

УДК 669-405:539.3+536.21+536.631+536.651

Т. И. Бабюк, к. ф - м. н., доц.; С. Г. Авдеев доц.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕНТГЕН-ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ ОЦЕНКИ УПРУГИХ МОДУЛЕЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Используя модель г. ц. к. решетки с центральным взаимодействием первой координационной сфере, по известным рентген-дифрактометричным данным, оценены упругие модули $C_{\mu\nu}$ твердых растворов Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn в гармоническом приближении. Полученные значения упругих модулей сопоставлены с имеющимися литературными данными.

Ключевые слова: квазиупругая сила, характеристическая температура, дифрактометрический спектр, упругие модули

Введение и формулирование задачи

Известно, что из данных температурной зависимости интенсивностей и сдвига рентгеновских интерференций может быть получена определенная информация о динамике кристаллических решеток: коэффициенты термического расширения $\alpha(T)$, величины рентгеновских характеристических температур θ_p и их температурные зависимости $\theta_p(T)$.

В работе [1] было показано, что θ_p характеризует жесткость связи $f \sim M\theta_p^2$, по крайней мере, при центральных взаимодействиях в первых двух координационных сферах. В свою очередь, зависимость $\theta_p(T)$, по существу отражая уменьшение упругих модулей C_{ijkl} кристалла с ростом температуры, может быть использована для определения параметров Грюнайтзена и силовых констант f, g, h , фигурирующих в разложении решеточного потенциала по степеням смещений [2, 3]. Далее, привлекая гранецентрированную кубическую (г. ц. к.) модель решетки с центральным взаимодействием ближайших соседей, можно оценить значения C_{ijkl} и их температурные зависимости, если известны f, g, h [4].

Для оценки использования данной модели при изучении упругих свойств α -твердых растворов Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn представляет интерес оценка упругих модулей C_{ij} с использованием коэффициентов квазиупругой силы f указанных систем, полученных из рентген-дифрактометрических данных. Понятно, что такая модель является слишком упрощенной для твердых растворов. Тем не менее такая модель – упруго устойчива [3], учитывает атомную структуру, обладает дисперсией тепловых колебаний и, следовательно, более реалистична по сравнению с континуальной. В известной мере погрешность этой модели в определении f можно оценить, сопоставляя численные значения модулей упругости Cu и некоторых твердых растворов, рассчитанных по значениям $C_{\mu\nu}$, с экспериментальными данными (см. табл. 2). Исходными данными для расчета ангармонических параметров были рентгеновские характеристические температуры θ_p и их температурные зависимости $\theta_p(T)$, полученные из анализа температурной зависимости интенсивности и сдвига рентгеновских интерференций в широких интервалах температур [5 - 7].

Результаты расчета и их обсуждение

В соответствии с [8] для г. ц. к. решетки в гармоническом приближении упругие модули в обозначении Фогхта ($C_{ijkl} \rightarrow C_{\mu\nu}$) соответственно равны

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

где a – период решетки, f – параметр жёсткости связи.

При температуре $T=0$ параметр f , в соответствии с [3], определяется как

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

где k и \hbar – постоянная Больцмана и Планка, m – масса, Θ – характеристическая температура.

Для определений гармонических значений параметров \tilde{f} и $\tilde{C}_{\mu\nu}$ необходимо использовать величины $\tilde{a}(0)$ и $\tilde{\Theta}_p(0)$, полученные путем линейной экстраполяции экспериментальных зависимостей $a(T)$ и $\Theta_p(T)$ из областей высоких температур $T > \Theta_p$ на $T=0$ К[4]. Такая экстраполяция более правомерна для $\Theta_p(T)$, чем для $\Theta_D(T)$ (калориметрической), поскольку на температурной зависимости первой из них практически не сказываются низкотемпературные аномалии, обусловленные отличием реальной функции спектрального распределения частот $g(\omega)$ от дебаевской параболы [3]. Числовые значения коэффициентов квазиупругой силы твердых растворов систем Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения коэффициента f в сплавах Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn.

№ п/п	Содержание Zn в сплаве в ат. %	$f \cdot 10^4$ эрг/см ²	Содержание Al в сплаве в ат. %	$f \cdot 10^4$ эрг/см ²	Содержание Sn в сплаве в ат. %	$f \cdot 10^4$ эрг/см ²
1	Cu(O)	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 оценки третьей упругой компоненты кубического кристалла – модуля поперечного противодействия C_{12} – используем соотношение, полученное в [9] (см. с.42) для кубических решеток (3).

$$\frac{C_{12}}{C_{11}} = 0,78. \quad (3)$$

Используя значения коэффициентов квазиупругой силы f (табл. 1) и соотношения (1) и (3), определяем изотермические упругие модули C_{11} , C_{12} и C_{44} , а также модуль Юнга для некоторых α – твердых растворов систем Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn. Концентрационная зависимость модуля упругости C_{11} исследуемых систем представлена на рис. 1.

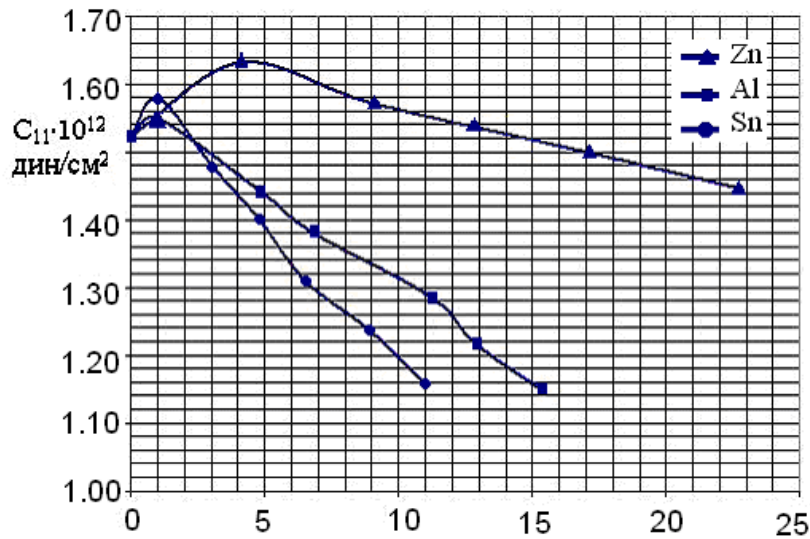


Рис. 1. Концентрационная зависимость модуля упругости C_{11} сплавов Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn. Содержание Zn, Al, Sn в атомных процентах.

Из рис. 1 видно, что с увеличением концентрации растворенных элементов в твердых растворах модуль упругости C_{11} уменьшается. Незначительное увеличение модуля упругости в области малых концентраций (см. рис. 1) объясняется замещением атома Cu атомами Zn, Al, Sn, радиусы которых больше радиуса Cu, что приводит к локальной деформации кристаллической решетки. По крайней мере, в первых двух координационных сферах атомы матрицы будут находиться ближе друг к другу, чем в недеформированном кристалле. Это обстоятельство приводит к появлению локального давления, что обуславливает увеличение согласно (3,6) и (3,8) работы [10], дебаевской температуры и модуля упругости. Кроме того в сплавах меди с металлами различной валентности модуль упругости уменьшается с ростом атомной концентрации тем заметнее, чем выше валентность вводимого элемента (см. рис. 1). В этих сплавах вводимая легирующая примесь увеличивает электронную концентрацию в решетке основного металла, а значит, увеличивает долю кинетической энергии электронов, что приводит к ослаблению межуатомной связи и снижению химической прочности. По степени влияния на снижении уровня сил межуатомного взаимодействия в решетке меди легирующей примеси располагаются в ряд Zn, Al, Sn.

Концентрационная зависимость модуля упругости C_{12} α - твердых растворов Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn представлена на рис. 2.

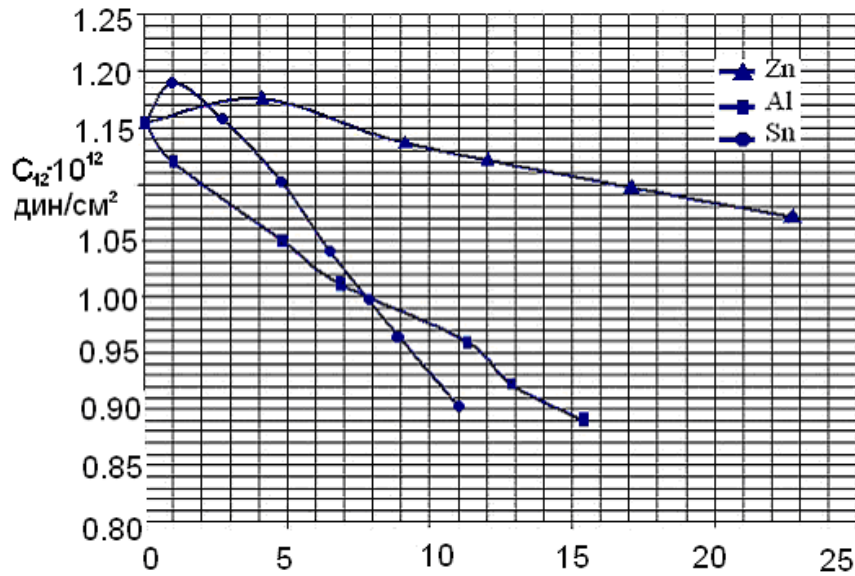


Рис. 2. Концентрационная зависимость модуля упругости C_{12} сплавов Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn. Содержание Zn, Al, Sn в атомных процентах.

Из рис. 2 видно, что модуль упругости C_{12} с ростом концентрации постепенно уменьшается с точностью до масштаба графика. И это уменьшение отражает зависимость модуля C_{11} от концентрации. Скорость изменения $\frac{\partial C_{12}}{\partial C}$ на один процент концентрации составляет 0,14 против 0,24 для C_{11} .

Зависимость модуля C_{44} от концентрации легирующих элементов разной валентности в сплавах меди представлена на рис. 3.

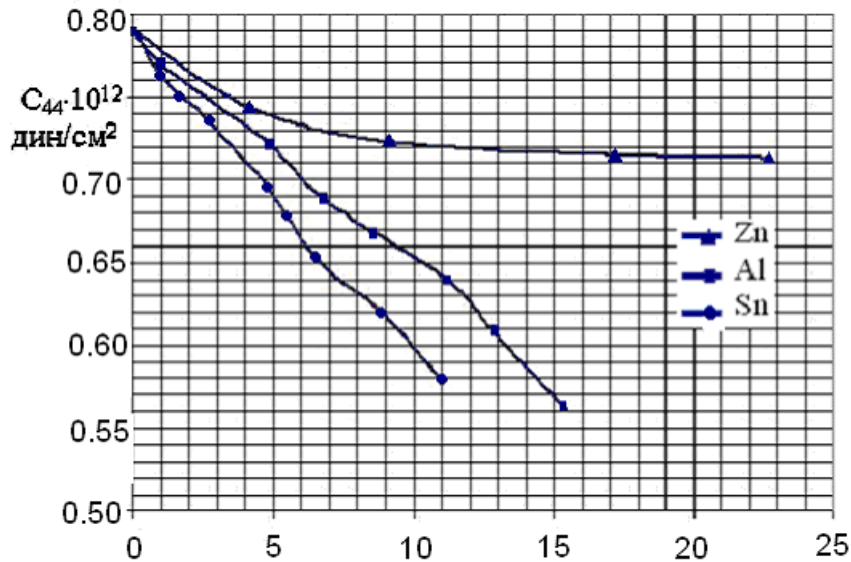


Рис. 3. Концентрационная зависимость модуля упругости C_{44} сплавов Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn. Содержание Zn, Al, Sn в атомных процентах.

Из рисунка видно, что замещение атомов Cu атомами Zn незначительно влияет на концентрационную зависимость модуля упругости C_{44} . Это объясняется тем, что валентность и атомные радиусы вводимой в сплавы примеси мало отличаются друг от друга. При замещении атома Cu атомами Al и Sn, атомные радиусы и валентность которых больше атомного радиуса и валентности меди, модуль упругости C_{44} резко уменьшается с ростом концентрации растворенных элементов.

Поскольку модуль Юнга является мерой второй производной от потенциальной энергии

по межуатомному расстоянию в кристаллической решетке, то он может служить мерой прочности межуатомной связи в твердом растворе. Числовые значения модуля Юнга E , рассчитанные по значениям C_{ij} указанных твердых растворов, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения модуля Юнга E α -сплавов Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn. Содержание Zn, Al, Sn в атомных процентах

№	Сод. Zn в сплаве в ат. %	$E \cdot 10^{12}$ эрг/см ²	Сод. Al в сплаве в ат. %	$E \cdot 10^{12}$ эрг/см ²	Сод. Sn в сплаве в ат. %	$E \cdot 10^{12}$ эрг/см ²
1	O(Cu)	1.354	O(Cu)	1.354	O(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

Для сравнения в табл. 2 также приведены экспериментальные значения модуля Юнга $E_{\text{эксп}}$ для некоторых твердых растворов исследуемых систем, взятые из [9].

Из таблицы видно, что, хотя оценки значений C_{ij} проводились с использованием упрощенных теоретических моделей, результаты их все-таки в разумных пределах коррелируют с экспериментальными данными для ряда твердых растворов и максимальное отклонение составляет порядка $\sim 10\%$. В заключение отметим, что использование Θ_p как меры жесткости связи ($f \sim M\Theta_p^2$) в соответствии с физической аргументацией, изложенной нами в [1], может оказаться удобным и в практическом применении. Полученные нами оценочные значения C_{ij} и числовые значения модуля упругости E для ряда твердых растворов систем Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn могут быть широко использованы при изучении физических свойств твердых растворов, анализа их механических свойств и других характеристик с учётом ангармонизма.

Выводы

1. Показано возможность применения модели г. ц. к. решетки с центральным взаимодействием для оценки упругих модулей твердых растворов Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn по известным рентген-дифрактометрическим данным.
2. Полученные концентрационные зависимости упругих модулей твердых растворов Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn могут быть широко использованы при изучении физических и механических свойств указанных систем.
3. Показано, что замещение атомов Cu атомами Zn, Al, Sn, валентность которых больше валентности Cu, приводит к уменьшению модулей упругости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михальченко В. П., Лотоцкий В. Б. Об использовании рентгеновской характеристической температуры ванадия для оценки межатомной связи в кристаллической решетке. // Физика металлов и металловедение, Т. 32, 1971 – № 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. Ludwig W., Springer Tract in Modern Physics, ed. By E.Hohler. – Berlin, Heidelberg, New-York, 1967, V. 43.

5. Babjuk T. I., Timofejeva N. P., Melnik N. D. INVESTIGATION OF Cu-Zn, Cu-Al AND Cu-Sn SOLID SOLUTIONS THERMAL 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 α -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 α -твердих розчинів мідь-олово // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2003. – № 5. – С. 100 – 104.

8. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. – М. – Л: Физматгиз, 1963. – 241 с.

9. Францевич И. Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. – К.: Наукова думка, 1982. – 286 с.

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.

Бабюк Тодор Ильич – к. ф.-м. н. доцент кафедры физики.

Авдеев Сергей Григорьевич – доцент кафедры физики.
Винницкий национальный технический университет