

ВПЛИВ ФАКТОРУ ПРУЖНОЇ АНІЗОТРОПІЇ НА ОРІЄНТАЦІЙНІ ЗАЛЕЖНОСТІ МОДУЛІВ ЮНГА ТА КРУЧЕННЯ ДЕЯКИХ МЕТАЛІВ КУБІЧНОЇ СИМЕТРІЇ

На основі експериментальних даних пружних сталей C_{ijkl} монокристалів кубічної симетрії – лужних, благородних та деяких перехідних d -, s - та p - металів – оцінено і проаналізовано вплив фактору пружної анізотропії $A=2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$ в інтервалі $0,5 \leq A \leq 9,4$ на орієнтаційні залежності модулів Юнга $E(\alpha)$ і кручення $G(\alpha)$ при $T=293$ К. Анізотропію $E(\alpha)$ і $G(\alpha)$ проілюстровано відповідними вказівними поверхнями і коротко обговорено з мікроскопічної та кристалофізичної точок зору. Запропоновано класифікаційну термінологію, яка адекватно відображає анізотропію пружності кристалічних твердих тіл.

Using experimental data of elastic constants C_{ijkl} of cubic symmetry monocrystals – alkali, noble and some transitions d -, s - and p - metals, influence of the elastic anisotropy factors $A=2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$ in the range $0,5 \leq A \leq 9,4$ on orientations dependences of Young $E(\alpha)$ and torsion $G(\alpha)$ modules were estimated and analyzed at $T=293$ K. Anisotropy of $E(\alpha)$ and $G(\alpha)$ were selectively illustrated by characteristics surfaces and short discussed from microscopic and crystalphysics point of view. Classifications nomenclature is proposed, which in authors opinion adequately reproduce the anisotropy of elasticity of crystalline solids.

У кристалічних твердих тілах пружні властивості залежать від станів матеріальних частинок, що їх утворюють: атомів, іонів або молекул, тобто від характеру хімічного зв'язку. На сьогодні розвинуті як теоретичні, так і експериментальні методи дослідження пружних властивостей (див., наприклад, [1-4]), а зіставлення експериментальних величин C_{ijkl} , що фігурують в узагальненому законі Гука та утворюють симетричний тензор четвертого рангу, з розрахованими теоретично на основі реалістичних силових моделей, дає можливість пізнання природи та рівня сил між-атомного зв'язку.

З іншого боку, аналіз та зіставлення анізотропії пружності з іншими фізичними властивостями, що залежать від напрямку в кристалі, дозволяє встановити не тільки кореляції між ними, але й прогнозувати нові ефекти [5].

З прикладної точки зору, цілий ряд пружних параметрів, що отримуються з даних C_{ijkl} – модулі Юнга E , кручення G , всебічного стиску B , лінійна χ_i та об'ємна χ_V стисливості, коефіцієнт Пуассона μ , фактор пружної анізотропії A потрібні при конструюванні та виготовленні різних приладів і пристроїв, що працюють у широких інтервалах температур і тисків [5-7].

Однак C_{ijkl} як такі ще не дають повного уявлення про різноманітність пружних параметрів, як залежних (E , G , χ_i), так і незалежних (B , χ_V , A) від напрямку в кристалі. Тому, маючи на увазі, що фактор пружної анізотропії $A=2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$ (C_{ij} – у позначеннях Фойгта) змінюється в широких межах для металів кубічної симетрії [2], можна очікувати помітного його впливу на орієнтаційні залежності і форму вказівних поверхонь найбільш вживаних модулів E та G .

До того ж, величина A чутлива до питомих внесків відповідних компонент енергії взаємодії у кристалах із різним характером хімічного зв'язку, тобто є мірою відносного опору кристала двом типам деформації зсуву [2]: C_{44} – характеризує опір зсуву по площині (010) у напрямку [001], а величина $(C_{11}-C_{12})/2$ – опір зсуву по площині (110) у напрямку $[\bar{1}10]$. Саме тому в дослідженнях характеру міжатомних взаємодій у кристалах використовується величина A (див., наприклад, [1,3]).

В даній роботі, на основі експериментальних даних C_{ijkl} монокристалів кубічної симетрії – лужних, благородних та деяких перехідних d -,

s- та p-металів – оцінено, проаналізовано та проілюстровано вплив величин A на орієнтаційні залежності і форму вказівних поверхонь модулів Юнга E і кручення G при $T=293$ К. Наскільки нам відомо, такого роду інтерпретації E і G у широких інтервалах $0,5 \leq A \leq 9,4$ ще ніким не проводилися.

Використовуючи параметр A як класифікаційну ознаку пружної анізотропії о.ц.к. та г.ц.к. металів, C_{ijkl} яких отримані прецизійними акустичними методами при $T=293$ К [8,9], нижче наведені орієнтаційні залежності модулів E і G :

а) високо анізотропних Li, Rb, Cs, Na, K ($A=9,1, 7,4, 7,2, 7,0$ та $5,8$ відповідно);

б) помірно анізотропних Cu, Ag, Au ($A=3,2, 3,0, 2,9$);

в) квазіізотропних γ -Fe, α -Fe, Al, W ($A=2,5, 2,3, 1,2, 1,0$);

г) інвертовано анізотропних Mo, V, Cr, Nb ($A=0,88, 0,78, 0,71, 0,51$).

Така класифікація пропонується тому, що у спеціальній літературі відповідної стабільної термінології поки що не існує (див., наприклад, [10] про характер і [11] про типи пружної анізотропії).

Залежності E і G монокристалів кубічної симетрії від напрямку розраховувалися за співвідношеннями [2, 6-8]:

$$\frac{1}{E} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} - 2 \left(\frac{1}{C_{11} - C_{12}} - \frac{1}{2C_{44}} \right) f(\alpha_i), \quad (1)$$

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{C_{44}} + 4 \left(\frac{1}{C_{11} - C_{12}} - \frac{1}{2C_{44}} \right) f(\alpha_i), \quad (2)$$

де $f(\alpha_i) = \alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2$ – функція орієнтації, α_i – напрямні косинуси, $i=1, 2, 3$ – нумерують кристалофізичні осі кубічного кристала.

Для подальшого аналізу величин модулів E і G та їх кореляції зі структурою вибрані основні напрямки високої симетрії: [100], [110] та [111]. Результати розрахунків наведені в таблиці 1.

При інтерпретації залежностей $E(\alpha_i)$ і $G(\alpha_i)$ з точки зору міжатомних взаємодій треба мати на увазі, що:

1) Для всіх наведених у таблиці 1 даних C_{ij} порушується співвідношення Коші $C_{12}=C_{44}$, що свідчить про нецентральні взаємодії і ангармонізм коливань ґраток.

2) Має місце додатне відхилення від співвідношень Коші $\Delta=C_{12}-C_{44}>0$ (за винятком хрому), що узгоджується з класифікацією роботи [12], де показано, що для металів – переважної кількості іонних, молекулярних та криокристалів кубічної симетрії $\Delta>0$, у той час як для ковалентних, змішаних іонно-ковалентних кристалів та сполук з помітним перекриттям електронних оболонок атомів величина $\Delta<0$.

3) Розраховані за (1) і (2) орієнтаційні залежності і побудовані вказівні поверхні $E=E(\alpha_i)$ і $G=G(\alpha_i)$ або їх перерізи базовими площинами кристала характеризують тільки розтяг або зсув у напрямку прикладеного навантаження, але ніяк не пружну поведінку кристала в цілому [2].

Таблиця 1. Пружні сталі C_{ij} (в одиницях 10^{10} Н/м²), модулі Юнга E та кручення G у напрямках високої симетрії [100], [110], [111] монокристалів о.ц.к. та г.ц.к. металів у межах $0,5 \leq A \leq 9,4$ при $T=293$ К

метал	C_{11}	C_{12}	C_{44}	A	E_{100}	E_{110}	E_{111}	G_{100}	G_{110}	G_{111}	Тип ґратки	Примітка	
Li	1,34	1,13	0,96	9,1429	0,306	0,872	2,274	0,96	0,189	0,1493	о.ц.к.	$T=107$ К $T=78$ К	
Rb	2,96	2,5	1,71	7,4348	0,671	1,817	4,223	1,71	0,405	0,3233	о.ц.к.		
Cs	2,51	2,10	1,48	7,22	0,597	1,36	3,17	1,48	0,348	0,276	о.ц.к.		
Na	0,74	0,62	0,42	7,0	0,175	0,465	1,04	0,42	0,105	0,084	о.ц.к.		
K	0,46	0,37	0,26	5,7778	0,13	0,324	0,641	0,26	0,077	0,0621	о.ц.к.		
Cu	16,84	12,14	7,54	3,2085	6,669	13,03	19,11	7,54	3,583	3,0497	г.ц.к.		
Ag	12,4	9,34	4,61	3,0131	4,375	8,374	12,04	4,61	2,297	1,9684	г.ц.к.		
Au	18,6	15,7	4,2	2,8966	4,227	8,087	11,62	4,2	2,156	1,8548	г.ц.к.		
γ -Fe	16,2	10,8	6,9	2,5556	7,56	13,17	17,5	6,9	3,881	3,3873	г.ц.к.		$T=1194$ К*
α -Fe	24,3	13,8	12,2	2,3238	14,3	2,274	29,63	12,2	7,341	6,4806	о.ц.к.		
Al	10,68	6,07	2,82	1,2234	6,281	7,173	7,53	2,82	2,537	2,4544	г.ц.к.		
W	52,33	20,45	16,07	1,0082	40,84	41,05	41,12	16,07	16,0	15,983	о.ц.к.		
Mo	44,8	17,24	12,17	0,8832	35,22	32,47	31,65	12,17	12,93	13,198	о.ц.к.		
V	22,8	11,9	4,26	0,7817	14,64	12,33	11,71	4,26	4,782	4,9858	о.ц.к.		
Cr	35,0	6,78	10,08	0,7144	32,8	26,62	25,04	10,08	11,76	12,451	о.ц.к.		
Nb	24,6	13,4	2,87	0,5125	15,15	9,219	8,155	2,87	3,795	4,2519	о.ц.к.		

* – оптимізовані величини, визначені вперше одним з авторів за рентгенографічними даними [12].

Аналіз впливу величин A на орієнтаційні залежності $E(\alpha_i)$ і $G(\alpha_i)$ таблиці 1 доцільно почати для високо анізотропних лужних металів ($5,7 \leq A \leq 9,14$).

Зі співвідношень (1), (2) стосовно до лужних металів випливає, що різниця $\left(\frac{1}{C_{11}-C_{12}} - \frac{1}{2C_{44}}\right) > 0$, внаслідок чого в напрямку ребер куба їх о.ц.к.-граток величина E_{100} мінімальна, а G_{100} – максимальна. Із даних таблиці 1 видно, що мають місце нерівності: $E_{100} < E_{110} < E_{111}$ і відповідно $G_{100} > G_{110} > G_{111}$. Такі нерівності узгоджуються зі структурою о.ц.к.-граток лужних металів: деформація розтягу здійснюється найлегшим чином вдовж нещільно упакованих рядів атомів [100], тобто вдовж ребер куба, в той час як деформація зсуву здійснюється найбільш легко в площині ковзання (110) у напрямку $[1\bar{1}1]$ ([2], таблиця 12). Для екстремальних значень E і G спостерігаються "аномалії": $E_{100} < G_{100}$, що для квазіізотропних кристалів неможливо, оскільки для них завжди $E(\alpha_i) > G(\alpha_i)$ у будь-яких напрямках.

Наявність згаданої "аномалії" є наслідком значних величин A високо анізотропних кристалів а отже, повинно існувати граничне значення величини $A_{гр}$, для якої $E_{100} \geq G_{100}$ при $A \rightarrow 1$. Великі значення A лужних металів можна пояснити, виходячи з виразу для силових констант центральної взаємодії між найближчими f та другими за близькістю f' сусідами [1]:

$$f = \frac{3}{2} a C_{44}, \quad (3)$$

$$f' = \frac{a}{2} (C_{11} - C_{12}) - \text{для о.ц.к.-граток,}$$

$$f = a C_{44}, \quad (4)$$

$$f' = \frac{a}{2} (C_{11} - C_{12} - C_{44}) - \text{для г.ц.к.-граток,}$$

де a – період гратки.

Зі співвідношень (3) та (4) отримаємо

$$A_{\text{о.ц.к.}} = \frac{2}{3} \frac{f}{f'}; \quad A_{\text{г.ц.к.}} = \frac{1}{f/f' + 1/2}, \quad (5)$$

звідки випливає, що при $f' \rightarrow 0$ $A_{\text{о.ц.к.}} \rightarrow \infty$ та $A_{\text{г.ц.к.}} \rightarrow 2$.

Отже, величина модуля зсуву $(C_{11}-C_{12})/2$ відповідальна за високу анізотропію лужних металів.

Для помірно анізотропних благородних мета-

лів Cu, Ag, Au, на відміну від лужних, характерне певне перекриття електронних оболонок атомних остовів [1], а величина A понижується до інтервалу $2,9 \leq A \leq 3,2$ (таблиця 1). При цьому зберігаються нерівності $E_{100} < E_{110} < E_{111}$ і $G_{100} > G_{110} > G_{111}$, однак для золота ($A=2,896$) величина $E_{100} \approx G_{100}$.

Отже, можна вважати, що величина $A=2,9$ є граничною, нижче якої виконується нерівність $E(\alpha_i) > G(\alpha_i)$ у будь-яких напрямках кристалів кубічної сингонії. Інакше кажучи, між величинами C_{ij} має місце співвідношення, що гарантує згадану нерівність, виходячи з (1) і (2):

$$\frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{44}(C_{11} + C_{12})} \geq 1. \quad (6)$$

Співвідношення (6) можна вважати додатковою кількісною аргументацією запропонованою нами термінології для помірно анізотропних кристалів кубічної симетрії.

Для квазіізотропних металів γ -Fe, α -Fe, Al і W ($2,5 \leq A \leq 1,0$) нерівності $E_{100} < E_{110} < E_{111}$ і $G_{100} > G_{110} > G_{111}$ зберігаються, однак вони є більш слабкими в порівнянні з помірно анізотропними та високо анізотропними металічними кристалами. Стосовно до W відмінності $E(\alpha)$ і $G(\alpha)$ – типові для ізотропного середовища.

Для інвертовано-анізотропних перехідних d -металів Mo, V, Cr, Nb ($0,51 \leq A \leq 0,88$) треба очікувати відповідної інвертованості нерівностей для модулів розтягу і кручення в порівнянні з іншими металами, для яких $A > 1$.

Дійсно, згідно з даними таблиці 1, маємо: для модулів Юнга $E_{100} > E_{110} > E_{111}$ та для модулів кручення $G_{100} < G_{110} < G_{111}$. При цьому підсилюються нерівності $E(\alpha_i) \gg G(\alpha_i)$ у будь-яких напрямках.

Причину таких відмінностей між $E(\alpha_i)$ і $G(\alpha_i)$ слід шукати у специфіці хімічного зв'язку в гратках Mo, V, Cr, Nb, де ковалентні складові згідно з [14] мають не другорядне значення, зумовлене особливістю електронного стану їх атомів і зонної структури.

Порушення співвідношення Коші $C_{12}-C_{44} < 0$ для хрому (єдиний виняток серед металів кубічної сингонії) свідчить про домінуючий тут ковалентний зв'язок, що забезпечує його високу твердість, хрупкість і від'ємне термічне розширення в області низьких температур [15], тобто

характерні властивості класичних ковалентних кристалів¹.

Більше того, виходячи зі співвідношення М. Борна для ґраток ковалентних кристалів типу алмазу і сфалериту, показана його справедливість і для хрому, якщо врахувати відповідну зміну координатії в о.ц.к.-ґратці [16].

Цікаві закономірності спостерігаються для інвертовано-анізотропних металів, наведені в таблиці 2.

З таблиці 2 випливає, що зі зростанням додатного відхилення $\Delta=C_{12}-C_{44}>0$, величина A зменшується і відповідно зростає температура T_c . Для хрому $\Delta=C_{12}-C_{44}<0$ ця закономірність порушується (хром взагалі не переходить у надпровідний стан до $T=0$ К [7]).

Водночас Nb володіє не тільки максимальною величиною T_c серед чистих металів періодичної таблиці Д.М. Менделєєва, але й найменшою величиною фактору пружної анізотропії, а саме $A=0,51$. Наведені в таблиці 2 закономірності можуть бути пояснені з точки зору сучасної фізики твердого тіла.

Справді, параметр A металічних кристалів (як і інших твердих тіл із різним типом хімічного зв'язку) зумовлений різними величинами внесків у повну енергію кристалічної ґратки, що залежать від електронної будови вільних атомів, які конденсуються у тверде тіло [1-3].

З цієї ж причини, природно, змінюється й функція електрон-фононного зв'язку $g(\omega)$, що фігурує у формулі Б.К.Ш. для $T_c=\Theta_D \exp(1/g(\omega))$, де температура Дебая Θ_D однозначно визначається за даними C_{ijkl} , а функція $g(\omega)$, що змінюється в межах $0 \leq q(\omega) \leq 1/2$, пов'язана з реальними законами дисперсії фононів $\omega(\vec{q})$ і електронів $\varepsilon(\vec{p})$ конкретного металу. Отже, вплив величин A на T_c не можна вважати випадковим, тим більше, що кореляція між пружними властивостями $C_{ij}(T)$ і величинами T_c металів та сплавів найшла своє відображення у спеціальній літературі [17].

¹ Ми не виключаємо, що антиферромагнітний внесок у термічне розширення хрому може привести до від'ємних значень при низьких температурах $T \ll T_N$ (T_N – температура Нееля).

Таблиця 2. Відхилення від співвідношень Коші $\Delta=C_{12}-C_{44}$ (в одиницях 10^{10} Н/м²), фактори пружної анізотропії A та температура переходу в надпровідний стан $T_c(K)$.

Метал	$C_{12}-C_{44}$	A	T_c
Mo	+5,07	0,88	0,92
V	+7,04	0,78	5,01
Nb	+10,53	0,51	8,19
Cr	-3,3	0,71	-

Відмітимо також специфіку анізотропії пружності в γ -Fe і α -Fe. Згідно з таблицею 1, величина фактору пружної анізотропії $A_\gamma \approx A_\alpha$. Це означає, що при $\alpha \rightarrow \gamma$ -переході (о.ц.к. \rightarrow г.ц.к.) обидва мікроскопічних модуля зсуву C_{44} та $(C_{11}-C_{12})/2$ зменшуються практично однаково, тоді як позовжній модуль дилатаційної жорсткості C_{11} зменшується майже у 1,5 раза. Такі особливості можуть бути пов'язані також із величинами магнітних внесків у вільну енергію γ -Fe і α -Fe [18].

Для ілюстрації проведеного нами аналізу $E(\alpha_i)$ і $G(\alpha_i)$ з мікроскопічної та кристалофізичної точок зору доцільно розглянути їх вказівні поверхні відновлені за (1) і (2) для Li, γ -Fe, W та Nb у комплексі (рис.1-4).

Легко бачити, як чітко проявляються екстремуми E і G у напрямках високої симетрії та "аномалія" $E_{100} < G_{100}$ для $A>3$. Це наочно демонструє, що зв'язок симетрії та властивості зумовлений їх спільним структурним началом.

Тому не можна не процитувати В.Фойгта, який у передмові до своєї унікальної книги [19, §2 "Die ästhetische Seite der Kristallphysik"] майже розчулено пише: "...Nach meinen Gefühl tönt die Musik der Physikalischen Gesetzmässigkeiten in keinem anderen Gebiete in so vollen und reichen Akkorden, wie in der Kristallphysik" ("...На мою думку, музика фізичних закономірностей у жодній області не звучить такими повними і багатими акордами, як в кристалофізиці").

Автори вдячні академіку Л.І. Анатичуку за підтримку роботи та корисні дискусії.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лейбфрід Г. Микроскопическая теория механических та тепловых свойств кристаллов. – М.; Ленинград: Физматгиз, 1963.
2. Шувалов Л.А., Урусовская А.А., Желудев И.С., Залесский А.В., Семилетов С.А., Грешучников Б.Н., Чистяков И.Г., Пикин С.А. Современная кристаллография. Физические свойства кристаллов. – М.: Наука, 1981. Т.4.
3. Никаноров С.П., Кардашев Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. – М.: Наука, 1985.

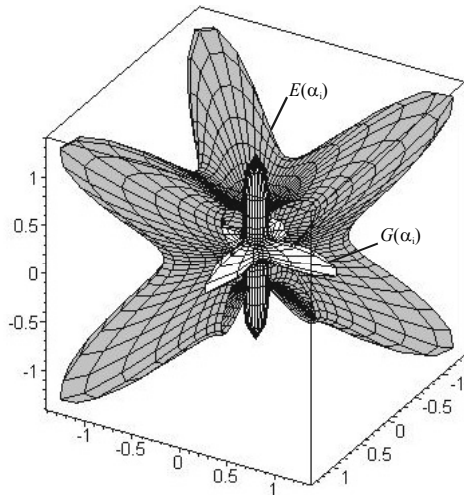


Рис. 1. Вказівні поверхні $E(\alpha_i)$, $G(\alpha_i)$ Li

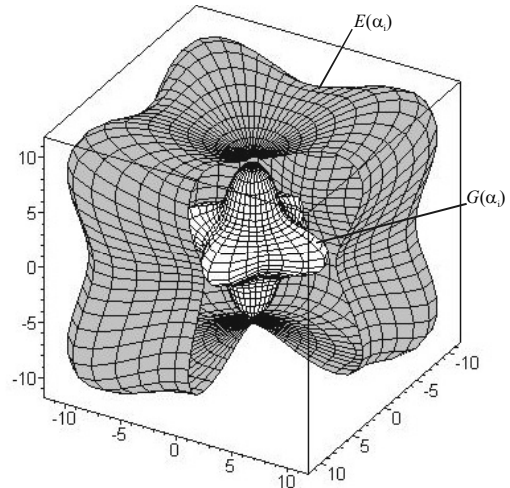


Рис. 2. Вказівні поверхні $E(\alpha_i)$, $G(\alpha_i)$ γ -Fe

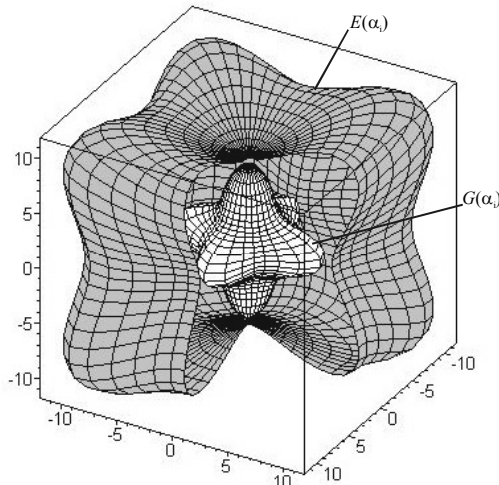


Рис. 3. Вказівні поверхні $E(\alpha_i)$, $G(\alpha_i)$ W

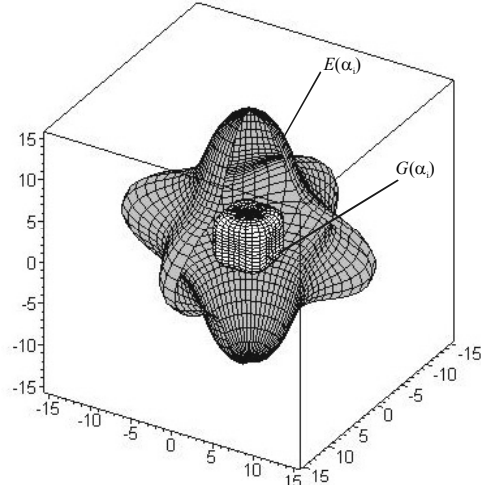


Рис. 4. Вказівні поверхні $E(\alpha_i)$, $G(\alpha_i)$ Nb

4. Барьяхтар В.Г., Зароченцев Е.В., Троицкая Е.П. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов. – Киев: Наукова думка, 1990.
5. Анатичук Л.И., Михальченко В.П. Про анизотропию термоупругих свойств CdSb // Термоэлектричество. – №4. – С.32.
6. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. – М.: Наука, 1988.
7. Шульце Г. Металлофизика. – М.: Мир, 1971.
8. Тихонов Л.В., Кононенко В.А., Прокопенко Г.И., Рафаловский В.А. Структура и свойства металлов и сплавов. Механические свойства металлов и сплавов. – Киев: Наукова думка, 1986.
9. Андерсон О. Определение и некоторые применения изотропных упругих постоянных поликристаллических систем, полученных из данных для монокристаллов // Динамика решетки. Физическая акустика: В. 6 т. / Под ред. У. Мэзона. – М.: Мир, 1968. Т. 3Б. – С.62-121.
10. Федоров Ф.И. Теория упругих волн в кристаллах. – М.: Наука, 1965.
11. Бутабаев Ш.М., Сиротин Ю.И. Анизотропия физических свойств кристаллов, изображаемых поверхностями вращения // Кристаллография. – 1972. – **17**. – С.1181.
12. Бабюк Т.И., Кушта Г.П., Михальченко В.П. О некоторых параметрах динамики решетки γ -Fe, определенных по рентген-дифрактометрическим данным // ФММ. – 1974. – **38**. – С.1186.
13. Haussühl S. Über Abweichungen von Cauchy Relationen // Phys. Kondens. Materie. – 1967. – **6**. – S.181.
14. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. – М.: Наука, 1988.
15. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. – М.: Наука, 1974.
16. Михальченко В.П. О соотношении Борна для кристаллических решеток типа алмаза и сфалерита // ФТТ. – 2003. – **45**. – С.429.
17. Testardi L.R. // Phys. Acoustics. – 1973. – **10**. – P.193.
18. Hasegawa H., Pettifor D.G. On elastic constants of γ -Fe // Phys. Rev. Letters. – 1983. – **50**. – P.130.
19. Voigt W. Lehrbuch der Kristallphysik. – Leipzig: B. Teubner, 1910, 1928, 1966 (Nachdruck). – S.978.