

**Упругие свойства поликристаллических образцов
твердых растворов систем $KCl - KB_2$ и $KB_2 - KJ$**

В.Н. Беломестных, Ю.Н. Сухушин

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

В последнее время рядом авторов начинают развиваться методы определения важных физико-химических характеристик твердых веществ (поверхностная энергия, энергия кристаллической решетки, энергия связи, энергия активации мономолекулярной стадии распада и др.) на основе измерения их упругих свойств [1-5]. Показано соответствие экспериментальных и расчетных данных для одной группы веществ и указано на расхождение между вычисленными и наблюдаемыми значениями для другой (Zn , Cd и др., гексагональная решетка которых характерна аномально большим соотношением осей c/a). В целях применения этих методов к возможно более широкому классу веществ, для большинства которых трудно получить монокристаллы приемлемых для измерения размеров, возникла необходимость исследования упругих свойств поликристаллических образцов. В качестве объектов исследования были выбраны твердые растворы щелочногалогенидных соединений KCl , KB_2 и KJ (системы $KCl - KB_2$ и $KB_2 - KJ$). Указанные соединения являются удобными моделями для исследования, так как имеют простую структуру и монокристаллы больших размеров, что позволяет произвести проверку некоторых существующих методов расчета упругих модулей поликристаллических образцов из упругих постоянных монокристаллов.

Для изучения упругих свойств твердых поликристаллических растворов в зависимости от пористости и состава компонентов измерялась скорость продольных и поперечных упругих ультразвуковых волн. Работа выполнена импульсным методом. Принцип измерения скорости ультразвука основан на сравнении времени пробега импульса в испытуемом образце и в жидкостном эталоне. Скорость определяется с точностью $(0,5 \pm 5)\%$ из выражения:

$$V_{e,t} = \frac{\ell}{n} V^{(st)}, \quad (I)$$

где $V_{e,t}$ — соответственно, продольная и поперечная скорость ультразвука в образце; ℓ — длина образца; n — длина столба эталонной жидкости; $V^{(st)}$ — скорость ультразвука в эталонной жидкости. По измеренным V_e и V_t подсчитывались динамические модуль Юнга E и модуль сдвига G [6]:

$$E = \frac{V_e^2 \rho (1 + \sigma)(1 - 2\sigma)}{1 - \sigma}; \quad G = V_t^2 \rho, \quad (2)$$

где $\sigma = \frac{V_e^2 - 2V_t^2}{2(V_e^2 - V_t^2)}$ — коэффициент Пуассона, а ρ — плотность образца.

Формулы (2) для определения σ и E требуют, чтобы геометрические размеры образца удовлетворяли условию распространения волн длины λ в образце как в неорганизованной среде. С этой целью для выбора оптимальных размеров образцов при определении упругих модулей на частоте ультразвука $f = 1,67$ мГц были проведены измерения, аналогично проведенным в [7]. С учетом погрешности микрометра (0,01 мм) при определении ℓ и n , погрешности скорости звука в жидкостном эталоне (± 2 м/сек)

и исходя из требования малогабаритности образцов, относительные погрешности при определении σ ($\leq 3\%$) и E ($\leq 5\%$) могут быть достигнуты на образцах длиной $l = 15$ мм и диаметром $d = 15$ мм. Образцы всех исследованных нами систем имели длину от 11 до 15 мм и диаметр $d = 14,38$ мм, что обеспечивало для KCl (как вещества с наибольшей продольной скоростью ультразвука из исследованных нами систем) следующее соотношение между диаметром образцов и длиной волны: $d = 6\lambda$.

Образцы поликристаллических твердых растворов были приготовлены следующим образом. Монокристалл твердого раствора, выращенного по методу Киропулоса, дробился, тонко растирался, просеивался и в небольших количествах просушивался в вакууме в течение 48 часов. Приготовленный таким образом порошок прессовался в прессформе специальной конструкции. Давление изменялось от 200 кг/см² до 1200 + 1500 кг/см², время выдержки под прессом 10 + 30 минут. В результате получался однородный образец и, в случае прессования в вакууме с подогревом, с плотностью, приближающейся к монокристаллической. Для каждой системы было приготовлено от 6 до 10 образцов различной плотности. Плотность прессованных образцов определялась двумя способами:

- 1) непосредственно по измерению геометрических размеров и веса образца;
- 2) по объему вытесненной бидистиллированной воды образцов, покрытым парафином с известным удельным весом. Для большинства образцов плотности отличались на (2 + 3)%, а максимальное отклонение не превышало 5%.

Молярный состав компонент определялся методом потенциометрического титрования с точностью 0,5 + 1%.

Экспериментально определенные модуль Юнга и модуль сдвига в зависимости от молярной концентрации компонент для образцов различной пористости представлены в таблице. В области малых значений пористости (до 5%) упругие модули линейно зависят от нее, причем, относительное уменьшение упругих модулей на каждый процент пористости для

исследованных систем оказалось примерно одинаковым. Это обстоятельство позволяет с практически достаточной точностью определить упругие модули при данной пористости

$L(\rho)$ через экстраполированные к нулевой пористости значения модулей $L(0)$ по формуле:

$$L(\rho) = L(0)(1 - \alpha\rho), \quad (3)$$

где ρ - пористость, $\alpha = 0,033$.

Линейная зависимость модуля Юнга и модуля сдвига от пористости для некоторых исследованных систем сохранялась вплоть до $\rho = (12 + 15)\%$, но так как при этом определяемая поперечная скорость ультразвука приближалась к нижней границе диапазона измеряемых скоростей прибором /800 м/сек/, точность измерения (из-за необходимости уменьшения длины образца) понижалась. Если полученная зависимость объективна, то используя линейный характер ее можно получить $L(0)$, не имея в распоряжении значения плотности монокристалла. Действительно, проводя измерения при двух значениях плотности поликристаллического прессованного образца ρ_1 и ρ_2 , будем иметь различные значения упругих модулей

$$L(\rho_1) = L(0)(1 - \alpha\rho_1) \quad (4)$$

и

$$L(\rho_2) = L(0)(1 - \alpha\rho_2)$$

учитывая, что

$$\rho_i = \frac{\rho - \rho_i}{\rho} 100\%, \quad (5)$$

где ρ - плотность монокристаллов,

можно получить выражение для плотности монокристалла:

$$\rho = \frac{100 \cdot \alpha (\rho_1 - A\rho_2)}{(1 - 100\alpha)(A - 1)}, \quad A = \frac{L(\rho_1)}{L(\rho_2)}. \quad (6)$$

Если в (8) подставить значения упругих модулей, измеренные в прессованных образцах с 1% и 5% пористости, то при $\alpha = 0,033$ плотность (г/см³) монокристаллов компонентов из измеренных модуля Юнга и модуля сдвига, соответственно,

составит (в скобках указана плотность монокристалла, измеренная методом гидростатического взвешивания): KCl - 1,99, 1,96, (1,992); KBr - 2,69, 2,84, (2,735); KJ - 3,06, 3,12, (3,130).

Таким образом, зная упругие свойства поликристаллических прессованных образцов, можно определить плотность монокристаллов неоднородных твердых тел, обычные способы измерения которой по каким-либо причинам неосуществимы.

На графике представлены экстраполированные к нулевой пористости значения модуля Юнга $E(0)$ и модуля сдвига $G(0)$, а также вычисленные значения этих модулей по схеме Фохт-Ройс-Хилл (ФРХ) [8] из упругих постоянных измеренных нами для монокристаллов твердых растворов этих же соединений.

$$\begin{aligned} E_p &= \frac{(C_{11} - C_{12} - 3C_{44})(C_{11} + 2C_{12})}{2C_{11} + 3C_{12} + C_{44}} \\ E_p &= \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{44}(3C_{11} + C_{12}) + (C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \\ G_p &= \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} ; \quad G_p = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \\ E_{ФРХ} &= \frac{E_p + E_p}{2} ; \quad G_{ФРХ} = \frac{G_p + G_p}{2} \end{aligned} \quad (7)$$

Оба модуля по нашим результатам имеют незначительную неаддитивность в зависимости от состава твердого раствора. Отклонение величины упругого модуля от аддитивного значения в сторону уменьшения для твердых растворов или химических соединений, образующихся с поглощением тепла, было указано при качественном рассмотрении вопроса о связи между энергией взаимодействия компонентов и упругими постоянными твердых растворов и химических соединений в работах [9,10]. Между экстраполированными значениями модулей и вычисленными по схеме ФРХ наблюдается хорошее согласие. Вычисленные модули для KCl , KBr и KJ , точностью, не превышающей 1,8%, совпадают с модулями, вычисленными по этой же схеме с использованием ЭВМ из других источников, а экстраполированные значения хорошо совпадают (точность до 3%) с экспериментальными данными [3].

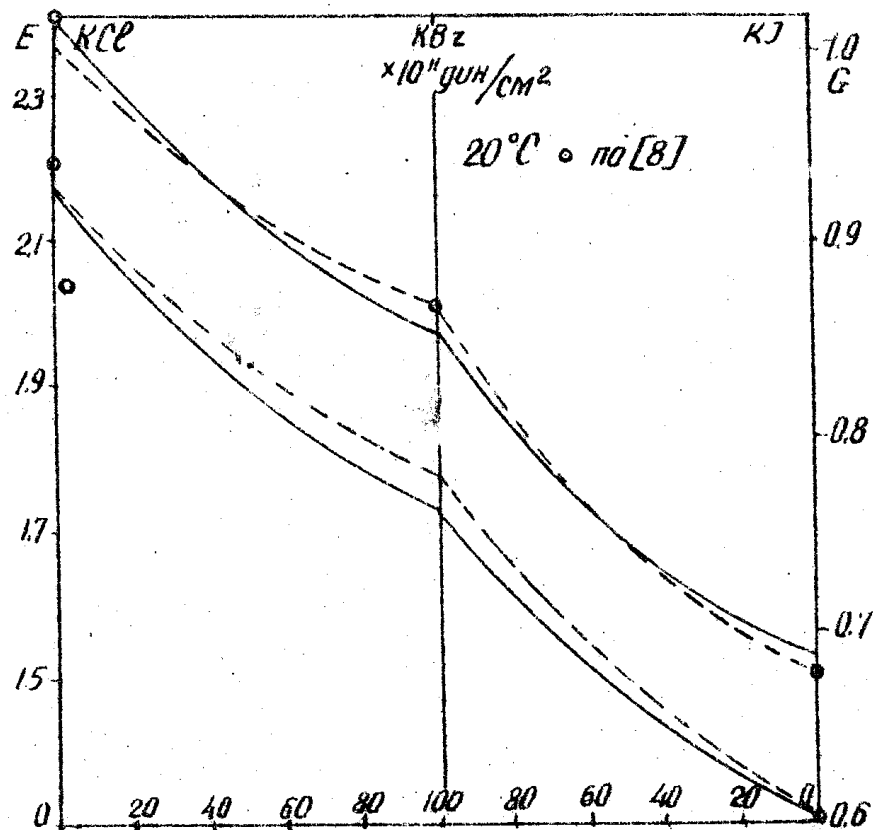


Рис. I. Модуль Юнга и модуль сдвига поликристаллических образцов твердых растворов систем: КСР-КВз и КВз-КJ.

Таблица № I. Зависимость упругих свойств твердых растворов КСР-КВз и КВз-КJ от пористости.

Упругие свойства	Пористость P, %	КСР-КВз					КВз - КJ					
		0	28	46	76	100	100	77	49	36	22	0
Модуль сдвига $G, \times 10^{10}$ дин/см ²	1	0,899	0,837	0,818	0,788	0,737	0,737	0,687	0,638	0,619	0,604	0,578
	2	0,868	0,808	0,790	0,761	0,712	0,712	0,683	0,615	0,597	0,583	0,558
	3	0,837	0,779	0,762	0,734	0,687	0,687	0,639	0,593	0,575	0,582	0,538
	4	0,806	0,750	0,734	0,707	0,662	0,662	0,615	0,570	0,554	0,541	0,518
	5	0,775	0,721	0,708	0,680	0,637	0,637	0,591	0,548	0,533	0,520	0,498
Модуль Юнга $E, \times 10^{10}$ дин/см ²	1	2,319	2,159	2,092	2,034	1,913	1,913	1,813	1,644	1,596	1,558	1,500
	2	2,238	2,083	2,022	1,968	1,851	1,851	1,754	1,590	1,542	1,506	1,460
	3	2,157	2,007	1,950	1,902	1,789	1,789	1,695	1,534	1,488	1,454	1,410
	4	2,076	1,931	1,878	1,836	1,727	1,727	1,636	1,478	1,434	1,402	1,360
	5	1,995	1,855	1,806	1,770	1,665	1,665	1,577	1,422	1,380	1,350	1,310

Хорошая корреляция между экстраполированными к нулевой пористости и вычисленными значениями упругих модулей говорит о том, что измеренные таким образом упругие модули можно принять за характеристики изотропных твердых растворов.

Получение объективных упругих модулей позволяет поставить обратную задачу – определение упругих постоянных C_{ij} из данных E и G , полученных для поликристаллов, возможность решения которой с использованием ЭЦВМ в настоящее время разрабатывается.

Значения упругих постоянных анизотропного твердого тела необходимы для расчета по методу [2] энергии связи и частоты собственных колебаний [11].

В В О Д И

1. Показано, что в прессованных поликристаллических образцах твердых растворов систем $KCl - KBr$, $KBr - KI$ упругие свойства, в основном, определяются пористостью, а не составом.

2. Сравнение полученных экспериментальных результатов с результатом расчета по теоретической схеме ФРХ дает основание полагать, что величины упругих модулей, экстраполированные к нулевой пористости, являются характеристиками твердых растворов как изотропной упругой среды.

3. Зависимость упругих свойств от пористости (в области малых значений ее) имеет линейный характер и описывается для всех исследованных соединений независимо от составов выражением

$$L(\rho) = L(0)(1 - 0,033\rho).$$

4. Зависимость модуля Юнга и модуля сдвига от состава в исследованных системах имеет характер, близкий к аддитивному.

5. Предложена схема эксперимента и обработки экспериментальных данных, позволяющая определить плотность монокристалла и его анизотропные упругие свойства из измерений только на поликристаллических образцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. E.G. Kucaynski, *J. Appl. Phys.* 24, #9, 1250 (1953)
2. E.R. Fitzgerald, *Phys. Letters* 10, #1, 42 (1964)
3. E.R. Fitzgerald, T.W. Wright, *Phys. stat. solidi* 24, 37 (1967).
4. С.В. Немилов, ДАН СССР, 181, #6, 1427 (1968).
5. С.В. Немилов, ЖЭХ, 42, #6, 1391, (1968).
6. Л.Бергман, Ультразвук и его применение в науке и технике, ИЛ, 1957.
7. Л.Г. Гаврилов, Э.С. Остерник, Заводская лаборатория, XXV, # 3, 346, 1969.
8. У. Мэзон, Динамика решетки, Мир, М., 1968.
9. В.Д. Кузнецов, Физика твердого тела, т. I, т. II, Т. 1937, 1941.
10. Н.Н. Сирота, Известия Сектора Физ.-хим. анализа, ИОНХ, АН СССР, 21, 96, 1952.
11. М. Борн и М. Генперт-Мейер, Теория твердого тела, ОНТИ, И-Л, 1938.