

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МОДУЛЯ ЮНГА ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

А. А. БОТАКИ

Хантингтон [1] указал, что согласно теории Лейбфрида и Гана [2] температурная зависимость упругих постоянных ионных кристаллов, в основном, определяется тепловым расширением кристаллической решетки. С повышением температуры растет межионное расстояние, ослабляются силы электростатического взаимодействия ионов, в связи с чем уменьшается модуль Юнга.

Тепловое расширение подчиняется закону [3].

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\alpha}{\kappa} U(T), \quad (1)$$

где α — коэффициент линейного расширения, $U(T)$ средняя энергия осциллятора, κ — постоянная Больцмана и $\frac{\Delta l}{l}$ — относительное удлинение. При достаточно высоких температурах $U(T)$ пропорционально κT и, следовательно, $\frac{\Delta l}{l}$ пропорционально T , т. е. длина тела есть линейная функция температуры тела T .

В твердых растворах типа NaCl—NaBr, KCl—KBr ионы Br⁻ и Cl⁻ случайно распределены среди анионных вакансий [4, 5]. Такая система может считаться как вещество с введенной примесью путем замещения или как щелочно-галлоидный кристалл с двумя анионными «изотопами», имеющими очень различные массы [6].

Для достаточно высоких температур энергия осцилляторов твердого раствора должна быть также пропорциональной κT и, следовательно, согласно формуле (1) следует предполагать линейную зависимость изменения длины тела для щелочно-галлоидного твердого раствора от температуры.

Рядом авторов [7, 8] было показано, что для температур, выше дебаевской, чистые щелочно-галлоидные кристаллы имеют линейную зависимость модуля Юнга от температуры. Так как температурные изменения модуля Юнга определяются тепловым расширением кристаллической решетки, то, на основании изложенного, есть основание предполагать,

что для твердых растворов рассматриваемых систем также должна получиться линейная зависимость модуля Юнга от температуры. Однако при более детальном рассмотрении вопроса следует обратить внимание на то, что образование кристаллической решетки твердого раствора сопряжено с изменением периодов решеток компонентов, с изменением сил взаимодействия ионов твердого раствора по сравнению с взаимодействием этих же ионов в чистых компонентах. Это подтверждается, прежде всего, тем, что меняется энергия кристаллической решетки.

В температурном поведении модуля Юнга важна не сама сила взаимодействия ионов, а скорость ее изменения с увеличением межионного расстояния. Это подтверждается тем, что, согласно общей теории, коэффициенты упругости определяются вторыми производными от энергии деформации по расстоянию.

В работе М. С. Иванкиной [9] показано, что коэффициент линейного расширения рассматриваемых твердых растворов имеет значение больше аддитивного. Увеличение коэффициента линейного расширения у твердых растворов, по сравнению с чистыми солями, говорит об уменьшении скорости изменения сил притяжения.

Действительно, при достаточно высоких температурах ион располагается таким образом, что его кинетическая энергия теплового движения равна потенциальной. Так как кинетическая энергия пропорциональна kT , то при повышении температуры на ΔT ион должен изменить свое положение так, чтобы его кинетическая энергия снова оказалась равной потенциальной. При этом чем больше коэффициент линейного расширения, тем на большее расстояние будет удаляться ион. Одно и то же изменение потенциальной энергии иона в кристалле с большим коэффициентом линейного расширения происходит на большем расстоянии, чем в кристалле с малым коэффициентом теплового расширения. Это значит, что в первом случае силы притяжения убывают медленнее, чем во втором. Поэтому хотя и при нагревании твердого раствора расстояние между ионами будет изменяться значительно, чем это следует из закона аддитивности, может оказаться, что благодаря изменению закона убывания сил взаимодействия между ионами скорость изменения модуля Юнга с температурой окажется меньше аддитивной.

С помощью двухсоставного пьезокварцевого резонатора на частоте 125 кГц [7, 8] были проведены измерения скорости звука и модуля Юнга по методике, описанной нами в работе [8].

Измерения проводились на образцах, выколотых в направлении 001 из монокристаллов, выращенных по методу Киропулоса. Образцы имели размеры порядка $1,5 \times 1,75 \times 15$ мм. Двухсоставной резонатор помещался в камеру с двойными стенками, между которыми прогонялось трансформаторное масло, температура поддерживалась термостатом типа И—8 по Вобсеру.

Используемая аппаратура давала возможность измерить частоту, массу и длину с погрешностью менее 0,1%. Погрешность установки температуры составляла 0,5°C. Плотность твердых растворов различных составов, необходимая для расчета модуля Юнга, была взята из работы [10]. После измерения образцы подвергались химическому анализу способом потенциометрического титрования и их состав устанавливался с точностью до 0,5%.

На рис. 1 и 2 приведены результаты измерения модуля Юнга в зависимости от температуры твердых растворов NaCl—NaBr, KCl—KBr. Графики показывают, что в интервале температур от 0° до 110°C хорошо выдерживается линейная зависимость модуля Юнга E от температуры t .

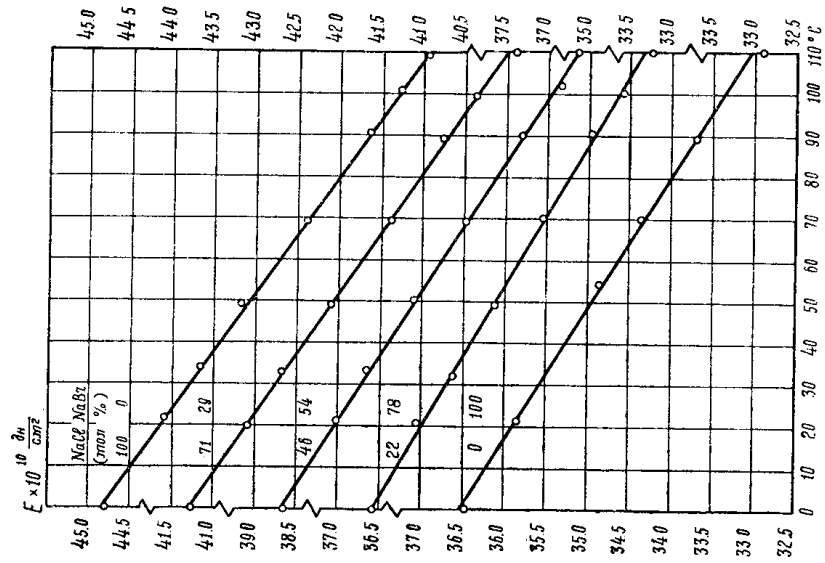


Рис. 1. Температурная зависимость модуля Юнга для разных составов твердого раствора NaCl—NaBr.

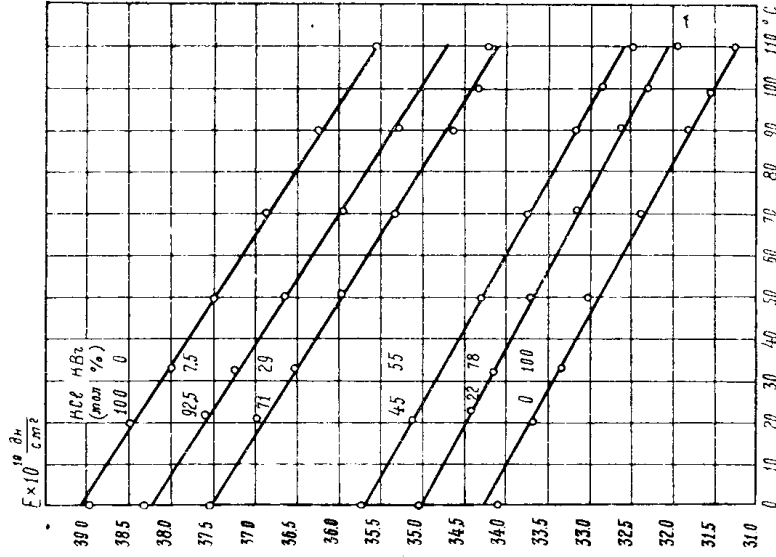


Рис. 2. Температурная зависимость модуля Юнга для разных составов твердого раствора KCl—KBr.

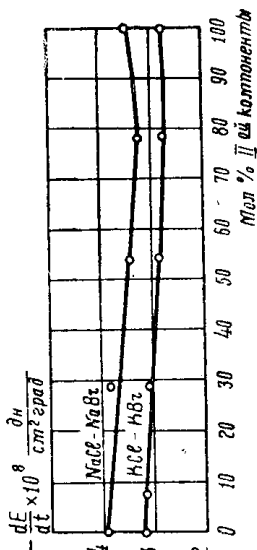


Рис. 3. Диаграммы $-\frac{dE}{dt}$ — состав для систем NaCl—NaBr, KCl—KBr.

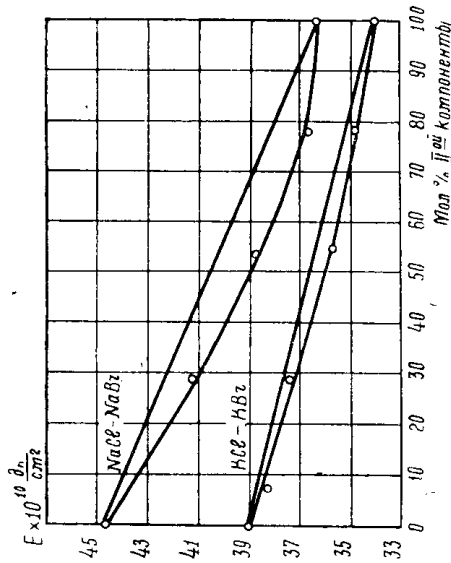


Рис. 4. Диаграммы модуль Юнга — состав для систем NaCl—NaBr, KCl—KBr.

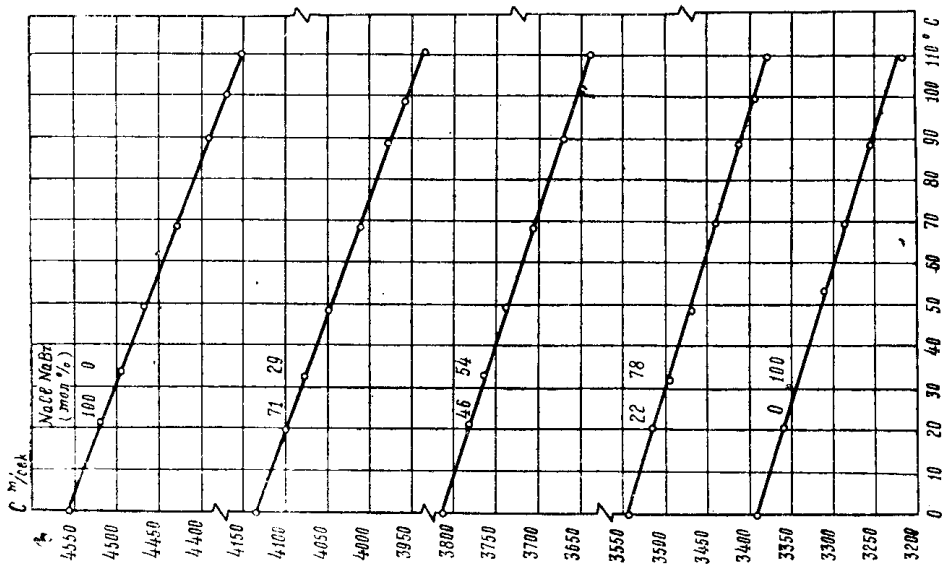


Рис. 5. Зависимость скорости звука от температуры для разных составов твердого раствора NaCl—NaBr.

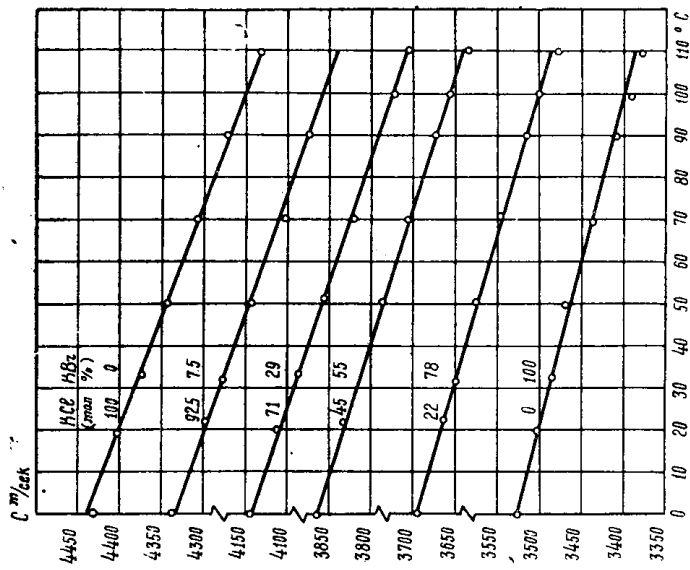


Рис. 6. Зависимость скорости звука от температуры для разных составов твердого раствора KCl—KBr.

Наклон кривых (величина $-\frac{dE}{dt}$) непрерывно изменяется при переходе от одного состава твердого раствора к другому. Как показывает рис. 3, диаграмма $-\frac{dE}{dt}$ состав имеет отрицательную неаддитив-

ность, что не противоречит положению, высказанному Хантингтоном. На рис. 4 показана зависимость модуль Юнга — состав для твердых растворов NaCl—NaBr и KCl—KBr при 0°C. Как видно из рис. 1, 2, «глубина» неаддитивности на рис. 4 зависит от температуры и увеличивается с понижением температуры. Максимальное отклонение от аддитивности в обеих системах приходится на эквимолярные составы. Наибольшее отклонение от аддитивности у сплава NaCl—NaBr. Это согласуется с другими свойствами рассматриваемых твердых растворов. Сплав NaCl—NaBr имеет большее, по сравнению с KCl—KBr, значение теплоты образования и коэффициента линейного расширения (11, 12).

На рис. 5, 6 показана зависимость скорости звука C от температуры. Зависимость линейная. Однако, как указывалось нами в работе [8], одновременная линейная зависимость E и C от t несовместимы, так как они связаны соотношением

$$E = c^2 \rho \quad (2)$$

где ρ — плотность образца. Расчет показал, что в рассматриваемом интервале температур для NaCl отклонение от линейности в конце интервала составляет 0,2% измеряемой величины. При разбросе экспериментальных точек на 0,2—0,3% измеряемой величины эту нелинейность на графиках подметить не удается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Хантингтон. УФН 74, 461., 1961.
2. G. Liebfried and H. Nahn. Zs. Phys. 150, 497, 1958.
3. Ван-Бюрен. Дефекты в кристаллах. ИЛ. М., 24, 1962.
4. L. Vegard. Zs. Phys. 5, 17, 1921.
5. G. Miessner. Zs. Phys. 134, 576, 1953.
6. Wendell, S. Williams. Phys. Rev. 134, 1021, 1960.
7. А. В. Степанов и И. М. Эйдуc. ЖЭТ Ф29, 668, 1955. С. П. Никаноров, А. В. Степанов. ФТТ 3, 3551, 1961. ФТТ 4, 2576, 1962. Ю. М. Чернов, А. В. Степанов. ФТТ, 2872, 1961.
8. А. А. Ботаки. Изв. вузов МВО, Физика (в печати).
9. М. С. Иванкина. Изв. вузов МВО, Физика 6, 57, 1958.
10. М. С. Иванкина. Диссертация, 1960.
11. М. С. Иванкина. Изв. вузов МВО, Физика 3, 157, 1958; I, 101, 1958.
12. П. А. Савинцев, А. А. Ботаки. Изв. вузов МВО, Физика I, 68, 1960.