Дальнейшее экспериментальное изучение позволит проверить степенные законы в (3)—(4).

Коэффициент набухания полимерной цепи α зависит также от средней концентрации мономеров в растворе C. В области умеренноконцентрированных хороших растворов $\alpha \sim (C/C^*)^{-1/8}$, где C^* — концентрация мономеров, при которой полимерные клубки начинают перекрываться [8]. Поэтому для величины v в этой области ($C \gg C^*$) имеем

$$v = v_0 + \frac{K}{N} + K' \left(\frac{C}{C^*}\right)^{1/8}. \qquad (5)$$

Зависимость от C здесь весьма слабая; по-видимому, по этой причине ее и не удалось обнаружить экспериментально в [1]. Можно, однако, утверждать, что если продвинуться в область концентраций более высоких, чем исследованные в [1], то парциальный удельный объем будет возрастать с ростом C по закону (5).

Резюмируя, можно сказать, что наша гипотеза в отличие от предложенных ранее не противоречит имеющимся экспериментальным фактам, однако для полного ее подтверждения необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

Автор искренне признателен акад. И. М. Лифшицу за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Francois J., Candau F., Benoit H. „Polymer“, 1974, **15**, 618.
2. Candau F., Francois J., Benoit H. „Polymer“, 1974, **15**, 626.
3. Candau F., Dufour C., Francois J. „Makromol. Chem.“, 1976, **177**, 3359.
4. Lifshitz I. M., Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. „Rev. Mod. Phys.“, 1978, **50**, 683.
5. Скворцов А. М., Бирштейн Т. М., Сарибан А. А. «Высокомолек. соединения», 1976, **18А**, 2734.
6. Бирштейн Т. М., Скворцов А. М., Сарибан А. А. «Высокомолек. соединения», 1976, **18А**, 1978.
7. Хохлов А. Р. «Высокомолек. соединения», 1978, **20Б**, 543.
8. Daoud M., Jannink G. „J. de Physique“, 1976, **37**, 973.

Кафедра
квантовой теории

Поступила в редакцию
10.01.78

УДК 548.52:539.37

З. В. Гринько, А. А. Предводителев

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ДИГИДРОФОСФАТОВ АММОНИЯ И КАЛИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Исследование механических характеристик нитевидных кристаллов (НК) дигидрофосфатов аммония и калия (АДР, КДР) в широком температурном интервале представляет большой интерес, так как эти кристаллы обладают низкой температурой перехода из хрупкого состояния в пластическое, фазовый переход для АДР и КДР происходит при 147 и 122 К. Это открывает возможность на одном материале в строго контролируемых условиях на кристаллах с высокой сте-

пенью совершенства исследовать влияние различных факторов на прочностные характеристики. Прочность НК АДР исследовалась лишь при комнатной температуре и в области 80—140° С при переходе из хрупкого состояния в пластическое [1—3]. Прочность НК КДР ранее совсем не изучалась. В настоящей работе проведены исследования прочностных свойств НК КДР и АДР при низких температурах.

НК АДР и КДР выращивались по способу Амелинкса из целлофанового мешочка. Морфология НК АДР исследовалась в [1], где было показано, что по форме кристаллов можно определить все необхо-

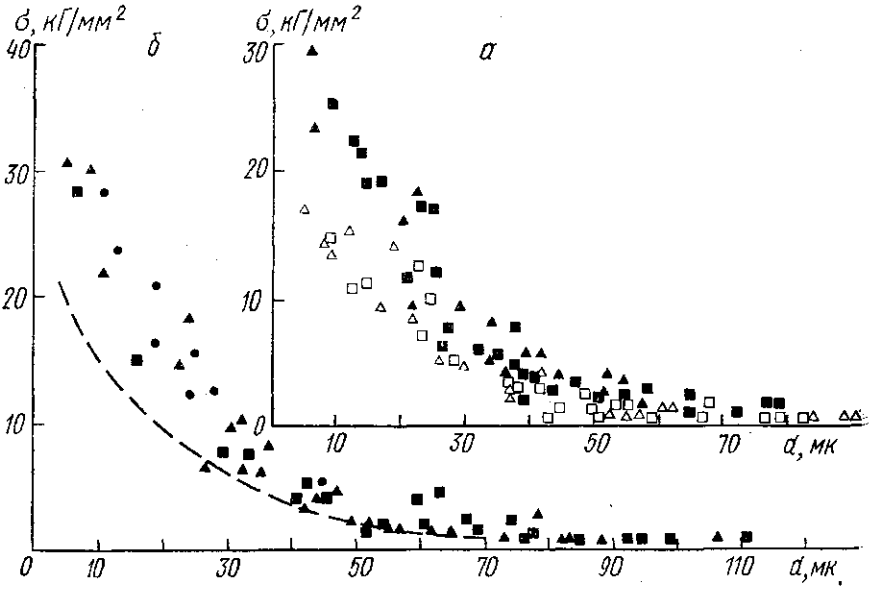

Рис. 1. Зависимость прочности нитевидных кристаллов КДР (*а*) и АДР (*б*) от диаметра при комнатной температуре (светлые точки) и температуре жидкого азота (черные точки): □ и ■ — направление роста <100>, Δ и ▲ — направление роста <011> и ● — направление роста не определялось

димые кристаллографические характеристики. Морфология НК КДР подробно ранее не изучалась. Проведенный нами рентгенографический анализ показал, что осью роста НК КДР служат направления <100> и <011>. НК КДР, соответствующие направлениям роста, резко различаются по форме поперечного сечения. Связь формы поперечного сечения с направлением роста для кристаллов КДР оказывается такой же, как и для НК АДР [1]. Это является закономерным, так как высокотемпературные фазы АДР и КДР по существу изоморфны. НК КДР с направлением роста [001] ни разу не были нами обнаружены [4].

Для измерения прочности НК при низких температурах использовалась методика, описанная в [5], с тем дополнением, что при настоящих исследованиях для большой надежности термостатирования НК АДР или КДР целиком погружались в жидкий азот и в таком положении производились их испытания. Площадь поперечного сечения S измерялась по методике [1]. На рис. 1, *а* представлена зависимость проч-

ности НК КДР от приведенного диаметра $d=2\sqrt{S}/\pi$ при комнатной и азотной температурах. В последнем случае в НК должна была бы заведомо реализоваться низкотемпературная модификация.

Видно, что в обоих случаях прочность НК существенно зависит от диаметра. Видно также, что прочность НК КДР при низких температурах по сравнению с комнатными увеличивается более чем на 30%. Для НК диаметром ~6—8 мкм прочность при азотной температуре достигает ~30 кг·мм$^{-2}$. Заметного различия в прочности НК КДР с осями роста <100> и <011> не было обнаружено. На рис. 1,*б* представлена зависимость прочности НК АДР от приведенного диаметра при азотной температуре. Для сравнения на рисунке по данным [1] пунктирной линией отмечена прочность НК АДР при комнатной температуре. Видно, что прочность тонких НК при азотной температуре по сравнению с комнатной возрастает на ~30%. Сравнение данных рис. 1, *а* и *б* также показывает, что прочности НК АДР и КДР при комнатной и низкой температурах, а также их зависимости от диаметра близки друг к другу.

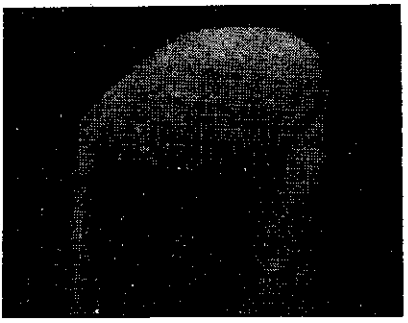

Рис. 2. Поверхность отрыва нитевидного кристалла АДР с направлением роста <100>, деформированного при температуре жидкого азота. Увеличение × 5000

Разрушение НК АДР и КДР с направлением роста <100> при низких температурах происходит хрупко, строго по плоскостям {100}, что можно видеть на фотографии рис. 2. НК с направлением роста <011> разрушаются менее регулярным образом. Однако в целом разрушение происходит по плоскостям, близким к {011}.

Представляет большой интерес сравнить полученные максимальные значения прочности НК АДР и КДР с соответствующими теоретическими значениями. Поскольку разрушение НК АДР и КДР при низких температурах происходит путем отрыва, необходимо сравнение с теоретической прочностью на отрыв по плоскостям {100} и {011}. К сожалению, теоретические оценки прочности на отрыв достаточно надежно можно провести только для ионных кристаллов типа NaCl [6—9]. Для сложных кристаллов типа АДР и КДР методы прочностных характеристик не разработаны. Пользуясь аналогиями, можно только сказать, что теоретическая прочность кристаллов АДР и КДР на отрыв может быть порядка kE, где $k=\frac{1}{25}-\frac{1}{50}$.

В таблице приведены величины модуля E в направлении оси НК КДР и АДР при комнатной температуре и температурах вблизи фазового перехода, рассчитанные по данным [10], а также полученные экспериментально максимальные значения прочности НК.

Данные таблицы позволяют отметить две особенности: 1) наблюдаемая прочность НК АДР и КДР достигает 0,2—0,3 теоретической прочности; 2) повышение прочности НК АДР и КДР при понижении температуры в процентном отношении оказывается больше соответст-

вующего увеличения модуля E, т. е. происходит непропорционально изменению E, как это следует из существующих теорий прочности.

Модули E и прочности НК АДР и КДР для различных направлений роста и температур

T К	$E \cdot 10^{-3}$ кг·мм$^{-2}$				Максимальная прочность кг·мм$^{-2}$			
	КДР		АДР		КДР		АДР	
	<100>	<011>	<100>	<011>	<100>	<011>	<100>	<011>
293	6,06	3,98	5,52	2,33	15	17	20	25
147	—	—	6,58	2,53	—	—	—	—
122	7,29	4,14	—	—	—	—	—	—
77	2,96*	4,17*	2,83*	2,60*	25,5	29,5	28,5	31

Знаком * отмечены значения, полученные путем экстраполяции.

Существенное повышение прочности НК АДР и КДР при низких температурах не только указывает на несовершенство существующих теорий прочности. Сам факт возможности измерения прочности НК АДР и КДР в низкотемпературной модификации является несколько удивительным, так как реализация фазового перехода в макрокристаллах КДР и АДР приводит к их растрескиванию и разрушению за счет возникающих внутренних напряжений [10]. По этим причинам многие свойства низкотемпературных фаз АДР в достаточной мере не изучены. В частности, отсутствуют данные для упругих констант. То, что подобное не происходит с НК, может иметь двоякое объяснение. Возможно, в НК фазовый переход реализуется путем постепенного фронтального движения границы новой фазы от одного зародыша.

В этом случае могут не возникать большие перенапряжения в решетке, приводящие к образованию микротрещин. Не исключено также, что в малых объемах НК фазовый переход затрудняется и вообще не реализуется при азотных температурах. Подобные эффекты торможения фазового перехода наблюдались в НК кобальта [11]. Какая из указанных двух возможностей имеет место в действительности, пока установить не удалось в силу исключительно малых размеров НК.

В заключение авторы выражают благодарность М. В. Захаровой за помощь в проведении настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Предводителев А. А., Пастернак Н. А., Захарова М. В. «Кристаллография», 1970, **15**, 552.
2. Пастернак Н. А., Захарова М. В., Кушпит Н. И., Предводителев А. А. «Изв. вузов. Физика», 1974, № 7, 125.
3. Пастернак Н. А., Захарова М. В., Епишина Н. И., Предводителев А. А. В сб.: Нитевидные кристаллы и тонкие пленки, ч. 1. Воронеж, 1975, с. 204.
4. Bordhardt W., Kleber W. „J. Phys. Chem.“, 1959, **211**, 79.
5. Захарова М. В., Предводителев А. А., Гринько З. В. В сб.: Нитевидные кристаллы и неферромагнитные пленки, ч. 1. Воронеж, 1970, с. 155.
6. Zwicky F. „Phys. Z.“, 1923, **24**, 131.
7. Born M., Fürth R. „Proc. Camb. Phil. Soc. math. Phys. Sci.“, 1940, **36**, 454.
8. Macmillan N. H., Kelly A. „Proc. R. Soc.“, 1972, **A330**, 291—309.
9. Келли А. Высокопрочные материалы. М., 1976.
10. Желудев И. С. Физика кристаллических диэлектриков. М., 1968.
11. Разумовский И. М., Бокштейн С. З. и др. «Металлургия», 1972, вып. 8, 208—212.

Кафедра
молекулярной физики

Поступила в редакцию
10.01.78