

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИСТЫЙ КАЛИЙ—БРОМИСТЫЙ КАЛИЙ НА ТЕПЛОТУ ОБРАЗОВАНИЯ, ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ И МИКРОТВЕРДОСТЬ

А. Н. КИСЛИНА

(Представлено научным семинаром по диэлектрикам)

Данные о влиянии отжига кристаллов твердых растворов хлористый калий—бромистый калий на их теплоту образования базируются на единичных опытах М. Попова [1] для небольших концентраций твердых растворов и В. Фонтелла [2], а также на более систематических исследованиях В. Хови [3] для твердых растворов хлористый калий—бромистый калий различных концентраций.

Согласно результатам измерений теплот образования кристаллов твердых растворов хлористый калий—бромистый калий, полученным В. Хови, эффект отжига проявляет себя в свежих смешанных кристаллах в виде увеличения теплоты образования. Это согласуется также с наблюдениями Фонтелла.

Изучение результатов, полученных Хови и Фонтелла, показывает, что теплота образования отожденных свежих смешанных кристаллов, как функция времени отжига, сначала возрастает быстро, а потом медленно, приближаясь к состоянию насыщения; для кристаллов 8-месячной давности (с содержанием хлористого калия более 34%) теплота образования в зависимости от времени отжига изменяется по кривой с максимумом. Таким образом, для смешанных кристаллов, имеющих достаточно большое значение компоненты хлористого калия и отожденных в течение продолжительного времени, уменьшение тепловой энергии в процессе естественного старения превосходит эффект, обусловленный отжигом.

В нижеуказанных таблицах приводим теплоты образования по данным Хови для смешанных кристаллов с различным временем естественного старения и различным временем отжига.

Хови предполагает, что тепловая обработка смешанных кристаллов ускоряет превращение первичного беспорядочного распределения атомов в упорядоченное состояние их, тогда как при комнатной температуре этот процесс потребовал бы более долгого времени.

Но, к сожалению, Хови не дает объяснения, почему это превращение в упорядоченное состояние при комнатной температуре происходит с выделением тепла, а при температуре отжига—с поглощением.

Структура твердого раствора, определяемая расположением атомов и ионов, обуславливает физические свойства твердых растворов.

Изучение старения твердых растворов базируется на измерениях физических свойств чувствительных к такому старению. Хорошо известно, что твердость является чувствительной характеристикой к тепловому старению сплавов металлов. Однако в литературе нет данных, указывающих на влияние отжига на микротвердость и электрическую прочность смешанных ионных кристаллов.

Таблица 1

Значение теплот образования эквивалентных смешанных кристаллов хлористый калий—бромистый калий (2 - недельной давности), медленно выкристаллизовавшихся из расплавленного состояния, отожженных при температуре 600° и быстро охлажденных.

Продолжительность отжига в часах	Теплота образования в кал/моль
0	227
11	233
35	234
310	247

Нами проверялось влияние температуры и времени отжига монокристаллов твердых растворов хлористый калий—бромистый калий на их электрическую прочность и микротвердость.

Образцы для отжига применялись обычной формы — сферическая лунка против плоскости. Отжиг проводился в муфельной печи с электрообогревом. Скорость повышения и снижения температуры после отжига кристаллов не превышала 1—1,5°С в минуту. После отжига образец тщательно протирали спиртом, измеряли их толщину, а затем наносили электроды путем распыления олова в вакууме.

Свежеотожженные образцы были прозрачными, а в образцах, хранившихся в сухой атмосфере в течение 3 месяцев, появилась мозаичная структура. Однако по плоскостям спайности такие образцы раскалывались так же легко, как и прозрачные.

Таблица 2

Значение теплот образования (кал/моль) смешанных кристаллов хлористый калий—бромистый калий (8 - месячной давности).

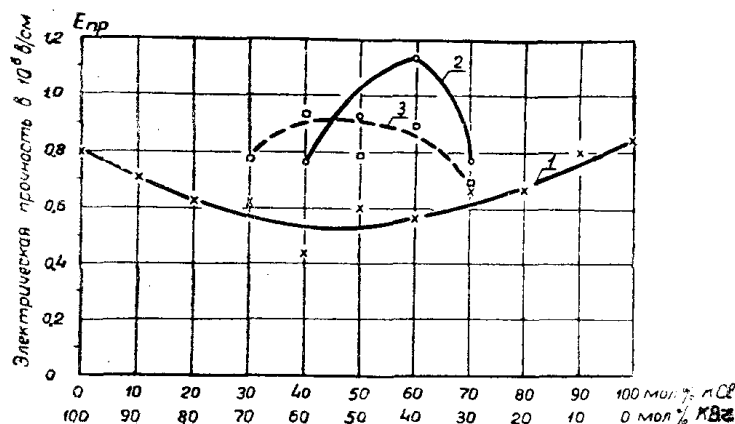
Содержание хлористого калия в бромистом калии в мол %	Быстрая кристаллизация	Продолжительность отжига в часах		
		50	100	200
18	142	146	146	149
34	213	224	218	219
50	234	252	238	236
66	206	228	209	205
83	127	144	129	124

На 3—5 образцах, взятых из серий образцов, приготовленных для испытания на электрическую прочность, были определены значения микротвердости.

На фиг. 1 сопоставлены средние значения электрической прочности монокристаллов твердых растворов хлористого калия в бромистом калии свежих (кривая 1), отожженных при температуре 500° в течение 6 часов (кривая 2) и отожженных при температуре 300° в течение 40 часов (кривая 3).

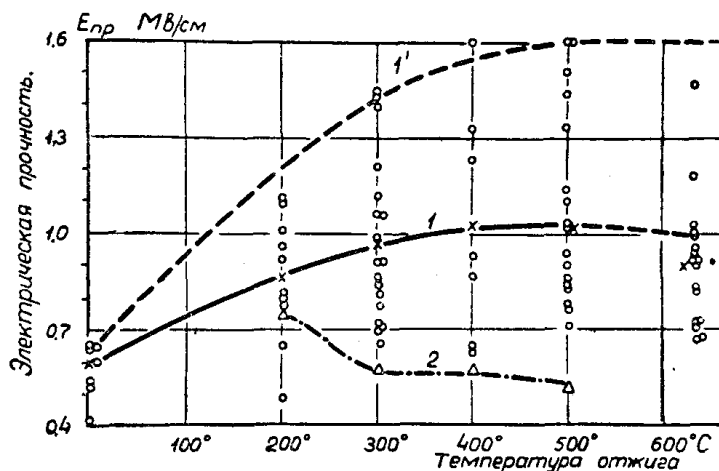
Как видно из фиг. 1, отжиг образцов хлористый калий—бромистый калий повышает их электрическую прочность и наиболее существенно для образцов средних концентраций компонент.

На фиг. 2 представлена зависимость электрической прочности эквивалентных твердых растворов хлористый калий — бромистый калий от температуры отжига. Время отжига 6 часов. На фигуре нанесены значения электрической прочности всех образцов, пробитых сразу же после отжига. Крестиками обозначены среднеарифметические значения электрической прочности. Кривые, проведенные через максимальные и средне-



Фиг. 1. Зависимость электрической прочности монокристаллов твердых растворов хлористый калий — бромистый калий от химического состава

арифметические значения электрической прочности, имеют подобный же вид. На этой же фиг. 2 нанесены среднеарифметические значения электрической прочности образцов, пробитых через 3 месяца после отжига.



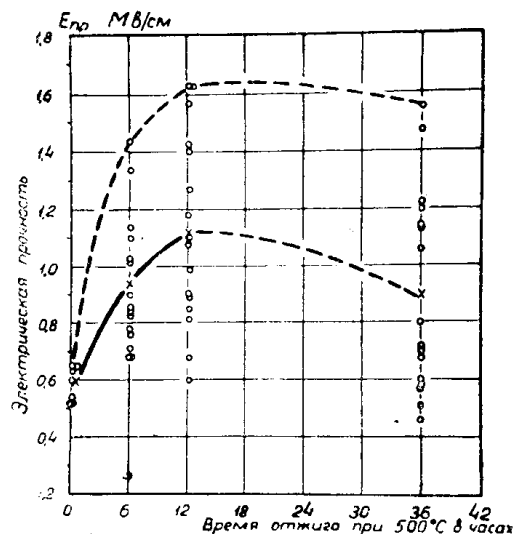
Фиг. 2. Зависимость электрической прочности эквивалентных твердых растворов хлористый калий — бромистый калий от температуры отжига (время отжига — 6 часов).

О,х — электрическая прочность образцов, пробитых сразу после отжига, Δ — электрическая прочность (средняя) образцов, пробитых через 3 месяца после отжига

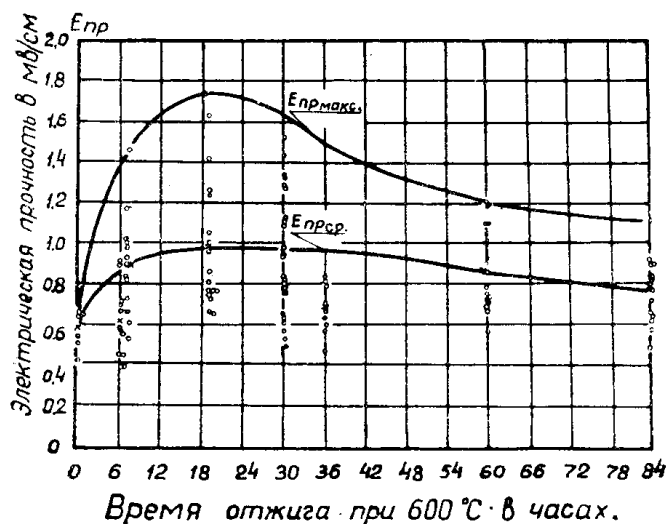
Электрическая прочность образцов 3-месячной давности значительно ниже электрической прочности свежееотожженных образцов. При этом понижение электрической прочности образцов, хранившихся после отжига 3 месяца, тем больше, чем выше была их температура отжига.

На фиг. 3 и 4 показана зависимость электрической прочности от времени отжига образцов эквимольного твердого раствора хлористого калия—бромистого калия. Отжиг осуществляется при температурах 500°C (фиг. 3) и 600°C (фиг. 4).

Аналогичные зависимости были получены нами для микротвердости монокристаллов твердых растворов хлористый калий—бромистый калий.



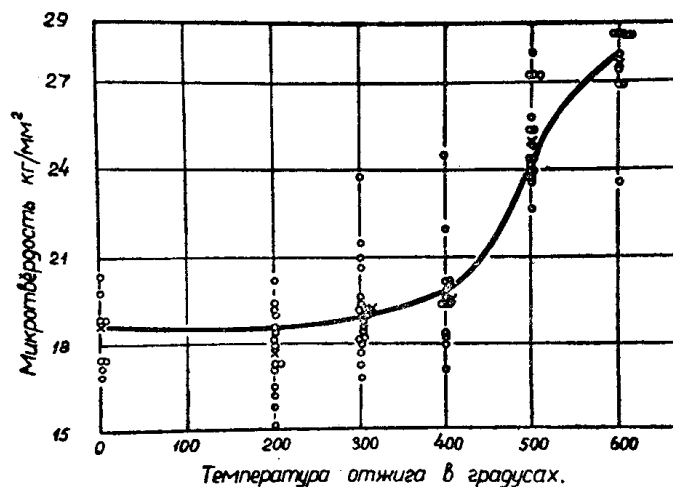
Фиг. 3. Зависимость электрической прочности монокристаллов эквимольных твердых растворов хлористый калий—бромистый калий от времени отжига при температуре 500°C.



Фиг. 4. Зависимость электрической прочности монокристаллов эквимольных твердых растворов хлористый калий—бромистый калий от времени отжига при температуре 600°C.

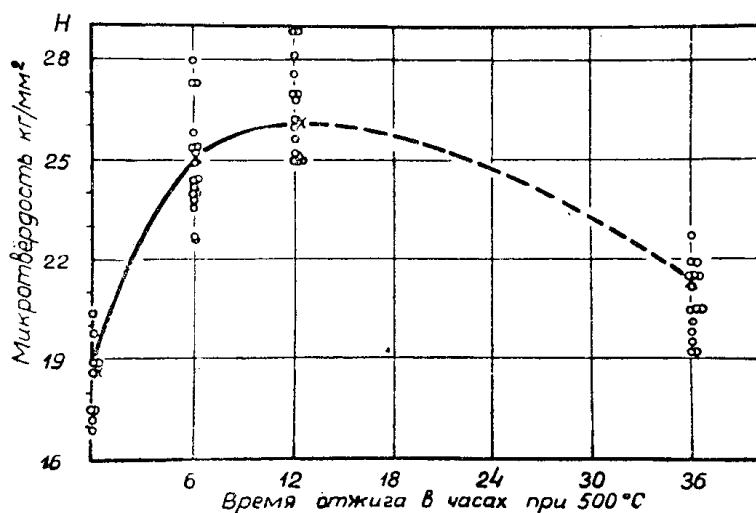
На фиг. 5 показана микротвердость эквимольных твердых растворов хлористый калий—бромистый калий, отожженных в течение 6 часов при температурах: 200, 300, 400, 500, 600 градусов.

С повышением температуры отжига (при продолжительности отжига 6 часов) микротвердость эквимольных твердых растворов хлористый калий—бромистый калий повышается.



Фиг. 5. Зависимость микротвердости монокристаллов эквимольных твердых растворов хлористый калий — бромистый калий от температуры отжига. Время отжига 6 часов.

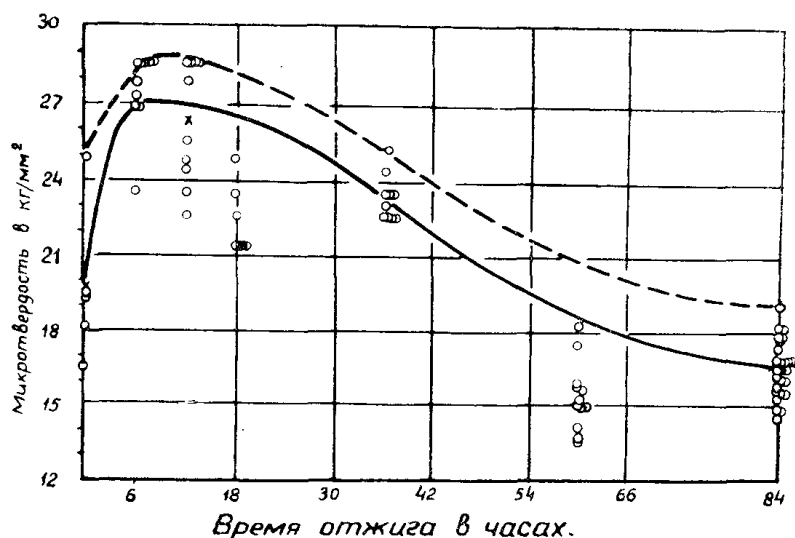
На фиг. 6 и 7 показана зависимость микротвердости эквимольных твердых растворов хлористый калий—бромистый калий от продолжительности отжига при температуре 600° (фиг. 7) и при температуре 500° (фиг. 6).



Фиг. 6. Зависимость микротвердости монокристаллов эквимольных твердых растворов хлористый калий — бромистый калий от времени отжига.

Указанные на фиг. 6 и 7 зависимости имеют вид кривых с максимумом. Максимум микротвердости эквимольных твердых растворов хлористый калий—бромистый калий достигается при 12 часах отжига при 500°C.

ристый калий—бромистый калий соответствует продолжительности отжига 6—12 часов и превышает микротвердость неотожженных образцов этого состава на 30—40 %.



Фиг. 7. Зависимость микротвердости эквимольных твердых растворов хлористый калий—бромистый калий от времени отжига при температуре 600°C

Выводы

Тепловая обработка кристаллов твердых растворов хлористый калий—бромистый калий имеет ускоряющее воздействие на их старение. В свежих кристаллах твердых растворов эффект отжига проявляет себя в увеличении теплоты образования, микротвердости и электрической прочности. При этом теплота образования смешанных кристаллов как функция времени отжига сначала возрастает быстро, а потом медленно, приближаясь к состоянию насыщения; микротвердость и электрическая прочность для кристаллов хлористый калий—бромистый калий сначала возрастают, достигая максимального значения, а затем уменьшаются.

В смешанных кристаллах хлористого калия в бромистом калии 8-месячной давности, имеющих достаточно большое содержание хлористого калия (34% и выше), уменьшение теплоты образования вследствие их естественного старения превосходит эффект, обусловленный отжигом. Для вышеуказанных кристаллов хлористого калия—бромистого калия существует наибольшее значение теплоты образования. Так, кристаллы, отожженные в течение 50 часов, имеют значительно большую теплоту образования, чем кристаллы того же состава, но отожженные в течение более длительного времени.

Уменьшение теплоты образования кристаллов твердых растворов вследствие естественного старения будет тем значительнее, чем более продолжительное время отжигаются кристаллы.

Точно так же электрическая прочность отожженных образцов хлористый калий—бромистый калий эквимольного состава после хранения при комнатной температуре в течение 3-х месяцев значительно уменьшается по сравнению со свежетоожженными образцами, и это уменьшение тем значительнее, чем выше температура отжига. Таким образом, электрическая прочность монокристаллов твердых растворов хлористый калий—бромистый калий, в отличие от электрической прочности чистых

монокристаллов, зависит от температуры и времени их отжига и, следовательно, является структурно чувствительным свойством.

Установленные нами закономерности изменения импульсной электрической прочности и микротвердости при тепловом и естественном старении аналогичны по своему характеру. То есть как при естественном старении микротвердость и электрическая прочность монокристаллов эквимолярных твердых растворов хлористого калия в бромистом калии изменяется по кривой с максимумом [4], так и при тепловом старении свежих монокристаллов этого состава микротвердость и электрическая прочность изменяются по кривой с максимумом в зависимости от продолжительности отжига. Величина и положение максимума микротвердости и электрической прочности при тепловом старении зависят, очевидно, от температуры отжига.

Изменение микротвердости эквимолярных твердых растворов хлористый калий—бромистый калий при отжиге аналогично изменению твердости сплавов металлов при тепловом старении.

Установление аналогии в изменении электрической прочности и микротвердости при тепловой обработке монокристаллов твердых растворов щелочно-галогенидных солей дает возможность подбирать продолжительность отжига твердых диэлектриков по легко измеряемой физической характеристике, какой является микротвердость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Poroff M. M., Choller W. *Zs. f. Phys. Chem. A*, 147, 302, 1930.
2. Fontell W. *Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys.-Math.* X, 5, 1940.
3. Hovi V. *Ann. Acad. Scien. Fennica, A. I. Phys.-Math.* 55, 1—54, 1948.
4. Кислина А. Н. Изменение электрической прочности и микротвердости монокристаллов твердых растворов KCl—KBr в процессе естественного старения (настоящий сборник).