

## О ДИФфуЗИИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

П. А. САВИНЦЕВ, В. Я. ЗЛЕНКО, М. И. ИГНАТЬЕВА

(Представлено научным семинаром радиотехнического факультета)

В контакте двух и большего числа разнородных веществ температура плавления может быть понижена по сравнению с температурой плавления исходных веществ. Это явление известно под названием контактного плавления [1 ÷ 3]. Для выяснения природы контактного плавления необходимо изучить свойства контакта разнородных кристаллов при разных температурах, обратив особое внимание на выяснение вопроса о подвижности частиц в контакте и связанных с ней диффузионных процессах.

Изучались диффузионные явления в контакте щелочно-галогидных кристаллов NaCl—NaBr, NaCl—KCl, KCl—KBr, могущих образовывать твердые растворы. Монокристаллы нагревались отдельно, а затем, будучи приведенными в контакт, выдерживались в течение определенного времени при температуре более низкой, чем температура контактного плавления. После охлаждения изучалась поверхность образцов с помощью микроскопа, измерялась микротвердость и определялся химический состав на различных расстояниях от контактирующей поверхности.

Таблица 1

Коэффициент диффузии в  $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$  системы KCl—NaCl

| Тип диффузии | Температура, °C      |                    |                     |                     |                     |                     |
|--------------|----------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|              | 450                  | 505                | 535                 | 576                 | 595                 | 623                 |
| KCl по NaCl  | $5 \cdot 10^{-9}$    | $3 \cdot 10^{-7}$  | $0,8 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$   | $2,5 \cdot 10^{-6}$ | $2,7 \cdot 10^{-6}$ |
| KCl в NaCl   | $4,4 \cdot 10^{-11}$ | $5 \cdot 10^{-10}$ | $1,6 \cdot 10^{-9}$ | $1,8 \cdot 10^{-9}$ | $2,1 \cdot 10^{-9}$ | $7,3 \cdot 10^{-9}$ |

Для системы KCl—NaCl оценивался коэффициент объемной и поверхностной диффузии. Результаты приведены в табл. 1, из которой видно, что коэффициент поверхностной диффузии превышает коэффициент объемной диффузии в сотни и тысячи раз. Однако в области температур 535—623 °C коэффициент объемной диффузии возрастает быстрее, чем коэффициент поверхностной диффузии. Видимо, роль

поверхностной диффузии в контакте  $\text{NaCl—KCl}$  особенно велика при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$ .

Значения микротвердости на различных расстояниях от контакта  $\text{KCl—NaCl}$ ,  $\text{KCl—KBr}$  приводятся в табл. 2, из которой видно, что по мере удаления от контактной поверхности микротвердость убывает.

Микроскопические исследования позволили обнаружить изменения рельефа контактных поверхностей  $\text{KCl—NaCl}$ ,  $\text{KCl—KBr}$ ,  $\text{NaCl—NaBr}$  при температурах, близких к температуре контактного плавления.

При выдержке в несколько минут на поверхности кристалла с меньшей постоянной решетки вырастают ступенчатые пирамиды, а на поверхности кристалла с большей постоянной решетки появляются ямки. При этом оказывается, что грани ступенек и ямок параллельны плоскостям (100).

С увеличением времени выдержки наблюдается рост пирамид и пор. Последние встречаются не только на поверхности кристалла, но и в объеме.

При контактировании кристаллов  $\text{NaCl—KCl}$  и  $\text{NaCl—NaBr}$  поры наблюдаются в  $\text{KCl}$  и  $\text{NaBr}$ . В опытах с парой  $\text{KCl—KBr}$  поры возникают в кристалле  $\text{KBr}$ . Таким образом, поры образуются в кристаллах с меньшей энергией связи частиц. Из этих кристаллов при взаимной диффузии уходит больше частиц, чем из кристаллов с большей энергией связи.

Изучались электрические свойства контакта разнородных кристаллов, могущих образовывать эвтектики и твердые растворы при разных температурах.

Температурная зависимость логарифма электропроводности системы  $\text{KCl—LiCl}$ ,  $\text{Kl—NaCl}$ ,  $\text{Kl—NaBr}$  представлена в табл. 3, из которой видно следующее. В эвтектической системе  $\text{KCl—LiCl}$  резкое увеличение электропроводности наблюдается начиная с температуры  $320^\circ$ . При температуре, близкой к  $360^\circ$ , электропроводность смеси эвтектических порошков превышает электропроводность чистых веществ, входящих в состав эвтектики, в десятки и сотни раз. При температуре  $370^\circ$  наблюдалось еще более резкое возрастание тока и плавление смеси  $\text{KCl—LiCl}$ .

В эвтектической смеси  $\text{Kl—NaCl}$  перегиб на кривой электропроводности наблюдался при температуре  $410^\circ$ . Резкое увеличение тока, связанное с плавлением образца, имело место при температуре  $490^\circ$ .

Таким образом, особые свойства контакта разнородных кристаллов начинают проявляться у эвтектической системы  $\text{KCl—LiCl}$  за  $50^\circ$  до температуры контактного плавления, а у системы  $\text{Kl—NaCl}$  за  $80^\circ$ .

В системе  $\text{Kl—NaBr}$ , дающей твердый раствор, кривая электропроводности в зависимости от температуры имеет такой же вид, как и кривая электропроводности системы  $\text{Kl—NaCl}$ ,  $\text{KCl—LiCl}$ . Перегиб наблюдается при температуре  $470^\circ$ , а быстрый рост тока, соответствующий плавлению, при температуре  $570^\circ$ . На графике электропроводности чистых солей в исследуемом температурном интервале особых точек не наблюдается.

Наблюдаемая зависимость электропроводности от температуры находится в хорошем согласии с вышеописанными опытами по диффузии. Перегиб на кривой электропроводности объясняется образованием в контакте и вблизи него твердого раствора, обладающего повышенной по сравнению с чистым кристаллом электропроводностью.

Таким образом, в контакте разнородных кристаллов систем с неограниченной и ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии наблюдаются диффузионные процессы, в результате кото-

рых на поверхности контактирующих кристаллов образуется слой, обладающий пониженной температурой плавления.

Таблица 2

**Микротвердость кристаллов на различных расстояниях от контакта**  
KCl—KBr и KCl—NaCl

| Контакт KCl—KBr при 680°C в течение 360 минут |                                 |                           | Контакт KCl—NaCl при 505°C в течение 330 минут |                                 |                           |
|-----------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| кристаллы                                     | удаление от поверхности в $\mu$ | микротвердость, $кг/мм^2$ | кристаллы                                      | удаление от поверхности в $\mu$ | микротвердость, $кг/мм^2$ |
| KCl                                           | 30                              | 22                        | KCl                                            | 90                              | 30                        |
|                                               | 40                              | 20                        |                                                | 170                             | 23                        |
|                                               | 80                              | 19                        |                                                | 290                             | 19                        |
|                                               | 110                             | 15                        |                                                |                                 |                           |
| KBr                                           | 25                              | 21                        | NaCl                                           | 150                             | 27                        |
|                                               | 28                              | 20                        |                                                | 160                             | 25                        |
|                                               | 44                              | 18                        |                                                | 440                             | 22                        |
|                                               | 120                             | 12                        |                                                |                                 |                           |

Таблица 3

**Зависимость логарифма электропроводности щелочно-галогидных кристаллов от температуры**

| С и с т е м ы                  |             |                               |             |                               |             |
|--------------------------------|-------------|-------------------------------|-------------|-------------------------------|-------------|
| 59 мол. % KCl + 41 мол. % LiCl |             | 50 мол. % KI + 50 мол. % NaCl |             | 50 мол. % KI + 50 мол. % NaBr |             |
| t°C                            | lg $\sigma$ | t°C                           | lg $\sigma$ | t°C                           | lg $\sigma$ |
| 130                            | —8,06       | 150                           | —8,35       | 318                           | —7,64       |
| 143                            | —7,77       | 181                           | —8,28       | 350                           | —7,23       |
| 192                            | —6,9        | 223                           | —8,08       | 387                           | —6,80       |
| 233                            | —6,19       | 280                           | —8,07       | 421                           | —6,39       |
| 281                            | —5,84       | 331                           | —7,69       | 455                           | —6,03       |
|                                |             |                               |             | 470                           | —5,90       |
| 324                            | —5,22       | 384                           | —5,79       | 491                           | —5,55       |
|                                |             | 410                           | —5,40       |                               |             |
| 360                            | —4,09       | 440                           | —4,84       | 511                           | —3,71       |
| 368                            | —2,96       | 480                           | —2,75       | 530                           | —2,58       |
| 370                            | плавление   | 490                           | плавление   | 550                           | —2,28       |
|                                |             |                               |             | 570                           | плавление   |

ЛИТЕРАТУРА

1. Саратовкин Д. Д. и Савинцев П. А., Образование жидкой фазы в месте контакта двух кристаллов, составляющих эвтектическую пару, ДАН СССР, 33, № 4, 1941.
2. Саратовкин Д. Д. и Савинцев П. А. Эффект контактного плавления как причина пикоплаваемости эвтектик, ДАН СССР, 52, № 9, 1947.
3. Савинцев П. А. и Аверичева В. Е., Контактное плавление кристаллов, Известия вузов МВО СССР, Физика, № 1, 1957.