

СВЯЗЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ С НЕКОТОРЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

А. Н. КИСЛИНА

Введение

Реальные диэлектрики, как известно, представляют собой либо сложные химические соединения, либо твердые растворы двух или нескольких компонент, либо гетерогенные смеси.

По данным Хиппеля [1] зависимость электрической прочности на постоянном напряжении от химического состава монокристаллов твердых растворов систем $KCl-KBr$ и $KCl-RbCl$ имеют вид кривых с максимумами. Максимумы соответствуют примерно одинаковому молекулярному содержанию компонент в твердом растворе. Отмеченные результаты находятся в согласии с теориями Хиппеля [2] и Фрелиха [3] о влиянии примесей на электрическую прочность кристаллов. Дальнейшее изучение зависимости электрической прочности от химического состава твердых растворов было проведено на постоянном напряжении Хиппелем и Ли [4] для системы $NaCl-AgCl$, Н. Б. Богдановой [5] для систем $KJ-NaJ$ и $KJ-KBr$ и на импульсном напряжении А. М. Трубицыным для систем $KCl-KBr$, $KJ-KBr$, $NaCl-NaBr$. Хиппель получил при введении в $NaCl$ до 15 мол % $AgCl$ повышение электрической прочности смешанных кристаллов примерно в два раза. Результаты Н. Б. Богдановой и А. М. Трубицына показывают, что при введении примесей в чистый кристалл электрическая прочность, как правило, понижается и в ходе зависимости электрической прочности от химического состава твердых растворов имеется минимум, соответствующий приблизительно одинаковому молекулярному составу обеих компонент. Таким образом, результаты Н. Б. Богдановой и А. М. Трубицына существенно отличаются от результатов Хиппеля.

А. М. Трубицын электрическую прочность определял на одиночном импульсе с коротким фронтом. При таких испытаниях вторичные явления в диэлектриках, вызываемые длительным действием напряжения, были исключены или их влияние значительно ослаблялось. Поскольку имеющиеся экспериментальные данные противоречивы, а данные по более совершенной методике получены А. М. Трубицыным только для трех систем твердых растворов с замещенным галогенидом, то мы поставили целью своей работы определить некоторые физико-химические свойства твердых растворов щелочно-галогенидных солей с замещенным галогенидом и использовать литературные данные для того, чтобы сопоставить электрическую прочность с другими физико-химическими свойствами твердых растворов.

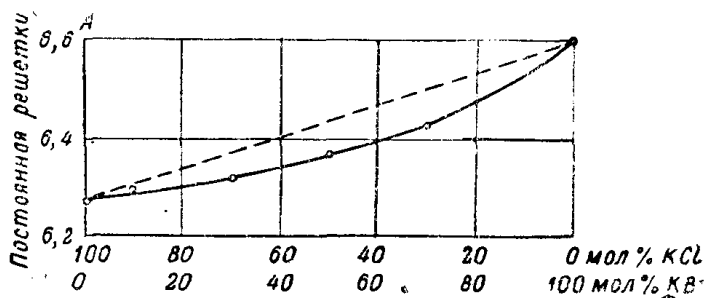
Рентгенографическое исследование структуры твердых растворов и измерение постоянной решетки

Все измерения проводились на монокристаллах твердых растворов, выращенных по способу Киропулоса в фарфоровом стакане из расплава смеси аналитически чистых солей. Трудность в выращивании монокристаллов твердых растворов состояла в том, что эти кристаллы имеют большие внутренние напряжения. Для частичного снятия этих напряжений выращенные кристаллы охлаждались до комнатной температуры примерно в течение суток.

При определении структуры систем, состоящих из более чем одного компонента, могут встречаться следующие случаи:

- 1) химические соединения компонентов;
- 2) эвтектические смеси компонентов и
- 3) твердые растворы.

Рентгеновские исследования структуры позволяют различать эти три случая. На основании рентгенографических исследований Вегард [7] вывел заключение, что постоянная решетки твердых растворов изменяется приблизительно по линейному закону с изменением химического состава. Н. Н. Сирота в своих работах [8, 9], касающихся физических свойств твердых растворов, показывает, что параметры решетки двухкомпонентных систем будут отклоняться от правила аддитивности, и тем больше, чем больше теплота их образования. Пинес [10] обращает внимание на

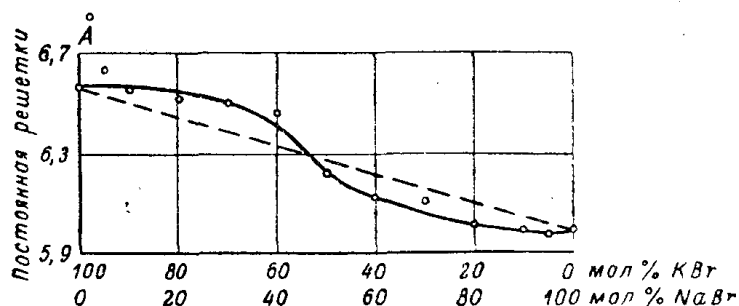


Фиг. 1. Изменение постоянной решетки монокристаллов твердых растворов системы KCl—KBr в зависимости от химического состава.

значительное отклонение постоянной решетки для некоторых систем твердых растворов от закона Вегарда. Так, например, Заксом показано, что в системе Au—Ag, где имеет место непрерывный ряд твердых растворов, постоянная решетки изменяется не по закону Вегарда, а по кривой с точкой перегиба.

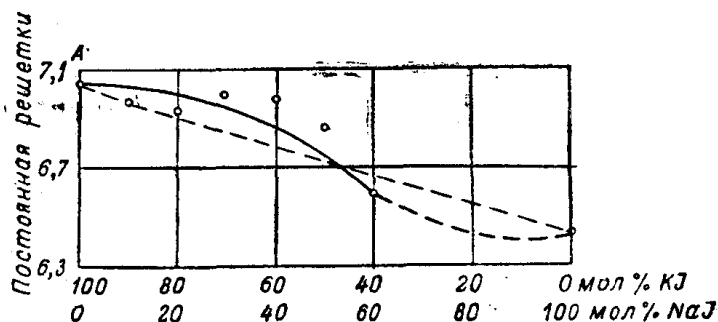
Мы провели рентгенографическое исследование монокристаллов твердых растворов систем KCl—KBr, KBr—NaBr и KJ—NaJ, имеющих гранцентрированную кубическую решетку. Рентгенограммы снимались в камере Дебая, на поликристаллических цилиндрических образцах, изготовленных путем растирания монокристаллов в порошок и заполнения порошком целлулоидного мешочка. На рентгенограмме проявлялось от 10 до 15 симметричных линий. Промер рентгенограмм производился при помощи прозрачной целлулоидной линейки с ценою деления 0,5 мм. Постоянная решетки рассчитывалась как среднее значение из обмера всех линий рентгенограммы с учетом погрешности на толщину образца. На рис. 1, 2, 3 приведены, полученные нами зависимости постоянной решетки твердых растворов KCl—KBr, KBr—NaBr и KJ—NaJ от химического состава. Изменение постоянных решеток для всех трех систем не соответствует закону

Вегарда. Для систем $KJ-NaJ$ и $KBr-NaBr$ отклонение от закона Вегарда наблюдается как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения постоянных решеток—кривые с точкой перегиба. Для системы $KCl-KBr$ это отклонение от закона аддитивности Вегарда происходит в сторону уменьшения постоянных решеток. Но необходимо отметить, что не всегда рентгенограммы снимались со свежих образцов. На этой стадии наших исследований на вопросы старения не было обращено должного внимания. Возможно, что явлением старения и распада твердых растворов объясняются такие факты, как наличие на рентгенограммах образцов состава



Фиг. 2. Изменение постоянной решетки монокристаллов твердых растворов системы $KBr-NaBr$ в зависимости от химического состава.

40 мол⁰/₀ KBr + 60 мол⁰/₀ $NaBr$, 40 мол⁰/₀ KJ + 60 мол⁰/₀ NaJ и 20 мол⁰/₀ KJ + 80 мол⁰/₀ NaJ линий, присущих отдельным компонентам. Явление распада пересыщенных твердых растворов было проверено нами на монокристалле $KBr-NaBr$ состава 50/50 мол⁰/₀. Для образца, изготовленного из свеж-



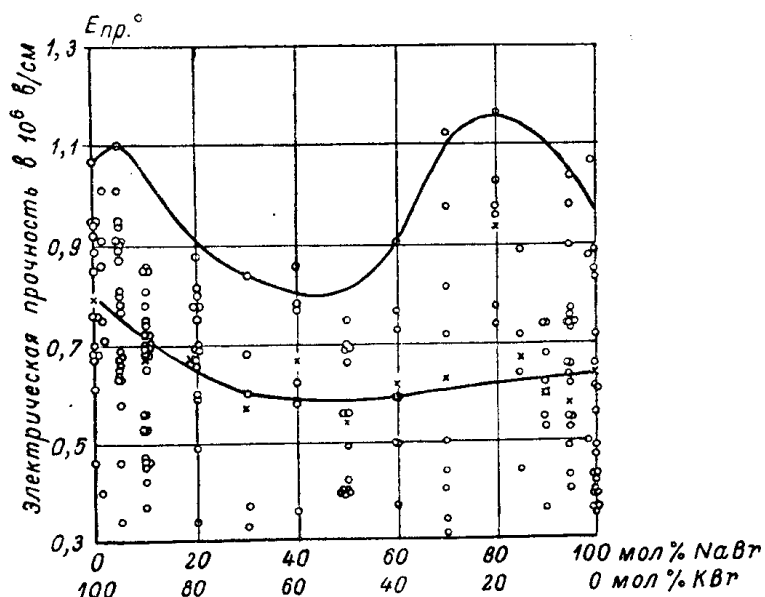
Фиг. 3. Изменение постоянной решетки монокристаллов твердых растворов системы $KJ-NaJ$ в зависимости от химического состава.

выращенного кристалла, линии рентгенограммы соответствовали твердому раствору, а для образца, изготовленного из кристалла после месячного хранения в осушенном трансформаторном масле, линии рентгенограммы соответствовали линиям компонент KBr и $NaBr$. Последнее находится в соответствии с работой А. Тобольского [11], который отмечает на основании рентгенографического исследования, что указанные системы имеют полную растворимость при температуре плавления, а при температуре 15°C полную растворимость имеют твердые растворы этих систем лишь для небольших концентраций примесей. При средних концентрациях твердые растворы являются пересыщенными и со временем распадаются (отмечено наличие 2 фаз).

Определение электрической прочности

Испытание монокристаллов твердых растворов на электрическую прочность производилось на пластинках размером примерно $25 \times 25 \times 7$ мм, в которых высверливалась сферическая лунка диаметром 10 мм. Лунка полировалась деревянной шарошкой, обернутой слегка влажной ваткой. Нижняя плоская поверхность образца полировалась на увлажненной ткани. Толщины образцов в наиболее тонком месте доводились до $100 \div 200$ микрон. Измерение толщины проводилось на вертикальном оптическом длиннере „ИЗВ-1“ с точностью до 1 микрона.

Из каждого кристалла выкалывалось от 40 до 50 образцов, а пробивалось лишь $15 \div 30$ образцов, остальные отбраковывались в процессе изготовления (появление трещин при сверлении и измерении). Сферическая лунка и нижняя плоскость образца покрывались оловом, распыленным в вакууме.

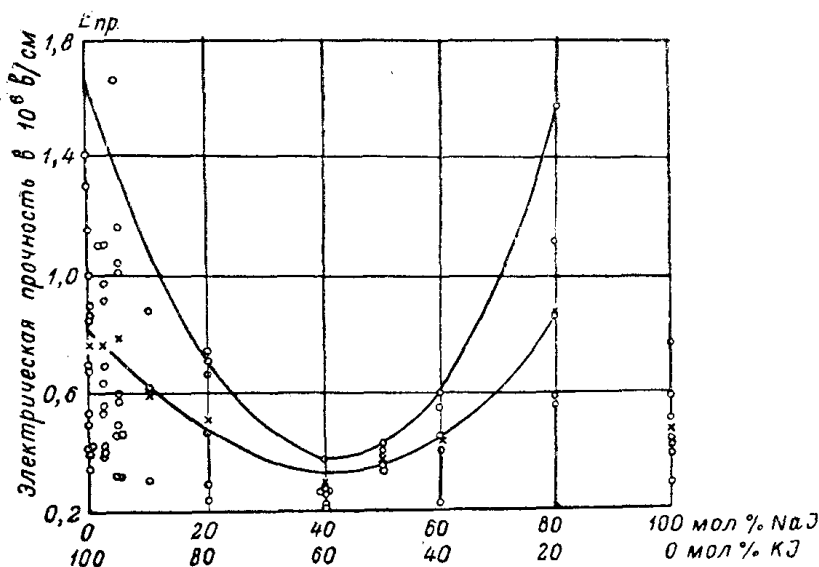


Фиг. 4. Изменение импульсной электрической прочности монокристаллов твердых растворов системы KBr—NaBr в зависимости от химического состава.

Пробой образцов производился в трансформаторном масле на прямолинейном участке фронта одиночного импульса высокого напряжения с длиной фронта порядка 5 мксек. Для регистрации пробивных напряжений применялся электронный импульсный осциллограф с ускоряющим напряжением до 21 кВ. Мы измерили электрическую прочность монокристаллов твердых растворов систем: KBr—NaBr, KJ—NaJ и частично KCl—RbCl. Особая трудность в измерении электрической прочности создавалась при работе с кристаллами KBr—NaBr с большим содержанием NaBr, так как на поверхности у этих кристаллов в воздухе образуется твердый эмалевидный слой. Электрическая прочность таких образцов получается завышенной. Во избежание этого образцы обрабатывались и хранились до пробоя в осушенном трансформаторном масле. Для всех трех систем электрическая прочность меняется с изменением химического состава (рис. 4, 5, 6). При этом кривые, проведенные через максимальные значения электрической прочности и через точки, соответствующие среднеарифметическим значениям, идут примерно параллельно друг другу. Для системы KJ—NaJ кривая изменения электрической прочности от состава

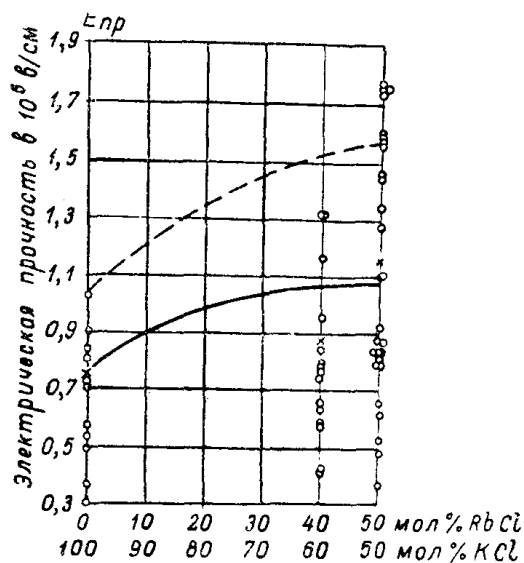
понижается с ростом концентрации NaJ до 40 мол⁰/₀ в KJ, а затем начинает повышаться.

Аналогичное понижение электрической прочности было получено Н. Б. Богдановой на постоянном напряжении при введении в KJ до 40⁰/₀ NaJ. Однако для чистого кристалла NaJ электрическая прочность в наших опытах оказалась ниже прочности монокристалла твердого раствора состава 80 мол⁰/₀ NaJ и 20 мол⁰/₀ KJ. Эти кристаллы были недостаточно прозрачными и плохо раскалывались по плоскостям спайности.



Фиг. 5. Изменение импульсной электрической прочности монокристаллов твердых растворов системы KJ—NaJ в зависимости от химического состава.

Для системы KBr—NaBr график электрической прочности проходит также через минимум, соответствующий эквимолекулярному составу. Но для небольших концентраций растворенного вещества, особенно если



Фиг. 6. Изменение импульсной электрической прочности монокристаллов твердых растворов системы KCl—RbCl в зависимости от химического состава.

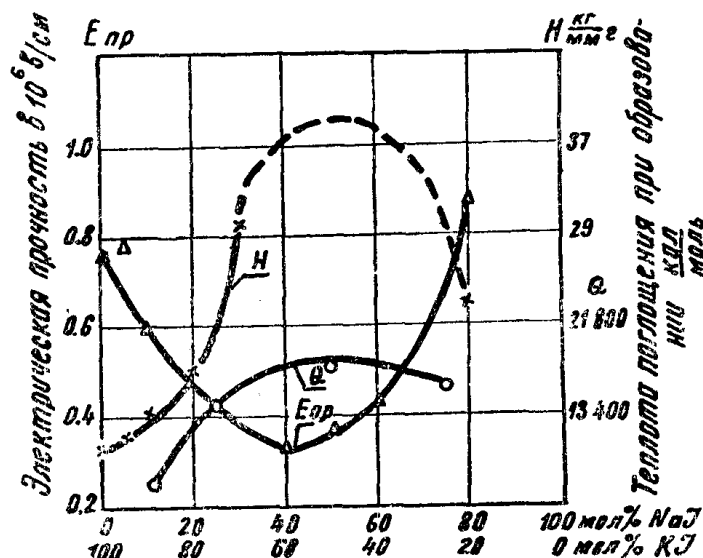
растворителем является NaBr, имеется и повышение электрической прочности по сравнению с чистым кристаллом. Последнее больше заметно на максимальных значениях электрической прочности, чем на среднearифме-

тических. Аналогичное повышение электрической прочности наблюдал А. М. Трубицын для небольших примесей в системе KJ—KBr (до 10 мол% KBr в KJ).

Для системы KCl—RbCl электрическая прочность была измерена лишь на монокристаллах состава 50 мол% KCl—50 мол% RbCl и 60 мол% KCl—40 мол% RbCl. Причем, для указанных твердых растворов электрическая прочность оказалась значительно выше, чем для чистого KCl. Можно ожидать, что график электрической прочности в зависимости от состава для этой системы пройдет через максимум, аналогично графику, полученному для этой системы Хиппелем на постоянном напряжении.

Определение микротвердости

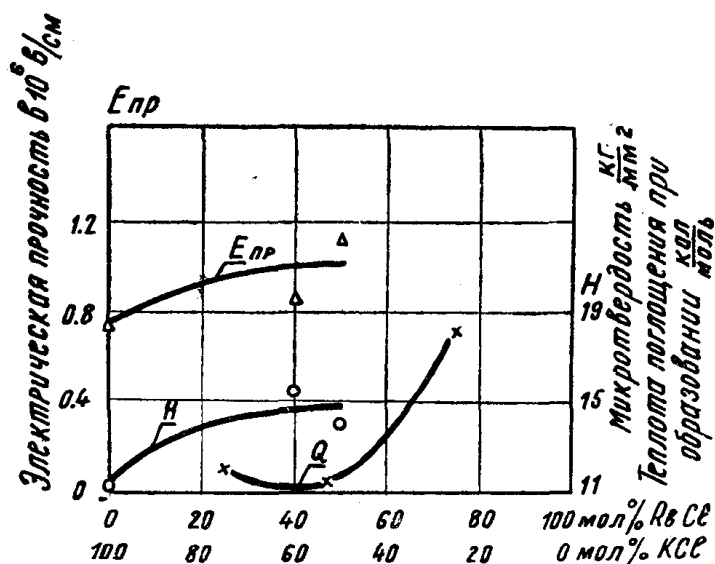
Микротвердость определялась с помощью прибора ПМТ-3. Под действием постоянной нагрузки в поверхность образца вдавливалась алмазная пирамида с углом при вершине $136^{\circ}8'$ и квадратным основанием. Число твердости в кг/мм^2 определялось как частное от деления силы вдавливания пирамиды на площадь полученного отпечатка. Диагональ отпечатка при нагрузке в 20 г была порядка $60 \div 80$ микрон.



Фиг. 7. Изменение микротвердости, теплоты образования и электрической прочности монокристаллов твердых растворов системы KJ—NaJ в зависимости от химического состава. (Кривая теплоты образования построена по литературным данным).

Микротвердость измерялась для 3—5 образцов, взятых от монокристалла, на которых определялась постоянная решетки и электрическая прочность. На каждом образце делалось 5 измерений в различных местах и определялось среднее значение микротвердости. Средние значения нанесены на графики зависимости микротвердости от химического состава для твердых растворов системы KJ—NaJ (рис. 7) и частично для системы KCl—RbCl (рис. 8). Микротвердость для средних концентраций твердых растворов систем KJ—NaJ измерить не удалось, так как кристаллы средних концентраций очень быстро распадаются. Изменение микротвердости монокристаллов твердых растворов выше указанных систем с изменением химического состава получено такое же, как и в опытах Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужного [12] и В. Д. Кузнецова и К. В. Савицкого [13] для

твердости, определенной другими методами и для других систем, и такое же, как у А. М. Трубицына [6], определенное аналогичным методом для систем KCl—KBr , KJ—KBr и NaCl—NaBr .



Фиг. 8. Изменение микротвердости, теплоты образования и электрической прочности монокристаллов твердых растворов системы KCl—RbCl в зависимости от химического состава. (Кривая теплоты образования построена по литературным данным).

Связь электрической прочности монокристаллов твердых растворов с температурой плавления, теплотой образования и поверхностной энергией

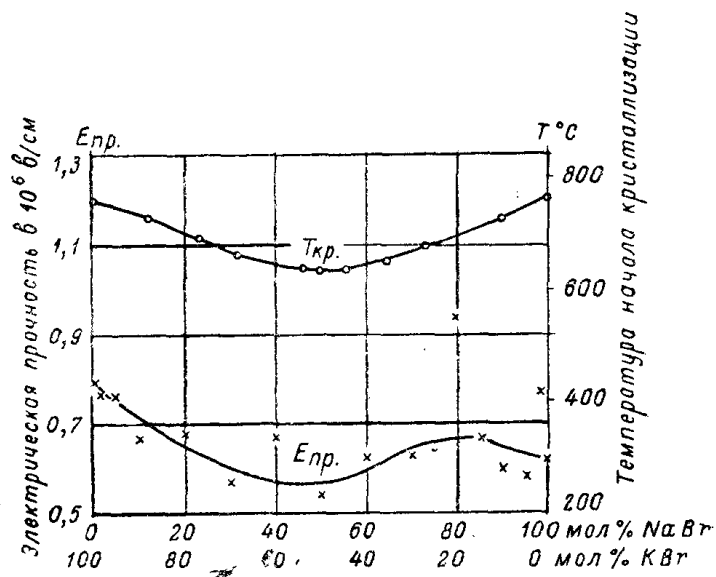
На рис. 9, 10, 11 изображены зависимости температуры плавления или температуры начала кристаллизации и электрической прочности от химического состава твердых растворов систем KBr—NaBr , KJ—NaJ , KCl—RbCl .

Для систем KBr—NaBr и KJ—NaJ температуры начала кристаллизации взяты по данным Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужного [12] и для системы KCl—RbCl температуры плавления—по данным С. Ф. Жемчужного и Ф. Рамбах [14].

Из графиков видно, что для твердых растворов систем KJ—NaJ и KBr—NaBr кривые температуры плавления имеют одинаковый ход с кривыми электрической прочности. Минимальное значение температуры плавления твердых растворов приблизительно соответствует минимальному значению электрической прочности. Для твердых растворов системы KCl—RbCl такой аналогии в изменении температуры плавления и электрической прочности от химического состава не наблюдается. Следовательно, сделать однозначное заключение о связи электрической прочности и температуры плавления твердых растворов пока не представляется возможным.

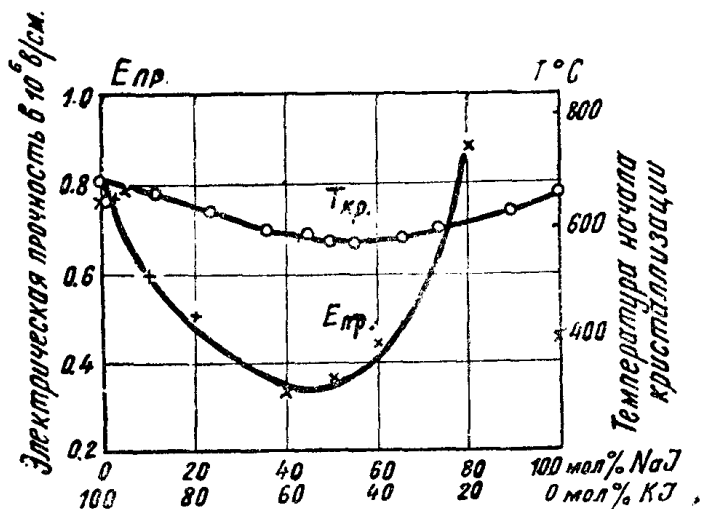
Н. С. Курнаков и его сотрудники установили, что физико-химические свойства твердых растворов зависят от теплоты, поглощенной при их образовании [12]. За теплоту образования твердого раствора они принимали разность теплот, поглощаемых при растворении в воде механической смеси солей и твердого раствора такого же состава. Теплота образования характеризует внутреннюю энергию системы. Чем меньше внутренняя энергия, тем устойчивее система. Для большинства твердых растворов,

обладающих полной растворимостью, теплота образования с изменением химического состава изменяется по параболическому закону [17]. Максимальное значение теплоты образования соответствует приблизительно эквимольному твердому раствору.



Фиг. 9. Изменение температуры начала кристаллизации и электрической прочности монокристаллов твердых растворов системы $\text{KBr}-\text{NaBr}$ в зависимости от химического состава. (Кривая температуры начала кристаллизации взята из литературных данных).

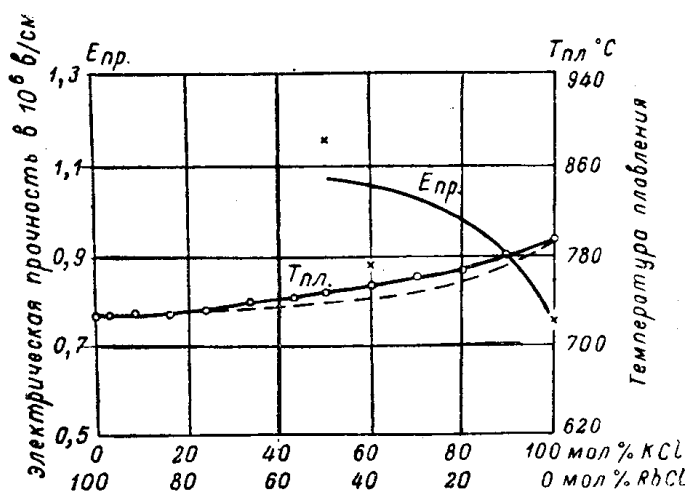
Для твердых растворов систем, исследованных нами на электрическую прочность, теплота образования определена С. Жемчужным и Ф. Рамбах [14]. Для систем $\text{KBr}-\text{NaBr}$ и $\text{KJ}-\text{NaJ}$ теплота образования изменяется



Фиг. 10. Изменение температуры начала кристаллизации и электрической прочности монокристаллов твердых растворов системы $\text{KJ}-\text{NaJ}$ в зависимости от химического состава. (Кривая температуры начала кристаллизации взята из литературных данных).

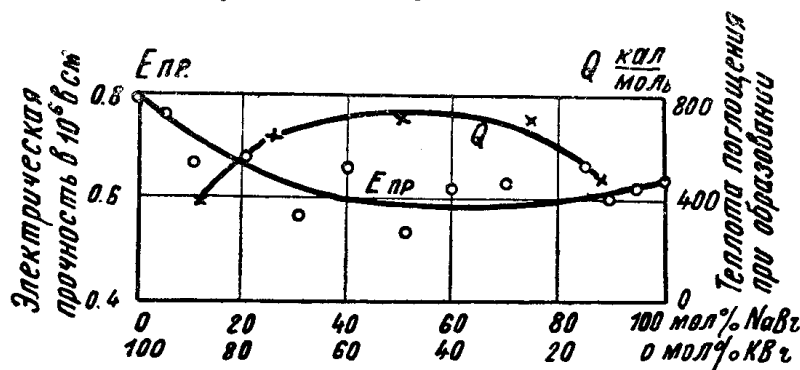
по кривой с максимумом, а для системы $\text{KCl}-\text{RbCl}$ —по кривой с минимумом (рис. 12, 7, 8). Импульсная электрическая прочность твердых раство-

ров (рис. 12, 7, 8), образованных с поглощением тепла, тем больше, чем меньше тепла израсходовано на образование твердого раствора. Такое заключение было сделано ранее А. А. Воробьевым, Е. К. Завадовской и А. М. Трубицыным при сопоставлении электрической прочности монокристаллов твердых растворов щелочно-галогидных солей с замещенным галогидом.



Фиг. 11. Изменение температуры плавления и электрической прочности монокристаллов твердых растворов системы KCl-RbCl в зависимости от химического состава. (Кривая температуры плавления взята из литературных данных).

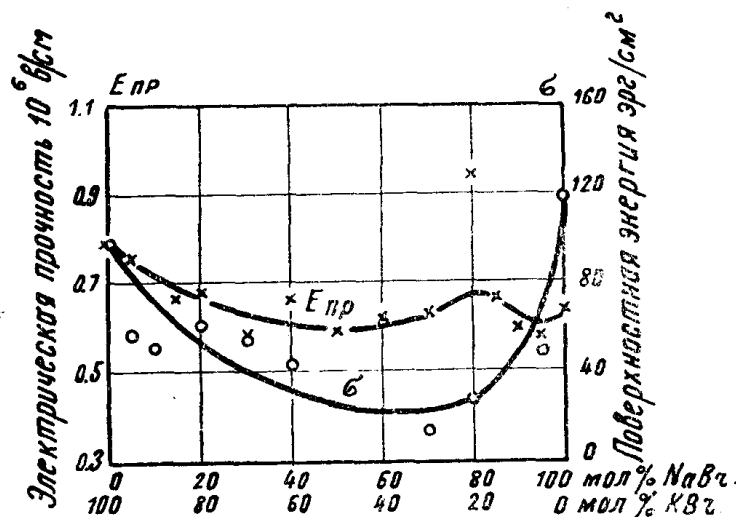
Электрическая прочность твердых диэлектриков определяется энергией связи между частицами, составляющими диэлектрик [15]. Последняя же определяется энергией решетки. Для чистых кристаллов замечено, что электрическая прочность повышается с увеличением энергии кристаллической решетки. Для твердых растворов щелочно-галогидных солей в на-



Фиг. 12. Изменение электрической прочности и теплоты образования монокристаллов твердых растворов системы KBr-NaBr в зависимости от химического состава. (Кривая теплоты образования построена по литературным данным).

стоящее время еще нет надежных формул для расчета энергии решетки. Неизвестно изменение коэффициента сил отталкивания при введении в кристалл примесей; это могло бы внести некоторые коррективы в формулу для определения энергии решетки твердых растворов щелочно-галогидных солей. С энергией кристаллической решетки тесно связана поверхностная энергия, так как по своей физико-химической природе поверхностная

энергия представляет проявление сил взаимодействия между частицами и химической связи между ними. Следовательно, можно ожидать, что с увеличением удельной поверхностной энергии одновременно будет увеличиваться и электрическая прочность. На рис. 13 сопоставлено изменение электрической прочности (средние значения) и поверхностной энергии с изменением химического состава монокристаллов твердых растворов системы KBr—NaBr . Из рис. 13 видно, что электрическая прочность и по-



Фиг. 13. Изменение электрической прочности и поверхностной энергии монокристаллов твердых растворов системы KBr—NaBr в зависимости от химического состава. (Кривая поверхностной энергии приведена по данным Куцепаленко В. В. и Савинцева П. А.).

верхностная энергия изменяются с химическим составом приблизительно по одинаковому закону. Поверхностная энергия была определена методом взаимного шлифования В. В. Куцепаленко и П. А. Савинцевым на тех же самых кристаллах, на которых была измерена нами электрическая прочность.

Аналогичная связь электрической прочности с поверхностной энергией была отмечена А. М. Трубицыным для монокристаллов системы KCl—KBr [16].

Выводы

1. Изменение постоянной решетки монокристаллов твердых растворов системы KCl—KBr , KBr—NaBr и KJ—NaJ с изменением химического состава не подчиняется закону Вегарда.

Так, для системы KCl—KBr отклонение от закона Вегарда происходит в сторону уменьшения постоянных решеток, а для твердых растворов систем KJ—NaJ и KBr—NaBr — как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения (кривые с точкой перегиба).

2. Зависимость микротвердости твердых растворов KJ—NaJ и KCl—RbCl от химического состава выражается по кривой с максимумом.

3. Электрическая прочность на импульсах монокристаллов твердых растворов KJ—NaJ и KBr—NaBr изменяется с химическим составом по кривой с минимумом, а для монокристаллов KCl—RbCl — по кривой с максимумом.

4. Электрическая прочность твердых растворов KBr—NaBr , KJ—NaJ

и $KCl-RbCl$ уменьшается с увеличением теплоты, поглощенной при их образовании, и увеличивается с уменьшением теплоты образования.

5. Изменения поверхностной энергии и электрической прочности с изменением химического состава твердых растворов системы $KBr-NaBr$ имеют одинаковый ход.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность А. А. Воробьеву за предложение темы и научное руководство работой и А. М. Трубицыну за полезные советы и пользование собранным им осциллографом.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. V. Hippel *Zs. f. Physik*, 83, 358, 1934.
2. A. V. Hippel, *J. Appl. Phys.*, 8, 815, 1937.
3. H. Frölich, *Proc. Roy. Soc. (A)*, 160, 230, 1937.
4. A. V. Hippel and G. M. Lee, *Phys. Rev.*, 59, 824, 1941.
5. Богданова Н. Б. *ЖЭТФ*, 14, 30, 1944.
6. Воробьев А. А. и Трубицын А. М. *Известия ТПИ* настоящий вып. стр...
7. L. Vegard, *Z. f. Physik*, 5, 17—26, 1921.
8. Сирота Н. Н. *ДАН*, 56, 6, 607, 1947.
9. Сирота Н. Н. *ИСФХА*, XXI, 90—100, 1952.
10. Пинес Б. Я. *ЖЭТФ*, 11, 147—158, 1941.
11. A. Tobolsky *Journ chem. Phys.* X, 3, 1942.
12. Собрание избранных работ Н. С. Курнакова, т. I, 1938.
13. Кузнецов В. Д. и Савицкий К. В. *Труды СФТИ*, 5, 175, 1939.
14. Жемчужный С. и Рамбах Ф. *ИСПБ ПИ*, т. XII, 1, 380, 1909.
15. Воробьев А. А. и Завадовская Е. К. *ДАН*, 81, 375, 1951.
16. Трубицын А. М. Кандидатская диссертация, 1955.

17 — ?

Томский политехнический
институт

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
5	15 сверху	Зинерман	Зингерман
9	2 снизу	пробивкой напряженности	пробивной напряженностью
13	4 сверху	$\varepsilon_m \cong 4 \frac{h}{2\pi}$	$\varepsilon \cong 4 \frac{h}{2\pi} \omega$
24	подпись под рисунком	рис.	рис. 9.
50	14 сверху	$\frac{1}{M_L^{ак}} = \left\{ \frac{1}{M} \right.$	$\frac{1}{M_L^{ак}} = \left\{ \frac{1}{M_-} \right.$
53	10 сверху	$\frac{df^{1/2}}{d\varepsilon}$	$\frac{df^{1/2}}{d\varepsilon}$
57	5 сверху	$\left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{1,3\varepsilon}}\right) e^{-\frac{q}{E}(\varepsilon - I)^2}$	$\left(1 - \sqrt{1 - \frac{1}{1,3\varepsilon}}\right) e^{-\frac{q}{E}(\varepsilon - I)^2}$
64	Уравнение (87)	$l_2(\varepsilon_2, \varepsilon_1) = l_1 e^{-\frac{1}{l_0}}$	$l_2(\varepsilon_2, \varepsilon_1) = l_1 e^{-\frac{l_1}{l_0}}$
65	18 снизу	$I \div 2\varepsilon_p$	$I + 2\varepsilon_p$
85	7 снизу	$10^{14} \cdot \frac{\pi \cdot 0,52 \cdot 10^{-2}}{4} \cdot 10^{-}$	$10^{14} \cdot \frac{\pi \cdot 0,52 \cdot 10^{-2}}{4} \cdot 10^{-2}$
111	2 сверху	производимости	проводимости
111	8 и 10 сверху	активизации	активации
120	5 сверху	прочности химического	прочности от химического
135	литерат. 6	стр. . .	стр. 113
147	11 снизу	$\varepsilon \cong 1000$	$\varepsilon \approx 1000$
148	подпись к рис. 4.	<i>Иразр. Ипроб.</i>	<i>Иразр. / Ипроб.</i>
204	рис. 1	KbBr	RbBr
253	подпись к рис. 6	$2 - f = 4 \cdot 10^3 \text{ гц}; 3 - f = 10^2 \text{ гц}$	$2 - f = 4 \cdot 10^2 \text{ гц}; 3 - f = 10^3 \text{ гц}$
273	7 сверху	KCl	KCl
290	подпись к рис. 4	210 ⁵	2.10 ⁵
294	1 снизу	от 10	от 10 ⁻⁴ при $f = 2 \cdot 10^7$ до 6 10
282		таблица	таблица 2
324	3 сверху	стр. 269	стр. 251
336	16 снизу	[3,4]	[3]
337	10 сверху	[5]	[4]
337	4 снизу	[6]	[5]
337	1 снизу	[7]	—
338	2 сверху	[8]	[6]
338	4 и 5 сверху	[9,10]	[7,8]
339	8 снизу	[11,12]	[9,10]
340	14 сверху	[13]	[11]
347	23 снизу	[14]	[12]
347	3,4 снизу	[15]	—
348	17 снизу	[16]	[13]
350	4 сверху	$\psi_\varphi [M] x = \text{Const}$	$\psi_\varphi [M] x = \text{Const}$
451	1 снизу	механический	технический