

Член-корреспондент АН СССР Е. М. САВИЦКИЙ, Ю. А. УСПЕНСКИЙ

**ПРИБЛИЖЕННЫЙ РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ
ДЕБАЕВСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ В СПЛАВАХ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩИХ
СОБОЙ НЕПРЕРЫВНЫЙ РЯД ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ**

Дебаевская температура θ_D часто используется при обсуждении свойств твердых тел, связанных с колебаниями кристаллической решетки. Для большинства чистых металлов и значительного числа бинарных сплавов она уже измерена, но для многих бинарных и подавляющего большинства тройных сплавов такие измерения еще не проводились. Поэтому представляет большой практический интерес получение сравнительно простой и надежной методики вычисления θ_D в сплавах.

Экспериментально дебаевская температура определяется по калориметрическим измерениям при низких температурах, где основной вклад в теплоемкость решетки дают фононы с длинами волн $\lambda \geq 2\pi kT/(\hbar v_{\text{ss}}) \sim 10^2 \text{ \AA}$, во много раз превышающими межатомные расстояния. Последнее обстоятельство очень существенно, так как оно позволяет при расчете θ_D рассматривать чистый металл и сплав как однородный упругий континуум, пренебрегая при этом микроскопической неоднородностью материала. Поэтому дебаевскую температуру можно точно вычислить, зная только упругие постоянные и плотность твердого тела, для чего с помощью уравнений теории упругости необходимо определить зависимости продольной и поперечных скоростей звука от направления, а затем проинтегрировать по углам.

Такой метод, однако, очень трудоемок и удобнее воспользоваться одной из приближенных формул, позволяющих просто и достаточно точно вычислять θ_D . Ниже мы будем использовать формулу, предложенную Андерсоном (1), позволяющую вычислять характеристическую температуру с точностью порядка 1%, в не слишком анизотропных материалах, что вполне достаточно для наших целей:

$$\theta_D = \frac{2\pi\hbar}{k\rho^{1/3}} \left(\frac{9v}{4\pi V_z} \right)^{1/3} \frac{[G_H(K_H + 4G_H/3)]^{1/2}}{[2(K_H + 4G_H/3)^{3/2} + G_H^{3/2}]^{1/2}}, \quad (1)$$

$$G_H = 1/2(G_V + G_R), \quad K_H = 1/2(K_V + K_R),$$

$$K_V = 1/9 \left[\sum_{i=1}^3 C_{ii} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \right],$$

$$G_V = 1/15 \left[\sum_{i=1}^3 C_{ii} + \sum_{i=4}^6 3C_{ii} - (C_{12} + C_{13} + C_{23}) \right],$$

$$K_R = 1/3 \sum_{i=1}^3 S_{ii} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}),$$

$$G_R = 1/15 \left[4 \sum_{i=1}^3 S_{ii} + \sum_{i=4}^6 3S_{ii} - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \right],$$

где v и V_z — соответственно число атомов в элементарной ячейке и ее объем, ρ — плотность, C_{ij} и S_{ij} — упругие постоянные и модули упругости.

Для бинарных сплавов компонент A и B макроскопическая плотность $\rho = v(M_A C_A + M_B (1 - C_A)) / V_z$, где C_A , M_A — концентрация и масса атома A -й компоненты. Примем также, что постоянная решетки неупорядоченных твердых растворов меняется с составом линейно, в согласии с эмпирическим законом Бегарда.

Вопрос о концентрационной зависимости упругих постоянных сплава гораздо сложнее. Для многих сплавов упругие постоянные зависят от состава линейно и в дальнейших вычислениях мы будем предполагать, что $C_{ij} = C_{ij}^A C_A + C_{ij}^B (1 - C_A)$. Часто, однако, наблюдаются заметные отклонения от такой простой зависимости. На рис. 1 показаны концентрационные зависимости сдвиговых упругих постоянных C_{44} (кривая 1) и $C' = 1/2(C_{11} - C_{12})$, (кривая 2) в системе ниобий — молибден, взятые из работы (2). Видно, что если C' изменяется примерно линейно, то зависимость C_{44} от состава имеет сильный прогиб при концентрации Mo порядка 30 %.

Отметим, что обычно объемный модуль K значительно превосходит модуль сдвига G и поэтому, как можно видеть из формулы (1), дебаевская температура определяется в основном величиной модуля сдвига. Действительно

$$\theta_D \sim \frac{[G(K+4G/3)]^{1/3}}{[2(K+4G/3)^{1/2} + G^{3/2}]^{1/3}} \approx G^{1/2} \cdot 2^{-1/3}.$$

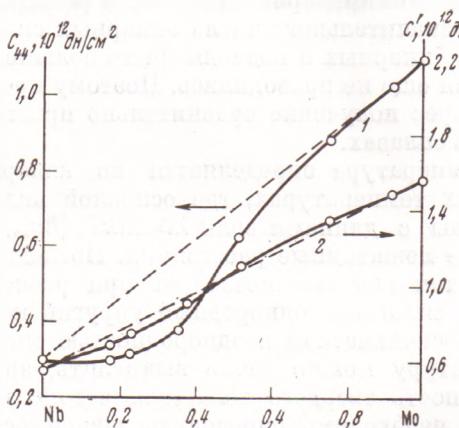


Рис. 1. Зависимость от состава сдвиговых упругих постоянных в системе ниобий — молибден

упругих постоянных от линейной зависимости на величину характеристической температуры? Для простоты мы рассмотрим сплав кубической симметрии и, принимая, что $\theta_D \sim G^{1/2}$ получим

$$\delta\theta_D/\theta_D = 1/2(\Phi_1 \delta C_{44}/C_{44} + \Phi_2 \delta C'/C'),$$

$$\Phi_1 = (C_{44}/G) (\partial G/\partial C_{44}), \quad \Phi_2 = (C'/G) (\partial G/\partial C').$$

Численный расчет показывает, что при изменении анизотропии C_{44}/C' от $1/3$ до 10 величина $\Phi_1 \leq 0,6$, а $\Phi_2 \leq 0,4$. Таким образом, если только одна из сдвиговых упругих постоянных отличается от значения, полученного линейной аппроксимацией, на 20 %, то результирующее изменение θ_D составит лишь около 5 %. Поэтому, хотя мы и исходим из довольно грубого допущения, что упругие постоянные твердых растворов изменяются линейно с составом, это не должно приводить к значительным ошибкам при вычислении характеристической температуры.

Расчет по описанной выше методике был проведен для 10 систем сплавов благородных и переходных металлов с о.д.к.-, г.ц.к.- и г.п.у.-решеткой: ванадий — ниобий, ванадий — tantal, ниобий — tantal, молибден — ниобий, медь — золото, серебро — золото, медь — палладий, скандий — цирконий, титан — цирконий, цирконий — гафний во всем интервале концентраций. Отличие рассчитанной дебаевской температуры от калориметрических данных во всех рассмотренных системах не превышало 7 %. Для систем серебро — золото и гафний — цирконий наблюдается неплохое согласие с экспериментом (рис. 2), однако обращает внимание некоторое различие рассчитанной и экспериментальной дебаевской температуры для чистых компонент. Это различие в значительной степени обусловлено

лено тем, что при расчете, ввиду большей доступности, использовались значения упругих постоянных, полученные при комнатной температуре. При использовании низкотемпературных данных это расхождение должно заметно уменьшится. Действительно, расчет, проведенный для системы серебро — золото, показал, что если использовать упругие постоянные, полученные при низких температурах, то расхождение для чистых компонент почти полностью исчезает, а для сплавов различие между теорией и экспериментом уменьшается вдвое.

Данный расчет производился для неупорядоченных твердых растворов. Если в сплаве появляется упорядочение, то упругие постоянные могут заметно изменяться, вызывая изменение дебаевской температуры. Такое изменение θ_D при упорядочении наблюдается в системах медь — палладий и медь — золото. На рис. 2 представлены также данные, взятые из работы

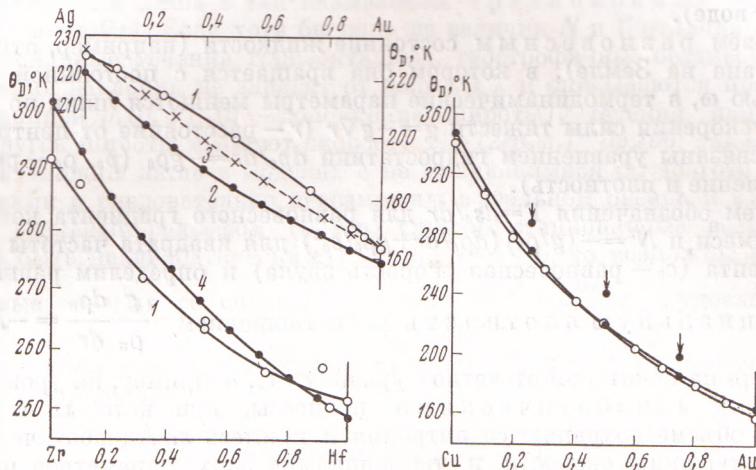


Рис. 2. Зависимость θ_D от состава в системах Ag—Au, Zr—Hf, Cu—Au. 1 — результаты расчета, 2 — экспериментальные данные (3), 3 — расчет с использованием низкотемпературных упругих постоянных, 4 — экспериментальные данные (4), 5 — экспериментальные данные для неупорядоченных сплавов (5). Стрелками отмечены экспериментальные данные для упорядоченных сплавов Cu_3Au , CuAu_3

(5), для сплавов медь — золото. Видно, что расчетная кривая хорошо совпадает с экспериментальной для неупорядоченных сплавов, в то время как соответствующие точки для упорядоченных сплавов лежат несколько выше.

Приведенные выше данные показывают, что данный метод, особенно при использовании низкотемпературных упругих постоянных, может хорошо описывать изменение характеристической температуры в неупорядоченных твердых растворах, и мы надеемся, что он окажется полезным при практических расчетах.

Обнаруженное для системы медь — золото повышение характеристической температуры в области сверхструктур (точнее, соединений Курнакова состава Cu_3Au , CuAu и CuAu_3) может по сравнению с твердым раствором быть использовано в качестве экспресс-метода их обнаружения.

Институт metallurgии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
9 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ O. L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids, v. 24, 909 (1963). ² W. C. Hubell, F. R. Brotzen, J. Appl. Phys., v. 43, 3306 (1972). ³ L. Martin Douglas, Phys. Rev., v. 176, 790 (1968). ⁴ J. O. Betterton jr., J. O. Scarbrough, Phys. Rev., v. 168, 715 (1968). ⁵ L. Martin Douglas, Neil Waterhouse, Canad. J. Phys., v. 48, 1217 (1970).