

УДК 538.953

Т. І. Бабюк, к. ф-м. н., доц.;

С. Г. Авдєєв, доц.;

П. М. Зузяк д. ф-м. н., проф.

## АНГАРМОНІЧНІ КОЕФІЦІЄНТИ ТА ПРУЖНІ МОДУЛІ Cu І ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ Cu-Sn, ВИЗНАЧЕНІ ЗА РЕНТГЕН-ДИФРАКТОМЕТРИЧНИМИ ДАНИМИ

На основі експериментальних даних температурних залежностей відносних інтегральних інтенсивностей рентгенівських дифракцій Cu і твердих розчинів Cu—Sn в інтервалі 293...923 К визначені коефіцієнти квазіпружної сили і ангармонічні коефіцієнти 3-го та 4-го порядків цих матеріалів. Проведено кількісний аналіз характеру міжатомної взаємодії, а також визначені компоненти тензора пружних модулів  $C_{ijkl}$  названих матеріалів. Проілюстровані можливі застосування одержаних результатів для визначення механічної стабільності промислових сплавів.

### Вступ

В роботах [1, 2] було показано, що рентгенографічна методика визначення температурних залежностей періоду ґратки  $a(T)$  та характеристичної температури  $\theta_p(T)$ , з урахуванням ангармонічних ефектів, дозволяє одержати принципово важливу інформацію про міжатомну взаємодію у твердому тілі. Для твердих розчинів це дає можливість вивчати зміни рівня сил міжатомної взаємодії в залежності від природи домішок, їхньої концентрації та температури. Такі дослідження є актуальними, тому що тверді розчини широко використовують як основу багатьох промислових сплавів.

В даній роботі на основі таких експериментальних даних для Cu і твердих розчинів Cu—Sn в інтервалі температур 293...923 К визначені коефіцієнти квазіпружної сили та ангармонічні коефіцієнти 3-го і 4-го порядків за методикою, описаною в [3], а також визначені компоненти тензора пружних модулів  $C_{ijkl}$ .

### Основні співвідношення та кількісні оцінки

В роботах [4, 5] вперше розглянуто вплив ангармонізму теплових коливань атомів кристалічної ґратки на послаблення інтенсивності основних дифракційних максимумів та відповідне зростання інтенсивностей теплового дифузного розсіювання рентгенівського випромінювання і показано, що ангармонічні ефекти можуть бути виявлені експериментально.

Згідно з [4, 5] ангармонізм приводить до складної температурної залежності  $M$ -фактора Дебая—Валлера, а також його залежності від високих ступенів зміщення атомів  $\langle U_{\text{дин}}^2 \rangle$  з положень рівноваги. При цьому  $M$ -фактор приймає вигляд

$$M_j = M_0 + M_{OT} + M_T' + M_T'', \quad (1)$$

де  $M_0$  — не залежить від температури;  $M_{OT}$  — вводиться без урахування ангармонізму атомних коливань;  $M_T'$  — пов'язаний зі створеною ангармонізмом нелінійністю залежності  $\langle U_{\text{дин}}^2 \rangle$  від температури;  $M_T''$  — пов'язаний з появою членів високих порядків розкладання потенціальної енергії за ступенями зміщень. Оцінка величин  $M_T'$  та  $M_T''$  показала, що  $M_T' \sim 0,2 M_{OT}$ , а  $M_T'' \sim (10^{-2} - 10^{-1}) M_{OT}$ . Нехтування цими поправками призводить до похибки  $\sim 30\%$ .

При центральному характері міжатомної взаємодії, за умови малості зміщень, потенціальна енергія  $\Phi(r)$  може бути розкладена в ряд за ступенями зміщень у вигляді

$$\begin{aligned} \Phi(r) &= \Phi(r_0) + l(r - r_0) + \frac{1}{2}f(r - r_0)^2 + \frac{1}{3!}g(r - r_0)^3 + \frac{1}{4!}h(r - r_0)^4 + \dots = \\ &= \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4 + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

Тут  $\Phi_i$  — похідні, що мають зміст  $i$ -ї компоненти сили, яка діє на атом;  $r_0$  — зрівноважене положення атома;  $r - r_0$  — величина зміщення атома від положення рівноваги;  $l, f, g, h$  — силові коефіцієнти; складові  $\Phi_0$  та  $\Phi_1$  можна виключити відповідним вибором початку координат, проводячи розкладання поблизу початку рівноваги. У гармонічному наближенні відкидаються всі члени розкладу вище  $\Phi_2$  і динаміка описується лише коефіцієнтом квазіпружної сили

$$f = \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} \right)_{r=r_0}. \text{ Розглядаючи ангармонізм необхідно враховувати члени } \Phi_3 \text{ та } \Phi_4 \text{ в (2), які описують}$$

цілий ряд принципово важливих ефектів: теплове розширення, відхилення від закону Гука при великих деформаціях, температурні залежності пружних модулів, різницю між теплоємностями  $C_p$  і  $C_V$  твердих тіл, а також додаткове розсіювання на теплових коливаннях кристалічних ґраток рентгівського випромінювання, теплових нейтронів, електронів,  $\gamma$ -квантів, інфрачервоного випромінювання та ін. Величина  $M$ -фактора у формулі (1) пов'язана з коефіцієнтами  $f, g, h$  згідно з [3] виразом

$$M = 0,225 \frac{q^2}{f} kT + 0,056 \frac{q^2}{f^4} (kT)^2 + 0,56 q^2 \frac{h}{f^3} (kT)^2 - 0,08 q^2 \frac{g}{af^3} (kT)^2 + 0,225 q^2 \frac{1}{a^2 f^2} (kT)^2, \quad (3)$$

де  $q = \frac{16\pi^2 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2}$ ;  $\vartheta$  — кут Вульфа—Бреґа;  $\lambda$  — довжина хвилі рентгівського випромінювання;  $k$  — стала Больцмана;  $a$  — період ґратки в положенні рівноваги.

В роботі [3] для моделі центральних сил, з урахуванням взаємодій в першій координаційній сфері, отримані явні вирази для температурної залежності рентгівської характеристичної температури Дебая  $\theta_p(T)$ :

$$\frac{1}{\theta_p^2(T)} = 0,1397 \left( \frac{k}{\hbar} \right) \frac{m}{f} \left\{ 1 + kT \left[ 0,3508 \frac{g^2}{f^3} - 0,25 \frac{h}{f^2} \right] \right\}, \quad (4)$$

де  $g$  та  $h$  — відповідно коефіцієнти ангармонізму 3-го і 4-го порядків.

При температурі  $T = 0$  формула (4) приймає вигляд

$$f = 0,1397 \left( \frac{k}{\hbar} \right)^2 m \theta_\infty^2. \quad (5)$$

Тут  $\theta_\infty$  — характеристична температура з урахуванням атомної структури в гармонічному наближенні. Її значення можна отримати лінійною екстраполяцією експериментальної залежності  $\theta_\infty(T)$  з області високих температур  $T > \theta_p(T)$  на  $T = 0$  К. Визначаючи значення  $\theta_\infty$  за експериментальними даними по співвідношенню (5), можна обчислити коефіцієнт  $f$ .

Ангармонічний коефіцієнт 3-го порядку  $g$  згідно з [3] визначається як

$$g = -\frac{4\alpha \tilde{a} f^2}{k\sqrt{2}} - \frac{4f}{\tilde{a}\sqrt{2}}, \quad (6)$$

де  $\alpha$  — коефіцієнт лінійного розширення;  $\tilde{a}$  — значення періоду кристалічної ґратки в гармонічному наближенні.

Визначивши таким чином  $f$  та  $g$ , можна за формулою (4) розрахувати коефіцієнт  $h$ , використовуючи  $\theta_p(T)$ , або  $\frac{d \ln \theta_p}{dT}$ , отримані за експериментальними температурними залежностями інтенсивностей рентгівських дифракцій в [2].

За описаною процедурою нами проведено розрахунок величин  $f, g$  та  $h$  для Cu і сплавів Cu—Sn. Отримані розрахунки наведені в таблиці 1.

Із таблиці 1 видно, що коефіцієнт квазіпружної сили  $f$  для Cu та твердих сплавів Cu—Sn з невеликими концентраціями Sn мало відрізняється, а вище 6,5% Sn поступово зменшується.

Таблиця 1

	CU	CU + 2,7 % SN	CU + 4,8 % SN	CU + 6,5 % SN	CU + 8,9 % SN	CU + 11 % SN
$f \cdot 10^4 \text{ ерг/см}^2$	2,742	2,688	2,565	2,397	2,257	2,119
$g \cdot 10^{12} \text{ ерг/см}^3$	-12,197	-12,033	-10,932	-9,254	-8,308	-7,364
$h \cdot 10^{21} \text{ ерг/см}^3$	-3,176	-3,840	-2,141	-2,219	-2,418	-2,564

Виходячи із вищенаведеного трактування даного питання і відповідних співвідношень між членами  $\Phi_3$  та  $\Phi_4$  розкладу потенціалу за ступенями зміщень, можна було очікувати збільшення значення ангармонічного коефіцієнта  $g$  (за абсолютною величиною) зі збільшенням вмісту олова в  $\alpha$ -фазі Cu—Sn. В дійсності  $g$  зменшується (табл. 1) і це зменшення подібне до залежності коефіцієнта  $f$  від концентрації Sn.

Характер зміни коефіцієнта ангармонізму  $h$  якісно повторює закономірність зміни  $g$  і має той самий знак, що й  $g$ .

Розглянемо вплив ангармонічних коефіцієнтів  $g$  та  $h$  на форму кривої потенціальної енергії  $\Phi(r)$ . Якщо обмежитися спочатку гармонічним наближенням тобто в розкладі потенціалу (2) відкинути члени, що включають зміщення третього і вищих степенів, то частина  $\Phi(r)$ , що залишиться, буде являти собою рівняння параболи. Оскільки гармонічний коефіцієнт за величиною обернено пропорційний фокальному параметру параболи, то відповідно до зміни  $f$  (див. табл. 1) можемо робити висновок: розчинення Sn в міді приводить до послідовного збільшення радіуса кривизни кривої потенціальної енергії, тобто потенціальні криві сплавів ширшають.

Перейдемо зараз до ангармонічного наближення. Кубічний член  $\frac{1}{6} g(r - r_0)^3$  в розкладі (2) є непарним відносно  $(r - r_0)$ . Змінює знак відносно  $(r - r_0)$  і визначає асиметрію кривої потенціальної енергії. Виходячи з того, що  $g$  від'ємна величина, що цілком ймовірно при додатному значенні теплового розширення, крива  $\Phi(r)$  зліва буде проходити крутіше а справа — похиліше, порівняно з параболою. Оскільки, починаючи з міді, з ростом концентрації Sn в розчині  $g$  зменшується (за абсолютною величиною), то в такій же послідовності буде зменшуватися і асиметрія кривих потенціальної енергії сплавів.

Вплив члена четвертого ступеня зводиться до зміни крутизни потенціальної кривої без зміни її асиметрії або до «пом'якшення» коливань при великих амплітудах. Останнє є наслідком парності  $\frac{1}{24} h(r - r_0)^4$  відносно  $(r - r_0)$ . У відповідності з цим для сплавів Cu—Sn, у яких  $h < 0$  (в нашому випадку), криві потенціальної енергії будуть в обидві сторони пологішими у порівнянні з їх крутизною, заданою результуючою дією  $f$  та  $g$  і навпаки, обидві вітки будуть крутішими для сплавів де  $h > 0$ .

Зауважимо, що отримані значення коефіцієнтів  $f, g, h$  в залежності від концентрації дають можливість отримати цінну інформацію змінами форми кривої потенціальної енергії: її кривизни, асиметрії, крутизни віток для досліджених твердих розчинів Cu—Sn.

Для оцінки застосування цієї моделі, вивчаючи пружні властивості металів та сплавів, важливо за наявними експериментальними рентген-дифрактометричними даними оцінити величини пружних модулів  $C_{ij}$  Cu та  $\alpha$  — твердих розчинів Cu—Sn.

Згідно з [6] для ГЦК ґраток при центральній взаємодії сусідів

$$C_{11} = \frac{2f}{a}; \quad C_{44} = \frac{f}{a}. \tag{7}$$

Для оцінки третьої незалежної пружної компоненти кубічного кристалу — модуля поперечної протидії  $C_{12}$ , використаємо співвідношення, отримане в [7] для кубічних ґраток

$$\frac{C_{12}}{C_{11}} = 0,78. \tag{8}$$

Нами розраховані всі важливі пружні параметри кристалів Cu і твердих розчинів Cu—Sn: пружні модулі  $C_{ij}$ , модуль Юнга  $E$ , зсуву  $G$ , стискання  $K$ , об'ємна стискуваність  $\chi$ . Результати зведені в таблиці 2. Там же наведені експериментальні дані пружних модулів  $C_{ijkl}$ , отримані в [8].

Таблиця 2

МАТЕРІАЛ	C11	C12	C44	E	G	K	$\chi$
Cu	1,524	1,184	0,762	1,388	0,524	1,297	0,771

МАТЕРІАЛ	C11	C12	C44	E	G	K	$\chi$
Cu[8]	1,684	1,214	0,754	1,454	0,548	1,371	0,783
Cu+2,7aT,%Sn	1,485	1,158	0,745	1,355	0,512	1,267	0,789
Cu+4,8aT,%Sn	1,413	1,102	0,707	1,28	0,486	1,206	0,829
Cu+6,5aT,%Sn	1,307	1,019	0,653	1,139	0,429	1,115	0,897
Cu+8,9aT,%Sn	1,237	0,965	0,619	1,126	0,426	1,056	0,947
Cu+11,0aT,%Sn	1,158	0,903	0,579	1,053	0,398	0,988	1,012

Примітка:  $C_{ij}$  – в одиницях  $10^{11}$  дин/см<sup>2</sup>,  $\chi$  – в одиницях  $10^{-12}$  см<sup>2</sup>/дин.

Слід зазначити, що оцінені нами за рентген-дифрактометричними даними величини  $C_{ij}$ , які є ізотермічними пружними модулями, в цілому узгоджується з  $C_{ij}$ , отриманими експериментально ультразвуковим імпульсним методом в [8].

Отже, аналіз температурних залежностей і зсуву рентгенівських дифракційних максимумів в інтервалі 293...923 К дозволив визначити ряд динамічних характеристик Cu і твердих розчинів Cu—Sn, використання яких дає можливість отримати певну кількісну інформацію про характер міжатомної взаємодії в цих матеріалах. А саме: використання  $\theta_p$  для оцінки жорсткості міжатомного зв'язку  $f \sim m\theta_p^2$  [9], компонент тензора пружних модулів  $C_{ijkl}$  і теплового розширення  $\alpha$ , ангармонічних коефіцієнтів і, відповідно, параметрів Грюнайзена  $\gamma_p$  для оцінок ґраткової теплопровідності  $k_L \sim \frac{Q_p^3}{\gamma_p^2}$  та її зміни з

концентрацією легуючих компонентів. Така інформація може виявитися корисною і в прикладному аспекті під час розроблення деталей, конструюванні агрегатів та ін.

### Висновки

1. За експериментальними даними температурної залежності інтенсивностей і зсуву рентгенівських інтерференцій визначені коефіцієнти квазіпружної сили  $f$  та константи кубічного та четвертого ангармонізмів для Cu і твердих розчинів Cu—Sn.

2. Визначені і табульовані основні пружні параметри вказаних матеріалів, які можуть безпосередньо використовуватися коли розв'язуються різні прикладні задачі.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Babjuck T. I., Timofejeva N. P., Melnik N. D. Investigation of Cu-Zn, Cu-Al AND Cu-Sn solid solutions thermal expansion concentrtrional dependence with x-ray measurements // Buletinul Institutului Politehnic: DIN IASI. — 2000. — T. XLVI(L). — P. 53—56.
- Бабюк Т. І., Зузяк П. М., Авдєєв С. Г. Про деякі параметри динаміки решітки  $\alpha$ -твердих розчинів мідь-олово // Вісник ВПІ, — 2003. — № 5. — С. 100—104.
- Бабюк Т. І., Михальченко В. П., Шафранюк В. П. Ангармонічні коефіцієнти та пружні модулі термоелектричних матеріалів PbTe і Pb<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>Te, визначені за рентген-дифрактометричними даними // Термоелектрика. — 2001. — № 3. — С. 33—40.
- Кривоглаз М. А., Тихогова Е. А. Влияние ангармонизма на дебаевский фактор интенсивности линий на рентгенограмме // Кристаллография, 1961. — Т. 6. — № 4. — С. 496—502.
- Nahn H., Ludwig W. Einfluss der Anharmonizitat auf den Intensitat des Rontgenstrahl Interferenzen // zs. Physik., — 1961. — V. 161. — S. 404—416.
- Лейбрид Г. Микроскопическая теория механических и теплових свойств кристаллов. // М.-Л.: Физматгиз, 1963. — 386с.
- Францевич И. Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. — Киев: Наукова думка, 1982. — 285 с.
- Simmons G. Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties // J. Grad. Res. Cent. — 1965, — V. 34. — № 1—2. — P. 1—269.
- Михальченко В. П., Лотоцький В. Б. Об использовании рентгеновской характеристической температуры ванадия для оценки межатомных связей в кристаллической решетке // ФММ. — 1971. — Т. 31. — С. 1300—1304.

Рекомендована кафедрою фізики

Надійшла до редакції 20.05.04  
Рекомендована до друку 6.10.04

**Бабюк Тодор Ілліч** — доцент, **Авдєєв Сергій Григорович** — доцент, **Зузяк Петро Михайлович** — завідувач кафедри.

Кафедра фізики, Вінницький національний технічний університет