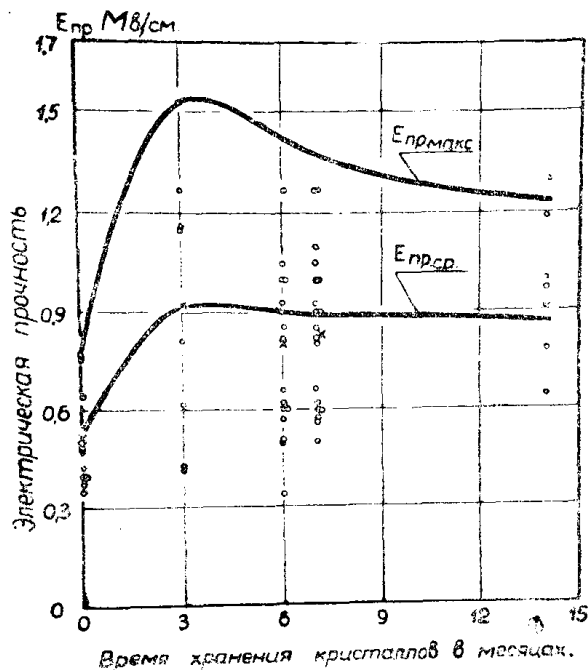
Анализируя полученные результаты, можно отметить следующее эффект естественного старения монокристаллов твердых растворов



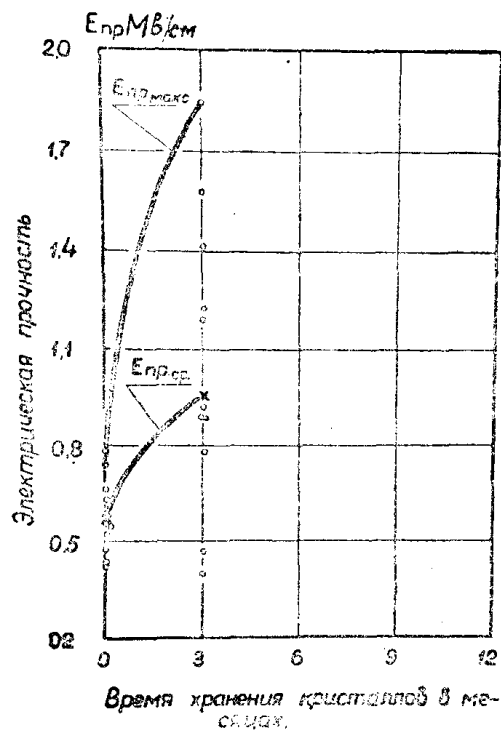
Фиг. 4. Изменение электрической прочности монокристаллов твердых растворов 80 мол % KCl и 20 мол % KBr в процессе старения



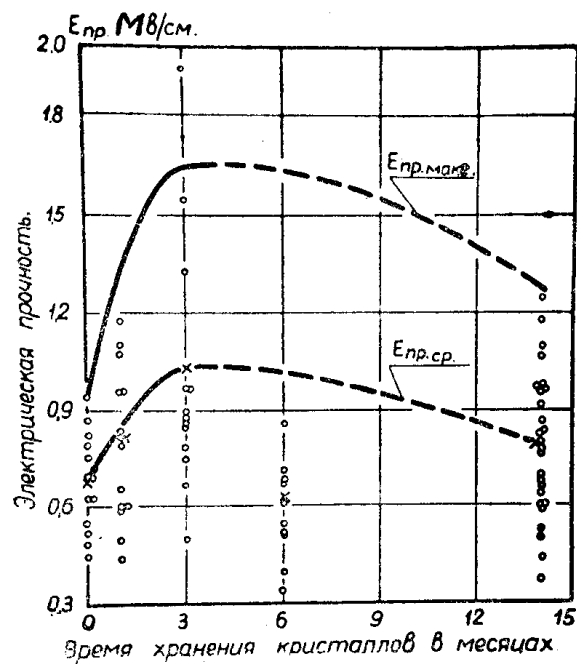
Фиг. 5. Изменение электрической прочности монокристаллов твердых растворов 30 мол % KBr и 70 мол % KCl в процессе старения.



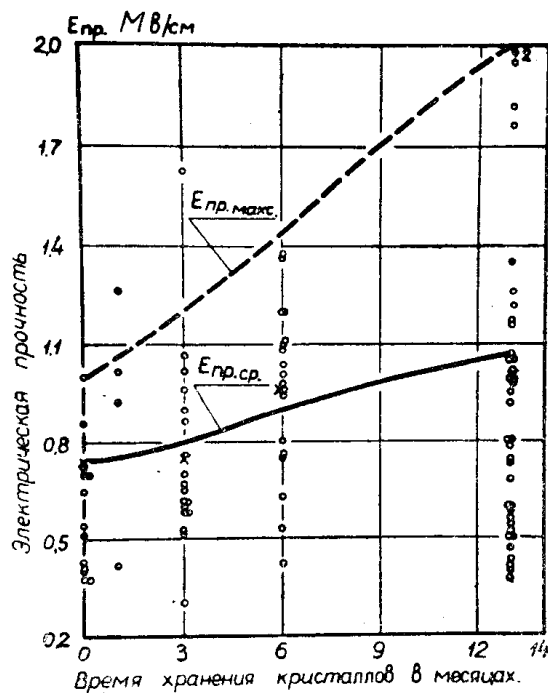
Фиг. 6. Изменение электрической прочности монокристаллов твердых растворов 60 мол % KCl и 40 мол % KBr в процессе старения.



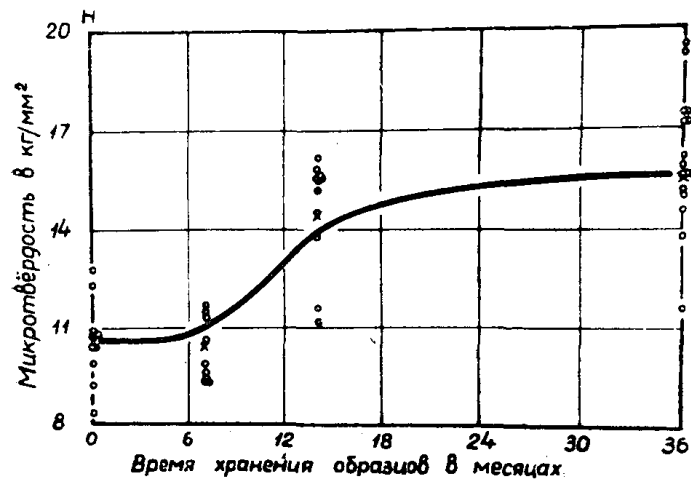
Фиг. 7. Изменение электрической прочности монокристаллов твердых растворов 60 мол % KBr и 40 мол % KCl в процессе старения



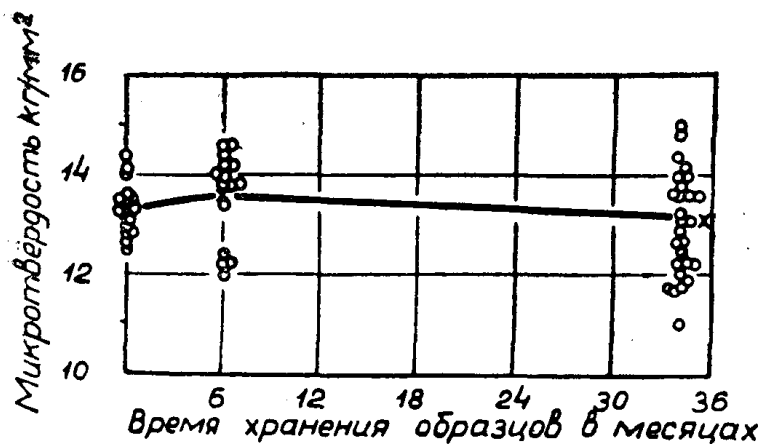
Фиг. 8. Изменение электрической прочности монокристаллов твердых растворов 70 мол % KBr и 30 мол % KCl в процессе старения



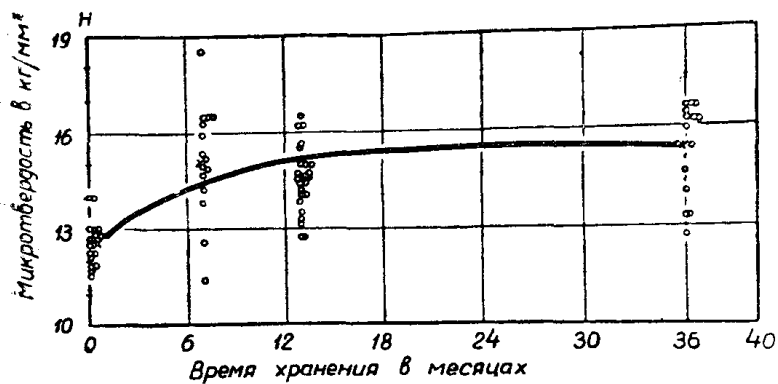
Фиг. 9. Изменение электрической прочности монокристаллов твердых растворов 80 мол % KBr и 20 мол % KCl в процессе старения



Фиг. 10. Изменение микротвердости монокристаллов твердых растворов 90 мол % КВг и 10 мол % КСл в процессе старения.



Фиг. 11. Изменение микротвердости монокристаллов твердых растворов 90 мол % КСл и 10 мол % КВг в процессе старения.



Фиг. 12. Изменение микротвердости монокристаллов твердых растворов 20 мол % КВг и 80 мол % КСл в процессе старения.

KCl—KBr зависит от концентраций компонент в твердом растворе, а следовательно, и от теплоты их образования. Теплота образования твердых растворов KCl—KBr изменяется по кривой с максимумом в зависимости от химического состава [1,2].

Чем меньше концентрация растворенного вещества в растворителе твердого раствора и, следовательно, чем меньше теплота его образования, тем на более позднем этапе старения кристаллов наблюдается повышение микротвердости и электрической прочности.

Для твердых растворов, содержащих 30—70 мол% растворенного вещества в растворителе, электрическая прочность и микротвердость изменяются в процессе старения кристаллов по кривой с максимумом, так же как и для эквимоллярных твердых растворов.

Для твердых растворов KCl—KBr, содержащих до 20 мол% растворенного вещества в растворителе, электрическая прочность и микротвердость при более длительном хранении кристаллов возрастают (начиная с 6 месяцев хранения кристаллов и позднее, а для эквимоллярного состава и близких к нему — с 2—3 месяцев). Кроме того, для этих твердых растворов снижения электрической прочности и микротвердости при их хранении до 12—14 месяцев и даже до 2—3 лет нами не наблюдалось.

Монокристаллы твердых растворов KCl—KBr всех концентраций могут достигать на определенной стадии их старения электрической прочности более высокой, чем электрическая прочность чистых компонент KCl и KBr.

Исходя из вышесказанного, можно объяснить полученное Хиппелем отклонение от куполообразной кривой „электрическая прочность—состав“ значений электрической прочности для твердых растворов KCl—KBr, содержащих более 17 мол% растворенного вещества в растворителе (чего не сделал Хиппель), различной степенью старения кристаллов твердых растворов.

В этом же, вероятно, заключается и причина различных экспериментальных значений электрической прочности кристаллов твердых растворов KCl—KBr, полученных Хиппелем и позднее А. М. Трубицыным.

Характер изменения микротвердости монокристаллов твердых растворов KCl—KBr, лежащих в области средних концентраций компонент, в процессе их старения аналогичен изменению твердости сплавов металлов в процессе искусственного старения, а для твердых растворов KCl—KBr с содержанием второй компоненты 20 мол% и меньше наблюдается аналогия с естественным старением сплавов металлов.

Для сплавов металлов эффект старения также зависит от процентного содержания компонент. Сплавы, в которых содержание компонент отвечает предельной растворимости при высокой температуре, показывают максимальное упрочнение при термообработке [8].

По современным представлениям, увеличение твердости сплавов металлов при естественном старении не связано с распадом твердого раствора. В процессе естественного старения происходят подготовительные процессы к выделению фазы, которое может произойти лишь при высоких температурах, обеспечивающих достаточную скорость атомным перемещениям (диффузии).

При искусственном старении лишь при температурах выше 200° и при таких выдержках, которые не обеспечивают получения максимальной прочности, выпадение фазы из твердого раствора действительно наблюдается и отмечается многочисленными методами физико-химического анализа.

Максимум прочности и твердости сплавов металлов обнаруживается на первых стадиях их старения и объясняется появлением в процессе старения особых зон, когерентно связанных с решеткой твердого раствора и ориентированных параллельно плоскости [100]. Протяженность этих зон составляет несколько десятков ангстрем и толщина — 2 — 3 атомных слоя.

Для кристаллов твердых растворов щелочно-галогидных солей этот вопрос, связанный с изменением структуры кристалла в процессе старения, требует специального исследования (например, рентгенографического).

Установленную нами аналогию в изменении электрической прочности и микротвердости при старении монокристаллов твердых растворов системы KCl — KBr необходимо проверить и для других диэлектриков, ибо это даст возможность контролировать состояние структуры изолятора в процессе старения по легко измеряемой величине, какой является микротвердость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жемчужный С. Ф. и Рамбах Ф. Теплота образования твердых растворов. Изв. СПбПИ, 12, 349, 1909.
2. Noví V. Теплота образования твердых растворов KCl — KBr. Ann Acad Scient-Fenn A I., 55, 1, 1948.
3. Вржесневский И. Б. Простейший случай диаграммы твердости. ЖРФХО. X, 43, 1364, 1911.
4. Кислина А. Н. Изменение электрической прочности, микротвердости, давления истечения и теплоты образования твердых растворов некоторых щелочно-галогидных солей при их старении. Изв. Томск. политехн. ин-та, т. 91, 137, 1956.
5. Кислина А. Н. Изменение электрической прочности и микротвердости эквимольных твердых растворов щелочно-галогидных солей при их старении. Аннотации выполненных научно-исследовательских работ, выпуск 1. Электрофизика, Томск, ТПИ, 1957.
6. Hippel A. V. Электрическая прочность щелочно-галогидных кристаллов и влияние на нее образования смешанных кристаллов и посторонних примесей. Zs. f Physik, 88, 358, 1934.
7. Трубицын А. М. Электрическая прочность монокристаллов твердых растворов щелочно-галогидных солей с замещенным галогидом. Изв. Томск. политехн. ин-та, т. 91, 119.
8. Гуляев А. П. Металловедение. ГИОП, 1956.

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
3	11 стр.	10^{16}	10^{-6}
9	9 св.	$5 \cdot 10^{-9}$ сек	$5 \cdot 10^{-9}$ сек
11	1 св.	$2 \div 3 \cdot 10_8$ — сек	$2 \div 3 \cdot 10^{-8}$ сек
29	6 стр.	10^{-6} см/сек	10^6 см/сек
29	2 стр.	большой	большин
30	3 св.	10^{-6} сек	10^{-6} сек
32	6 стр.	спаянности	спайности
33	17 св.	10^{-8} сек	10^{-8} сек
34	3 св.	10^{-6} сек	10^{-6} сек
34	4,5 св.	$10^{-4} - 10^{-1}$ сек	$10^{-4} - 10^{-1}$ сек
34	19 св.	10^{-8} и 10^{-6} см/сек	10^{-8} сек и 10^6 см/сек
56	форм. 9	В конце фигурной скобки следует — 1.	
65	3 стр.	формулу	форму
91	5 св.	1350 ом и $R_T = 30$ ком	$R_T = 1350$ ом $R_T = 30$ ком
107	6 св.	$\tau = 10^{-6}$ сек	$\tau = 10^{-6}$ сек
109	16 стр.	образцов	микротвердости образцов
111	4 стр.	E	$E_{пр}$
112	рис. 9, 5 св.	поле однородное	поле неоднородное
116	12 стр.	Винчелла	Винчелл
123	7 св.	спаянность	спайность
128	32 св.	40 мол %	90 мол %
170	1 св.	ангенса	тангенса
217	15 стр.	При введении примесей типа внедрения	При введении примесей в твердые растворы типа внедрения
218	24 св.	Измерялась зависимость	Определялась зависимость
219	8 св.	хлористый рубидий	бромистый калий
219	22 стр.	хранения из монокристаллов	хранения монокристаллов
220	фиг. 2	В точке начала координат слева по оси lg z следует поставить — 12	
228	1 св.	выражение	выражение
228	5 св.	огда	тогда
228	6 св.	арфора	фарфора
228	7 св.	каркасном	в каркасном
228	8 св.	етальной	детальной
228	16 св.	гатушек	катушек
228	форм. 3	C_g	C_g
242	2 стр.	Из фиг. 1	Из диаграммы плавкости
244	11—12 стр.	рентгенограммы смещения	рентгенограммы сплава смещения
251	24 св.	с ионизованным	с ионизированным
301	7 стр.	монизирующих	ионизирующих
302	18 стр.	-процентного	50-процентного
306	9 стр.	95% монокристалла	95% плотности монокристалла
325	24 стр.	группы	II группы
332	6 стр.	$10^7 - 10^8$ ом/сек	$10^7 - 10^8$ см/сек
343	1 стр.	„438—1“	„ИЗВ—1“
394	8 стр.	Co	Co