

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ, МИКРОТВЕРДОСТИ, ДАВЛЕНИЯ ИСТЕЧЕНИЯ И ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ ПРИ ИХ СТАРЕНИИ

А. Н. КИСЛИНА

Акад. Н. С. Курнаков и его сотрудники установили, что физико-химические свойства твердых растворов зависят от теплоты, поглощенной при их образовании [1]. За теплоту образования твердого раствора они принимали разность теплот, поглощаемых при растворении в воде механической смеси солей и твердого их раствора такого же веса и состава. По данным Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужного, при растворении в 100 граммолекулах воды твердого раствора 1 граммолекулы KBr и 1 граммолекулы $NaBr$ поглощается 3823 калории, а при растворении механической смеси того же веса и состава—5428 калории. Разность этих величин, равная 1425 калорий, по определению авторов, и есть теплота образования твердого раствора. Теплота образования характеризует внутреннюю энергию системы. Согласно многочисленным измерениям установлено, что теплота образования большинства бинарных сплавов, обладающих полной взаимной растворимостью, зависит от химического состава по параболическому закону. Максимальное значение теплоты образования соответствует приблизительно эквимольной пропорции смеси 1:1. Твердые растворы щелочногаллоидных солей, образованные с поглощением тепла являются неустойчивыми при низких температурах и со временем распадаются с выделением тепла [2]. Устойчивость системы тем больше, чем меньше тепла было поглощено при ее образовании. Скорость распада твердых растворов можно проследить по выделению тепла и изменениям плотности, удельного сопротивления и других характеристик. Изменение внутренней энергии твердых растворов обусловлено изменениями порядка расположения ионов в решетке. В. Хови [3] процесс превращений в распределении атомов или ионов в однородных твердых растворах со временем описывает следующим образом: „Благодаря отжигу, обычно проводимому после выращивания кристалла твердого раствора из расплава, ионы вынуждены переходить все более и более к порядку, соответствующему высокой температуре. Если кристалл после отжига быстро охлаждается, то упорядоченное состояние ионов, соответствующее температуре отжига, сохраняется. При комнатной температуре такой кристалл уже не будет иметь равновесное состояние и проявляет тенденцию достигнуть состояния равновесия, соответствующее этой новой температуре“.

Во многих случаях эти процессы (процессы старения) требуют чрезвычайно много времени, так что они не имеют никакого практического значения, а иногда процесс старения протекает настолько быстро, что возможно проследить его. Старение сопровождается изменением механических и физических свойств твердого раствора. Хорошо известно, что многие технические сплавы получают желаемые свойства благодаря закалке и последующему старению при комнатной температуре (естественное

старение). Ускорить процесс старения можно применением тепловой обработки—искусственное старение. Наиболее существенным является упрочнение сплава на начальных стадиях старения. Микроскопическое исследование показывает, что прочность распадающегося твердого раствора растет лишь до тех пор, пока выделяющаяся при распаде фаза крайне дисперсна (дисперсионное твердение), а коагуляция выделяющейся фазы всегда вызывает уменьшение твердости сплава [4].

Явления старения, считавшиеся ранее свойственными только некоторым алюминиевым сплавам, становятся предметом обширных исследований во всех странах мира [5]. Изучением изменения физико-химических свойств твердых растворов щелочно-галогидных солей со временем занимались Н. С. Курнаков, С. Ф. Жемчужный и Ф. Рамбах, Вржесневский, Хови и др.

С. Ф. Жемчужный и Ф. Рамбах [2] экспериментально установили факт изменения теплоты образования с течением времени для монокристаллов эквимоллярных твердых растворов KBr—NaBr и KJ—NaJ . Хови [3] проследил изменение теплоты образования монокристаллов твердых растворов системы KCl—KBr в зависимости от температуры и времени отжига и монокристаллов эквимоллярных твердых растворов KCl—KBr в зависимости от времени хранения при комнатной температуре. Вржесневский [6] замерил изменение давления истечения сплавов KCl—KBr и KJ—KBr со временем.

Электрическими свойствами твердых растворов щелочногалогидных солей занимались Хиппель, Ли [7] Богданова [8], Кривов [9] и др.

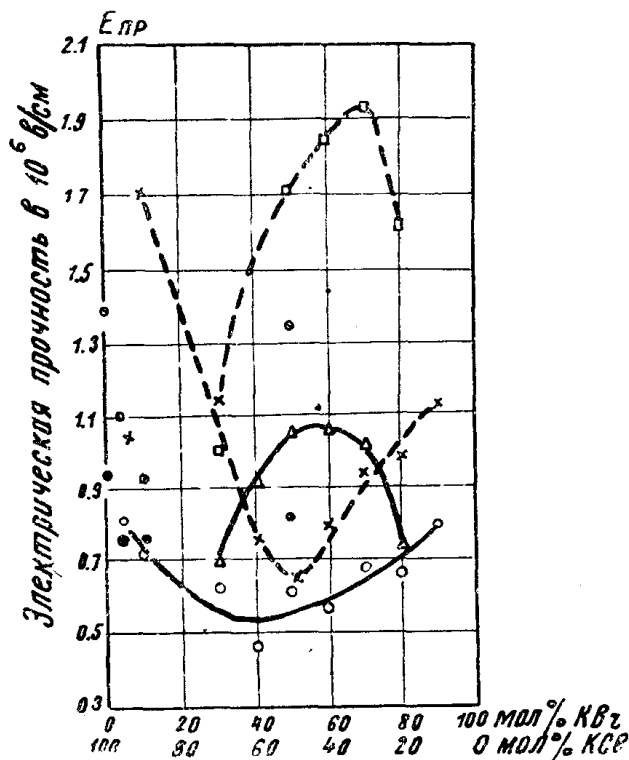
Мы определили изменение электрической прочности монокристаллов твердых растворов систем KCl—KBr и KBr—NaBr со старением и сопоставили эти изменения электрической прочности с изменением микротвердости, давления истечения и теплоты образования со временем. Микротвердость определялась на тех же образцах, что и электрическая прочность после их пробоя. Изменения теплоты образования и давления истечения со временем взяты по данным других авторов.

Изменение электрической прочности монокристаллов твердых растворов в процессе старения

Определялась электрическая прочность свежевывращенных монокристаллов твердых растворов систем KCl—KBr , KBr—NaBr и монокристаллов этих систем, хранившихся в течение продолжительного времени при комнатной температуре. Монокристаллы твердых растворов системы KCl—KBr хранились в эксикаторах, а монокристаллы системы KBr—NaBr —в осушенном трансформаторном масле. Из монокристаллов затем изготавливались образцы и на последних определялась импульсная электрическая прочность. Условия выращивания кристаллов, методика изготовления образцов и определение импульсной электрической прочности описаны [8]. Изменение импульсной электрической прочности монокристаллов свежих твердых растворов систем KBr—NaBr в зависимости от химического состава приведены в выше указанной статье [8], а аналогичные данные для системы KCl—KBr взяты из работы А. М. Трубицына [9].

На рис. 1 сопоставлены графики изменения электрической прочности (максимальные и среднеарифметические значения) монокристаллов твердых растворов системы KCl—KBr свежих, после 3 месяцев хранения и после 2 лет хранения, с момента выращивания в зависимости от химического состава. В зависимости электрической прочности от химического состава для свежих образцов наблюдается минимум в области приблизительно одинакового содержания компонент в твердом растворе. Электрическая прочность монокристаллов твердых растворов состава 30, 40, 50, 60, 70, 80 мол % KBr в KCl после 3 месяцев хранения увеличилась по сравнению с электрической прочностью свежих кристаллов. Это увеличение ока-

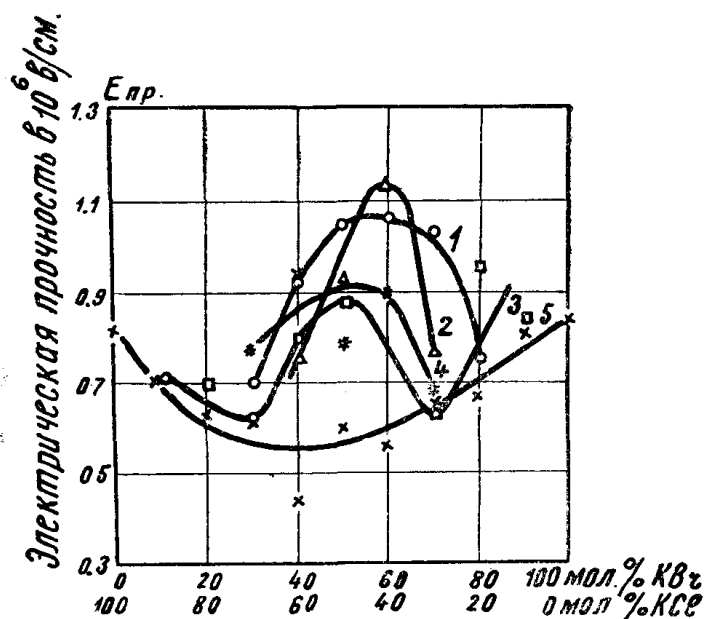
залось наиболее значительным (если сравнивать по средним значениям) для эквимольного твердого раствора для которого электрическая прочность превысила электрическую прочность отдельных компонент KCl и KBr и для твердых растворов концентраций, близких к эквимольному. Таким образом, значения электрической прочности этих 6 составов, после 3 месяцев хранения расположились по кривой с максимумом. Для максимальных значений электрической прочности образцов, хранившихся 3 месяца, закон распределения от химического состава получился иным, чем для средних значений. Максимальное значение электрической прочности в этом случае соответствует монокристаллу состава 70 мол % KBr и 30 мол % KCl.



Фиг. 1. Изменение электрической прочности ($E_{пр}$) на импульсах в зависимости от химического состава монокристаллов твердых растворов KCl—KBr
 × — $E_{пр}$. максимальное свежих образцов.
 ○ — $E_{пр}$. среднее свежих образцов.
 □ — $E_{пр}$. максимальное после 3 месяцев хранения образцов.
 ▲ — $E_{пр}$. среднее после 3 месяцев хранения образцов.
 ⊕ — $E_{пр}$. максимальное после 2 лет хранения образцов.

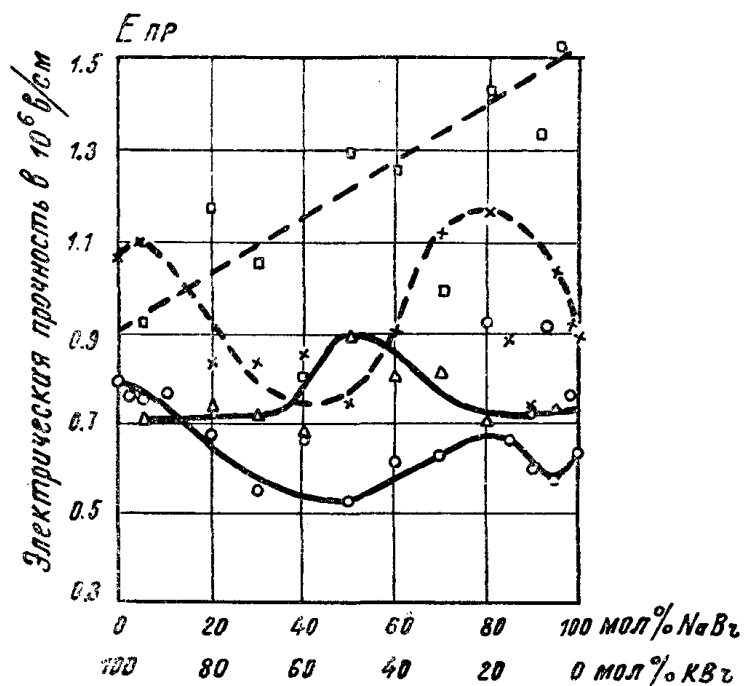
Для монокристаллов твердых растворов состава 5 и 10 мол % KBr в KCl, хранившихся в течение 2 лет, средние значения электрической прочности хорошо совпадают со средней электрической прочностью свежих образцов аналогичных концентраций. Для монокристалла эквимольного твердого раствора KCl—KBr электрическая прочность значительно выше, чем для свежих кристаллов, но, однако, ниже, чем для эквимольного кристалла, хранившегося 3 месяца.

На рис. 2 изображено изменение средних значений электрической прочности монокристаллов твердых растворов системы KCl—KBr свежих, после 3 месяцев хранения, после 6 месяцев хранения, отожженных при температуре 500°C в течение 6 часов и при 300°C в течение 40 часов в за-



Фиг. 2. Изменение электрической прочности ($E_{пр.}$) монокристаллов твердых растворов со старением.

1. ○ — $E_{пр.}$ после 3 месяцев хранения образцов.
2. ▲ — $E_{пр.}$ после отжига при 500°C в течение 6 часов.
3. □ — $E_{пр.}$ после 6 месяцев хранения образцов.
4. * — $E_{пр.}$ после отжига при 300°C в течение 40 часов.
5. × — $E_{пр.}$ свежих образцов.



Фиг. 3. Изменение электрической прочности ($E_{пр.}$) на импульсах в зависимости от химического состава твердых растворов KBr—NaBr

- — $E_{пр.}$ максимальное после 3 месяцев хранения образцов.
- ▲ — $E_{пр.}$ среднее после 3 месяцев хранения образцов.
- × — $E_{пр.}$ максимальное свежих образцов.
- — $E_{пр.}$ среднее свежих образцов.

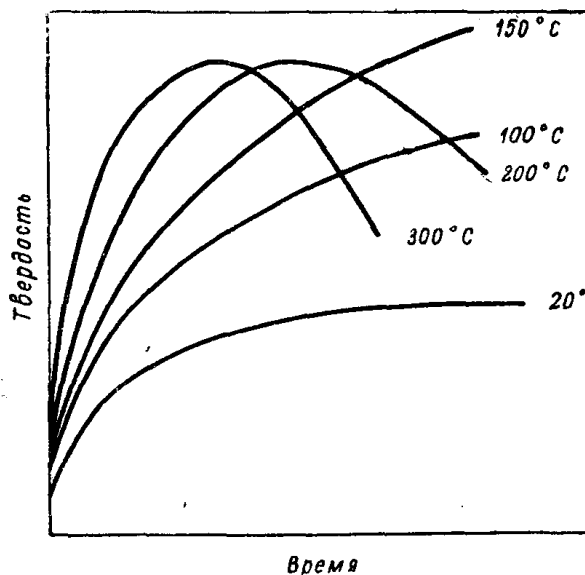
висимости от химического состава. Сравнение электрической прочности кристаллов, хранившихся до пробоя 6 месяцев и 3 месяца с электрической прочностью свежих образцов, показывает, что для небольших концентраций примесей в пределах 10—20% мол. электрическая прочность в процессе старения меняется незначительно. Для эквимольных твердых растворов наблюдается значительное увеличение электрической прочности при старении. Отжиг кристаллов также сопровождается увеличением их электрической прочности. Эффект старения после 3 месяцев хранения оказался более значителен, чем отжиг кристаллов при температуре 300 и 500°C.

На рис. 3 изображено изменение электрической прочности монокристаллов твердых растворов системы $KBr-NaBr$ свежих и после 3 месяцев хранения, в зависимости от химического состава. Электрическая прочность в процессе старения возрастает для эквимольного твердого раствора и для твердых растворов, близких к эквимольному по составу. Максимальные значения электрической прочности для этой системы, нам кажется, не являются характерными в силу большой чувствительности образцов с большим содержанием $NaBr$ к воздействию влаги, в результате чего на поверхности образцов образуется очень твердый эмалевидный слой. Электрическая прочность таких образцов повышается. Сравнивая на рис. 3 максимальные значения электрической прочности со средними для области близкой к компоненте $NaBr$ можно заметить, что образцы с высокой электрической прочностью являются, очевидно, случайными.

Изменение микротвердости и давления истечения монокристаллов твердых растворов системы $KCl-KBr$ в процессе старения

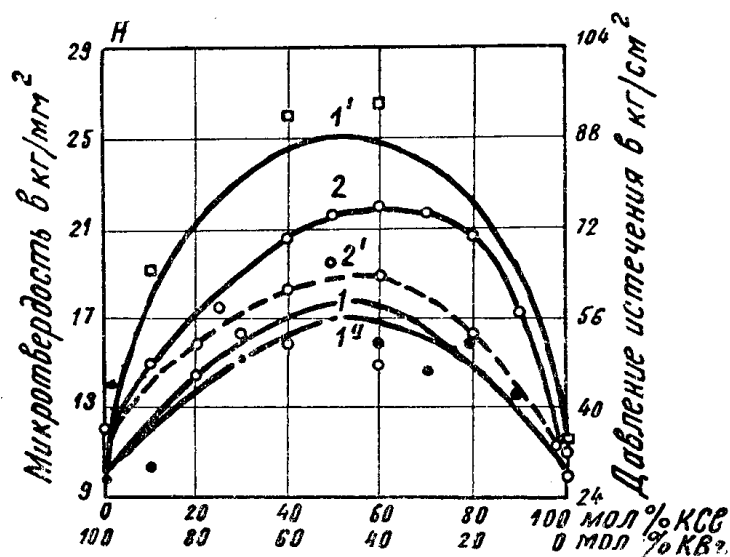
Систематические исследования зависимости между составом и твердостью сплавов, произведенные Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным [10], позволили установить основные типы диаграмм состав—твердость. Было найдено, что непрерывному твердому раствору соответствуют непрерывные кривые с максимумом для диаграмм состав—твердость и состав—давление истечения. Твердость оказалась чрезвычайно чувствительным свойством для обнаружения твердых растворов самых малых концентраций [5]. В связи с этим следует ожидать изменения твердости твердых растворов при старении.

Известно, например, что механические свойства сплава алюминия с медью повышаются не только в результате отпуска при температуре 100—300° после закалки с 500—540°, но и тогда, когда закаленные сплавы лежат долгое время при комнатной температуре. Изменение твердости сплавов при изотермическом отпуске [11] характеризуется кривыми, изображенными на рис. 4. По современным представлениям наличие максимума обусловлено тем, что в двойных сплавах при старении



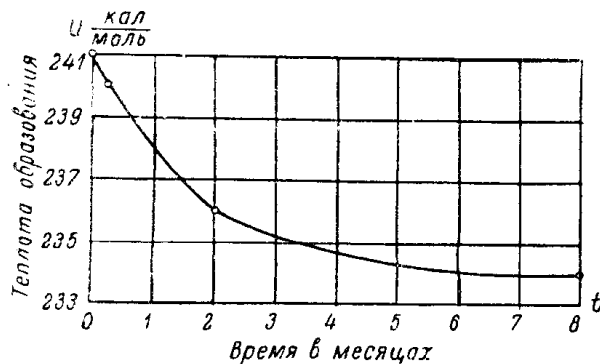
Фиг. 4. Изменение твердости дуралюмина при старении.

параллельно с выделением дисперсной второй фазы, вызывающим повышение твердости, происходит и коагуляция выделившихся кристалликов, снижающая твердость. Чем выше температура, тем быстрее сказывается влияние коагуляции. В начальной стадии старения, когда выделяющаяся



Фиг. 5. Изменение микротвердости (1,1',1'') и давления истечения (2 и 2') твердых растворов системы KCl—KBr со старением; для образцов, хранившихся 3 месяца (1'), 6 месяцев (1'') и свежих (1). Кривые 2 и 2'—построены по данным И. В. Вржесневского для свежих образцов (2) и после 5 недель хранения (2').

фаза высокодисперсна, толщина ее пластинчатых кристаллов не должна превышать нескольких десятков атомных слоев [12]. Такие тончайшие ориентировочные включения особенно сильно затрудняют скольжения в кристалле твердого раствора, резко повышая твердость последнего.



Фиг. 6. Изменение теплоты образования монокристалла твердого раствора состава 50 мол% KCl—50 мол% KBr со временем. Монокристалл был отожжен при 600°C в течение 200 часов и быстро охлажден до комнатной температуры. Кривая построена по данным Хови.

Для твердых растворов щелочно-галогидных солей в литературе не встречается данных по изменению твердости в процессе старения. Имеются данные И. Б. Вржесневского [6] по изменению давления истечения, сплавов систем KJ—KBr и KCl—KBr в зависимости от химического состава для свежих образцов и для образцов, хранившихся в течение 5 недель. На рис. 5 приведены диаграммы давления истечения—состав свежих сплавов KCl—KBr и после 5 недель. Из сопоставления этих кривых видно, что давления истечения сплавов после 5 недель понизились, хотя вид

кривой давления истечения—состав остался прежним. Аналогичное явление имеет место и для сплавов KJ—KBr.

Нами была измерена микротвердость монокристаллов твердых растворов KCl—KBr свежих и подвергнутых старению при комнатной температуре в течение 3, 6 месяцев и для эквимольного твердого раствора—в течение 2,5 лет (рис. 6). Методика определения микротвердости описана [8]. Как можно видеть на рис. 5, микротвердость как свежих образцов KCl—KBr , так и образцов, подвергнутых старению, изменяется в зависимости от химического состава по кривой с максимумом. Однако после 3 месяцев хранения кристаллов микротвердость резко повысилась по сравнению со свежими кристаллами, а после 6 наблюдается снова понижение.

Изменение теплоты образования монокристаллов эквимольных твердых растворов KCl—KBr и KBr—NaBr при старении

Изменение физических свойств (в нашем случае—электрической прочности, микротвердости и давления истечения) твердых растворов в процессе старения, очевидно, связано с перестройкой их кристаллических решеток, с изменением расположения ионов. Последнее вызывает изменение внутренней энергии твердых растворов. Для твердых растворов, образованных с поглощением тепла, внутренняя энергия характеризуется теплотой образования. Зная скорость выделения тепла, можно судить о том, насколько быстро происходит установление состояния равновесия в твердом растворе при указанной температуре. Следовательно, можем судить о скорости процесса старения. Поэтому мы считаем целесообразным привести результаты других авторов по изменению теплоты образования эквимольных твердых растворов KCl—KBr и KBr—NaBr со временем их хранения.

С. Ф. Жемчужный и Ф. Рамбах [2] установили, что теплота образования эквимольного твердого раствора KBr—NaBr , свежеприготовленного, составляет 712 кал/моль, а через 2,5 месяца—уже только 250 кал/моль, т. е. за 2,5 месяца твердый раствор при своем разложении выделяет около 60% поглощенного при своем образовании тепла. Электрическая прочность этих кристаллов по нашим данным примерно за это же время увеличилась с $0,54 \cdot 10^6$ до $0,9 \cdot 10^6$ в/см.

В. Хови [3] исследовал изменение теплоты образования твердых растворов системы KCl—KBr в зависимости от температуры и времени отжига и эквимольного твердого раствора в зависимости от времени старения при комнатной температуре.

На рис. 6 представлено изменение теплоты образования монокристалла эквимольного твердого раствора KCl—KBr в зависимости от времени старения при комнатной температуре по данным Хови. Монокристалл был выращен из расплава, отожен в течение 200 часов при температуре 600°C и быстро охлажден.

График изменения теплоты образования показывает, что наиболее существенное уменьшение теплоты образования монокристалла происходит в пределах первых 2 месяцев; затем с 2 до 8 месяцев это изменение очень незначительно. Сопоставляя изменение электрической прочности и микротвердости (рис. 2 и 5) с изменением теплоты образования (рис. 6) для монокристаллов эквимольных твердых растворов KCl—KBr , можно видеть, что электрическая прочность, микротвердость и теплота образования наиболее значительно меняются к 2—3 месяцам естественного старения.

Эффект увеличения электрической прочности в процессе естественного старения превосходит эффект отжига (искусственное старение, рис. 2), точно так же, как и „уменьшение“ энергии в процессе старения превосходит эффект, обусловленный отжигом“ [3].

Выводы

1. В процессе естественного старения монокристаллов твердых растворов щелочно-галогидных солей $KCl-KBr$ и $KBr-NaBr$ наблюдается повышение электрической прочности и микротвердости и уменьшение теплоты образования. Для эквимольных твердых растворов и близких к ним по составу на определенной стадии старения электрическая прочность превышает прочность кристаллов чистых компонент.

2. Электрическая прочность и микротвердость монокристаллов твердых растворов $KCl-KBr$ в процессе старения вначале резко увеличивается, затем начинает понижаться.

3. Отжиг смешанных кристаллов $KCl-KBr$ при температуре 300 и 500°C также приводит к увеличению электрической прочности. Однако эффект старения в естественных условиях превосходит эффект старения при отжиге (искусственное старение).

Пользуясь случаем, выражаю глубокую благодарность А. А. Воробьеву за руководство работой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курнаков Н. С. Собрание избранных работ, т. 1, 1938.
2. Жемчужный С. Ф. и Рамбах. Ф. Известия СПбПИ, 12, 349, 1909.
3. Noví V. App. Acad. Scienc. Fenn, A 1, 55, 1—54, 1948.
4. Уманский Я. С., Трапезников А. К., Китайгородский А. И. Рентгенография, Машгиз, 1951, 276—282.
5. Курнаков Н. С. и Погодин С. А. ИСФХА, 16, 1, 7—11, 1943.
6. Вжресневский И. Б. ЖРФХО X, 43, 1364—1392, 1911.
7. Hippeit A. V. zs. f. Physik, 88, 358, 1934. A. V. Hippeit and. G. Lec. Phys. Rev 59, 824, 1941.
8. Кислина А. Н. Известия ТПИ, настоящий выпуск, стр. 125.
9. Трубицын А. М. Настоящий выпуск, стр. 119.
10. Курнаков Н. С. Жемчужный С. Ф. ЖРФХО, 45, ч. 1, 1004, 1913.
11. Жданов Г. С., Уманский Я. С. Рентгенография, ч. II.
12. Архаров В. И. Тр. института физики металлов, АН СССР, 16 26—39, 1955.

Томский политехнический
институт.
