

атома (локальную деформацию сетки) оказывают определенное влияние ионы щелочных и щелочно-земельных металлов – «боковые привески».

При увеличении содержания ионов натрия (окиси натрия Na_2O) в натриево-силикатных стеклах $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ от 0 до 35 мол. % коэффициент Пуассона возрастает от $\mu = 0.17$ у кварцевого стекла SiO_2 до значения $\mu = 0.25$ у стекол $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ (35 мол. % Na_2O), характерного для изотропных тел с центральными силами взаимодействия частиц.

Известно, что при увеличении содержания ионов щелочных металлов R^+ (содержания R_2O в мол. %) в щелочно-силикатных стеклах $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) возрастает степень ионности межатомных связей и происходит переход от сеточной структуры с направленными силами межатомного взаимодействия (у кварцевого стекла SiO_2) к преимущественно ионной изотропной разветвленной структуре с центральными силами взаимодействия ионов (у стекол $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$). При введении R_2O в кварцевое стекло SiO_2 часть мостиковых связей Si-O-Si разрушается и образуются немостиковые ионы кислорода (Si-O^-), к которым присоединяются ионы щелочных металлов ($\text{Si-O}^-\text{R}^+$). Они («боковые привески») располагаются в пустотах кремнекислородной сетки. При одинаковых содержаниях R_2O коэффициент Пуассона μ растет в сторону увеличения размеров ионов щелочных металлов в ряду Li-Na-K .

Таким образом, коэффициент Пуассона, хотя меняется в небольших пределах, относится к структурно-чувствительным свойствам аморфных твердых тел, зависящим от их атомно-молекулярного строения и динамики решётки. Развито представление о том, что относительное изменение объема стеклообразных твердых тел ($\Delta V/V$) при одноосной деформации определено возможностью делокализации кинетических единиц, что находится в согласии с линейной зависимостью между функцией коэффициента Пуассона ($1 - 2\mu$) и объемом Δv_e , необходимым для делокализации атома.

Литература.

1. Сандитов Д.С. // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. Вып. 1. С. 123–137.
2. Микитишин С.И. // Физико-химическая механика материалов. 1982. Т. 18. № 3. С. 84–88.
3. Сандитов Б.Д., Сангадиев С.Ш., Сандитов Д.С. // Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39. № 4. С. 382–389.
4. Перепечко И.И. Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977. 271 с.

ПОВЕДЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПУАССОНА ЩЕЛОЧНО-ГАЛЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ LiX, NaX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Э.Г. Соболева, к.ф. – м.н., доцент

Юргинский технологический институт (филиал) Томского политехнического университета
652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26, тел. (38451) 6-44 -32

E – mail: sobolevaeno@mail.ru

Упругие свойства щелочно-галлоидных кристаллов сравнительно детально изучены за исключением анизотропных коэффициентов Пуассона $\sigma_{<hkl>}$. Галогениды щелочно-галлоидных кристаллов представляют собой кристаллические вещества с кубической гранцентрированной решеткой типа NaCl (рис. 1). В таблицах 1 приведены некоторые физико-химические свойства этих кристаллов с химическими формулами LiX, NaX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

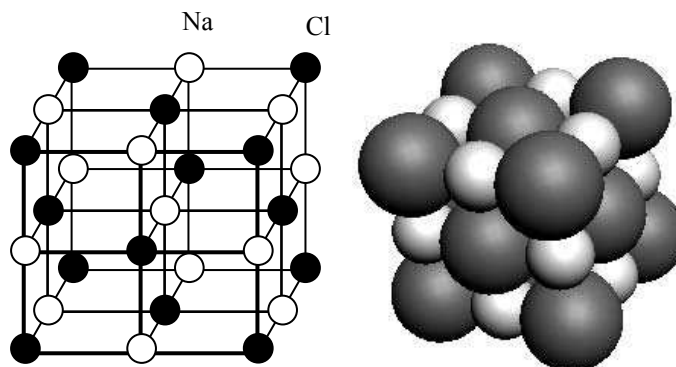


Рис. 1. Структура решетки кубических кристаллов типа NaCl [1]

Некоторые физико-химические свойства
щелочно-галогидных кристаллов (300 К) [2]

Свойство	LiF	LiCl	LiBr	LiI
1. Плотность ρ , 10^3 кг/м ³	2,601	2,075	3,470	4,061
2. Период решетки a , Å	4,0297	5,1398	5,501	6,012
3. Компоненты тензора упругой жесткости c_{ij} , ГПа				
c_{11}	106,77	49,40	39,40	28,50
c_{12}	39,38	22,60	18,70	14,00
c_{44}	63,33	24,90	17,30	13,50
4. Температура плавления $T_{пл}$, К	1122	883	823	742
	1143	887	822	719
5. Температура Дебая θ , К	701	398	244	166
6. Энергия решетки U , кДж/моль	1010	841	798	742
7. Молярная теплоемкость при постоянном давлении C_p , Дж/моль·К	41,8	48,0	49,8	51,0
8. Соотношение Коши $\Delta = c_{12}/c_{44}$	0,622	0,908	1,081	1,037
9. Фактор упругой анизотропии $A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}}$	1,880	1,858	1,672	1,862
Свойство	NaF	NaCl	NaBr	NaI
1. Плотность, 10^3 кг/м ³	2,79	2,165	3,21	3,52
2. Период решетки, Å	4,62	5,627	5,96	6,46
3. Компоненты тензора упругой жесткости c_{ij} , ГПа				
c_{11}	97,10	49,60	39,65	30,07
c_{12}	24,30	13,10	10,29	9,12
c_{44}	28,00	12,68	9,95	7,33
4. Температура плавления, К	1265	1074	1028	935
5. Температура Дебая, К	466,1	299,2	208,3	156,3
6. Энергия решетки, кДж/моль	913	765	728	682
7. Молярная теплоемкость при постоянном давлении, Дж/(моль·К)	46,82	49,71	51,40	52,22
8. Соотношение Коши $\Delta = c_{12}/c_{44}$	0,87	1,03	1,03	1,24
9. Фактор упругой анизотропии $A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}}$	0,77	0,70	0,68	0,70
10. Точка упругой изотропии ($A = 1$), К	923	637	700	673

Из таблицы 1 следует, что фактор упругой анизотропии ведет себя по-разному, например, для галогенидов лития $A > 1$, а для галогенидов натрия $A < 1$. Соотношение Коши Δ для данной группы кристаллов увеличивается по ряду $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$.

Начиная с последней четверти прошлого века и по настоящее время мы являемся свидетелями все возрастающего интереса к одному из основных физико-механических параметров твердого тела, введенного Симеоном Дени Пуассоном 200 лет назад и названного в его честь [3 – 5]. Коэффициент Пуассона служит относительной мерой поперечной деформации и наиболее информативным параметром теории упругости.

Коэффициенты Пуассона в особых кристаллографических направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ кубических монокристаллов находили по известным соотношениям

$$\sigma_{\langle 100,001 \rangle} = \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}}, \quad \sigma_{\langle 110,001 \rangle} = \frac{2c_{12}}{c_{11} + 3c_{44}}$$

$$\sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle} = \frac{2Bc_s - c_{11}c_{44}}{3Bc_s + c_{11}c_{44}}, \sigma_{\langle 111,111 \rangle} = \frac{3B - 2c_{44}}{6B + 2c_{44}}, \quad (1)$$

где $B = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12})$, $c_s = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$.

Для поиска средних значений коэффициента Пуассона σ (коэффициента Пуассона поликристаллов) использовали связь этого параметра с модулем объемной упругости (модулем всестороннего сжатия) B и модулем сдвига G :

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}. \quad (2)$$

При этом модуль сдвига находили как среднее арифметическое значение из трех приближений – Фохт-Ройс-Хилла (ФРХ) [6] $G_{\text{ФРХ}}$, G. Peregada [7] G_{Per} и К. С. Александрова [8] $G_{\text{Ал}}$.

Значения коэффициентов Пуассона моно- и поликристаллов галогенидов лития и натрия при стандартных условиях сведены в таблицу 2. Из таблицы 2 видно, что коэффициенты Пуассона щелочно-галогенидных кристаллов возрастают по ряду $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$ (т.е. при переходе к более тяжелым галогенам). Анизотропные коэффициенты Пуассона для галогенидов лития образуют неравенство $\sigma_{\langle 110,001 \rangle} > \sigma_{\langle 100 \rangle} > \sigma_{\langle 111 \rangle} > \sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle}$. При этом среди минимальных коэффициентов Пуассона один отрицательный (LiF, $\sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle} = -0,04$, кристалл в этом направлении обладает аномальными деформационными свойствами). Анизотропные коэффициенты Пуассона в галогенидах натрия при тех же условиях подчиняются следующей закономерности: $\sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle} > \sigma_{\langle 111 \rangle} > \sigma_{\langle 100 \rangle} > \sigma_{\langle 110,001 \rangle}$.

Известна взаимосвязь параметра Грюнайзена γ и коэффициента Пуассона σ [1]:

$$\gamma = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \sigma}{2 - 3\sigma} \right), \quad (4)$$

позволяющая оценить по известным σ меру ангармонизма межатомных колебаний и нелинейности сил межатомных взаимодействий. Как видно из таблицы 2, эта мера является типичной для ионных кристаллов и закономерно возрастает от LiF к LiI и от NaF к NaI.

Температурные зависимости коэффициентов Пуассона кристаллов LiX представлены на рис. 2. Рис. 2, а демонстрирует примерно одинаковый характер температурных изменений для всех пяти коэффициентов Пуассона кристалла LiF – плавное слегка нелинейное вначале увеличение сменяется уменьшением с ростом температуры, скорость которого возрастает в области предплавления. Значения трех коэффициентов Пуассона – $\sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle}$, $\sigma_{\langle 111 \rangle}$, σ – при повышении температуры последовательно переходят из положительной области в отрицательную соответственно при температурах 260 К, 800 К и 1065 К. Таким образом, обнаружен замечательный факт: кристалл LiF в состоянии предплавления становится ауксетиком (при продольном растяжении/сжатии он аномально расширяется/сужается в перпендикулярном направлении).

Таблица 2

Коэффициенты Пуассона и параметр Грюнайзена щелочно-галогенидных кристаллов (300 К)

Кристалл	$\sigma_{\langle 100 \rangle}$	$\sigma_{\langle 110,001 \rangle}$	$\sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle}$	$\sigma_{\langle 111 \rangle}$	σ	γ
LiF	0,27	0,38	-0,04	0,12	0,19	1,27
LiCl	0,31	0,45	0,02	0,19	0,24	1,35
LiBr	0,32	0,44	0,08	0,22	0,27	1,54
LiI	0,33	0,48	0,03	0,21	0,26	1,62
NaF	0,20	0,17	0,32	0,26	0,24	1,44
NaCl	0,21	0,17	0,37	0,29	0,26	1,53
NaBr	0,22	0,18	0,38	0,29	0,27	1,59
NaI	0,23	0,18	0,39	0,30	0,28	1,64

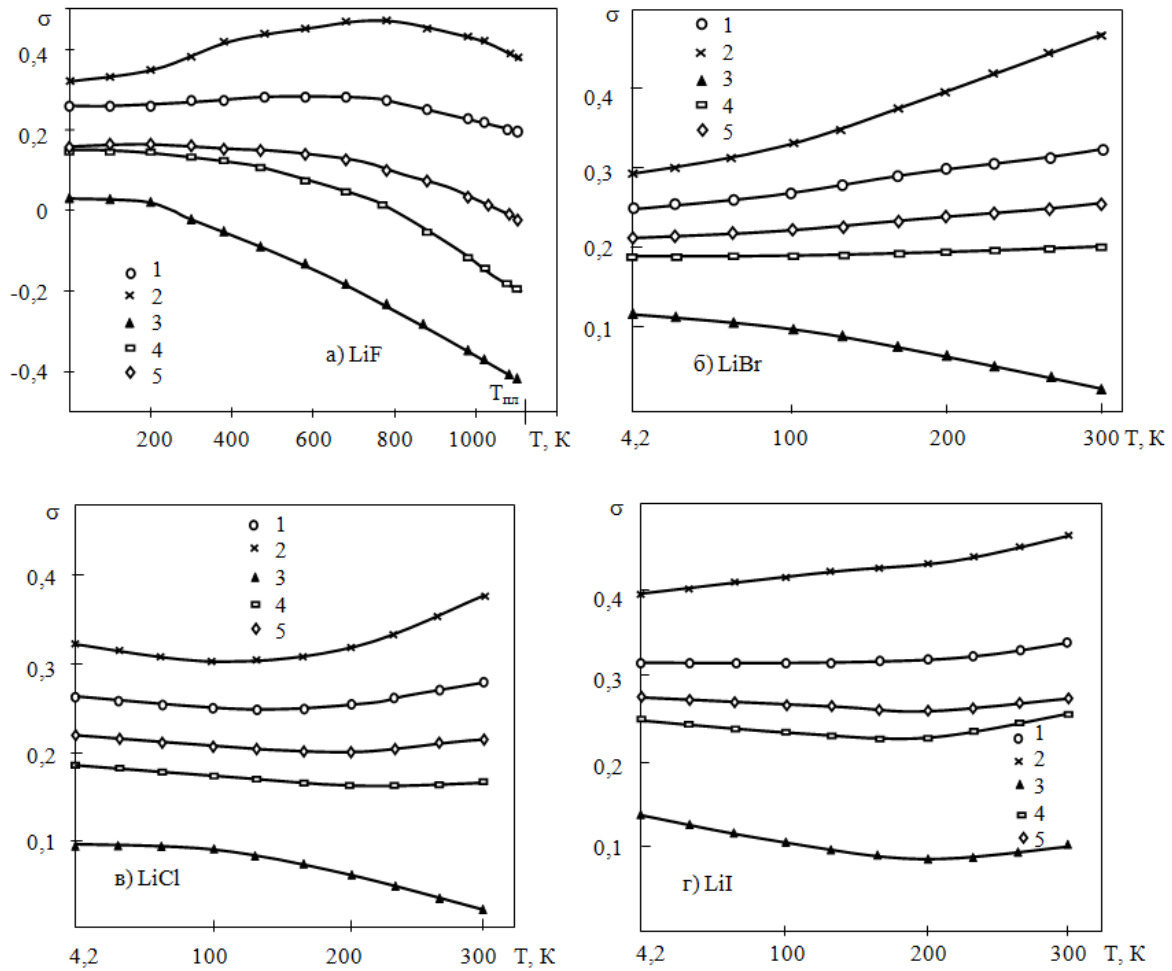


Рис. 2. Температурные изменения коэффициентов Пуассона кристалла LiX:
 1) $\sigma_{\langle 100 \rangle}$; 2) $\sigma_{\langle 110,001 \rangle}$; 3) $\sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle}$; 4) $\sigma_{\langle 111 \rangle}$; 5) σ (поликристалл) [9]

Для других галогенидов лития (рис. 2, б - г) температурные изменения коэффициентов Пуассона в низкотемпературной области сходны с начальными участками кривой для LiF. Можно ожидать, что при некоторых $T > 300$ К $\sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle}$ кристаллов LiCl и LiBr станут отрицательными.

Температурные зависимости коэффициентов Пуассона кристаллов NaX показаны на рис. 3. Виды этих зависимостей для отдельных кристаллов натриевого ряда в целом схожи между собой: как и следовало ожидать, в точках упругой изотропии все коэффициенты Пуассона данного кристалла равны между собой ($\sigma_{\langle 100 \rangle} = \sigma_{\langle 110,001 \rangle} = \sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle} = \sigma_{\langle 111 \rangle} = \sigma$). Подобного не наблюдалось для аналогичных зависимостей $\sigma_{\langle hkl \rangle}(T)$ и $\sigma(T)$ в кристаллах галогенидов натрия. При температурах выше соответствующих точек упругой изотропии кристаллов NaX анизотропия их коэффициентов Пуассона описывается следующим неравенством: $\sigma_{\langle 110,001 \rangle} > \sigma_{\langle 100 \rangle} > \sigma_{\langle 111 \rangle} > \sigma_{\langle 110,1\bar{1}0 \rangle}$. В области предплавления NaCl вид зависимостей $\sigma(T)$ напоминает аналогичные кривые в NaClO_3 , только без перехода в отрицательную область значений [1].

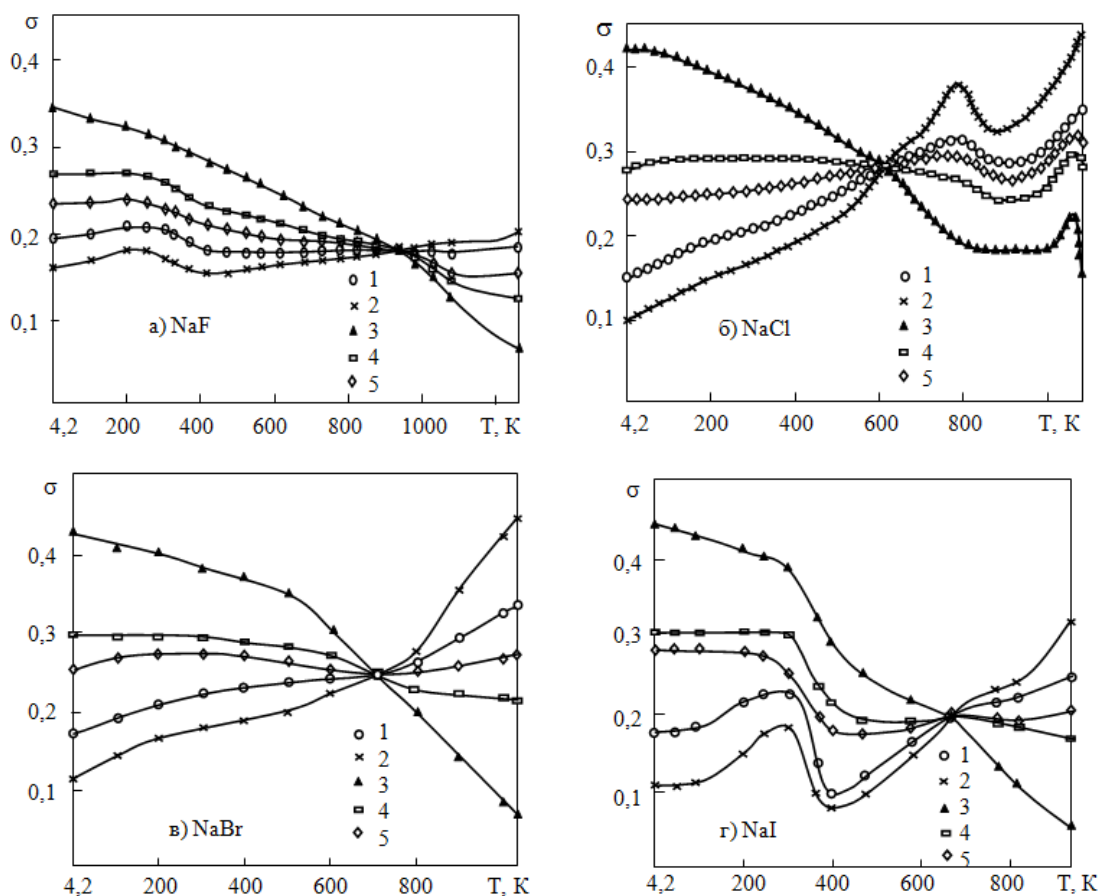


Рис. 3. Температурные изменения коэффициентов Пуассона кристалла NaX:
 1) $\sigma_{\langle 100 \rangle}$; 2) $\sigma_{\langle 110,001 \rangle}$; 3) $\sigma_{\langle 110,1T0 \rangle}$; 4) $\sigma_{\langle 111 \rangle}$; 5) σ (поликристалл)

Литература.

1. Акустические, упругие и неупругие свойства кристаллов галогенатов натрия: монография / В.Н. Беломестных, Э. Г. Соболева. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 276 с.
2. Ангармоническое эффекты в твердых телах (акустические аспекты): монография / В.Н. Беломестных, Е. П. Теслева. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 151 с.
3. Конек Д. А., Войцеховски К. В., Плещачевский Ю. М., Шилько С. В. Материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона. (Обзор) // Механика композитных материалов и конструкций. – 2004. – Т. 10. – №1. – С. 35-69.
4. Светлов И. Л., Епишин А. И., Кривко А. И., Самойлов А. И., Одинцев И.Н., Андреев А.П. Анизотропия коэффициента Пуассона монокристаллов никелевого сплава // ДАН СССР. – 1988. – Т. 302. – №6. – С. 1372 – 1375.
5. Vaughman R. H., Shacklette J. M., Zakhidov A. A., Stafstrom S. Negative Poisson's ratio as a common feature of cubic metals // Nature. – 1998. – V. 392. – No.6674. – P. 362 – 365.
6. Францевич И. Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1982. – 286 с.
7. Peresada G. L. On the calculation of elastic moduli of polycrystals systems from single crystal data // Phys. Status Solidi. – 1971. – V. A 4. – P. K 23 – K 27.
8. Александров К. С. К вычислению упругих констант квазиизотропных поликристаллических материалов // ДАН СССР. – 1967. – Т. 176. – №2. – С. 295 – 297.
9. Беломестных В. Н., Соболева Э. Г. Коэффициенты Пуассона щелочно-галогидных кристаллов. Ч.1. Галогениды натрия // Известия Томского политехнического университета. - 2012 - Т. 320 - №. 2 - С. 137-139.