

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-галоидных 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 $см^2 \cdot сек^{-1}$ 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 NaCl—KCl особенно велика при температурах ниже 500 °С.

Значения микротвердости на различных расстояниях от контакта KCl—NaCl, 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 KCl—NaCl, KCl—KBr, 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 NaCl—KCl и NaCl—NaBr поры наблюдаются в KCl и NaBr. В опытах с парой KCl—KBr поры возникают в кристалле 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 KCl—LiCl, KCl—NaCl, KCl—NaBr представлена в табл. 3, из которой видно следующее. В эвтектической системе KCl—LiCl резкое увеличение электропроводности наблюдается начиная с температуры 320°. При температуре, близкой к 360°, электропроводность смеси эвтектических порошков превышает электропроводность чистых веществ, входящих в состав эвтектики, в десятки и сотни раз. При температуре 370° наблюдалось еще более резкое возрастание тока и плавление смеси KCl—LiCl.

В эвтектической смеси KCl—NaCl перегиб на кривой электропроводности наблюдался при температуре 410°. Резкое увеличение тока, связанное с плавлением образца, имело место при температуре 490°.

Таким образом, особые свойства контакта разнородных кристаллов начинают проявляться у эвтектической системы KCl—LiCl за 50° до температуры контактного плавления, а у системы KCl—NaCl за 80°.

В системе KCl—NaBr, дающей твердый раствор, кривая электропроводности в зависимости от температуры имеет такой же вид, как и кривая электропроводности системы KCl—NaCl, KCl—LiCl. Перегиб наблюдается при температуре 470°, а быстрый рост тока, соответствующий плавлению, при температуре 570°. 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 ρ	микротвердость, $KГ/мм^2$	кристаллы	удаление от поверхности в ρ	микротвердость, $KГ/мм^2$
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

Системы					
59 мол. % KCl + +41 мол. % LiCl		50 мол. % KI + +50 мол. % NaCl		50 мол. % KI + +50 мол. % NaBr	
$t^\circ C$	$lg\sigma$	$t^\circ C$	$lg\sigma$	$t^\circ C$	$lg\sigma$
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 низкоплавокости эвтектик, ДАН СССР, 52, № 9, 1947.
3. Савинцев П. А. и Аверичева В. Е., Контактное плавление кристаллов, Известия вузов МВО СССР, Физика, № 1, 1957.