

## ПРО МОЖЛИВОСТІ ОЦІНЮВАННЯ ПРУЖНИХ МОДУЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn ЗА РЕНТГЕН-ДИФРАКТОМЕТРИЧНИМИ ДАНИМИ

Використовуючи модель г. ц. к. решітки з центральною взаємодією в першій координаційній сфері, за відомими рентген-дифрактометричними даними, оцінені пружні модулі  $C_{\mu\nu}$  твердих розчинів Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn у гармонічному наближенні. Отримані значення пружних модулів співставлено з описаними в літературі даними.

### Вступ і постановка задачі

Відомо, що з даних температурної залежності інтенсивностей і зсуву рентгенівських інтерференцій може бути отримана деяка інформація про динаміку кристалічної ґратки: коефіцієнти термічного розширення  $\alpha(T)$ , величини рентгенівських характеристичних температур  $\Theta_p$  і їхні температурні залежності  $\Theta_p(T)$ .

У роботі [1] було показано, що  $\Theta_p$  характеризує жорсткість зв'язку  $f \sim M\Theta_p^2$ , принаймні для центральних взаємодій у перших двох координаційних сферах. У свою чергу, залежність  $\Theta_p(T)$ , власне кажучи, відображає зменшення пружних модулів  $C_{ijkl}$  кристала з ростом температури та може бути використана для визначення параметрів Грюнаїзена і силових констант  $f, g, h$ , що фігурують у розкладанні решіткового потенціалу за степенями зміщень [2, 3]. Далі, використовуючи модель г. ц. к. до решітки з центральною взаємодією найближчих сусідів, можна оцінити значення  $C_{ijkl}$  і їх температурні залежності, якщо відомі  $f, g, h$  [4].

Для оцінки застосування цієї моделі, вивчаючи пружні властивості  $\alpha$ -твердих розчинів Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn, цікаво за наявними експериментальними рентген-дифрактометричними даними оцінити пружні модулі  $C_{ij}$ , використовуючи коефіцієнти квазіпружної сили  $f$  вказаних систем. Цілком зрозуміло, що така модель є дуже спрощеною для твердих розчинів. Разом з тим, ця модель є пружно-стійкою [3], враховуючи явно атомну структуру, володіє дисперсією теплових коливань, а, отже, реалістичніша у порівнянні з континуальною моделлю. У певній мірі похибку такої моделі у визначенні  $f$  можна оцінити, порівнюючи кількісні значення модулів пружності Cu і деяких твердих розчинів, розраховані за значеннями  $C_{\mu\nu}$ , з експериментальними даними. Вхідними даними для розрахунку ангартнічних параметрів були рентгенівські характеристичні температури  $\Theta_p$  і їх температурні залежності  $\Theta_p(T)$ , отримані з аналізу температурних залежностей інтенсивності і зсуву рентгенівських інтерференцій в широких інтервалах температур [5—7].

### Результати розрахунку і їх обговорення

Згідно з [8] для г. ц. к. решітки в гармонічному наближенні пружні модулі в позначеннях Фогхта ( $C_{ijkl} \rightarrow C_{\mu\nu}$ ) відповідно рівні

$$C_{11} = 2fa; \quad C_{12} = fa; \quad C_{44} = fa, \quad (1)$$

де  $a$  — період решітки,  $f$  — параметр жорсткості зв'язку.

При температурі  $T = 0$  параметр  $f$ , згідно з [3], визначається як

$$f = 0,1397(k/\hbar)^2 m\Theta^2, \quad (2)$$

де  $k$  і  $\hbar$  — сталі Больцмана та Планка,  $m$  — маса,  $\Theta$  — характеристична температура. Для визна-

чення гармонічних значень параметрів  $\tilde{f}$  і  $\tilde{C}_{\mu\nu}$  необхідно використовувати величини  $\tilde{a}(0)$  і  $\tilde{\Theta}_p(0)$ , отримані шляхом лінійної екстраполяції експериментальних залежностей  $\alpha(T)$  і  $\Theta_p(T)$  з області високих температур  $T > \Theta_p$  на  $T = 0$  К [4].

Така екстраполяція правомірніша для  $\Theta_p(T)$ , ніж для  $\Theta_D(T)$  (калориметричної), оскільки на температурній залежності першої з них практично не позначаються низькотемпературні аномалії, обумовлені відмінністю реальної функції спектрального розподілу частот  $g(w)$  від дебаївської параболи [3]. Кількісні значення коефіцієнта квазіпружної сили твердих розчинів систем Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn показані в табл. 1.

Таблиця 1

Значення коефіцієнта  $f$  у сплавах Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn.

№ п/п	Вміст Zn в сплаві в ат. %	$f \cdot 10^4$ ерг/см <sup>2</sup>	Вміст Al в сплаві в ат. %	$f \cdot 10^4$ ерг/см <sup>2</sup>	Вміст Sn в сплаві в ат. %	$f \cdot 10^4$ ерг/см <sup>2</sup>
1	Cu (0)	2,370	0	2,37	0	2,37
2	4,50	1,82	0,98	2,35	2,70	2,68
3	9,40	1,50	4,80	2,81	4,80	2,56
4	18,48	1,38	6,80	1,70	6,50	2,39
5	20,85	1,22	11,25	1,65	8,90	2,26
6	—	—	12,85	1,68	11,03	2,12
7	—	—	15,35	1,76	—	—

Для оцінки третьої пружної компоненти кубічного кристалу — модуля поперечної протидії  $C_{12}$  використаємо співвідношення, отримане в [9, с. 42] для кубічних решіток.

$$C_{11}/C_{12} = 0,78. \tag{3}$$

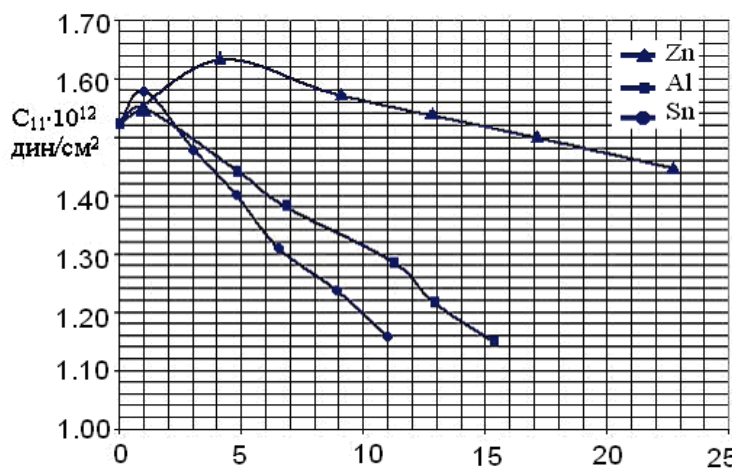


Рис. 1. Концентраційна залежність модуля пружності  $C_{11}$  сплавів Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn. Вміст Zn, Al, Sn в атомних процентах

Використовуючи значення коефіцієнтів квазіпружної сили  $f$  (табл. 1), співвідношення (1) і (3) визначено ізотермічні пружні модулі  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  і  $C_{44}$ , а також модуль Юнга  $E$  для деяких  $\alpha$ -твердих розчинів систем Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn. Концентраційна залежність модуля пружності  $C_{11}$  досліджуваних систем показана на рис. 1.

Із рис. 1 випливає, що з збільшенням концентрацій розчинених елементів в твердих розчинах модуль пружності  $C_{11}$  зменшується. Незначне збільшення модуля пружності в області малих концентрацій (див. рис. 1) пояснюється заміщенням атома Cu атомами Zn, Al, Sn, радіуси яких більше радіуса Cu, що призводить до локального деформування кристалічної решітки. Щонайменше в перших двох координаційних сферах атоми матриці будуть знаходитися ближче один до одного, ніж в недеформованому кристалі. Ця обставина призводить до появи локального тиску, що зумовлює збільшення, згідно (3.6) і (3.8) роботи [10], дебаєвської температури і модуля пружності. Крім того, в сплавах міді з металами різної валентності модуль пружності зменшується з ростом атомної концентрації домішок тим більше помітно, чим вища валентність елемента, який вводять (рис. 1). У цих сплавах введена легувальна домішка, яка збільшує електронну концентрацію в решітці основного металу, а значить, збільшує долю кінетичної енергії електронів, що супроводжується послабленням міжатомного зв'язку і зниженням хімічної міцності. За ступенем впливу на зниження рівня сил міжатомної взаємодії в решітці міді легуючої домішки розміщуються в ряд Zn, Al, Sn.

Концентраційна залежність модуля пружності  $C_{12}$   $\alpha$ -твердих розчинів Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn по-

казана на рис. 2.

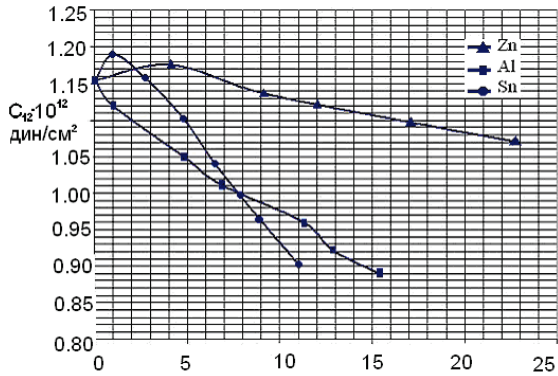


Рис. 2 Концентраційна залежність модуля пружності  $C_{12}$  сплавів Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn. Вміст Zn, Al, Sn в атомних процентах

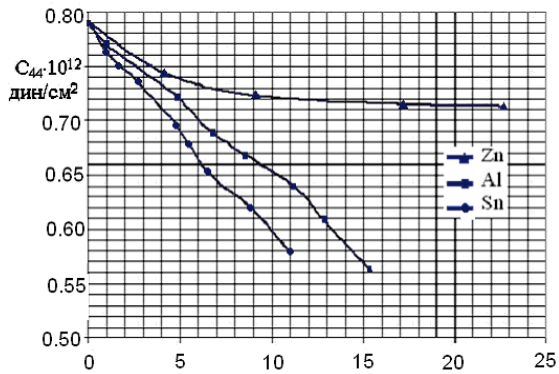


Рис. 3 Концентраційна залежність модуля пружності  $C_{44}$  сплавів Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn. Вміст Zn, Al, Sn в атомних процентах

Із рис. 2 випливає, що модуль пружності  $C_{12}$  зі збільшенням концентрації поступово зменшується. З точністю до масштабу графіка це зменшення відображає залежність модуля  $C_{11}$  від концентрації. Швидкість зміни  $\partial C_{12} / \partial C$  на один процент концентрації складає 0,14 проти 0,24 для  $C_{11}$ .

Залежність модуля пружності  $C_{44}$  від концентрації легувальних елементів різної валентності в сплавах міді показана на рис. 3.

З рис. 3 випливає, що заміщення атомів Cu атомами Zn слабо впливає на концентраційну залежність модуля пружності  $C_{44}$ . Це пояснюється тим, що валентність і атомні радіуси введеної домішки в сплаві мало відрізняються між собою. У разі заміщення атомів Cu атомами Al і Sn, атомні радіуси і валентність яких більше атомного, радіуса і валентності міді, модуль пружності  $C_{44}$  зменшується різкіше з ростом концентрації розчинених елементів.

Оскільки модуль Юнга є мірою другої похідної від потенціальної енергії по міжатомній відстані в кристалічній решітці, то він також може слугувати мірою міцності міжатомного зв'язку в твердому розчині. Кількісні значення модулів Юнга  $E$ , розраховані за значеннями  $C_{ij}$  вказаних твердих розчинів, показані в табл. 2.

Для порівняння в табл. 2 наведені також експериментальні значення модулів Юнга  $E_{\text{екс}}$  деяких твердих розчинів досліджуваних систем, які взяті з [9].

З таблиці випливає, що хоча оцінки значень  $C_{ij}$  проводились із використанням спрощених теоретичних моделей, результати їх, проте, в певних межах корелюють з експериментальними даними для ряду твердих розчинів з максимальним відхиленням біля 10 %.

Таблиця 2

Значення модуля Юнга  $E$   $\alpha$ -сплавів Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn. Вміст Zn, Al, Sn в атомних процентах.

№	Вміст Zn в сплаві в ат. %	$E \cdot 10^{12}$ ерг/см <sup>2</sup>	Вміст Al в сплаві в ат. %	$E \cdot 10^{12}$ ерг/см <sup>2</sup>	Вміст Sn в сплаві в ат. %	$E \cdot 10^{12}$ ерг/см <sup>2</sup>
1	0 (Cu)	1,354	0 (Cu)	1,354	0 (Cu)	1,354
2	4,1	1,128	4,80	1,138	2,70	1,155
3	9,1	1,089	5,62 [9]	1,145 [9]	2,99 [9]	1,165 [9]
4	10,0 [9]	1,172 [9]	6,80	1,093	6,50	1,139
5	17,1	1,055	9,10 [9]	1,034 [9]	6,35 [9]	1,075 [9]
6	20,0 [9]	0,986 [9]	11,25	0,996	8,9	1,126
7	22,7	1,031	15,35	0,850	11,0	1,053

Насамкінець відзначимо, що використання  $\Theta_p$  як міри жорсткості зв'язку ( $f \sim M\Theta_p^2$ ) відповідно з фізичною аргументацією, викладено нами в [1] може виявитися зручним і в прикладному сенсі. Отримані нами оціночні залежності  $C_{ij}$  і числові значення модулів пружності  $E$  для ряду твердих розчинів систем Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn можуть бути широко використані для вивчення фізичних властивостей твердих розчинів, аналізу їх механічних властивостей та інших характеристик з урахуванням ангармонізма.

## Висновки

1. Показано можливість використання моделі г. ц. к. решітки з центральною взаємодією для оцінки пружних модулів твердих розчинів із застосуванням відомих рентген-дифрактометричних даних

2. Отримані концентраційні залежності пружних модулів твердих розчинів Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn можуть бути широко використані під час вивчення фізичних та механічних властивостей вказаних систем.

3. Показано, що заміщення атомів Cu атомами Zn, Al, Sn валентність яких більша за валентність Cu, призводить до зменшення модулів пружності.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Михальченко В. П., Лотоцкий В. Б. Об использовании рентгеновской характеристической температуры ванадия для оценки межатомной связи в кристаллической решетке. *Физика металлов и металловедение* // 1971. — Т. 32. — № 6. — С. 1300—1305.
2. Михальченко В. П., Кушта Г. П. Определение постоянной Грюнайзена 12 %-хромистого феррита рентгенографическим методом // *Украинский физический журнал*. — 1963. — Т. 8. — № 7. — С. 779—785.
3. Михальченко В. П. Об оценке ангармонических коэффициентов третьего и четвертого порядков по экспериментальным данным температурной зависимости интенсивности рентгеновских интерференций // *Украинский физический журнал*. — 1965. — Т. 10. — № 4. — С. 436—442.
4. Ludwinq W., Springer Tract in Modern Physics, ed. By E. Hohler. — Berlin, Heidelberg, New-York, 1967, V. 43.
5. Babjuck T. I., Timofejeva N. P., Melnik N. D. Investigation of Cu-Zn, Cu-Al AND Cu-Sn solid solutions nhermal expansion concentrational dependence with X-ray measurements // *Bul. Inst. Polit. Iasi*, — 2000. — Т. XLVI (L), f 1-2. — P. 53—56.
6. Бабюк Т. И., Кушта Г. П., Рибайло О. Й. Температурная зависимость рентгеновской характеристической температуры  $\alpha$ -сплавов Cu-Al // *Физика металлов и металловедение*. — 1970. — Т. 30. — № 4. — С. 786—789.
7. Бабюк Т. И., Зузяк П. М., Авдеев С. Г. Про деякі параметри динаміки решітки  $\alpha$ - твердих розчинів мідь-олово // *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. — 2003. — № 5. — С. 100—104.
8. Лейбфрнд Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. — М. — Л: Физматгиз, 1963. — С. 241.
9. Францевич И. Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. — Киев: Наукова думка. — 1982. — С. 286.
10. Удовский А. Л., Иванов О. С. К вопросу о зависимостях модулей упругости и дебаевской температуры от температуры, давления и легирования // *Физико-химический анализ сплавов урана, тория и циркония*. — М.: «Наука». — 1974. — С. 54—68.

Рекомендована кафедрою фізики

Надійшла до редакції 4.03.08  
Рекомендована до друку 25.03.08

**Бабюк Тодор Ілліч** — доцент, **Авдеев Сергій Григорович** — доцент.

Кафедра фізики, Вінницький національний технічний університет