

О МИКРОТВЕРДОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ

Р. Д. ДЖАПАРОВ

(Представлена научным семинаром лаборатории диэлектриков и полупроводников)

Введение

Многие исследователи [1—3] получили для твердых растворов, термодинамически устойчивых при комнатной температуре, таких, как $\text{KCl} - \text{KBr}$, $\text{KBr} - \text{KJ}$ и $\text{NaCl} - \text{NaBr}$, зависимость микротвердости от состава в форме кривой с максимумом, который соответствует составам, богатым компонентой с большой энергией решетки, тогда как для термодинамически неустойчивых при комнатной температуре твердых растворов, таких, как $\text{KCl} - \text{KJ}$ и $\text{NaCl} - \text{KCl}$ [4], получены зависимости микротвердости от состава в форме сложной кривой. Для системы $\text{KCl} - \text{KJ}$ получена зависимость микротвердости от состава в форме с двумя максимумами, которые соответствуют составам малых концентраций одной компоненты в другой, а минимум — средним составам. Для системы $\text{NaCl} - \text{KCl}$ кривая зависимости микротвердости от состава такая же, как у системы $\text{KCl} - \text{KJ}$; микротвердость для составов, богатых компонентой KCl , не была определена.

Из результатов ранних работ невозможно прийти к общему выводу о зависимости микротвердости от состава твердых растворов щелочных галогенидов. В связи с этим нами была поставлена задача определить зависимость микротвердости от состава твердых растворов систем $\text{KCl} - \text{KBr}$ и $\text{NaCl} - \text{KCl}$ как термодинамически устойчивой и неустойчивой при комнатной температуре.

Интересно рассмотреть влияние полного распада твердого раствора на величину микротвердости. С этой целью мы выбирали эквимольный состав твердого раствора $\text{NaCl} - \text{KCl}$, который является более неустойчивым по сравнению с остальными составами, за исключением тех, которые находятся в окрестности критической точки взаимной растворимости компонентов этой системы в твердом состоянии.

Методика измерения

Монокристаллы твердых растворов выращивались из расплава по методу Киропулоса с последующей закалкой в воздухе от 520—530°C до комнатной температуры. Исходными препаратами служили соли NaCl и KCl марки «ХЧ» KBr марки «ЧДА».

Во избежание неоднородности концентраций общий вес шихты не превышал 200—250 граммов. Состав твердых растворов определялся фотометрированием пламени с помощью монохроматора УМ-2 и фотоэлектронного умножителя с точностью $\pm 2\%$.

Измерение микротвердости производилось на приборе ПМТ-3 на свежих сколах. Использовался груз весом 20 г.

Среднее значение микротвердости отдельных образцов определялось по измерению 10 отпечатков от каждого состава твердого раствора; для определения микротвердости брались по 3—4 образца и вторичным усреднением средних значений микротвердости этих образцов определялось среднее значение микротвердости данного твердого раствора.

Для выяснения влияния распада на величину микротвердости эквимолярного состава системы NaCl—KCl образцы из этого состава отжигались в течение 1 часа при температуре 250°C . Микротвердость одного и того же образца измерялась до и после отжига.

Результаты измерения микротвердости и их обсуждение

Для твердых растворов системы KCl—KBr нами получена такая же зависимость микротвердости от их состава, как и в работах [1—3], которая отличается только численными значениями; это отличие мы объясняем обусловленными термодинамическими состояниями наших кристаллов.

Зависимость микротвердости от состава твердых растворов системы NaCl—KCl , полученная нами, представлена на рис. 1, а, где показано, что зависимость микротвердости от состава твердого раствора системы NaCl—KCl характеризуется кривой с максимумом. С увеличением концентрации микротвердость растет как в составах, богатых компонентой NaCl , так и в составах, богатых компонентой KCl . Но скорость роста микротвердости твердых растворов с увеличением концентрации в составах, богатых компонентой NaCl с большей энергией, больше, чем в составах, богатых компонентой KCl с меньшей энергией решетки. Например, значение микротвердости состава 10 мол % KCl в NaCl равно значению микротвердости состава 30 мол % NaCl в KCl . Микротвердость эквимолярного состава больше, чем для остальных составов. Но это не является максимальным значением микротвердости, так как по ходу кривой можно найти приближенное положение ее максимума. Положение максимума смещено от эквимолярного состава в сторону составов, богатых компонентой с большей энергией решетки, и лежит в интервале составов 60—70 мол % NaCl . Общий вид кривой имеет такую же форму, как и диаграмма взаимной растворимости компонентов системы NaCl—KCl в твердом состоянии [5].

Таким образом, мы можем прийти к такому общему выводу, что микротвердость твердых растворов щелочных галогенидов, как термодинамически устойчивых, так и неустойчивых при комнатной температуре, изменяется в зависимости от состава по асимметричной кривой с максимумом, который смещен в сторону составов, богатых компонентой с большей энергией решетки. Видимо, микротвердость твердых растворов системы NaCl—KCl связана со степенью взаимного растворения ее компонентов в твердом состоянии (рис. 1б). Чем больше растворимость одной компоненты в другой, тем меньше микротвердость для этих составов, и наоборот.

Барретт и Уоллес [6] на основе изменения параметра решетки от состава вычислили, что концентрация дефектов по Шоттки от состава (рис. 1, в) изменяется также по асимметричной кривой, причем максимум соответствует составу 70 мол % NaCl . Таким образом, максимумы микротвердости, концентрация дефектов Шоттки и диаграммы взаимной растворимости лежат в интервале 60—70 мол % NaCl . С ростом концентрации дефектов по Шоттки растет внутреннее напряжение кристалла.

Внутреннее напряжение кристалла больше в составах, богатых NaCl , так как растворимость KCl в NaCl меньше, чем растворимость

NaCl в KCl. Чем слабее взаимная растворимость компонентов, тем больше дефектность и неоднородность кристалла и больше общее внутреннее напряжение кристалла, следовательно, и тем больше микротвердость. Трескина [7], исследуя микротвердости твердых растворов систем KCl—KBr и NaCl—NaBr, пришла к выводу, что микротвердость кристаллов твердых растворов определяется в основном числом дефектов Шоттки.

С ростом концентрации одного компонента в другом растет разброс значений микротвердости. Максимальный разброс соответствует в нашем случае эквимольному составу. Это говорит о том, что с увеличением концентрации растет неоднородность и дефектность кристалла твердых растворов щелочных галогенидов.

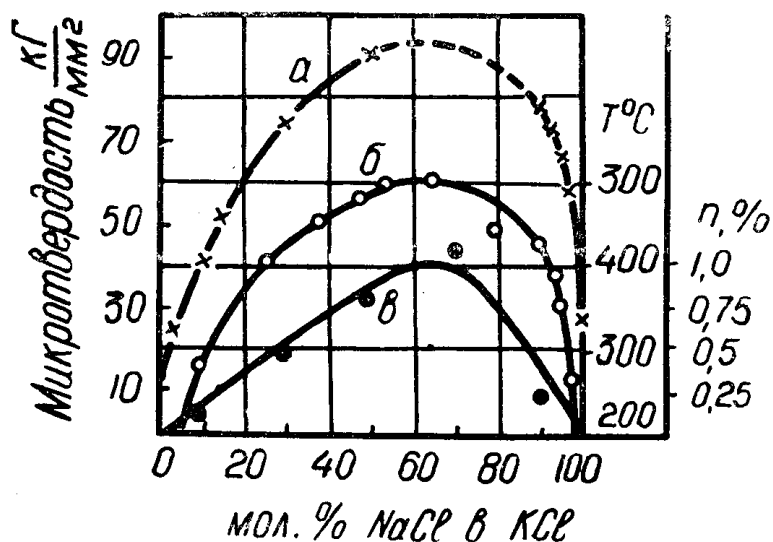


Рис. 1. Зависимость микротвердости (а), концентрации дефектов Шоттки от состава, по данным Барретта и Уоллеса (в) и диаграммы взаимной растворимости системы NaCl—KCl в твердом состоянии, по данным Накена (б).

В работе [8] рентгенографическим исследованием показано, что нагрев кристаллов твердых растворов системы NaCl—KCl до температур, находящихся ниже кривой взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии, приводит к распаду этих растворов; показано, что при нагреве образца эквимольного состава NaCl—KCl от комнатной температуры до 220°C происходит полный распад в течение 10 минут.

Следовательно, выбранное нами время выдержки (1 час) при температуре 250°C было достаточным для полного распада эквимольного состава NaCl—KCl.

После отжига образца эквимольного состава NaCl—KCl происходит объемное помутнение, которое является завершающей стадией распада [8, 9], при этом образец имеет белый эмалевидный цвет. После отжига значение микротвердости эквимольного состава NaCl—KCl снижается на 17% по сравнению с ее значением до отжига. Снижение микротвердости после отжига объясняется тем, что при этом твердый раствор переходит от состояния, соответствующего температуре закалки, к состоянию, соответствующему температуре отжига, которое сопровождается его распадом и уменьшением внутреннего механического напряжения.

Микротвердость эквимольного состава NaCl—KCl, термодинамически неустойчивого при комнатной температуре, больше относительного

значения микротвердости компоненты NaCl на 72%. Микротвердость же эквимольного состава KCl—KBr, термодинамически устойчивого при комнатной температуре, относительно значения микротвердости компоненты KCl больше на 44%.

По данным Хови [10], теплота образования эквимольного состава системы KCl—KBr равна 219 кал/моль, а для эквимольного состава NaCl—KCl равна 1046 ± 6 кал/моль [6]. Следовательно, можно прийти к такому выводу, что чем больше теплота образования, тем больше микротвердость данного состава твердого раствора.

Выводы

1. Изменение микротвердости состава как термодинамически устойчивых, так и неустойчивых при комнатной температуре твердых растворов щелочных галогенидов имеет форму кривой с максимумом, смещенным от эквимольного состава в сторону составов, богатых компонентой с большей энергией решетки.

2. Микротвердость, диаграмма взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии и концентрация дефектов по Шоттки имеют одинаковый характер изменения от состава. Отсюда следует, что микротвердость связана с взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии и дефектностью монокристаллов.

3. Распад термодинамически неустойчивых при комнатной температуре твердых растворов щелочных галогенидов приводит к снижению микротвердости.

4. Сравнение значений микротвердостей эквимольных твердых растворов систем KCl—KBr и NaCl—KCl и сопоставление их относительной величины с величиной теплоты образования этих составов показывает, что микротвердость твердых растворов щелочных галогенидов тем больше, чем больше величина их теплоты образования.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Воробьев, А. М. Трубицин. Известия ТПИ, Томск, **91**, 113, 1956.
2. N. S. Stoloff, D. K. Lezius, T. L. Johnston, J. of Appl. Phys., vol. 34, № 41, p. 3315, 1963.
3. A. Smakula, N. Maunard, and A. Repucci, J. of Appl. Phys., vol. 33, № 1, p. 453, 1962.
4. А. Н. Кислина. Диссертация, ТПИ, Томск, 1956.
5. R. Nacken. Sitzungsber preuss. Akad wissenschaft. Jahrgang, 1918, 195.
6. W. T. Barrett and W. E. Wallace, J. of Amer. chem. Soc., vol. 76, № 2, p. 366, 1954.
7. М. Н. Трескина. Диссертация, ТПИ, Томск, 1961.
8. А. М. Елистратов, Р. А. Звинчук. Физика твердого тела, т. 2, вып. 10, 2370, 1960.
9. G. W. Tichelaar, Proefschrift. Delft, 1956.
10. V. Hovi, Soc. Scient. Scientiarum Fenn. Comment. Phys.—Math., **15**, № 12, 1—14, 1950.