

О СВЯЗИ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ С ЗАМЕЩЕННЫМ ГАЛОИДОМ

А. А. ВОРОБЬЕВ и А. М. ТРУБИЦЫН

Исследованиями последних лет установлено существование связи электрической прочности с рядом физико-химических характеристик вещества и его химическим составом.

А. А. Воробьев [1] показал, что электрическая прочность монокристаллов щелочно-галогидных солей увеличивается с ростом энергии кристаллической решетки. Это положение подтверждается результатами наших экспериментов (рис. 1). Максимальное и среднее значения импульсной электрической прочности монокристаллов KJ , KBr , KCl , $NaBr$ и $NaCl$ закономерно возрастает с увеличением энергии кристаллической решетки.

Из-за отсутствия надежных данных относительно изменения энергии кристаллической решетки с изменением химического состава твердых растворов щелочно-галогидных солей не представляется возможным непосредственно сопоставить значения электрической прочности и энергии решетки этих твердых растворов.

Одной из величин, связанных с энергией кристаллической решетки, является теплота образования соединения. Если на образование твердого тела приходится затрачивать значительное количество энергии, т. е. процесс образования происходит с поглощением тепла, тогда устойчивость химического соединения будет невелика и взаимосвязи частиц могут быть разрушены действием относительно небольших внешних усилий. Соединения такого типа со временем самопроизвольно распадаются, что и было доказано школой академика Н. С. Курнакова [2]. Если же при образовании твердого тела тепло выделяется, то для разрушения его потребуется тем больше энергии, чем больше тепла выделится при образовании.

По данным Е. К. Завадовской [3] у монокристаллов чистых щелочно-галогидных солей при неизменном щелочном металле и замещении галогенида электрическая прочность растет с увеличением теплоты, выделяющейся при образовании твердого соединения. Мы воспользовались работами Н. С. Курнакова, С. Ф. Жемчужного и других [2, 4, 5] и сопоста-

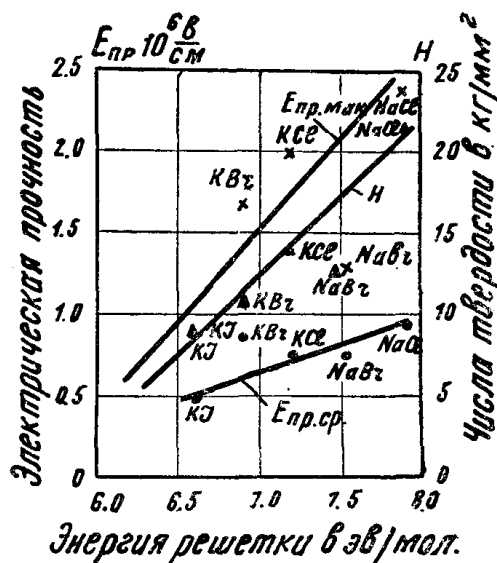


Рис. 1. Зависимость электрической прочности и микротвердости от энергии решетки кристаллов щелочно-галогидных солей.

вили результаты наших измерений импульсной электрической прочности твердых растворов с разностью теплот растворения в воде механической смеси и твердого раствора одинакового веса и состава (величина Q). Поскольку образование этих твердых растворов происходит с поглощением некоторого избыточного количества тепла по сравнению с механической смесью, величина Q является мерой неустойчивости твердого раствора.

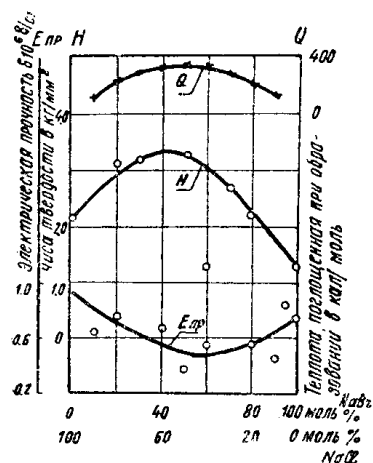


Рис. 2. Зависимость электрической прочности ($E_{пр}$), микротвердости (H) и теплоты, поглощенной при образовании твердого раствора (Q), от состава монокристаллов Система $\text{NaCl}-\text{NaBr}$.

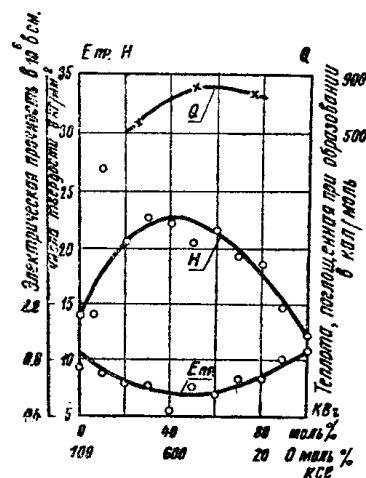


Рис. 3. Зависимость электрической прочности ($E_{пр}$), микротвердости (H) и теплоты, поглощенной при образовании твердого раствора (Q), от состава монокристаллов Система $\text{KCl}-\text{KBr}$.

Можно ожидать, что характер изменения электрической прочности в зависимости от состава твердого раствора будет обратный по отношению к изменению величины Q с составом. Приведенные на рис. 2, 3 и 4 графики показывают, что высказанные соображения хорошо согласуются с экспериментальными данными. Аналогичное соотношение электрической прочности и величины Q было установлено А. Ф. Городецким [6] по данным других авторов для систем $\text{KCl}-\text{RbCl}$, $\text{KI}-\text{KBr}$ и $\text{KI}-\text{NaI}$. Во всех случаях росту величины Q соответствует уменьшение электрической прочности твердых растворов и, наоборот, увеличение электрической прочности твердых растворов совпадает с уменьшением величины Q .

Отметим также, что для исследованных нами систем твердых растворов ход зависимостей электрической прочности и температуры плавления от химического состава совпадают. В качестве иллюстрации на рис. 5 приведены графики указанных зависимостей для системы $\text{KCl}-\text{KBr}$. Таким образом, с уменьшением устойчивости твердых растворов щелочно-галогидных солей так же, как и при уменьшении устойчивости чистых солей, наблюдается понижение электрической прочности.

Другой величиной, связанной с энергией кристаллической решетки, является поверхностная энергия кристалла. Физический смысл и методы определения поверхностной энергии кристаллов подробно рассмотрены в работах В. Д. Кузнецова [7, 8]. В. В. Ефремова и П. А. Савинцев [9] при разных методах измерения получили уменьшение поверхностной энергии с ростом количества примесной соли в системах твердых растворов $\text{KCl}-\text{NaCl}$ и пришли к выводу, что:

1) с увеличением содержания примеси уменьшается энергия диспергирования кристалла, что, очевидно, связано с ослаблением сил взаимодействия в решетке;

2) поскольку поверхностная энергия характеризует меру прочности кристалла, следует ожидать уменьшения прочности кристалла с ростом количества примесей.

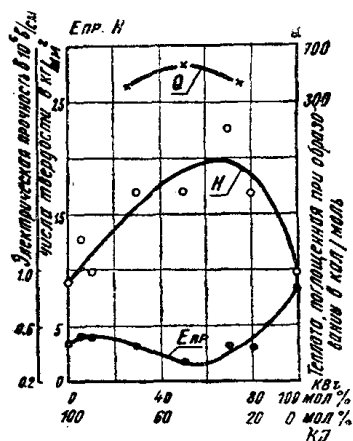


Рис. 4. Зависимость электрической прочности ($E_{пр}$), микротвердости (H) и теплоты, поглощенной при образовании твердого раствора (Q), от состава монокристаллов Система $KJ-KBr$.

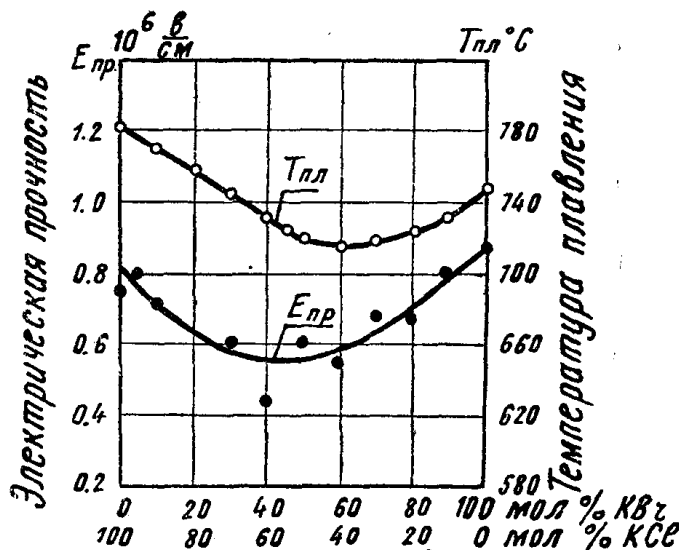


Рис. 5. Изменение электрической прочности ($E_{пр}$) и температуры плавления ($T_{пл}$) в зависимости от химического состава монокристаллов твердых растворов $KCl-KBr$.

Последующие исследования П. А. Савинцева и В. В. Куцепаленко [10] показали, что зависимость поверхностной энергии от состава монокристаллов системы $KCl-KBr$ выражается кривой с минимумом (рис. 6).

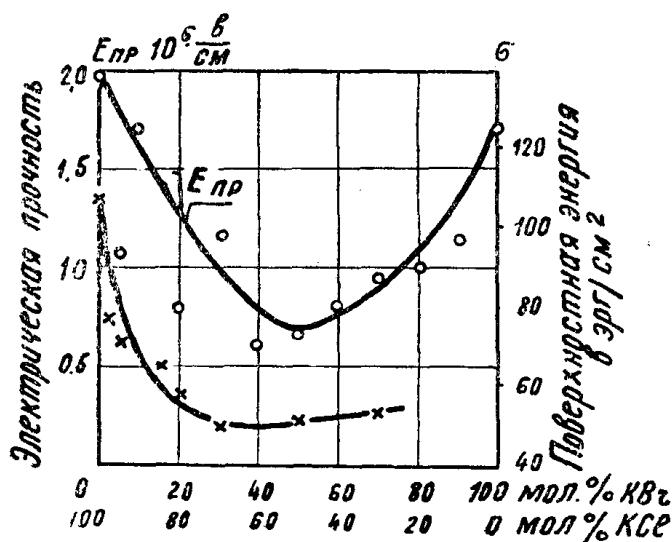


Рис. 6. Зависимость электрической прочности и поверхностной энергии от состава для монокристаллов системы $KCl-KBr$.

Изменение электрической прочности [11] и поверхностной энергии с составом твердых растворов этой системы имеет одинаковый характер. Увеличение хрупкости при образовании твердых растворов других систем было наглядно доказано Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным [2] и качественно наблюдалось в наших экспериментах. Это дает основание

полагать, что и в других исследованных нами системах зависимость поверхностной энергии от состава будет определяться кривой с минимумом. Следовательно, изменения электрической прочности и поверхностной энергии в зависимости от состава твердых растворов должны совпадать.

Мы измерили на приборе ПМТ-3 микротвердость монокристаллов NaCl, NaBr, KCl, KBr, KI и некоторых их твердых растворов. Выбор прибора ПМТ-3 обусловлен следующими соображениями. Процессы, приводящие к электрическому пробоя, развиваются в микрообъемах кристаллов. Практически невозможно получить идеально однородный кристалл. Поэтому желательно, чтобы измерения, результаты которых сопоставляются с электрической прочностью, производились на возможно меньших объемах кристаллов. При измерении микротвердости на приборе ПМТ-3 величина диагонали отпечатка на монокристаллах KCl не превышала 57 микрон. Диаметр канала пробоя у этих кристаллов достигал 80—100 микрон. Таким образом, измерения производились на соизмеримых объемах.

Опыты показали, что величины микротвердости, измеренные до и после пробоя образца, совпадают. Приводимые нами значения микротвердости измерены около канала пробоя после электрических испытаний.

А. А. Воробьев [12] показал, что с увеличением энергии решетки щелочно-галогидных кристаллов линейно возрастает электрическая прочность и твердость, определенная на шкале Мооса. Это положение подтверждается результатами наших измерений (рис. 1). Рост электрической прочности совпадает с увеличением микротвердости. Сопоставление измеренных нами электрической прочности и микротвердости монокристаллов систем NaCl—NaBr (рис. 2), KCl—KBr (рис. 3) и KI—KBr (рис. 4) показывает, что для этих твердых растворов наблюдается другое соотношение: уменьшение электрической прочности совпадает с ростом микротвердости.

Для объяснения этого явления, вероятно, можно воспользоваться известными положениями теории закалки металлических сплавов. Увеличение твердости при закалке стали обусловлено возникновением внутренних напряжений в стали, которые связаны со скрытой энергией, поглощенной при образовании соединения. С увеличением этой энергии должна возрастать твердость соединения, что и наблюдается для исследованных нами систем (рис. 2, 3 и 4). Следовательно, увеличение микротвердости монокристаллов твердых растворов вызвано внутренними напряжениями, возникающими из-за деформации решетки примесями. Увеличение скрытой энергии, поглощенной при образовании соединения, приводит к уменьшению энергии связи частиц. Следствием этого, как указывалось выше, должно быть понижение электрической прочности.

На основании изложенного мы пришли к следующему заключению:

1. Электрическая прочность монокристаллов твердых растворов щелочно-галогидных солей уменьшается с увеличением энергии, поглощенной при образовании твердого раствора, т. е. с уменьшением его устойчивости.

2. Характер зависимости электрической прочности и поверхностной энергии от состава монокристаллов твердых растворов щелочно-галогидных солей с замещенным галогидом одинаков и выражается кривой с минимумом при средних молекулярных процентных содержаниях.

3. В отличие от монокристаллов щелочно-галогидных солей, у которых электрическая прочность увеличивается с ростом их микротвердости, для монокристаллов твердых растворов с замещенным галогидом имеет место уменьшение электрической прочности с ростом микротвердости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев А. А. ДАН СССР, т. 27. 934, 1940.
2. Собрание избранных работ Н. С. Курнакова, т. 1, ОНТИ, 1938.
3. Завадовская Е. К. Диссертация, Томск, 1954.
4. Жемчужный С. Ф. и Ромбах Ф., Известия СПб ПИ, 12, 349, 1909.
5. M. A. Fineman and W. E. Wallace, J. Amer Chem. Soc. 70, 4165, 1948.
6. Городецкий А. Ф. Известия ТПИ, т. 71, 21, 1952.
7. Кузнецов В. Д. Физика твердого тела, т. I, Томск, 1937.
8. Кузнецов В. Д. Поверхностная энергия твердых тел, 1954.
9. Ефремова В. В. и Савинцев П. А. Отчет о работе, Томский политехнический институт, 1952.
10. Савинцев П. А., Куцепаленко В. В. Труды СФТИ, вып. 34, 1955.
11. Трубицын А. М. Диссертация, Томск, 1955.
12. Воробьев А. А. Известия ТПИ, т. 83 стр. 27—29, 1956.

Томский политехнический
институт
