

УДК 539.21;534.22

АНОМАЛЬНО-ТЕРМОДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КУБИЧЕСКИХ ФАЗ ЦИАНИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ. I. ЦИАНИД НАТРИЯ

В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева

Юргинский технологический институт (филиал) ТПУ

E-mail: tesleva@mail.ru

Исследованы температурные зависимости анизотропных и изотропных акустических (скорости распространения упругих волн), размерных (упругие модули) и безразмерных (коэффициенты Пуассона) упругих характеристик моно- и поликристаллов цианида натрия в интервале 283,7...473,0 К.

Ключевые слова:

Цианид натрия, упругие свойства, скорости распространения упругих волн, упругие модули, коэффициент Пуассона.

Key words:

Sodium cyanide, elastic properties, elastic waves velocities, elastic modules, Poisson's ratio.

Введение

Нормальным в зависимости от температуры для большинства твердых тел считается уменьшение при повышении температуры по линейному закону и малая зависимость (или ее отсутствие) при низких температурах скоростей распространения упругих волн, упругих постоянных и упругих модулей [1, 2]. Всякое отклонение от указанных функциональных изменений принято трактовать как аномальное. В этом контексте результаты экспериментальных исследований температурных зависимостей постоянных жесткости $c_{ij}(T)$ монокристаллов цианидов щелочных металлов, выполненных в первую очередь Хауссюлем и др. [3–7], дают основание для подобной оценки. Особенности термоупругого поведения высокотемпературных разупорядоченных кубических фаз цианидов $MeCN$ ($Me=Na, K, Rb, Cs$) сводятся к следующему:

- а) скорости распространения упругих волн увеличиваются с повышением температуры в значительных температурных интервалах;
- б) одна из двух сдвиговых постоянных (в $NaCN$ постоянная жесткости c_{44}) стремится к нулю в случае приближения температуры к критическому значению T_c (T_c – температура структурного фазового перехода $NaCN I \rightarrow NaCN II$, $T_c=283,7$ К [5], 288,1 К [8]) согласно зависимости $T_{44}=d(\log c_{44})/dT=1/(T \log T/T_0)$, где T – температура в К, а T_0 – специфическая постоянная (для $NaCN$ $T_0=255,4$ К [5]);
- в) объемная сжимаемость и термическое расширение при изменении температуры демонстрируют типичные для стабильных твердых тел зависимости.

Теория размягчения постоянных жесткости и фононов в ионных молекулярных кристаллах на примере щелочных цианидов рассмотрена в [9]. Были предложены соотношения, описывающие перенормировку фононных частот из-за взаимодействия трансляционных степеней свободы с вращательными. Из соотношений следует, что при некоторых температурах постоянные жесткости c_{11} , c_{44} могут обращаться в нуль. В щелочных цианидах

при повышении температуры первой обращается в нуль постоянная c_{44} , в супероксидах – c_{11} . Это различие определяется соотношением между силами короткодействующего отталкивания и силой взаимодействия квадрупольного момента молекулы с флуктуирующим из-за наличия фононов градиентом электрического поля. На зависимость c_{11} , c_{44} от температуры влияют также ангармоничность и непосредственное взаимодействие молекул. Из условия $c_{44}=0$ для $NaCN$ рассчитанная критическая температура сегнетоупругого перехода составила 337,5 К, что существенно превышает экспериментальное значение T_0 . Расхождение связывают с тем, что при расчете использовалось приближение среднего поля.

Сведения о значениях упругих модулей (модуля Юнга E , модуля сдвига G) в трех особых кристаллографических направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ кубической фазы ($T > T_c$) монокристалла $NaCN$, величины этих модулей поликристалла цианида натрия, а также анизотропные ($\sigma_{\langle hkl \rangle}$) и изотропные (σ) коэффициенты Пуассона данного представителя группы цианистых кристаллов в литературе отсутствуют. В настоящей работе определены и обсуждаются указанные упругие характеристики кубического $NaCN$, а также некоторые свойства цианида, связанные с его упругостью, в частности ангармонические.

Некоторые общие сведения о $NaCN$ и других цианидах щелочных металлов

Изоморфные цианиды натрия, калия и рубидия при комнатной температуре имеют решетку KCN -типа, искаженный тип решетки каменной соли ($NaCl$, тип B_1 , пространственная группа $Fm-3m$), что формально невозможно, так как кристаллическая решетка данных веществ состоит из трех различных атомов (рис. 1) [10, 11]. Однако с понижением температуры структуры их решеток становятся менее симметричными (табл. 1), и тогда уже положения атомов углерода C и азота N можно различить: расстояние между ними равно 0,105 нм. В кубических фазах цианидов щелочных металлов ион

CN⁻ ведет себя, как если бы его симметрия была шаровой. Однако это только среднестатистически так за счет того, что жестко связанные («гантель») атомы С и N вращаются вокруг общего центра тяжести и таким образом имитируют шаровую симметрию.

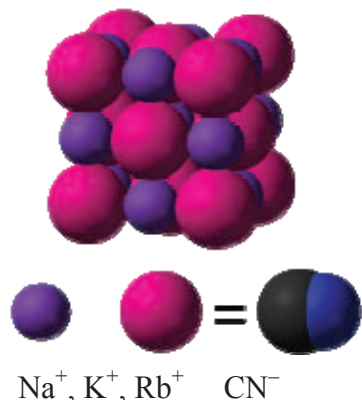


Рис. 1. Элементарная ячейка кубических фаз кристаллов KCN-типа: большие сферы – CN⁻, маленькие – Na⁺, K⁺, Rb⁺ [11]

Альтернативным вращательному механизму разупорядочения в решетках цианидов является ориентация ионов CN⁻ по ограниченному числу положений [12]. Приращение энтропии $\Delta S \approx R \ln 2$ при переходе III→II в солях NaCN и KCN вполне убедительно показывает, что в орторомбических формах II этих кристаллов ионы CN⁻ случайно распределены между двумя ориентациями. Из прираще-

ния энтропии при переходе NaCN II→NaCN I следует, что в результате происходит значительное дальнейшее ориентационное разупорядочение в высокотемпературной кубической фазе $\Delta S \approx R \ln 4$ и соответствует переходу к восьми ориентациям цианид-ионов. Анализ результатов теплоемкости, ядерного магнитного резонанса спектра неупругого рассеяния нейтронов в NaCN I показал, что барьеры переориентации ионов CN⁻ в кубической фазе сравнительно малы (8–12 кДж/моль) [12]. Довольно общим свойством разупорядоченных кубических форм цианидов щелочных металлов является то, что на движение ионов одного типа заметно влияет ориентационное движение ионов другого типа (цианид-ионов).

Результаты и их обсуждение

В основе настоящей работы лежат экспериментальные данные по постоянным жесткости c_{ij} монокристалла NaCN I в интервале 283,7...473,0 К, полученные ультразвуковым резонансным методом на частоте 15 МГц с предельной погрешностью для c_{11} , c_{44} и c_{12} соответственно 0,4, 0,8 и 1,0 % [5]. Эксперимент на более высоких частотах (порядка единиц-десятка гигагерц, метод бриллюэновского рассеяния) приводит к значениям c_{11} , c_{12} на 6...7 % ниже, а c_{44} – на 14 % для NaCN при 20 °С [13]. Этот факт для c_{44} проверялся и обсуждался в [14]: дисперсия c_{44} отсутствует, и потеря устойчивости решетки NaCN I при $T \rightarrow T_c$ из-за стремления к нулю модовой частоты поперечных акустических фононов сохраняется. Упругие аномалии при превраще-

Таблица 1. Термодинамические и структурные данные по цианидам щелочных металлов [12]

Цианиды	III		II		I	
	T_c (K), $\Delta S_c/R$		T_c (K), $\Delta S_c/R$		T_c (K), $\Delta S_c/R$	
NaCN	171,9; 0,61 (λ)		288,1; 1,41 (λ)		NaCl	
	? моноклинная		орторомбическая			
KCN	168,3; 1,01 (λ)		110,3; 0,695 (?F)		NaCl	
	? моноклинная		орторомбическая			
RbCN	193,1; 1,31		ромбоэдрическая		CsCl	

Примечание: T_c – температура перехода; ΔS_c – изменение энтропии; R – универсальная газовая постоянная; (λ) – плавный переход; (F) – резкий переход.

Таблица 2. Анизотропные скорости звука и параметры Грюнайзена монокристалла NaCN

T, K	Направление в кристалле										
	<100>			<110>						<111>	
	v_l	v_t	γ	v_l	v_{II}	v_{II}	γ_1	γ_2	v_l	v_t	γ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
283,7	3967	385	4,360	3731	385	1816	4,340	2,089	3396	1500	2,396
293,0	3981	454	4,310	3556	454	1846	4,263	1,873	3403	1530	2,340
313,0	4004	557	4,220	3569	557	1898	4,151	1,790	3412	1583	2,243
333,0	4020	645	4,133	3582	645	1936	4,043	1,733	3423	1624	2,171
353,0	4031	720	4,050	3592	720	1967	3,942	1,688	3433	1659	2,112
373,0	4040	793	3,964	3602	793	1994	3,838	1,650	3443	1691	2,060
393,0	4046	860	3,879	3612	860	2016	3,737	1,621	3455	1719	2,016
413,0	4049	920	3,797	3620	920	2033	3,641	1,599	3466	1743	1,981
433,0	4049	973	3,723	3626	973	2047	3,556	1,580	3474	1763	1,949
453,0	4045	1025	3,647	3630	1025	2059	3,469	1,563	3480	1782	1,920
473,0	4039	1073	3,572	3632	1073	2067	3,385	1,552	3486	1798	1,896

ниях типа ориентационного дипольного стекла в смешанных кристаллах $Na(CN)_xCl_{1-x}$ ($x < x_c \approx 0,65$) изучались в работе [15]. Упругость низкотемпературных форм чистого цианида натрия не исследована.

Все используемые в работе расчетные соотношения приведены в [15, 16]. Результаты настоящих исследований приведены в табл. 2–4 и на рис. 2.

Таблица 3. Фактор упругой анизотропии A, соотношение Коши Δ , модули всестороннего сжатия B, Юнга E и сдвига G монокристалла NaCN

T, K	A	Δ	B	$E_{<100>}, E_{<110>}, E_{<111>}, G_{<100>}, G_{<110>}, G_{<111>}$					
				ГПа					
283,7	0,045	61,51	18,2	14,45	0,93	0,71	0,24	0,46	0,66
293,0	0,061	43,76	18,1	14,86	1,28	0,98	0,33	0,62	0,88
313,0	0,086	28,40	17,9	15,56	1,90	1,47	0,50	0,91	1,27
333,0	0,111	20,83	17,7	16,05	2,51	1,96	0,66	1,19	1,62
353,0	0,134	16,43	17,6	16,45	3,08	2,42	0,82	1,45	1,94
373,0	0,158	13,32	17,4	16,78	3,67	2,91	0,99	1,71	2,26
393,0	0,182	11,16	17,2	17,03	4,25	3,40	1,16	1,96	2,55
413,0	0,205	9,59	17,0	17,22	4,81	3,87	1,32	2,20	2,82
433,0	0,226	8,46	16,8	17,35	5,30	4,30	1,48	2,41	3,05
453,0	0,248	7,51	16,6	17,44	5,79	4,74	1,63	2,61	3,27
473,0	0,269	6,75	16,4	17,47	6,26	5,15	1,78	2,80	3,47

Табл. 2 содержит сведения об анизотропных скоростях распространения продольных (v_l), поперечных (v_t) упругих волн, параметрах Грюнайзена γ в направлениях <100>, <110>, <111> монокристалла NaCN в интервале от 283,7 до 473,0 К. За исключением продольной скорости звука в направлении гранной диагонали <110> все другие скорости распространения нелинейно увеличиваются с повышением температуры. Максимальную температурную зависимость демонстрирует скорость поперечной волны в направлении ребра куба (<100>, увеличение в 1,79 раза). Анизотропные параметры Грюнайзена по трем особым направлениям монокристалла NaCN с повышением температуры существенно снижаются, особенно $\gamma_{<110>}$ (на 26 %), что нетипично для ионных кристаллов, например для NaCl. При этом во всем исследованном диапазоне

температур между параметрами Грюнайзена сохраняется неравенство: $\gamma_{<110>} > \gamma_{<111>} > \gamma_{<100>} > \gamma_{<110>}$.

Фактор упругой анизотропии и соотношение Коши (табл. 3) свидетельствуют о том, что кристалл NaCN является сильно анизотропным объектом, в котором одновременно силы взаимодействия между ионами являются значительно нецентральными. Например, для NaCl при обычной температуре $A=0,72$ и $\Delta=1,02$ (близки к единице) [15]. Анизотропные модули Юнга $E_{<hkl>}$ и сдвига $G_{<hkl>}$ в противоположность модулю всестороннего сжатия увеличиваются с повышением температуры и между ними выполняются следующие неравенства: $E_{<100>} > E_{<110>} > E_{<111>}, G_{<100>} < G_{<110>} < G_{<111>}$.

Таблица 4. Плотность ρ , коэффициент термического расширения α , скорости звука, упругие модули, термодинамический γ_b и акустический γ_a параметры Грюнайзена поликристалла NaCN

T	$\rho, 10^3$	$\alpha, 10^{-6}$	v_l	v_t	E	G	B/G	γ_a	γ_b
283,7	1,602	58	3527	908	3,87	1,32	13,75	3,62	1,10
293,0	1,599	58	3538	953	4,25	1,45	12,44	3,55	1,31
313,0	1,593	59	3555	1029	4,91	1,69	10,60	3,42	1,50
333,0	1,587	59	3572	1094	5,50	1,90	9,33	3,32	1,49
353,0	1,582	60	3586	1151	6,05	2,10	8,37	3,22	1,51
373,0	1,576	60	3600	1207	6,60	2,30	7,56	3,12	–
393,0	1,570	60	3614	1258	7,12	2,49	6,92	3,04	–
413,0	1,564	61	3627	1305	7,59	2,66	6,39	2,96	–
433,0	1,558	62	3635	1345	8,01	2,82	5,97	2,89	–
453,0	1,552	63	3642	1384	8,41	2,97	5,60	2,82	–
473,0	1,546	64	3647	1419	8,78	3,11	5,27	2,76	–

Упругие и некоторые другие характеристики поликристалла NaCN помещены в табл. 4 (заметим: для кубических решеток B моно- и поликристаллов совпадают). Здесь хотелось бы обратить внимание на два момента. Первое. Отношение модулей B/G в NaCN велико, особенно вблизи T_c . Такие значения B/G характерны для сверхпластичных материалов. Для сравнения приведем типичные значения B/G для пластичного золота (6,03), хрупкого алмаза (0,83) и находящегося на границе

хрупкости-пластичности NaCl (1,73). Второе. Плохое согласие между акустическим и термодинамическим параметрами Грюнайзена. Правда, теплоемкость NaCN измерена только в низкотемпературной области (5...345 К [8, 17]), и сравнение γ_a и γ_D приходится на небольшой перекрывающийся интервал температур, примыкающий к T_c , значение которой в двух методах регистрации расходится (см. введение).

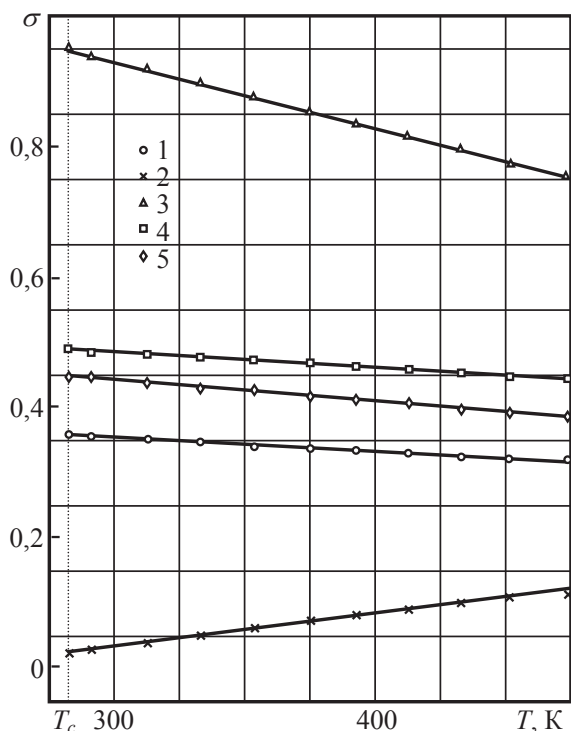


Рис. 2. Коэффициенты Пуассона моно- (1, 2, 3, 4) и поликристалла (5) NaCN в зависимости от температуры: 1 – $\sigma_{\langle 100,001 \rangle}$, 2 – $\sigma_{\langle 110,010 \rangle}$, 3 – $\sigma_{\langle 110,110 \rangle}$, 4 – $\sigma_{\langle 111,111 \rangle}$

Коэффициенты Пуассона моно- и поликристалла цианида натрия в зависимости от температуры представлены на рис. 3. Диаметрально противоположна продольно-поперечная деформация NaCN в направлении $\langle 110 \rangle$: $\sigma_{\langle 110,001 \rangle}$ минимален по значению и в функции от температуры имеет положи-

тельный наклон, $\sigma_{\langle 110,11-0 \rangle}$ максимален, вблизи T_c его значение стремится к единице, а $d\sigma_{\langle 110,110 \rangle}/dT < 0$. В точке перехода T_c в частично упорядоченную орторомбическую фазу NaCN II изотропный коэффициент Пуассона приближается к верхнему пределу 0,5 ($\sigma = 0,454$), и при дальнейшем понижении температуры на зависимости $\sigma(T)$ очевиден излом. Все коэффициенты Пуассона кубической фазы кристалла NaCN I положительны в исследованном интервале температур и ожидаются таковыми вплоть до плавления ($T_{пл} = 835$ К). Нулевого значения может достичь лишь коэффициент Пуассона $\sigma_{\langle 110,001 \rangle}$ в фазе NaCN II вблизи температуры 250 К (экстраполяция от T_c). Это значение температуры хорошо совпадает с экспериментально установленным параметром $T_0 = 255,4$ К для описания температурной зависимости сдвиговой постоянной жесткости в виде $c_{44}(T) = 2,144(T - T_0)/T_0$ ГПа [5]. Примет ли $\sigma_{\langle 110,001 \rangle}$ NaCN II отрицательные значения при $T < T_c$ и превратится ли ромбический цианид натрия таким образом в неаксиальный ауксетик, пока остается под вопросом.

Заключение

На основе сведений по постоянным жесткости исследованы температурные зависимости анизотропных и изотропных акустических и упругих характеристик моно- и поликристаллов цианида натрия в интервале 283,7...473,0 К. Установлено, что с ростом температуры наблюдается аномальное возрастание скоростей звука (кроме продольной скорости в направлении $\langle 110 \rangle$). Нетипичная температурная зависимость наблюдается для анизотропных параметров Грюнайзена – по трем особым направлениям с повышением температуры они существенно снижаются. Кристалл NaCN является сильно анизотропным объектом, в котором одновременно силы взаимодействия между ионами являются значительно нецентральными. Отношение модулей B/G в NaCN свидетельствует о сверхпластичности кристалла вблизи T_c . Температурные зависимости анизотропных модулей (Юнга, сдвига, всестороннего сжатия) и коэффициентов Пуассона линейны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беломестных В.Н. Физико-химическая акустика кристаллов. – Томск: Изд-во ТРОЦА, 1998. – 183 с.
2. Сорокин Б.П., Глушков Д.А., Александров К.С. К температурной зависимости упругих постоянных второго порядка кубических кристаллов // ФТТ. – 1999. – Т. 41. – № 2. – С. 235–240.
3. Haussühl S. Anomalous thermoelastic behaviour of cubic potassium cyanide // Solid State Communic. – 1973. – V. 13. – № 2. – P. 147–151.
4. Kasser W., Buchenau U., Haussühl S. Brillouin scattering in cubic potassium cyanide // Solid State Communic. – 1976. – V. 18. – № 3. – P. 287–289.
5. Haussühl S., Eckstein J., Recker K., Wallrafen F. Cubic sodium cyanide, another crystal with KCN-type anomalous thermoelastic behaviour // Acta Cryst. – 1977. – V. A33. – № 5. – P. 847–849.

6. Haussühl S. Temperature and pressure derivatives of the elastic constants of cubic rubidium cyanide // Solid State Communic. – 1979. – V. 2. – № 2. – P. 181–183.
7. Loidl A., Haussühl S., Kjems J.K. Elastic properties CsCN // Z. Phys. – 1983. – V. B50. – № 3. – P. 187–192.
8. Matsuo T., Suga H., Seki S. Thermodynamic properties and phase transitions of sodium cyanide crystal // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1968. – V. 41. – № 3. – P. 583–593.
9. Sahu D., Mahanti S.D. Theory of elastic and phonon softening in ionic molecular solids. Applications to alkali cyanides // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 1982. – V. 26. – № 6. – P. 2981–3000.
10. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия / Пер. с венгерского под ред. академика Н.В. Белова. – Будапешт: Изд-во академии наук, 1969. – 504 с.
11. Stokes H.T., Decker D.L., Nelson H.M., Jorgensen J.D. Structure of potassium cyanide at low temperature and high pressure determi-

- ned by neutron diffraction // Phys. Rev. – 1993. – В 47 (17). – P. 11082–11092.
12. Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах: в 2 ч. Ч. 1 / пер. с англ. под ред. Г.Н. Жижилина. – М.: Мир, 1982. – 434 с.
 13. Satija S.K., Wang C.H. Brillouin scattering of a sodium cyanide single crystal in its disordered phase // J. Chem. Phys. – 1977. – V. 66. – № 5. – P. 2221–2222.
 14. Rehwal W. Absence of dispersion in the elastic shear stiffness c_{44} of sodium cyanide // Phys. Letters. – 1982. – V. 87A. – № 5. – P. 245–247.
 15. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Ангармонические эффекты в твердых телах (акустические аспекты). – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 151 с.
 16. Беломестных В.Н., Теслева Е.П., Орлова К.Н. Упругие и акустические свойства двойного сплава Cu_2Au в интервале температур 4,2...725 К // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 2. – С. 126–130.
 17. Messer Ch.E., Ziegler W.T. III. Rotation of groups in ionic lattices. The heat capacities of sodium and potassium cyanides // J. Amer. Chem. Society. – 1941. – V. 63. – № 10. – P. 2703–2708.

Поступила 18.09.2012 г.

УДК 681.5.01

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОФИЛЬТРА С ВРАЩАЮЩИМСЯ ОСАДИТЕЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Б.Р. Касимова, А.А. Баубек, А.К. Кусатаева

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан
E-mail: zhubatcan@gmail.com

Разработана теоретическая математическая модель работы электрофильтра с вращающимся осадительным электродом. Было предложено применение осадительного электрода в виде вращающейся ленты для устранения негативных факторов, влияющих на работу электрофильтра, таких как удельное электрическое сопротивление и вторичный унос; рассчитана оптимальная скорость вращающейся ленты.

Ключевые слова:

Электрофильтр, коронный разряд, очистка дымовых газов, осадительный электрод, коронирующий электрод.

Key words:

Electric precipitator, corona charge, cleaning of stack gas, collecting electrode, wire plate.

В процессе очистки воздуха на промышленных предприятиях от взвешенных частиц пыли немаловажное внимание уделяется качеству очистки воздуха, содержанию вредных для здоровья человека веществ в очищенном воздухе, что напрямую зависит от эффективности работы фильтрующего устройства. Удельное электрическое сопротивление, вторичный унос – явления, негативно влияющие на эффективность работы электрофильтра.

Многие ученые всего мира на протяжении десятиков лет исследуют процессы, происходящие в работе электрофильтра. В работе [1] В.Н. Ушов исследовал основные законы работы промышленных электрофильтров и вывел формулы процесса коронного разряда для частиц пыли очищаемого воздуха. Букелл (1996) и Лами (1997) [2, 3], используя формулы Эйлера–Лагранжа, разработали математическую модель трубчатого электрофильтра, работающего на постоянном напряжении. Выведенная учеными математическая модель полностью описывает работу электрофильтра, однако в полученной модели не были учтены такие негативные факты, как удельное электрическое сопротивление и вторичный унос.

В данной статье предлагается использование электрофильтра с вращающимися осадительными электродами для устранения удельного электриче-

ского сопротивления и вторичного уноса. Цель данной работы заключается в определении зависимости скорости вращающегося осадительного электрода от времени зарядки частиц, а также с использованием уравнения Эйлера–Лагранжа разработана математическая модель электрофильтра с вращающимся осадительным электродом.

Электрическая очистка газов от взвешенных частиц (пыли, тумана, дыма) основана на следующем принципе. В процессе ионизации газовых молекул электрическим разрядом происходит зарядка частиц, содержащихся в газе, а затем под действием электрического поля эти частицы осаждаются на электродах и таким образом выделяются из газового потока [4].

Для создания электрического поля, способного вызвать коронный разряд между электродами, последние должны быть присоединены к источнику постоянного тока высокого напряжения (высокой разности потенциалов). E_0 – критическая напряженность электрического поля (величина напряженности, при которой возникает корона), которая определяется по формуле (1):

$$E_0 = 31\delta \left(1 + \frac{0,308}{\sqrt{\delta r}} \right). \quad (1)$$