

УДК 539.21;534.22

УПРУГИЕ И АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНОГО СПЛАВА Cu_3Au В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 4,2...725 К

В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева, К.Н. Орлова

Юргинский технологический институт (филиал) ТПУ

E-mail: tesleva@mail.ru

Исследуется ангармонизм межатомных взаимодействий в двойном сплаве Cu_3Au с позиционным порядком-беспорядком (точка Кюри $T_c=661$ К) в температурном интервале от 4,2 до 725 К. На основе сведений о постоянных жесткости $c_{ij}(T)$ и податливости $s_{ij}(T)$ кристалла проведен расчет скоростей распространения чисто продольных и поперечных упругих волн, температурных изменений составляющих параметра Грюнайзена, коэффициентов Пуассона и упругих модулей по кристаллографическим направлениям $[100]$, $[110]$ и $[111]$ монокристалла и для изотропного состояния Cu_3Au .

Ключевые слова:

Ангармонизм, позиционный порядок-беспорядок, параметр Грюнайзена, продольные и поперечные упругие волны.

Key words:

Anharmonicity, positional order-disorder, Grüneisen parameter, longitudinal and shear elastic wave.

Введение

Упругие свойства кристаллов представляют собой наиболее востребованные свойства всех твердых тел, которые проявляются при их деформировании вследствие внешних воздействий. В качестве характеристик упругих свойств кристаллов служат различные модули и константы упругости, адекватно отражающие природу межатомных сил связей, что является одной из основных задач физики твердого тела. Анизотропия упругих свойств позволяет судить о прочности межатомной связи по различным плоскостям кристалла [1].

Для физики конденсированного состояния очень важно знать о нелинейных свойствах веществ. Анггармонические свойства твердых тел связаны с отклонением поведения среды от закона Гука. Это означает, что связь между напряжением и деформацией становится нелинейной. В качестве меры анггармонизма межатомных (межмолекулярных) колебаний и нелинейности сил взаимодействий между атомами служит параметр Грюнайзена.

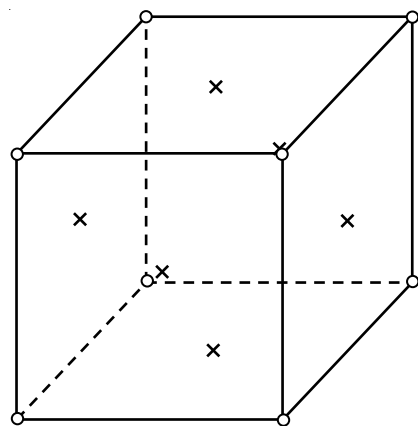


Рис. 1. Упорядоченная структура Cu_3Au : $\circ$ – Au; $\times$ – Cu

Упругие свойства и анггармонические эффекты изучались нами ранее в металлических, ионных,

ковалентных, ионно-ковалентных и молекулярных кубических монокристаллах с разными типами решеток [1–4]. Так, например, в работе [4] изучался ориентационный порядок-беспорядок цианидов щелочных металлов. Исследования показали, что в области структурного превращения при разупорядочении значение отдельных составляющих параметра Грюнайзена достигало максимального значения, равного 4,5. Представляет интерес изучение анизотропии упругих свойств и анггармонизма межатомных взаимодействий в двойных сплавах с позиционным порядком-беспорядком. Из большого числа изученных сплавов мы рассмотрим сплав типа A_3B , а именно Cu_3Au , простой по стехиометрии и составу. В области низких температур сплав имеет кубическую гранецентрированную решетку с пространственной группой $P_{m\bar{3}m}$, в которой атомы меди занимают центры граней, а атомы золота находятся в вершинах куба, рис. 1. Выше $T_c=661$ К сплав существует как высокотемпературная разупорядоченная форма, имеющая гранецентрированную кубическую решетку, в которой атомы Cu и Au распределены по всем позициям без дальнего порядка. Постоянные жесткости упорядоченной и разупорядоченной низкотемпературных форм Cu_3Au в области температур 4,2...300 К исследовались в [5], а в работе [6] изучались упругие свойства сплава методом составного пьезоэлектрического вибратора в интервале температур 293...723 К (особенно тщательно в окрестности T_c).

Расчетные соотношения

На основе данных по $c_{ij}(T)$ [5] и $s_{ij}(T)$ [6] кристалла Cu_3Au нами проведен расчет скоростей распространения чисто продольных и поперечных упругих волн в трех кристаллографических направлениях, фактора упругой анизотропии (A), соотношения Коши (Δ), как для упорядоченной, так и для разупорядоченной форм в широком интервале температур. Скорости звука в направлениях $[100]$, $[110]$ и $[111]$ рассчитывали по формулам:

$$\rho v_{L[100]}^2 = c_{11}, \quad 2\rho v_{L[110]}^2 = c_{11} + c_{12} + 2c_{44},$$

$$3\rho v_{L[111]}^2 = c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44},$$

$$\rho v_{t[100]}^2 = c_{44}, \quad 3\rho v_{t[111]}^2 = c_{11} + c_{44} - c_{12},$$

$$\rho v_{t[110]}^2 = c_{44}$$

(волна поляризована в направлении $[00\bar{1}]$),

$$2\rho v_{t[110]}^2 = c_{11} - c_{12}$$

(волна поляризована в направлении $[1\bar{1}0]$).

Постоянные жесткости в указанных работах измерены с погрешностями: $c_{11} - 0,8\%$, $c_{12} - 1,13\%$, $c_{44} - 0,23\%$. Исходя из этих погрешностей, максимальная погрешность в определении скоростей в любом направлении не превышает $0,5\%$.

Фактор упругой анизотропии, определяющий меру изотропности кристалла, определяли по соотношению: $A = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12})$ (для упругоизотропного тела $A=1$). Соотношение Коши, являющееся мерой центральности сил межатомного взаимодействия (при $\Delta=1$ все силы межатомного взаимодействия в кристалле должны быть центральными), равно отношению $\Delta = c_{12}/c_{44}$.

Упругие свойства изотропных твердых тел характеризуются модулями упругости B (модуль объемной упругости или модуль всестороннего сжатия), E (модуль Юнга), G (модуль сдвига), для нахождения которых использовали приближение Фохт–Ройс–Хилла (кубическая сингония):

$$B = B_{\phi PX} = \frac{B_{\phi} + B_P}{2}, \quad B_{\phi} = 1/3(c_{11} + 2c_{12}),$$

$$1/B_P = 3(s_{11} + 2s_{12}), \quad G = G_{\phi PX} = \frac{G_{\phi} + G_P}{2},$$

$$G_{\phi} = 1/5(c_{11} - c_{12} + 3c_{44}),$$

$$1/G_P = 1/5[4(s_{11} - s_{12}) + 3s_{44}],$$

$$E = E_{\phi PX} = \frac{E_{\phi} + E_P}{2},$$

$$E_{\phi} = \frac{(c_{11} - c_{12} + 3c_{44})(c_{11} + 2c_{12})}{2c_{11} + 3c_{12} + c_{44}},$$

$$E_P = \frac{5c_{44}(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{44}(3c_{11} + c_{12}) + (c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}.$$

Постоянные податливости связаны с постоянными жесткости для кубических кристаллов следующими формулами:

$$s_{11} = \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})},$$

$$s_{12} = -\frac{c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}, \quad s_{44} = \frac{1}{c_{44}}.$$

Эти постоянные использовались для расчета модулей упругости сплава Cu_3Au в разных кристаллографических направлениях по следующим соотношениям:

$$\frac{1}{E_{\langle 100 \rangle}} = s_{11}, \quad \frac{1}{G_{\langle 100 \rangle}} = s_{44}, \quad \frac{1}{E_{\langle 110 \rangle}} = \frac{1}{2}(s_{11} + s_{12} + 0,5s_{44}),$$

$$\frac{1}{G_{\langle 110 \rangle}} = s_{11} - s_{12} + 0,5s_{44},$$

$$\frac{1}{E_{\langle 111 \rangle}} = s_{11} - 2/3(s_{11} - s_{12} - 0,5s_{44}),$$

$$\frac{1}{G_{\langle 111 \rangle}} = s_{44} + 4/3(s_{11} - s_{12} - 0,5s_{44}).$$

Формулы для расчета коэффициента Пуассона по трем особым направлениям $\sigma_{\langle hkl \rangle}$ приведены в табл. 1.

Традиционный подход в оценке ангармонизма межатомных колебаний в твердых телах связан с определением термодинамического параметра Грюнайзена γ [7]:

$$\gamma = \frac{\beta B^s \mu}{C_P \rho},$$

где β – температурный коэффициент объемного расширения; B^s – динамический (адиабатический) модуль объемной упругости (модуль всестороннего сжатия); μ – молярная масса; C_P – молярная теплоемкость при постоянном давлении; ρ – плотность вещества.

В качестве меры ангармонизма межатомных колебаний в работе [8] предложен вариант с позиций

физической акустики: $\gamma = \frac{3}{2} \left(\frac{3v_L^2 - 4v_t^2}{v_L^2 + 2v_t^2} \right)$. Здесь v_L

и v_t – скорость распространения продольных и поперечных упругих волн в пространственно неограниченной среде.

Таблица 1. Расчетные формулы по коэффициентам Пуассона кубических монокристаллов

Параметры	Направление в кристалле (направление деформации)			
	$\langle 100 \rangle \langle 001 \rangle$	$\langle 110, 001 \rangle$	$\langle 110, 1\bar{1}0 \rangle$	$\langle 111 \rangle \langle 111 \rangle$
s_{ij}	$-\frac{s_{12}}{s_{11}}$	$-\frac{2s_{12}}{s_{11} + s_{12} + 0,5s_{44}}$	$-\frac{s_{11} + s_{12} - 0,5s_{44}}{s_{11} + s_{12} + 0,5s_{44}}$	$-\frac{s_{11} + 2s_{12} - 0,5s_{44}}{s_{11} + 2s_{12} + s_{44}}$
c_{ij}	$\frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}}$	$\frac{2c_{12}}{c_{11} + 3BC'/c_{44}}$	$\frac{3BC' - c_{11}c_{44}}{3BC' + c_{11}c_{44}}$	$\frac{3B - 2c_{44}}{6B + 2c_{44}}$

Примечание: $C' = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$, $B = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12})$.

Результаты и их обсуждение

Температурные изменения рассматриваемых в работе характеристик сплава Cu_3Au в интервале 4,2...725 К представлены в табл. 2, 3 и на рис. 2–5.

Таблица 2. Скорости упругих волн (v , м/с), фактор упругой анизотропии и соотношение Коши сплава Cu_3Au в диапазоне 4,2...300 К из данных $s_{ij}(T)$ [5]

T , К	[100]		[110]		[111]		A	Δ
	v_L	v_T	v_L	v_{L2}	v_L	v_T		
4,2	3912	2442	4352	1526	4489	1882	2,559	1,786
	3891	2453	4352	1489	4495	1867	2,715	1,778
20	3913	2443	4353	1527	4490	1883	2,559	1,784
	3891	2454	4353	1490	4496	1867	2,715	1,777
40	3912	2442	4352	1525	4489	1881	2,564	1,785
	3890	2454	4352	1487	4495	1866	2,722	1,778
60	3911	2438	4350	1523	4487	1878	2,563	1,793
	3887	2453	4350	1485	4494	1865	2,728	1,778
80	3908	2433	4346	1518	4482	1873	2,567	1,802
	3884	2449	4346	1483	4489	1862	2,727	1,782
100	3905	2427	4341	1514	4477	1868	2,571	1,811
	3880	2445	4341	1478	4485	1857	2,736	1,787
120	3903	2419	4337	1509	4473	1862	2,571	1,825
	3879	2436	4337	1473	4480	1851	2,734	1,804
140	3899	2412	4331	1504	4465	1857	2,572	1,835
	3875	2429	4331	1468	4472	1845	2,736	1,814
160	3894	2406	4325	1499	4459	1852	2,576	1,842
	3872	2420	4325	1463	4466	1838	2,734	1,829
180	3888	2400	4318	1494	4452	1846	2,580	1,849
	3866	2412	4318	1456	4459	1831	2,746	1,840
200	3886	2393	4313	1489	4447	1841	2,581	1,862
	3862	2406	4313	1451	4454	1826	2,752	1,849
220	3884	2385	4309	1485	4442	1835	2,581	1,877
	3861	2399	4309	1446	4449	1820	2,754	1,864
240	3880	2379	4305	1480	4437	1829	2,586	1,886
	3858	2391	4305	1441	4443	1814	2,756	1,877
260	3878	2372	4300	1475	4431	1824	2,586	1,900
	3857	2384	4300	1438	4438	1809	2,747	1,889
280	3876	2364	4296	1470	4427	1818	2,587	1,915
	3855	2376	4296	1433	4433	1803	2,749	1,904
300	3872	2360	4292	1465	4423	1813	2,595	1,922
	3852	2370	4292	1428	4429	1798	2,755	1,915

Примечание: 1. $v_{T[110]} = v_{T[100]}$. 2. Верхнее значение – упорядоченная, нижнее – разупорядоченная низкотемпературные формы.

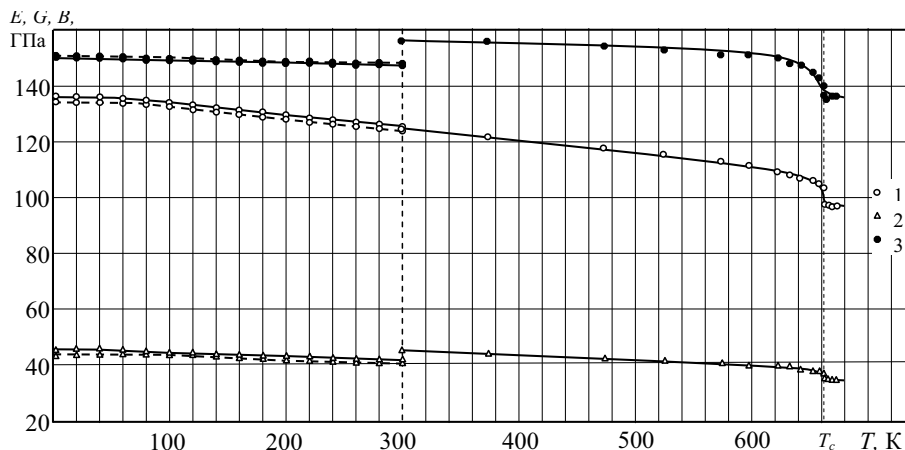


Рис. 2. Температурная зависимость упругих модулей поликристалла Cu_3Au : 1) E ; 2) G ; 3) B ; сплошная линия – упорядоченная форма, пунктирная – разупорядоченная (при $T=300$ К расхождение данных обусловлено результатами двух источников по s_{ij} и s_{ij})

Таблица 3. Скорости упругих волн (v , м/с), фактор упругой анизотропии и соотношение Коши сплава Cu_3Au в диапазоне 293...723 К из данных $s_{ij}(T)$ [6]

T , К	[100]		[110]		[111]		A	Δ
	v_L	v_T	v_L	v_{L2}	v_L	v_T		
293	3952	2330	4348	1465	4472	1800	2,532	2,086
373	3947	2305	4336	1446	4458	1779	2,541	2,144
473	3922	2273	4306	1418	4426	1750	2,569	2,199
523	3903	2257	4284	1403	4404	1735	2,586	2,218
573	3881	2232	4258	1383	4378	1714	2,605	2,255
598	3875	2219	4249	1366	4367	1698	2,637	2,290
623	3815	2206	4228	1348	4347	1683	2,677	2,302
633	3827	2200	4206	1339	4325	1676	2,699	2,285
643	3815	2193	4195	1328	4314	1667	2,665	2,291
653	3783	2187	4165	1317	4287	1659	2,756	2,265
658	3758	2182	4144	1307	4265	1651	2,788	2,247
661	3721	2175	4109	1299	4231	1644	2,802	2,213
661	3652	2157	4062	1218	4190	1594	3,143	2,229
663	3638	2155	4050	1215	4178	1591	3,141	2,213
668	3650	2152	4060	1212	4188	1588	3,154	2,243
673	3641	2149	4052	1208	4180	1585	3,162	2,241
683	3641	2143	4050	1202	4178	1580	3,177	2,257
693	3638	2138	4047	1196	4174	1574	3,193	2,270
723	3608	2122	4016	1181	4136	1559	3,227	2,270

Они линейны как в упорядоченной, так и в разупорядоченной фазах, за исключением узкого температурного диапазона вблизи $T_c \approx 661$ К. При этом постоянные жесткости, скорости звука и модули упругости слабо уменьшаются с ростом температуры, а коэффициенты Пуассона и составляющие параметра Грюнайзена демонстрируют тенденцию роста. В табл. 2 и 3 приведены результаты вычислений температурных изменений скоростей чисто продольных и поперечных упругих волн в трех кристаллографических направлениях, фактора упругой анизотропии и соотношения Коши.

Из рис. 2 видно, что все три усредненных упругих модуля (E , G , B) сплава Cu_3Au вблизи T_c испытывают аномальное поведение («смягчение», уменьшаются в виде «ступеньки» порядка 10 %), связанного, естественно, с переходом в разупорядоченное состояние его критической решетки.

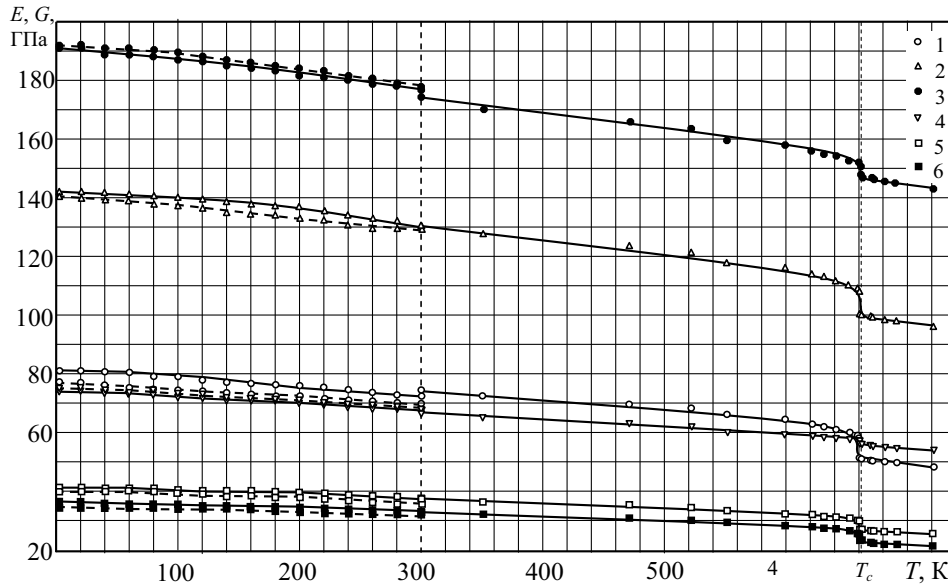


Рис. 3. Температурная зависимость упругих модулей монокристалла Cu_3Au в разных кристаллографических направлениях: 1) $E_{\langle 100 \rangle}$; 2) $E_{\langle 110 \rangle}$; 3) $E_{\langle 111 \rangle}$; 4) $G_{\langle 100 \rangle}$; 5) $G_{\langle 110 \rangle}$; 6) $G_{\langle 111 \rangle}$

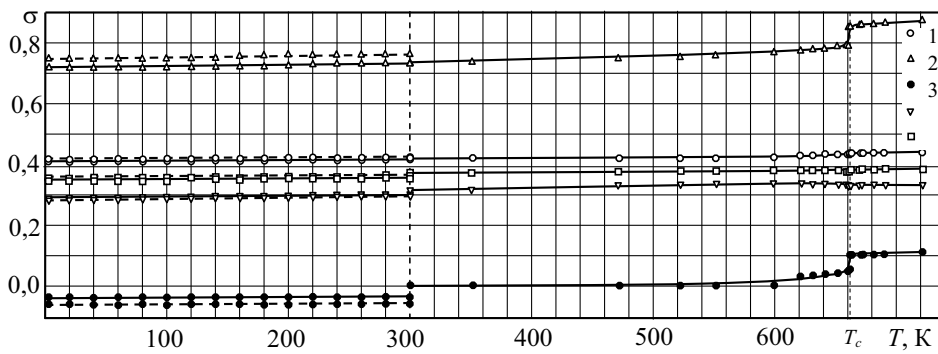


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициентов Пуассона монокристалла Cu_3Au в разных кристаллографических направлениях: 1) $\langle 100 \rangle$; 2) $\langle 110,001 \rangle$; 3) $\langle 110,11-0 \rangle$; 4) $\langle 111 \rangle$; 5) для поликристалла

Анизотропия упругих свойств сплава Cu_3Au сказывается на соотношении между модулями Юнга и сдвига в разных кристаллографических направлениях (рис. 3). Неравенства между модулями упругости данного сплава аналогичны известным зависимостям между $E_{\langle hkl \rangle}$ и $G_{\langle hkl \rangle}$ для галогенидов лития при $A > 1$: $E_{\langle 111 \rangle} > E_{\langle 110 \rangle} > E_{\langle 100 \rangle}$ и $G_{\langle 111 \rangle} > G_{\langle 110 \rangle} > G_{\langle 100 \rangle}$. Температурные изменения коэффициентов Пуассона в сплаве Cu_3Au в разных кристаллографических направлениях приведены на рис. 4, здесь же приведены изменения с температурой коэффициента Пуассона для поликристалла. В температурном диапазоне от 4,2 до 725 К выполняется следующее соотношение: $\sigma_{\langle 110,001 \rangle} > \sigma_{\langle 100 \rangle} > \sigma_{\langle 111 \rangle} > \sigma_{\langle 110,11-0 \rangle}$. В окрестности T_c коэффициенты Пуассона при деформации кристалла Cu_3Au в двух направлениях ($\langle 100 \rangle$ и $\langle 110,11-0 \rangle$) скачком возрастают (примерно на 10 %). Обращают на себя внимание отрицательные значения коэффициента Пуассона в направлении $\langle 110,110 \rangle$. Это возможно в случае, если в данном направлении материал при растяжении расширяется и в перпендикулярном направлении.

Подобные аномальные деформационные свойства характерны для нового класса материалов – «ауксетиков», имеющих большие перспективы для практического применения [9].

Скорости звука были использованы далее для определения температурных изменений составляющих параметра Грюнайзена по кристаллографическим направлениям $\gamma_{\langle hkl \rangle}$ сплава Cu_3Au (рис. 5). В соответствии с установленной нами ранее закономерностью для $\gamma_{\langle hkl \rangle}$ кубических кристаллов при стандартных условиях в зависимости от фактора упругой анизотропии [2], ориентационные параметры Грюнайзена сплава Cu_3Au сохраняют неравенство между собой во всем исследованном интервале температур: $\gamma_{2[110]} > \gamma_{[111]} > \gamma_{[110]} > \gamma_{[100]}$ при $A > 1$. Анггармонизм колебаний атомов решетки высокотемпературной разупорядоченной фазы сплава Cu_3Au возрастает в направлении $[111]$ и $[110]$ при поляризации поперечной волны в направлении $[110]$ и уменьшается в направлении $[100]$ и $[110]$ при поляризации поперечной волны в направлении $[001]$.

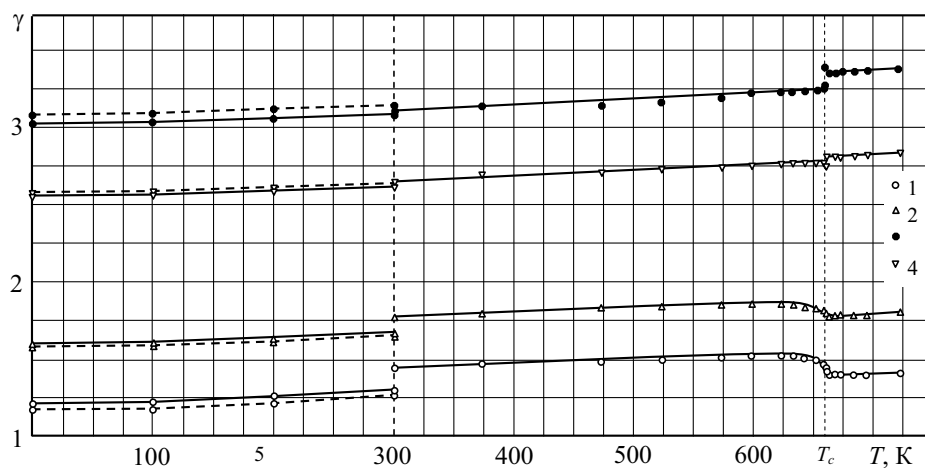


Рис. 5. Составляющие параметра Грюнрайзена сплава Cu_3Au : 1) $\gamma_{[100]}$; 2) $\gamma_{[110]}$; 3) $\gamma_{2[110]}$; 4) $\gamma_{[111]}$

Увеличение ангармонизма при переходе порядок-беспорядок происходит резко (скачком). Уменьшение ангармонизма при переходе порядок-беспорядок происходит плавно (непрерывно). Максимальное изменение параметра Грюнрайзена при переходе порядок-беспорядок составляет 15, минимальное — 7 %. Указанные особенности ангармонизма межатомного взаимодействия вблизи T_c свидетельствуют о том, что переход в Cu_3Au является частично изотермическим (переходом 1-го рода), а частично плавным (переходом 2-го рода).

Выводы

На основе сведений по постоянным жесткости монокристаллического сплава Cu_3Au проведен рас-

чет скоростей звука по трем особым направлениям. При этом установлено, что среди скоростей распространения продольных волн максимальное значение имеет $v_{[111]}$, а скорость поперечных волн максимальна в направлении $[100]$ во всем интервале температур. Температурные зависимости упругих модулей (Юнга, сдвига, всестороннего сжатия) линейны (модули уменьшаются с ростом температуры за исключением окрестности температур вблизи T_c). Температурные изменения коэффициентов Пуассона также линейны, однако σ с ростом температуры незначительно увеличивается. Аналогично коэффициенту Пуассона изменяются и составляющие параметра Грюнрайзена (слабый рост γ с увеличением температуры).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беломестных В.Н., Похолков Ю.П., Ульянов В.Л., Хасанов О.Л. Упругие и акустические свойства ионных, керамических диэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников. — Томск: STT, 2001. — 226 с.
2. Belomestnykh V., Tesleva E. Orientational anharmonicity of interatomic interaction in cubic monocrystals // Materials, methods and technologies. — 2010. — V. 4. — Part. 1. — P. 205–219.
3. Belomestnykh V.N., Tesleva E.P., Soboleva E.G. Maximum Grüneisen constants for polymorph transformations in crystals // Technical Physics. — 2009. — V. 54. — № 2. — P. 320–322.
4. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Ангармонические эффекты в твердых телах (акустические аспекты). — Томск: Изд-во ТПУ, 2009. — 151 с.
5. Flinn P.A., McManus G.M., Rayne J.A. Elastic constants of ordered and disordered Cu_3Au from 4,2 to 300 K // J. Phys. Chem. Solids. — 1960. — V. 15. — P. 189–195.
6. Siegel S. The variation of the principal elastic moduli of Cu_3Au with temperature // Phys. Rev. — 1940. — V. 57. — P. 537–545.
7. Лейбфрид Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах / Пер. с англ. В.Л. Гуревича. Под ред. В.Л. Бонч-Бруевича. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. — 232 с.
8. Беломестных В.Н. Акустический параметр Грюнрайзена твердых тел // Письма в ЖТФ. — 2004. — Т. 30. — Вып. 3. — С. 14–19.
9. Конек Д.А., Войцеховски К.В., Плещачевский Ю.М., Шилько С.В. Материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона (Обзор) // Механика композитных материалов и конструкций. — 2004. — Т. 10. — № 1. — С. 35–69.

Поступила 08.09.2010 г.