

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

Т. І. Бабюк, к. ф-м. н., доц.; С. Г. Авдєєв, доц.

ВИКОРИСТАННЯ РЕНТГЕН-ДИФРАКТОМЕТРИЧНИХ ДАНИХ ДЛЯ ОЦІНКИ ПРУЖНИХ МОДУЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ МІДІ

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 гармонійному наближенні. Отримані значення пружних модулів співставлені з існуючими літературними даними.

Ключові слова: квазіпружна сила, характеристична температура, дифрактометричний спектр, пружні модулі

Вступ і постановка завдання

Відомо, що із 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 Θ_p і їхні температурні залежності $\Theta_p(T)$.

У роботі [1] було показано, що Θ_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 й силових констант f, g, h , що фігурують у розкладанні решіткового потенціалу за ступенями зміщень [2, 3]. Далі, використовуючи гранецентровану кубічну (г. ц. к.) модель до решітки з центральною взаємодією найближчих сусідів, можна оцінити значення C_{ijkl} і їх температурні залежності, якщо відомі f, g, h [4].

Для оцінки можливості застосування цієї моделі з метою вивчення пружних властивостей α -твердих розчинів Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn доцільно за наявними експериментальними рентген-дифрактометричними даними оцінити пружність модулів C_{ij} , використовуючи коефіцієнти квазіпружної сили f вказаних систем. Відомо, що ця модель є дуже спрощеною для твердих розчинів. Проте така модель, враховуючи атомну структуру, є пружно-стійкою [3], володіє дисперсією теплових коливань, а отже – є більш реалістичною порівняно з континуальною моделлю. Певною мірою похибку цієї моделі у визначенні f можна оцінити, порівнюючи числові значення модулів пружності для Cu і деяких твердих розчинів, розраховані за значеннями $C_{\mu\nu}$, з експериментальними даними (див. табл. 2). Вхідними даними для розрахунку ангармонічних параметрів були рентгенівські характеристичні температури Θ_p та їх температурні залежності $\Theta_p(T)$, отримані з аналізу температурних залежностей інтенсивності й зсуву рентгенівських інтерференцій в широких інтервалах температур [5 – 7].

Результати розрахунку та 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 дорівнюють

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

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, Θ – характеристична температура.

Для визначення гармонічних значень параметрів \tilde{f} і $\tilde{C}_{\mu\nu}$ необхідно використовувати величини $\tilde{\alpha}(0)$ 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 більш правомірна для $\Theta_p(T)$, ніж для $\Theta_D(T)$ (калориметричної), оскільки на температурній залежності першої з них практично не позначаються низькотемпературні аномалії, зумовлені відмінністю реальної функції спектрального розподілу частот $g(\omega)$ від дебаєвської параболи [3].

Табл. 1.

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

№ п/п	Вміст Zn у сплаві в ат. %	$f \cdot 10^4$ ерг/см ²	Вміст Al у сплаві в ат. %	$f \cdot 10^4$ ерг/см ²	Вміст Sn у сплаві в ат. %	$f \cdot 10^4$ ерг/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		

Числові значення коефіцієнта квазіпружної сили твердих розчинів систем Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn приведені в табл. 1.

Для оцінки третьої пружної компоненти кубічного кристала – модуля поперечної протидії C_{12} – використаємо співвідношення, отримане в [9] (див. с. 42) для кубічних решіток.

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

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 α -твердих розчинів систем Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn. Концентраційна залежність модуля пружності C_{11} досліджуваних систем представлена на рис 1.

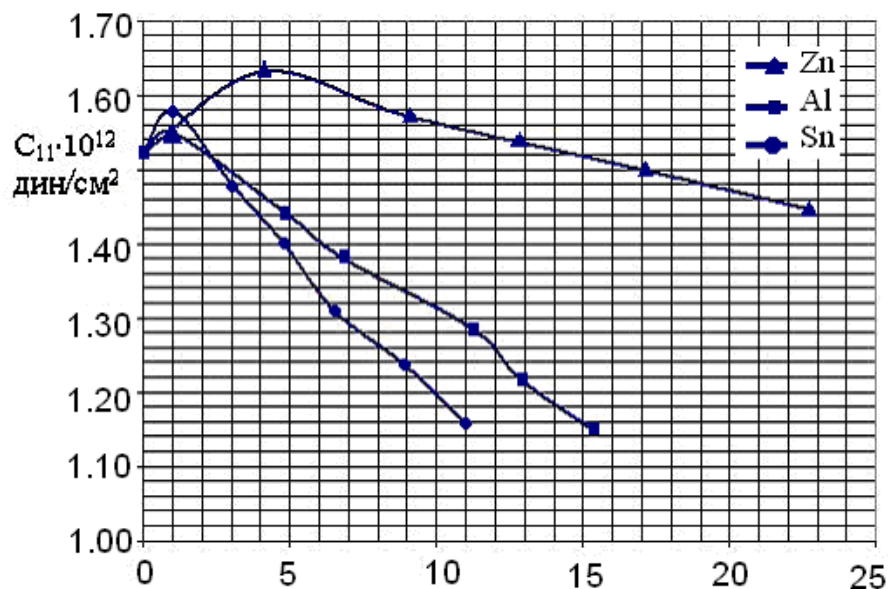


Рис. 1. Концентраційна залежність модуля пружності C_{11} сплавів Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn. Вміст Zn, Al, Sn в атомних процентах.

Із рис. 1 видно, що із збільшенням концентрацій розчинених елементів у 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 більші за радіус Cu, що призводить до локального деформування кристалічної решітки. Принаймні в перших двох координаційних сферах атоми матриці будуть знаходитися ближче один до одного, ніж у недеформованому кристалі. Ця обставина призводить до появи локального тиску, що зумовлює збільшення, відповідно (3,6) і (3,8) роботи [10], дебаєвської температури й модуля пружності. Крім того у сплавах міді з металами різної валентності модуль пружності зменшується з ростом атомної концентрації домішок тим помітніше, чим вища валентність елемента, який вводять (див. рис. 1). У цих сплавах введено легуючу домішку, яка збільшує електронну концентрацію в решітці основного металу, а значить, збільшує частку кінетичної енергії електронів, що супроводжується послабленням міжатомного зв'язку й зниженням хімічної міцності. За ступенем впливу на зниження рівня сил міжатомної взаємодії в решітці міді елементи легуючих домішок розміщуються в ряд Zn, Al, Sn.

Концентраційна залежність модуля пружності C_{12} α -твердих розчинів Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn представлена на рис. 2.

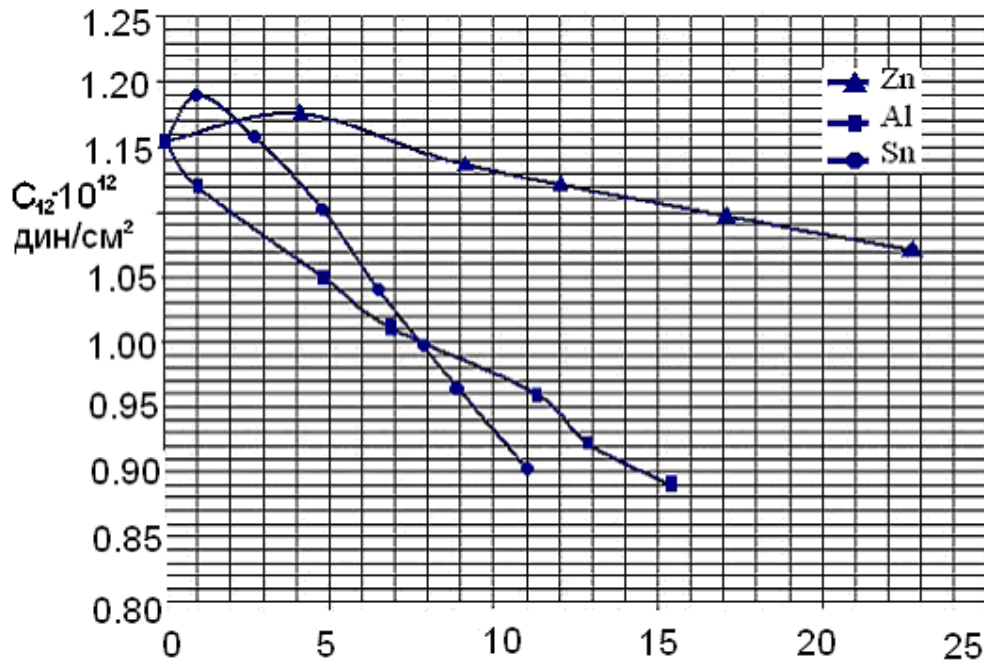


Рис. 2. Концентраційна залежність модуля пружності C_{12} сплавів Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn. Вміст Zn, Al, Sn в атомних процентах.

Із рис. 2 видно, 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} .

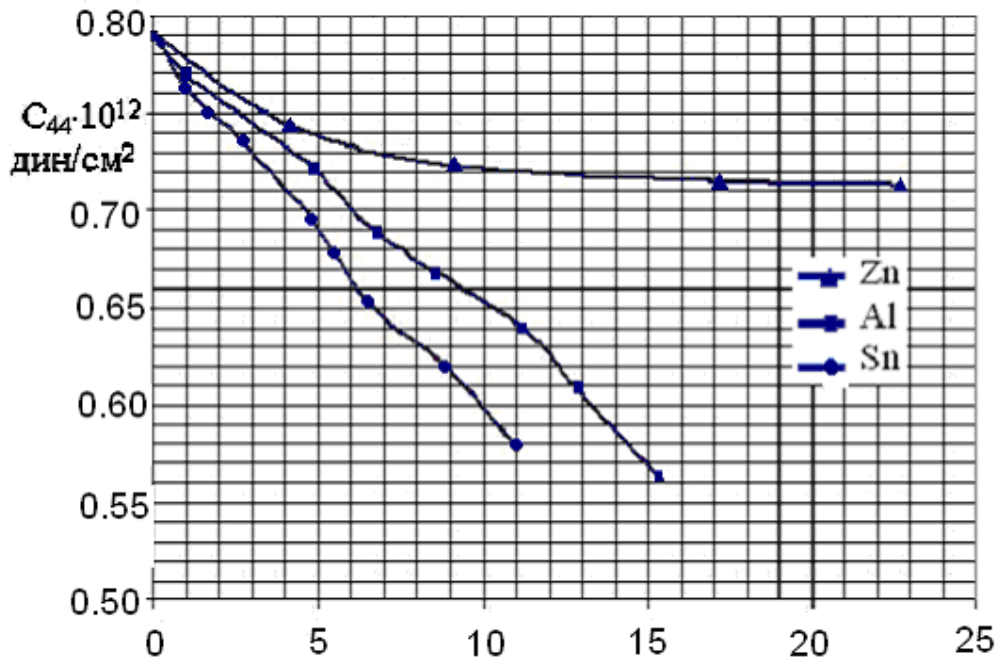


Рис. 3. Концентраційна залежність модуля пружності C_{44} сплавів Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn. Вміст Zn, Al, Sn в атомних процентах.

Залежність модуля пружності C_{44} від концентрації легуючих елементів різної валентності у сплавах міді приведена на рис. 3.

Із рисунка видно, що заміщення атомів Cu атомами Zn мало впливає на концентраційну залежність модуля пружності C_{44} . Це пояснюється тим, що валентності й атомні радіуси

введеної домішки від основного металу в сплаві мало відрізняються між собою. Під час заміщення атомів Cu атомами Al і Sn, атомні радіуси і валентність яких більші за атомний радіус і валентності міді, модуль пружності C_{44} зменшується різкіше з ростом концентрації розчинених елементів.

Оскільки модуль Юнга характеризується другою похідною від потенціальної енергії по міжатомній відстані в кристалічній ґратці, то він також може слугувати мірою міцності міжатомного зв'язку у твердому розчині. Числові значення модулів Юнга E , розраховані за значеннями C_{ij} вказаних твердих розчинів, наведені в табл. 2.

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

З таблиці видно, що, хоча оцінка значень C_{ij} проводилась із використанням спрощених теоретичних моделей, результати їх у розумних межах корелюють з експериментальними даними для ряду твердих розчинів і максимальне відхилення складає $\sim 10\%$.

Таблиця 2

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

№	Вміст Zn у сплаві в ат. %	$E \cdot 10^{12}$ ерг/см ²	Вміст Al у сплаві в ат. %	$E \cdot 10^{12}$ ерг/см ²	Вміст Sn у сплаві в ат. %	$E \cdot 10^{12}$ ерг/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

Наостанок зазначимо, що використання Θ_p як міри жорсткості зв'язку ($f \sim M\Theta_p^2$) відповідно з фізичною аргументацією, викладеною нами в [1], може виявитися зручним і в практичному застосуванні. 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 під час вивчення фізичних властивостей твердих розчинів, а також для аналізу їх механічних властивостей та інших характеристик з урахуванням ангармонізму.

Висновки

1. Показано можливості використання моделі г. ц. к. решітки з центральною взаємодією для оцінки пружних модулів твердих розчинів із застосуванням відомих рентгенодифрактометричних даних.

2. Отримані концентраційні залежності пружних модулів твердих розчинів Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn можуть бути широко використані під час вивчення фізичних і механічних властивостей зазначених 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, 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 й 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 Ілліч – к. ф.-м. н., доцент кафедри фізики.

Авдеев Сергій Григорович – доцент кафедри фізики.
Вінницький національний технічний університет.