

УДК 534.2:539

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПУАССОНА ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ. Ч. I. ГАЛОГЕНИДЫ ЛИТИЯ

В.Н. Беломестных, Э.Г. Соболева

Юргинский технологический институт (филиал) ТПУ

E-mail: sobolevaeno@mail.ru

Исследованы коэффициенты Пуассона кристаллов галогенидов лития при стандартных условиях и с изменением температуры. Установлено, что кристалл LiF имеет отрицательные значения коэффициентов Пуассона в направлениях $\langle 110, \bar{1}10 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и в изотропном состоянии в интервалах соответственно от 260 К, 800 К, 1065 К до плавления.

Ключевые слова:

Коэффициент Пуассона, кристалл, упругие свойства.

Key words:

Poisson's ratio, crystal, elastic properties.

Упругие свойства щелочно-галогидных кристаллов сравнительно детально изучены [1] за исключением анизотропных коэффициентов Пуассона $\sigma_{(hkl)}$. Настоящей работой мы открываем серию публикаций по коэффициентам Пуассона этой важной группы ионных кристаллов исследованием $\sigma_{(hkl)}$ и σ (поликристалл) галогенидов лития. Галогениды лития с общей формулой LiX (где X – F, Cl, Br, I) представляют собой кристаллические вещества с кубической гранецентрированной решеткой типа NaCl (рис. 1). В табл. 1 приведены некоторые физические свойства галогенидов лития.

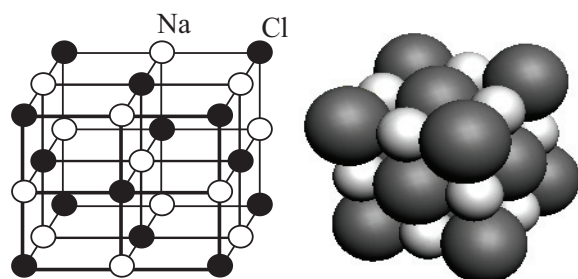


Рис. 1. Структура решетки кубических кристаллов типа NaCl [2]

Из приведенной таблицы видно, что кристалл LiF по сравнению с другими галогенидами лития обладает повышенной нецентральностью сил межатомного взаимодействия ($\Delta \ll 1$). Анизотропия упругих свойств изучаемых кристаллов примерно одинакова и выше единицы.

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 С.Д. Пуассоном 200 лет назад и названного в его честь [4–6]. 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

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

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

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

Таблица 1. Некоторые физические свойства галогенидов лития (300 К) [3]

Свойство	LiF	LiCl	LiBr	LiI
1. Плотность, 10^3 кг/м^3	2,601	2,075	3,470	4,061
2. Период решетки, 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, К	1122	883	823	742
5. Температура Дебая, К	701	398	244	166
6. Энергия решетки, кДж/моль	1010	841	798	742
7. Молярная теплоемкость при постоянном давлении, 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 $A = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12})$	1,880	1,858	1,672	1,862

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 :

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

Модуль сдвига находили как среднее арифметическое значение из трех приближений – Фохт-Ройс-Хилла [7] $G_{\text{ФРХ}}$, G. Peresada [8] G_{Per} и К.С. Александрова [9] $G_{\text{Ал}}$:

$$G = \frac{G_{\Phi PX} + G_{Per} + G_{Al}}{3},$$

$$G_{\Phi PX} = \frac{G_{\Phi} + G_P}{2}, \quad G_{\Phi} = \frac{1}{5}(c_{11} - c_{12} + 3c_{44}),$$

$$G_P = \frac{5c_{44}(c_{11} - c_{12})}{[4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})]},$$

$$G_{Per} = \left[\frac{1}{4}c_{44}^3(c_{11} - c_{12})^2 \right]^{1/5},$$

$$G_{Al}^3 + \frac{1}{8}(9B + 4c_s)G_{Al}^2 -$$

$$-\frac{3}{8}[(B + 4c_s)c_{44}G_{Al} + 2Bc_sc_{44}] = 0.$$

В работе использовались справочные сведения по упругим постоянным монокристаллов галогенидов лития [7]. При этом диагональные компоненты матрицы постоянных жесткости c_{11} и c_{44} в современных условиях измеряются с высокой точностью (относительная погрешность десятки доли процента). Недиagonalная компонента c_{12} не определяется непосредственно ни одним из известных методов, а ее значение получают как малую разность больших величин. Погрешность c_{12} составляет проценты и даже десятки процентов. В связи с этим

представленные в работе значения коэффициентов Пуассона как результат комбинаций постоянных жесткости c_{11} , c_{12} и c_{44} следует считать выполненными с погрешностью не хуже $\pm 10\%$.

Таблица 2. Коэффициенты Пуассона и параметр Грюнайзера кристаллов галогенидов лития (300 К)

Кристалл	$\sigma_{(100)}$	$\sigma_{(110,001)}$	$\sigma_{(110,1\bar{1}0)}$	$\sigma_{(111)}$	σ	γ
LiF	0,270	0,383	-0,039	0,118	0,185	1,271
LiCl	0,314	0,450	0,015	0,187	0,244	1,349
LiBr	0,322	0,438	0,077	0,224	0,267	1,544
LiI	0,329	0,476	0,031	0,211	0,264	1,617

Значения коэффициентов Пуассона моно- и поликристаллов галогенидов лития при стандартных условиях (табл. 2) демонстрируют две закономерности:

1. Коэффициенты Пуассона возрастают по ряду $\text{LiF} \rightarrow \text{LiCl} \rightarrow \text{LiBr} \rightarrow \text{LiI}$ (т. е. при переходе к более тяжелым галогенам).
2. Анизотропные коэффициенты Пуассона образуют неравенство $\sigma_{(110,001)} > \sigma_{(100)} > \sigma_{(111)} > \sigma_{(110,1\bar{1}0)}$. Среди минимальных коэффициентов Пуассона один имеет отрицательное значение (LiF, $\sigma_{(110,1\bar{1}0)} = -0,039$, кристалл обладает аномальными деформационными свойствами).

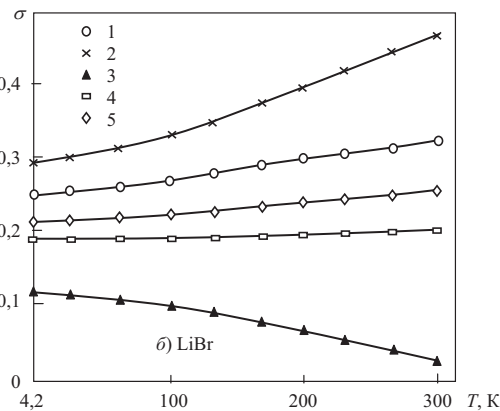
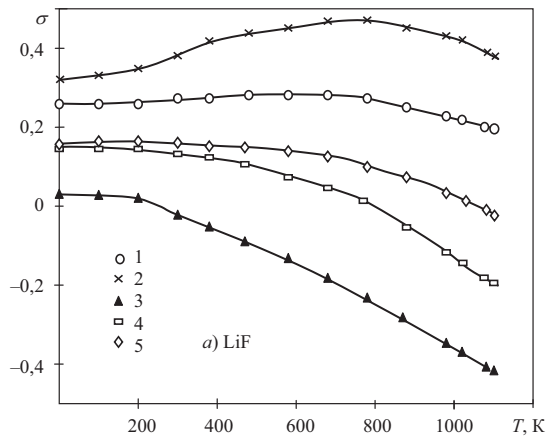
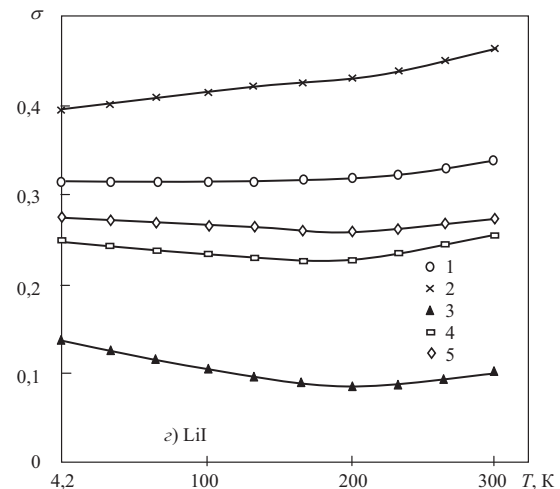
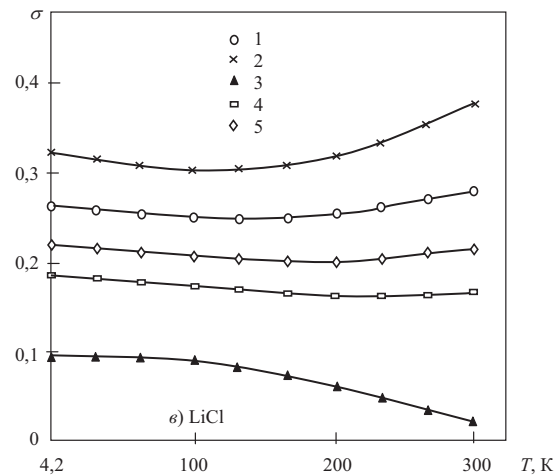


Рис. 2. Температурные изменения коэффициентов Пуассона кристалла LiX: 1) $\sigma_{(100)}$; 2) $\sigma_{(110,001)}$; 3) $\sigma_{(110,1\bar{1}0)}$; 4) $\sigma_{(111)}$; 5) σ (поликристалл)



Известна взаимосвязь параметра Грюнайзена γ и коэффициента Пуассона σ [2]:

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

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

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 – $\sigma_{(110,1\bar{1}0)}$, $\sigma_{(111)}$, $\sigma_{(100)}$ – при повышении температуры последовательно переходят из положительной области в отрицательную соответственно при температурах 260, 800 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).

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

Представляло интерес рассмотреть также зависимость от γ критерия хрупкости-пластичности в виде отношения двух модулей B/G для исследованной группы кристаллов. Данная зависимость представлена на рис. 3. Галогениды лития находятся вблизи условной границы перехода хрупкости-пластичности ($B/G \approx 1,75$), при этом LiF более склонен к проявлению хрупкости.

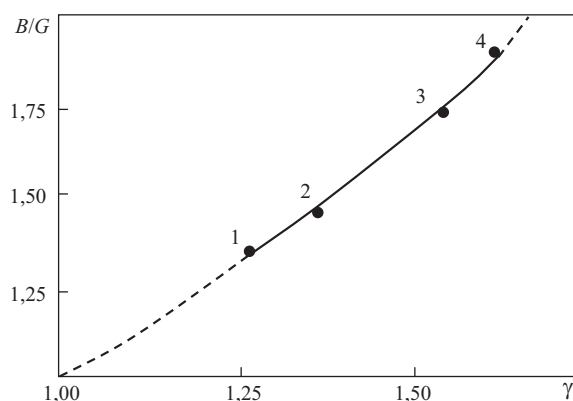


Рис. 3. Отношение упругих модулей как функция параметра Грюнайзена: 1) LiF; 2) LiCl; 3) LiBr; 4) LiI

Выводы

1. Исследованы анизотропия и температурные зависимости коэффициентов Пуассона четырех кристаллов соединений лития: LiF, LiBr, LiCl, LiI. Установлено, что при стандартных условиях анизотропные коэффициенты Пуассона в галогенидах лития подчиняются закономерности: $\sigma_{(110,001)} > \sigma_{(100)} > \sigma_{(111)} > \sigma_{(110,1\bar{1}0)}$.
2. Обнаружено, что в кристаллах LiF три коэффициента Пуассона в направлениях $\langle 110, 1\bar{1}0 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ и в изотропном состоянии становятся отрицательными в температурных интервалах соответственно от 260, 800, 1065 К до точки плавления. Таким образом, кристалл LiF вблизи температуры точки плавления приобретает аномальные деформационные свойства (становится ауксетиком).
3. Установлено, что галогениды лития находятся у границы перехода «хрупкий-пластичный» (отношение объемного модуля к модулю сдвига $\approx 1,75$), причем LiF более склонен к проявлению хрупкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беломестных В.Н., Похолков Ю.П., Ульянов В.Л., Хасанов О.Л. Упругие и акустические свойства ионных, керамических диэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников. – Томск: STT, 2001. – 226 с.
2. Беломестных В.Н., Соболева Э.Г. Акустические, упругие и неупругие свойства кристаллов галогенидов натрия. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 276 с.
3. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Ангармонические эффекты в твердых телах (акустические аспекты). – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 151 с.
4. Конек Д.А., Войцеховски К.В., Плескачевский Ю.М., Шилько С.В. Материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона. (Обзор) // Механика композитных материалов и конструкций. – 2004. – Т. 10. – № 1. – С. 35–69.
5. Светлов И.Л., Епишин А.И., Кривко А.И., Самойлов А.И., Одинцев И.Н., Андреев А.П. Анизотропия коэффициента Пу-

ассона монокристаллов никелевого сплава // Доклады АН СССР. – 1988. – Т. 302. – № 6. – С. 1372–1375.

6. Baughman 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. – № 6674. – P. 362–365.
7. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1982. – 286 с.
8. Peresada G.L. On the calculation of elastic moduli of polycrystals systems from single crystal data // Phys. Status Solidi. – 1971. – V. A4. – № 1. – P. K23–K27.
9. Александров К.С. К вычислению упругих констант квазиизотропных поликристаллических материалов // Доклады АН СССР. – 1967. – Т. 176. – № 2. – С. 295–297.

Поступила 16.07.2011 г.