ИЗВЕСТИЯ ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО Том 95 ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА 1958

ПОГЛОЩЕНИЕ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ

А. Д. ЩЕЛОКОВ

(Представлено профессором доктором А. А. Воробьевым)

Полученные в [1] для двухатомных соединений выражение для массового коэффициента поглощения и выражение для константы поглощения (*C*) вещества в данной работе расширяются на четырехатомные системы.

Измерения проводились на установке и по методике, которые описаны в [1]. Рентгеновы лучи получались при напряжении на трубке 102 кв, фильтре 0,3 мм Cu + 0,6 мм Al и имели $\Delta = 0,45$ мм Al,

 $\lambda_{soft} = 0,22$ А, показатель разнородности лучей h = 1,38.

Образцы готовились из монокристаллов твердых растворов KCl-KBr, KCl-RbCl и NaCl-NaBr, выращенных из заданных (молярный %) смесей солей ЧДА методом Киропулоса. Допустимая ошибка в концентрации компонентов ~ 10%.

Из полученных кривых поглощения, представленных на фиг. 1 (КСІ—КВг), 2— (КСІ—RbСІ) и 3—(NaCI—NaBr), определялись эффективные линейные коэффициенты поглощения µAB для толщин 0÷1 мм, по которым строились графики зависимости µAB от состава (фиг. 4).

Расположение экспериментальных точек относительно прямых аддитивности (фиг. 4) показывает наличие незначительной положительной неаддитивности. Например, для всех трех систем

-процентного состава отклонение опытных точек в положительную сторону от аддитивных прямых достигает 6°/0.

Небольшое превышение опытного значения μ_{AB} над аддитивным с приближением к 50-процентному составу можно объяснить относительным уплотнением упаковки атомов, образующих твердый раствор, а это должно приводить к отрицательной неаддитивности кривой "постоянная решетки — состав", что подтверждается данными А. Н. Кислиной [2] для KCl—KBr.

Значительная зависимость μ_{AB} от состава (фиг. 1—3 и 4) может быть использована для определения концентрации компонентов в твердом растворе (метод поглощения). Этим методом, например, нам удалось обнаружить значительную разницу в концентрации компонентов по высоте в монокристалле KCl—KBr, выращенном методом Киропулоса.

Некоторый разброс точек на фиг. 4 относительно прямых аддитивности в значительной степени определяется неточностью данных о процентном содержании компонентов. Ошибка в измерении μ_{AB} составляет не больше $3^0/_0$.



Фиг. 1. Кривые поглощения рентгеновых лучей($\lambda_{\partial\phi\phi}$ =0,22Å) в кристаллах твердого раствора KCl--KBr разного состава



Фиг. 2. Кривые поглощения рентгеновых лучей($\hbar_{s\phi\phi}$ =0,22 Å) в кристаллах твердого раствора KCI---RbCl разного состава



Фиг. 3. Кривые поглощения рентгеновых лучей (*λэфф*=0,22 Å)в кристаллах твердого раствора NaCl-NaBr



Фиг. 4. Зависимость коэффициента поглощения μ_{AB} рентгеновых лучей ($\lambda_{scpc}=0.22$ Å) в твердых растворах щелочно-галоидных солей от состава; 1,2 и 3 — прямые аддитивности

Расчет (µ/р)_{АВ} для двухкомпонентных твердых растворов щелочно-галоидных солей на основании закона аддитивности и формулы Глокера [3] для µ/р одноатомных веществ дает выражение:

$$(\mu/\rho)_{AB} = 1,95 . 10^{-2} \lambda^{2,8} . C_{AB}, \qquad (\lambda \leqslant \lambda_{\kappa})$$
(1)

где

$$AB = \begin{cases} p_A C_A + p_B C_B & \text{при весовом составе,} \\ p_A C_A + p_B C_B & \text{при весовом составе,} \end{cases}$$
(2a)

$$C_{AB} = \begin{cases} \alpha_A \ M_A \ C_A + \alpha_B \ M_B \ C_B \\ \hline M_{AB} \end{cases}$$
при молярном составе (26)

представляет константу поглощения [1] твердого раствора; C_A и C_B константы поглощения [1] компонентов A и B; p_A и p_B — весовые доли компонентов A и B, α_A и α_B — молярные доли компонентов;

 M_A и M_B — молекулярные веса их;

 $M_{AB} = \alpha_A M_A + \alpha_B M_B -$ "аддитивный молекулярный вес" твердого раствора.

Согласно (1), (2*a*) и (2*б*), массовый коэффициент поглощения твердого раствора, как и для чистых компонентов [1], является линейной функцией от константы поглощения C_{AB} твердого раствора, которая в свою очередь для разных составов образуется аддитивно из констант поглощения компонентов C_A и C_B при весовом выражении состава (2*a*) или, как показал расчет, по закону положительной неаддитивности—при м,олярном составе (2*б*).

Значит $(\mu/\rho)_{AB}$ при весовом выражении состава $(p_A \ u \ p_B)$ меняется от состава линейно, а при молярном составе функция $(\mu/\rho)_{AB} = f(\alpha_B)$ представляется кривой с небольшой положительной неаддитивностью.

Линейный коэффициент поглощения µ_{AB} твердого раствора согласно (1) будет:

$$\mu_{AB} = 1.95 \cdot 10^{-2} \lambda^{2,8} C_{AB} \cdot \rho_{AB}, \qquad (3)$$

где р_{АВ} — плотность системы, также зависящая от состава.

Опираясь на неопубликованные измерения Л. Г. Олерта (ТПИ) плотности в зависимости от состава для нескольких твердых растворов щелочно-галоидных солей, а также на зависимости постоянной решетки бинарных металлических сплавов от состава [4], можно полагать, что функция $\rho_{AB} = f$ (состав) в зависимости от систем может иметь и положительную, и отрицательную, и смешанную неаддитивность.

Следовательно, в характере функции $\mu_{AB} = f(\text{состав})$ для двухкомпонентных твердых растворов щелочно-галоидных солей в зависимости от компонентов, а также и от состава и способа его выражения, можно ожидать разных знаков отклонения от закона аддитивности, в то время как для (μ/ρ)_{AB} = f(состав) может быть или аддитивность (весовые проценты) или положительная неаддитивность (молярный процент).

На фиг. 5 с опытной кривой 2 для $\mu_{AB} = f(\text{состав})$ сравнивается кривая 1, вычисленная по (3) в предположении, что постоянная решетки подчиняется закону аддитивности Вегарда. Обе они имеют положительное отклонение от аддитивной прямой 3. Некоторое расхождение кривых 1 и 2 объясняется ошибкой в измерении λ рентгеновых лучей, которая составляет ~ 0,006 Å (~ 3⁰/₀). Плотность рав твердого раствора можно представить формулой:

$$\rho_{AB} = \frac{M_{AB}}{2Na_{AB}^3} n_0, \qquad (4)$$

где $M_{AB} = \alpha_A M_A + \alpha_B M_B - аддитивный молекулярный вес твердого$ раствора,

1/cm ż вонницато тнегирировох 4 3 0 n 20 40 60 inn KCE Молярный 🗶 🗙 (КВг) --KB> Зависимость и твердых растворов от состоба системы КСС-КВт λ₁₀₀ = 0,22 Å

Фиг. 5.

- - *N* число Авогадро, *а_{АВ}* — наименьший период кристаллической
 - решетки твердого раствора (расстояние между ближайшими кристаллографическими плоскостями),
 - *а*³_{АВ} объем малой [4] ячейки,
 - n_0 число частиц (независимо от сортности) в малой ячейке.

Пользуясь (4) и (26), представим (3) в виде

$$\mu_{AB} = 1,95 \cdot 10^{-2} \lambda^{2,8} \cdot \frac{1}{2 \text{ N}} (\alpha_A M_A C_A + \frac{1}{2 \text{ N}})$$

$$+ \alpha_B{}^{3}M_B C_B) \cdot \frac{n_0}{a_{AB}^3} .$$
 (5)

Величина и знак неаддитивности для $\mu_{AB} = f$ (состав) зависит только от "структурного" множителя n_0/a^3_{AB} . Число n_0 , характеризующее тип раствора, может быть $n_0 = 1$ (раствор замещения), $n_0 > 1$ (раствор внедрения) и $n_0 < 1$ (раствор вычитания), если компоненты A и B имеют $n_0 = 1$

(для цезиевых галогенидов, исключая CsCl, $n_0 = 2$). Изменяться n_0 от состава может от 1 до 1, переходя через максимум (раствор внедрения), или через минимум (раствор вычитания), или оставаться неизменным $n_0 = 1$ (раствор замещения).

Постоянная решетка a_{AB} в зависимости от состава, как уже упоминалось, может иметь при разных составляющих атомах разные знаки и величины неаддитивности [4].

Сочетая метод поглощения (чАВ) и рентгеноструктурный анализ (a_{AB}) , можно находить очень важную кривую $n_0 = f$ (состав), характеризующую типичность раствора для разных составов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Щелоков А. Д. Поглощение рентгеновых лучей в кристаллах щелочногалондных солей (настоящий сборник). 2. Кислина А. Н. Рентгенографическое исследование монокристаллов твер-

дых растворов щелочно-галоидных солей (настоящий сборник).

3. Корсунский М. И. Физика рептеновых лучей, ОНТИ, М. – Л., 1936.

4. Уманский Я. С., Финкельштейн Б. Н. и др. Физическое металловедение, М. 1955.

20. Изв. ТПИ, т. 95.

Следует читаль Crp. Строка Напечатано 3 10+6 10 - 611 сн. 9 св. 9 5.10-9 сек 5.10-9 cek 2 -:- 3.10-8 cek 11 $2 \div 3.10_8 - ce\kappa$ 1 св. $\overline{29}$ 10-6 см/сек 106 CM/Cek 6 сн. 292 сн. большой больший 10-6 сек 30 3 св. 10 6 cek 326 сн. спаянности спайности 10-8 CrK 33 17 св. 10 - сек 343 cb. 10-6 CEK 10 6 cek 344,5 cB. 10-4-10-1 Cek 10 4 - 10- cek 34 19 cs. 10-8 и 10-6 см сек 10-8 сек и 10° смлеек В конце фигурной скобки следует - 1. 56 форм. 9 65 3 сн. форму формулу 91 5 св. 1350 ом и R $_{\rm T} = 30$ ком R_{T} 1350 OM RT 30 KOM 107 6 св. $\tau = 10 - c e \kappa$ $\tau = 10^{-6} ce\kappa$ 109 16 сн. образцов микротвердости образцов 111 4 CH. E Enp 112 поле неоднородное энг. 9. 5 **св**. поле однородное Винчелл 116 12 сн. Винчелла спайность 1237 CE. спаянность 128 32 ¢B. 90 мол ч/о 40 мол 0 п 170 1 сн. тангенса ангенса 217При введении примесей типа 15-сн. При введении примесей в твердые растворы типа внедрения внедрения 21824 св. Определялась зависимость Измерялась зависимость 219 8 св. бромистый калий хлористый рубидий 219 22 сн. хранения монокристаллов хранения из монокристаллов В точке начала координат слева по оси 19 с следует 220фиг. 2 поставить - 12 выражение ыражение 2284 CB. тогда 2285 св. огда фарфора арфора 2286 св. в каркасном 2287 св. каркасном детальной етальной 2288 св. катушек гатушек 2**2**8 16 св. C_{g} Cgформ. З 228Из диаграммы плавкости Из фиг. 1 242 2 сн. рентгенограммы сплава смещены рентгенограммы смещены 24411—12 сн. с ионизированным 25124 св. с ионизованном ионизирующих монизирующих 301 7 сн. 50-процентного 302 -процентного 18 сн. 950 плотности монокристалла -95% монокристалла 306 9 cu. 11 группы 325 группы 24 сн. $10^7 - 10^8 \ cm/cek$ 107 — 108 ом сек 332 6 сн. ,438-1* "ИЗВ—1" 34**3** 1 сн. Co.. 8 сн. Co 394

опечатки

ŧ.