

УДК 537.9

РЕАНИМАЦИЯ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ КОМПЛЕКСНОГО ТЕПЛОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

© Л.Г. Карьев, Ю.А. Кочергина, В.А. Федоров

Ключевые слова: ионный кристалл; трещина; залечивание; ионный ток; интервалы проводимости; рекомбинационная кристаллизация.

Аналитически получены зависимости температуры нагрева кристалла и интервала времени, соответствующие восстановлению сплошности, от величины электрического напряжения на образце. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментом.

Залечивание несплошностей в кристаллах можно осуществить внешним всесторонним давлением, превосходящим предел упругости материала [1–2], или за счет диффузии атомов вещества в области нарушенных связей. И в том, и в другом случаях активизация процесса залечивания может быть связана с повышением температуры. Восстановлению нарушенных связей способствуют также фазовые переходы, градиенты температуры, упругих напряжений, внешних электрических и магнитных полей, сопровождающиеся массопереносом [3–6]. Известно, что в твердых электролитах массоперенос в соответствующих интервалах температуры осуществляется ионным током [7].

Ранее [8] экспериментально была показана возможность залечивания трещин в ЩГК при протекании ионного тока в температурных интервалах примесной и собственной проводимости и небольших усилиях сжатия кристалла. На ранних стадиях такого воздействия на соединяемых поверхностях трещины появляются локальные необратимые изменения в виде монокристаллических наслоений. Последние, развиваясь, перемыкают русло трещины. При этом происходит локальное восстановление сплошности кристалла.

Цель работы – аналитически определить взаимосвязь параметров (температуры, времени выдержки, приложенного напряжения) термоэлектрического воздействия на кристалл, содержащий сквозную трещину по плоскости спайности, приводящих к восстановлению сплошности.

Рассмотрим кристалл с введенной в него сквозной трещиной по плоскости первичной спайности, находящийся в вакууме (0,01 Па). Кристалл, размещенный между электродами с напряжением U_0 , будем нагревать до температуры T_0 .

Кристалл со сквозной трещиной скола можно рассматривать как два последовательно соединенных сопротивления:

$$R_1 = \rho_1(T) \cdot d_0 / S ; R_2 = \rho_2(T) \cdot l_2(t) / S , \quad (1)$$

где R_1 , R_2 , $\rho_1(T)$, $\rho_2(T)$ – сопротивления и удельные сопротивления собственно кристалла и зазора между

берегами трещины; $l_2(t)$ – расстояние между берегами, в зависимости от времени; d_0 – толщина кристалла; S – площадь одного из электродов, между которыми находится кристалл. Очевидно:

$$l_2(t) = l_{20} - a \cdot Y(t) / qn_S , \quad (2)$$

где l_{20} – исходное расстояние между берегами трещины; n_S – количество одноименно заряженных ионов в атомной плоскости площадью S ; a – межплоскостное расстояние; q – заряд иона; $Y(t) = \int_0^t I(t) dt$ – общий

заряд, прошедший через площадь S за время t ; $I(t)$ – сила тока через кристалл с трещиной; t – время.

Тогда интервал времени, соответствующий моменту залечивания трещины (t_3), можно определить из выражения:

$$l_{20}(t) = a \cdot Y(t_q) / qn_S . \quad (3)$$

Если пренебречь массой электродов и теплоотводом по нихромовым тоководам, то получим систему уравнений, представляющих собой закон Ома для участка цепи с кристаллом и закон Джоуля–Ленца:

$$\begin{cases} U_0 S / I(t) = \rho_1(T) d_0 + \rho_2(T) (l_{20} - a Y(t) / qn_S) \\ U_0 I(t) dt = cm dT + (T^4 - T_0^4) (S_0 \sigma_1 + 2S \sigma_3) dt, \end{cases} \quad (4)$$

где m и c – масса и удельная теплоемкость кристалла; S_0 – его боковая поверхность; σ_1 и σ_3 – коэффициенты теплового излучения с поверхности кристалла и электродов соответственно. Начальные условия: при $t = 0$, $T = T_0$, $I = I_0 = U_0 S / (\rho_1(T_0) \cdot d_0 + \rho_2(T_0) l_{20})$, которые совместно с (3) и с условием $T(t) < T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления кристалла) позволяют оценить параметры состояния образца с трещиной в процессе залечивания.

Зависимости $\rho_1(T)$ и $\rho_2(T)$ определяли следующим образом. Для фтористого лития (с содержанием примесей $\sim 10^{-3}$ вес. %) экспериментально, в вакууме, была построена зависимость логарифма удельной проводимости от абсолютной температуры $\ln\sigma_k(1/T)$ для сплошного кристалла и для зазора между берегами, введенной по плоскости первичной спайности сквозной трещины – $\ln\sigma_{тр}(1/T)$ (рис. 1). Для зазора эта зависимость так же представляется двумя интервалами проводимости – низкотемпературным и высокотемпературным.

Появление эмиссионного тока регистрировали только при температурах $T \geq 573$ К.

Проводимость σ_k щелочногалогидных кристаллов удовлетворяет зависимости $\sigma_k = A \cdot \exp(-W/kT)$ [9–10], где A – термический коэффициент электропроводности; W – энергия активации процесса; k – постоянная Больцмана. Очевидно, такой же зависимости (с точностью до коэффициентов) подчиняется проводимость участка «поверхность кристалла – электрод» (σ_0), т. к. в обоих случаях она определяется идентичным вероятностным механизмом [11]. Во втором случае аналогом W будет энергия сублимации поверхностного иона W_0 (без учета энергии восстановления иона на электроде), электронная эмиссия в исследуемых кристаллах практически отсутствует [11].

Таким образом, определив экспериментально зависимость $\ln\sigma_0(T)$, получили значения W_0 для ионов Li^+ и F^- , соответственно: 2,16 и 5,02 эВ. Это подтверждает преимущественно анионный характер эмиссионного тока между берегами искусственно введенной макротрещины.

Из этих зависимостей были получены $\rho_1(T)$ и $\rho_2(T)$.

Залечивание происходит только на высокотемпературном интервале проводимости. Для этого интервала:

$$\rho_1(T) = 5,88 \cdot 10^{-8} \exp(20733,29/T) \text{ и } \rho_2(T) = 1,04 \cdot 10^{-7} \times \exp(25036,39/T).$$

Результаты расчетов уравнений показаны на рис. 2а, 2б.

Из рис. 2а видно, что время восстановления сплошности зависит не только от температуры нагрева кристалла, но более существенно от приложенного к кристаллу напряжения. Последнее создает направленное движение ионов, приводящее к восстановлению сплошности кристалла.

Температура кристалла при залечивании выше температуры в печи за счет выделения джоулева тепла. Небольшое изменение температуры в печи практически не влияет на процесс залечивания. Тогда как увеличение напряжения уменьшает не только время залечивания, но и приводит к большему нагреву кристалла за счет выделения джоулева тепла (рис. 2б).

Расчеты хорошо согласуются с экспериментом. Отличие проявляется в том, что малым расчетным временам залечивания в экспериментах соответствовали лишь «островки» залеченных зон – многочисленные наслоения, перемыкающие берега трещины. Это связано с тем, что в момент подачи на образец напряжения U_0 в первую очередь возникают эмиссионные токи в локальных участках с минимальным расстоянием между плоскостями трещины (например, ступеньки скола), обуславливая тем самым появление перемычек. Эмиссия положительных ионов Li^+ с участков поверхности, соседних с залечившимися, уже не так активна (даже с учетом того, что эти участки бомбардируются отрицательными ионами F^-). Ионам Li^+ выгоднее двигаться внутри вещества, чем преодолевать энергетический барьер – поверхность. Поэтому за малое время залечивания залечиться вся поверхность под электродом просто не успевает (рис. 3).

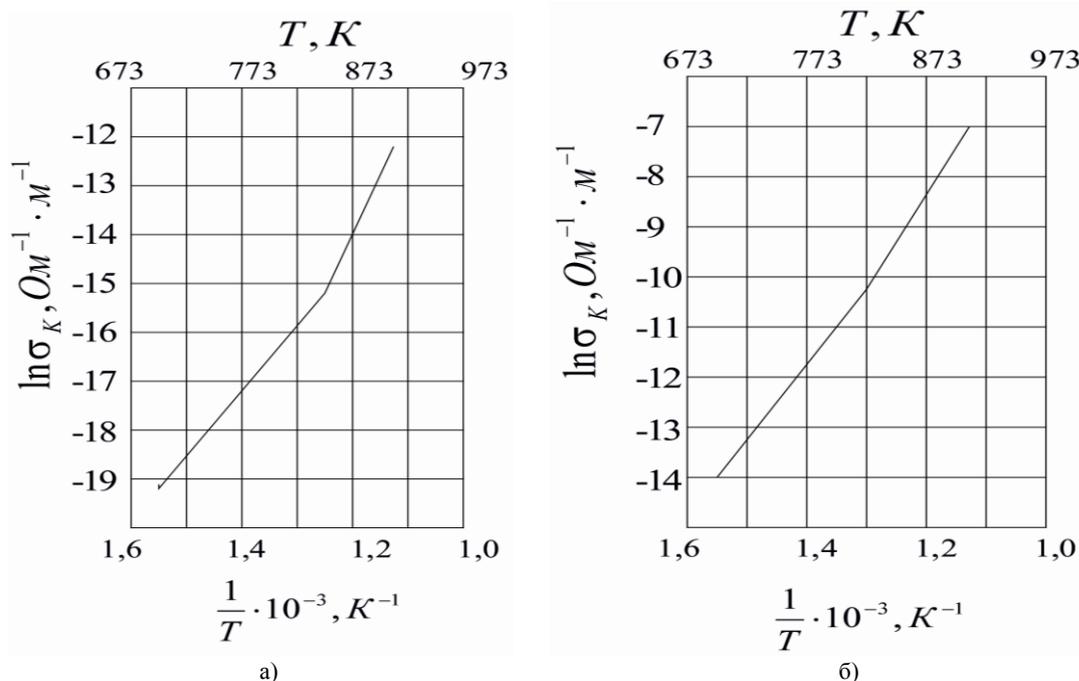


Рис. 1. Зависимость $\ln\sigma_k(1/T)$ и $\ln\sigma_{тр}(1/T)$ для: а – монокристалла LiF (10^{-3} вес. %); б – кристалла с зазором между берегами сквозной трещины скола. Вакуум (0,01 Па)

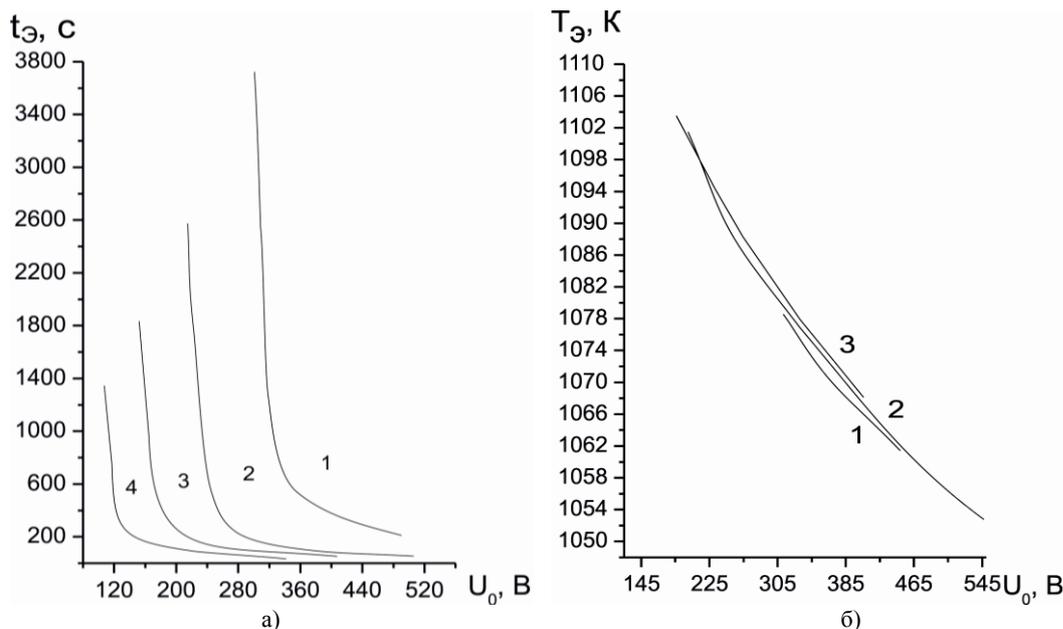


Рис. 2. Зависимость промежутка времени, в течение которого происходит залечивание трещины, от напряжения (U_0) при различных температурах в печи: 1 – 843 К, 2 – 873 К, 3 – 903 К, 4 – 943 К; зависимость температуры образца, соответствующей залечиванию трещины, от внешнего напряжения (U_0) при различных температурах в печи: 1 – 843 К, 2 – 903 К, 3 – 943 К



Рис. 3. Поверхность скола, перпендикулярная руслу обрабатываемой трещины, в области восстановленной плоскости

Следует заметить, что процесс образования заживленной зоны зависит от параметров воздействия на кристалл (U_0 , T_0). При повышенных U_0 , T_0 на всем участке под электродом образуется наслоение, перемыкающее с течением времени берега трещины. При умеренных параметрах заживление происходит постепенно, и в первую очередь – в участках возникновения первичного эмиссионного тока. С течением времени возникают наслоения на соседних участках, превращаясь в локальные заживленные зоны, и т. д. Этот процесс идет до тех пор, пока не заполнится вся область несплошности (под электродом). Таким образом, механизм залечивания представляется следующим.

Противоположные поверхности несплошности (например, берега трещины) по-разному реагируют на воздействие электрическим полем.

В части кристалла, находящейся на положительном электроде, перемещаются в основном в направлении поля к поверхности трещины более подвижные ионы Li^+ и ионы примеси [12]. Ионы F^- практически непод-

вижны. Поверхность скола при этом заряжается положительно без разрушения кристаллической решетки. Являясь энергетическим барьером для ионов Li^+ и примесей, поверхность препятствует до некоторой степени эмиссии последних.

В противоположность этому отрицательно заряженная поверхность скола обедняется положительным зарядом, диффундирующим к отрицательному электроду. Межионные кулоновские силы и внешнее электрическое поле способствуют отрыву ионов F^- , что приводит к разрушению поверхностных слоев кристаллической решетки. Возникающий анионный эмиссионный ток, бомбардируя положительно заряженную поверхность, приводит к деформационным сдвигам. Энергия ионов F^- при отмеченных параметрах достигает ~ 70 эВ. Пробой возникает в первую очередь в участках концентрации электрического поля (например, на ступеньках скола).

Образование кристаллических наслоений связано с тем, что при бомбардировке ионами F^- положительно заряженной поверхности в зонах пластических сдвигов имеет место эмиссия ионов Li^+ . В результате рекомбинационной кристаллизации на положительно заряженной поверхности происходит образование кристаллических наслоений (наростов).

ВЫВОДЫ

Залечивание трещин в ионных кристаллах возможно путем организации при нагреве направленного потока ионов через полость дефекта.

Одновременное воздействие на кристалл нагрева и электрического поля приводит к появлению монокристаллических наслоений на поверхности искусственно введенной трещины. Наслоения образуются в процессе рекомбинационной кристаллизации, а кинетика их развития и восстановление сплошности обусловлены раз-

личием подвижности ионов разного знака в процессе локализованного электролиза и внешним механическим воздействием.

Экспериментально определена работа выхода ионов разных знаков с поверхности LiF, составившая 2,16 и 5,02 эВ для Li^+ и F^- ионов соответственно, при $T \geq 573$ К и напряженности электрического поля $E \sim 7 \cdot 10^6$ В/м. Эти результаты подтверждают преимущественно анионный характер ионного тока и предложенный механизм залечивания несплошности.

Установлены зависимости температуры кристалла, соответствующей восстановлению сплошности, и интервала времени залечивания от приложенного к кристаллу электрического напряжения и температуры в печи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гезузин Я.Е., Кононенко В.Г., Чан Ван Тоан. О залечивании изолированной поры в монокристалле под влиянием давления всестороннего сжатия // Порошковая металлургия. 1976. № 2. С. 26.
2. Гезузин Я.Е., Дзюба А.С., Косевич А.М. Залечивание изолированной поры в кристаллическом теле под влиянием всестороннего давления // ФТТ. 1963. Т. 5. № 8. С. 2219.
3. Финкель В.М., Иванов В.П., Зайцева О.П., Тялин Ю.И. Залечивание трещин в изогнутых кристаллах // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 3119.
4. Косевич А.М., Фельдман Э.П., Стрельцов В.А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 10. С. 3006.
5. Подстригач Я.С., Шевчук П.Р., Онуфрик Т.М. Диффузионное залечивание под напряжением дефектов типа упругих сферических макровключений // Физ.-хим. механика материалов. 1975. Т. 11. № 1. С. 19.
6. Гермель В., Корнюшин Ю.В., Ошкандеров С.П. [и др.] Исследование диффузионного залечивания микропор в условиях джоулева нагрева // Металлофизика. 1980. Т. 2. № 5. С. 74.
7. Хладик Дж. Физика электролитов. М., 1978.
8. Иванов В.П., Карьев Л.Г., Федоров В.А. Залечивание трещин в щелочногалоидных кристаллах ионным током // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 1. С. 117.
9. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. М., 1962.
10. Федоров В.А., Финкель В.М., Куранова В.А., Плотников В.П., Тялин Ю.И. Механизм и кинетика зарождения упругих каналов Розе первого рода в кальците // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 5. С. 1322.
11. Уэрт Ч., Томсон Р. Физика твердого тела. М., 1969.
12. Иоффе А.Ф. Избранные труды. Л., 1974.

Поступила в редакцию 23 августа 2012 г.

Karyev L.G., Kochergina Y.A., Fedorov V.A. IONIC CRYSTALS RESUSCITATION IN A COMPLEX HEAT-ELECTRIC IMPACT

The dependence of the temperature of heating of the crystal and the time interval corresponding to the restoration of continuity, the value of the voltage across the sample is analytically derived. The calculation results are compared with experiment.

Key words: ionic crystal; crack; healing; ion current; conduction intervals; recombination crystallization.