

М.Д. Раранський, А.В. Олійнич-Лисюк, Р.Ю. Ташук, О.Ю. Ташук, А.Я. Струк,  
М.А Унгурян

## Ауксетичні властивості деяких інтерметалічних сполук

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича м Чернівці, Україна,  
[m.raransky@chnu.edu.ua](mailto:m.raransky@chnu.edu.ua)

Із застосуванням лінійної теорії пружності анізотропних кристалів та використанням експериментальних значень модулів пружності  $C_{ij}$  і податливостей  $S_{ij}$  наведених в таблицях Ландольт-Берштейна, вперше побудовані характеристичні поверхні модулів Юнга, кутові розподіли коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  та вказівні поверхні ауксетичності монокристалів інтерметалічних сполук Ag-Au, Cu-Ni, Cu-Au, і Cu-Zn.

Встановлено надзвичайно високу чутливість складової екстремальних значень модулів Юнга  $E_{<110>}$  до аномальних деформацій при фазових перетвореннях типу порядок-безпорядок. Виявлено аномалії концентраційних залежностей ауксетичних параметрів  $\mu_{min}(X)$ ,  $\mu_{max}(X)$  та ступеня ауксетичності  $S_a(X)$  поблизу точок фазового перетворення другого роду типу впорядкування.

**Ключові слова:** Ауксетизм, модулі Юнга, коефіцієнти Пуассона, аномальні деформації, анізотропія, пружні властивості.

Подано до редакції 14.09.2022; прийнято до друку 07.11.2022.

### Вступ

Проміжні фази на діаграмах стану, які мають переважно металевий тип хімічного зв'язку, називають інтерметалічними сполуками. Різноманітність властивостей інтерметалічних сполук забезпечує їх широке практичне застосування. Кристалічна структура даних фаз, як правило, відрізняється від структури компонентів, які її утворюють. Границі розчинності компонентів у твердому стані та умови утворення стійких проміжних фаз визначаються напівемпіричними правилами Юм-Розері. Якщо кристалічні ґратки компонентів  $A$  і  $B$  є ізоморфними, а різниця атомних радіусів  $\Delta r = (r_A - r_B)$  не перевищує 8-15%, то утворюються тверді розчини заміщення з необмеженою розчинністю компонентів [1]. При термічній обробці твердих розчинів можуть виникати процеси перерозподілу атомів у результаті яких атоми компонентів займатимуть певні визначені положення у вузлах кристалічної ґратки, утворюючи надструктури. Такі процеси носять назву упорядкування і

супроводжуються зміною фізико-механічних властивостей [2]. Упорядковані тверді розчини можна розглядати як проміжні фази між твердими розчинами і хімічними сполуками.

Із всіх проміжних фаз, які мають широку область розчинності компонентів, металевий характер хімічного зв'язку проявляється найбільш яскраво в електронних сполуках (фазах Юм-Розері) [3]. Кристалічні ґратки даних сполук також відрізняються від ґраток компонентів, що її утворюють, а їх стабільність визначається електронною конфігурацією, тобто відношенням числа валентних електронів до числа атомів у сполуці  $n = c/a$ . Електронні сполуки є гомогенними у широкому інтервалі концентрацій.

Фізико-хімічні та механічні властивості інтерметалічних сполук, наведених вище, унаслідок їх широкого застосування, вивчені досконально [1-3]. У той же час ауксетичні властивості даних сполук практично не вивчалися. Нам відомо тільки декілька наукових праць [4-7], в яких визначені модулі Юнга  $E$ , зсуву  $G_s$  та коефіцієнти Пуассона  $\mu$  для деяких

монокристалів кубічної сингонії у певних кристалографічних напрямках. Однак для аналізу анізотропії пружних властивостей монокристалів необхідно побудувати характеристичну поверхню модулів Юнга. Кутовий розподіл коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  можна побудувати тільки при фіксованих значеннях одного із кутів Ейлера  $\varphi, \theta, \psi$  тобто побудувати чотирьохвимірну поверхню в трьохвимірній системі координат неможливо. Тому виявлення механізмів і закономірностей формування ауксетичних поверхонь в кристалах є достатньо складним завданням.

У даній роботі з використанням теорії пружності анізотропних твердих тіл, сучасних методів фізичної акустики та комп'ютерної технології обробки експериментальних результатів, створені програми, які дозволяють побудувати характеристичні поверхні модулів Юнга  $E_i$ , кутові розподіли коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  та вказівні поверхні ауксетичності для монокристалів довільних сингоній. Аналіз ауксетичних властивостей інтерметалічних сплавів *Ag-Au, Cu-Ni, Cu-Au, Cu-Zn, Cu-Al* проведений з використанням експериментальних значень модулів пружності  $C_{ij}$  та пружних податливостей  $S_{ij}$ , наведених у роботі [8]. Побудовані характеристичні поверхні модулів Юнга та визначені екстремальні значення  $E_{min}$  і  $E_{max}$  досліджуваних монокристалів. Встановлено, що від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{min} < 0$  зосереджені навколо деяких кристалографічних напрямків і формують у просторі вказівні поверхні ауксетичності. Виявлені основні умови і закономірності утворення аксіальної і неаксіальної ауксетичності монокристалів кубічної сингонії. Досліджені трансформації вказівних поверхонь ауксетичності, які виникають при фазових переходах в процесах упорядкування в твердих розчинах та появи надструктур і утворення складних електронних сполук (фаз Юм-Розері) в інтерметалічних сполуках.

Дане дослідження є продовженням циклу робіт з вивчення анізотропії пружних властивостей, формування ауксетичності та динаміки кристалічних ґраток монокристалів різних сингоній.

## I. Теоретичні основи

Переважаюча більшість досліджуваних нами інтерметалічних сполук мають кубічну ґратку. Наявність осей  $3^{-20}$  і  $4^{-20}$  порядків в кубічній сингонії

зумовлює появу наступних співвідношень між компонентами модулів пружності (у позначеннях Фойхта) [9]

$$C_{11} = C_{22} = C_{33}; C_{44} = C_{55} = C_{66};$$

$$C_{12} = C_{13} = C_{23}; C_{45} = C_{46} = C_{56} = 0 \quad (1)$$

і матриця модулів пружності запишеться у вигляді:

$$C_{ij} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{vmatrix} \quad (2)$$

Як слідує із (2) для кристалів кубічної сингонії є тільки три незалежних компоненти модуля пружності  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$ . Зауважимо, що матриця  $C_{ij}$ , як і  $S_{ij}$  не є тензорами другого рангу і їх компоненти не перетворюються як компоненти тензорів. Зв'язок між модулями пружності  $C_{ij}$  і пружними податливостями  $S_{ij}$  для даної сингонії наступний

$$C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}; S_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})};$$

$$C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})}; S_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} + C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}; \quad (3)$$

$$C_{44} = \frac{1}{S_{44}}; S_{44} = \frac{1}{C_{44}}$$

Для ізотропних кристалів компоненти  $C_{ij}$  і  $S_{ij}$  при деяких співвідношеннях набувають певного фізичного змісту, який можна співставити з відомими технічними характеристиками матеріалів, такими як модуль Юнга  $E$ , модуль зсуву  $G_s$  та коефіцієнт Пуассона  $\mu$ :

$$E = \frac{1}{S_{11}}; G_s = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12});$$

$$G_s = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}); \mu = \frac{S_{12}}{S_{11}} \quad (4)$$

Для анізотропних твердих тіл кубічної симетрії модуль Юнга рівний [9]:

$$(E_n)^{-1} = S_{11} - (2S_{11} - 2S_{12} - S_{44})(n_1^2 n_2^2 + n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2) \quad (5)$$

де  $n_1, n_2, n_3$  - напрямні косинуси.

Із співвідношення (5) слідує, що при рівності одного із множників нулю  $(E_n)^{-1} = S_{11}$ , як і для ізотропних кристалів. Другий множник  $(n_1^2 n_2^2 + n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2) = 0$  тільки у кристалографічних напрямках  $\langle 100 \rangle$ . Якщо другий множник  $(2S_{11} - 2S_{12} - S_{44}) = 0$ , то  $E_n = 1/S_{11}$  у всіх напрямках, тобто кристал буде пружно ізотропним. Із умови ізотропності кристалів кубічної сингонії

$(2S_{11} - 2S_{12} - S_{44}) = 0$  слідує [10]:

$$A = \frac{2(S_{11} - S_{12})}{S_{44}} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} = 1 \text{ або } A = \frac{2C_{44}}{G_s} = 1 \quad (6)$$

де  $G_s$  - модуль зсуву, який для кристалів *Cu, Ag, Au, CuAu, CuAl, CuZn* рівний [9]:

$$G_s^{-1} = \frac{4}{3}(S_{11} - S_{12}) + \frac{1}{3}S_{44} \quad (7)$$

Із співвідношень (5) – (7) легко отримати вираз для екстремальних значень модулів Юнга

$$E_{(100)} = \frac{1}{s_{11}}; \quad E_{(110)} = \frac{1}{s_{11} - \frac{1}{4}s_{44}(A-1)};$$

$$E_{(111)} = \frac{1}{s_{11} - \frac{1}{3}s_{44}(A-1)} \quad (8)$$

Для монокристалів кубічної сингонії коефіцієнт Пуассона має вигляд [10]:

$$\mu'_{ij} = - \frac{[(\alpha_{11}^2\alpha_{21}^2 + \alpha_{12}^2\alpha_{22}^2 + \alpha_{13}^2\alpha_{23}^2)s_{11} + (\alpha_{11}^2\alpha_{22}^2 + \alpha_{12}^2\alpha_{21}^2 + \alpha_{11}^2\alpha_{23}^2 + \alpha_{13}^2\alpha_{21}^2 + \alpha_{12}^2\alpha_{23}^2 + \alpha_{22}^2\alpha_{13}^2)s_{12} + (\alpha_{12}\alpha_{13}\alpha_{22}\alpha_{23} + \alpha_{11}\alpha_{13}\alpha_{21}\alpha_{23} + \alpha_{11}\alpha_{12}\alpha_{21}\alpha_{22})s_{44}]}{[(\alpha_{21}^4 + \alpha_{22}^4 + \alpha_{23}^4)s_{11} + (2\alpha_{21}^2\alpha_{22}^2 + 2\alpha_{21}^2\alpha_{23}^2 + 2\alpha_{22}^2\alpha_{23}^2)s_{12} + (\alpha_{22}^2\alpha_{23}^2 + \alpha_{21}^2\alpha_{23}^2 + \alpha_{21}^2\alpha_{22}^2)s_{44}]} \quad (9)$$

де  $\alpha_f(ijkl)g(mnop)$  - напрямні косинуси, а,  $g = 1, 2, 3$ .

Співвідношення (5), (7), (9) використані для побудови характеристикних поверхонь модулів Юнга та вказівних поверхонь ауксетичності досліджуваних монокристалів.

## II. Результати і обговорення

а) Необмежені тверді розчини.

Дослідження механізмів і закономірностей формування вказівних поверхонь ауксетичності варто розпочати із сплавів, компоненти яких мають повну неперервну взаємну розчинність як у рідкому, так і в твердому станах. Таким вимогам відповідає сплав *Ag-Au*. Різниця атомних радіусів дорівнює 0 ( $r_{Ag} = r_{Au} = 0,144$  нм). Постійна кристалічної ґратки сплаву неперервно зростає від  $a_{Au} = 0,4078$  нм до  $a_{Ag} = 0,408624$  нм. Спеціально поставленими дослідженнями було доказано відсутність надструктурних ліній на *X*-хвильових дифрактограмах, тобто відсутність процесів упорядкування в сплавах *Ag-Au*. [1].

На рис.1 наведені характеристичні поверхні модулів Юнга, кутові розподіли коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  при  $\varphi=0$ , та вказівні поверхні ауксетичності сплавів *Ag-Au*. Характеристичні поверхні модулів Юнга мають аналогічну форму, як і для чистих металів *Cu, Ag, Au* [10]. Анізотропія кристалів, розрахована за співвідношенням (6), зростає від  $A_{Au} = 2,88$  до  $A_{Ag} = 9,01$ , як і довжина хімічного зв'язку ( $a_{Au} = 0,4078$  нм до  $a_{Ag} = 0,408624$  нм.). Експериментальні значення модулів Юнга розраховані за співвідношенням (8), досягають максимальних значень при 50% *Au* і відповідно рівні [5]:  $E_{[100]} = 50,8$  ГПа;  $E_{[110]} = 95,1$  ГПа;  $E_{[111]} = 134,0$  ГПа. Максимального значення твердості досягають сплави *Ag-Au*, що вміщують 50% *Ag*:  $H_B = 28$  кг/мм<sup>2</sup> [1].

Закономірності формування характеристикних поверхонь модулів Юнга монокристалів кубічної сингонії описали в роботі [10].

Унаслідок наявності в кристалах кубічної сингонії осей 2<sup>-го</sup>, 3<sup>-го</sup> і 4<sup>-го</sup> порядків функція  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  є періодичною з періодом  $\pi$ , а поверхня кутового розподілу  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  формується як додатними  $\mu > 0$ , так і від'ємними  $\mu < 0$  значеннями. Нагадаємо, що  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  можна побудувати тільки при фіксованих значеннях одного із кутів Ейлера  $\varphi, \theta$  або  $\psi$  (на Рис.1, б  $\varphi=0$ ).

Незначна частина від'ємних значень  $\mu_{min} < 0$  зосереджується в симетрично еквівалентних

кристалографічних напрямках  $\langle 110 \rangle$ , формуючи вказівні поверхні ауксетичності монокристалів сплаву *Ag-Au* (Рис.1, в). Із ростом % *Au* від'ємні значення коефіцієнта Пуассона  $\mu_{min}$  зростають, поступово наближаючись до нуля (рис.2)

Відзначимо, що для сплавів *Ag-Au*, як і для переважної більшості кристалів кубічної сингонії, від'ємні значення  $\mu_{ij}$  спостерігаються у кристалографічних напрямках  $\langle 110 \rangle$  - неаксіальна ауксетичність. Необхідною і достатньою умовою виникнення неаксіальної ауксетичності для кристалів кубічної сингонії є [10]:

$$s_{11} + s_{12} - \frac{1}{2}s_{44} > 0 \quad (10)$$

від концентрації *X* для сплаву *Ag-Au*.

Площа вказівних поверхонь  $S_a$  (або ступінь ауксетичності) поступово зменшується пропорційно зменшенню множника пружної анізотропії *A* і концентрації *X* (рис. 3). Отже, для неперервних твердих розчинів заміщення *Ag-Au* з ростом концентрації *X* усі ауксетичні властивості ( $\mu_{min}, \mu_{max} S_a$ ) змінюються лінійно, як і слід було сподіватися.

У сплаві *Cu-Ni* обидва компоненти мають ГЦК ґратку, періоди яких  $a_{Cu} = 0,361479$  нм;  $a_{Ni} = 0,352430$  нм ( $\Delta a = 0,009043$  нм). ГЦК ґратка зберігається у всьому інтервалі температур і концентрацій. Атомні радіуси рівні:  $r_{Cu} = 0,128$  нм,  $r_{Ni} = 0,124$  нм [1]. Середнє відхилення значень атомних радіусів складає 3%, що повністю відповідає вимогам правила Юм-Розері, необхідним для утворення неперервного ряду твердих розчинів заміщення. Отже, сплав *Cu-Ni* може слугувати ідеальним прикладом необмеженої розчинності компонентів у твердому стані.

Для монокристалічних зразків *Cu-Ni* при повній заміні атомів *Cu* на *Ni* слід очікувати зміну основних значень механічних величин у межах:

$$E_{\langle 111 \rangle}(Cu) = 190,0 \text{ ГПа} \rightarrow E_{\langle 111 \rangle}(Ni) = 300 \text{ ГПа}$$

$$G_s(Cu) = 23,4 \text{ ГПа} \rightarrow G_s(Ni) = 45,4 \text{ ГПа}$$

$$\mu_{min}(Cu) = -0.13 \rightarrow \mu_{min}(Ni) = -0.01$$

$$\mu_{max}(Cu) = +0.8 \rightarrow \mu_{max}(Ni) = +0.65$$

У роботі [5] для монокристалів *Cu* і *Ni* отримані наступні значення коефіцієнтів Пуассона:  $\mu_{min}(Cu) = -0.13$ ;  $\mu_{max}(Cu) = +0.8$ ;  $\mu_{min}(Ni) = -0.07$ ; а середні значення для полікристалів, як відомо, рівні  $\langle \mu \rangle(Cu) = + (0,31 - 0,34)$ ;  $\langle \mu \rangle(Ni) = + (0,27 - 0,31)$ .

Ауксетичні властивості деяких інтерметалічних сполук

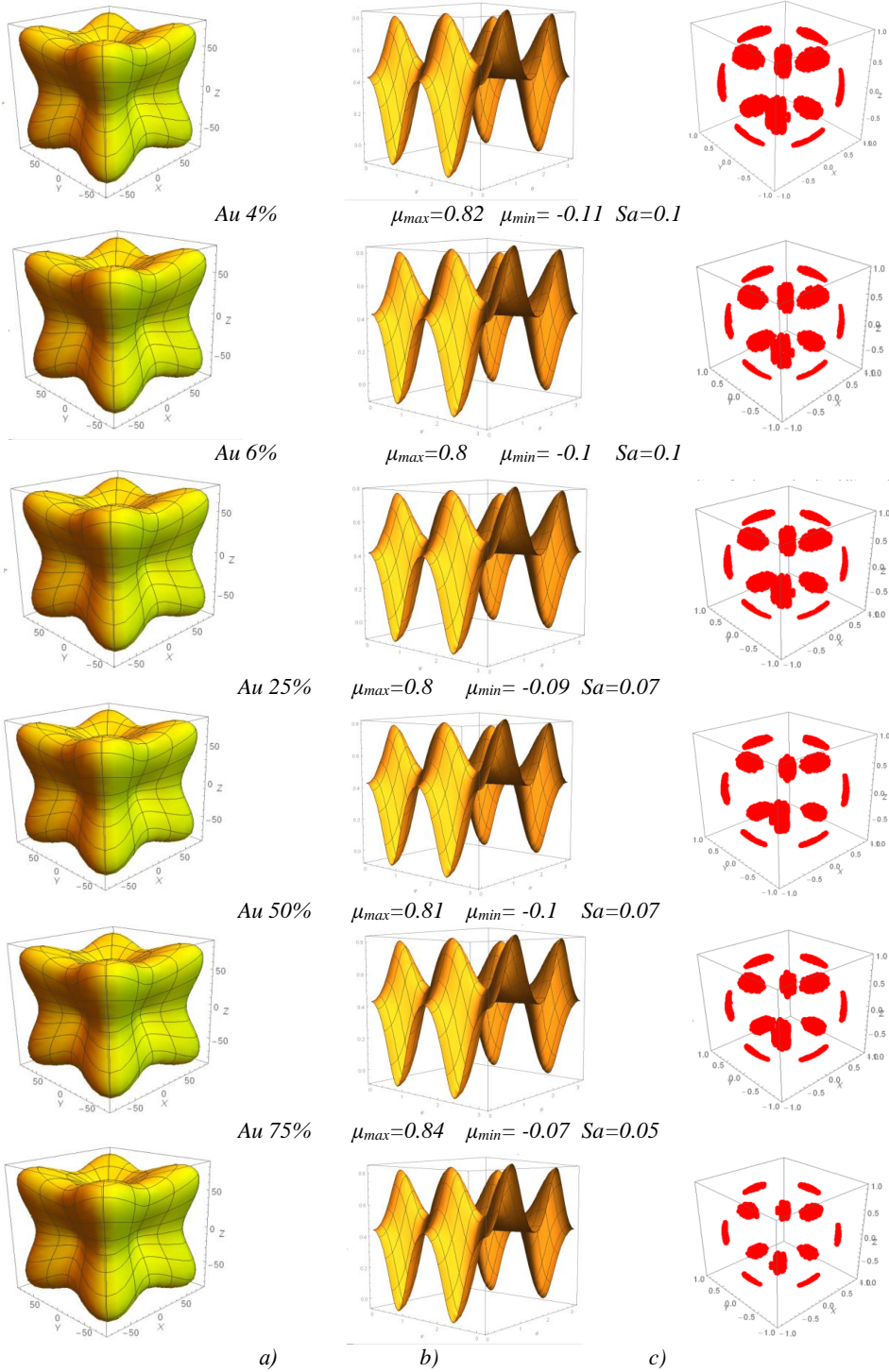


Рис.1. Характеристичні поверхні модуль Юнга (а), кутові розподіли коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  при  $\varphi=0$  (б) та вказівні поверхні ауксетичності монокристалів (в) сплавів Ag-Au.

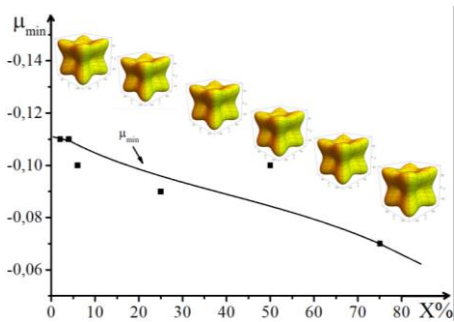


Рис.2. Залежність коефіцієнта Пуассона  $\mu_{min}$  для сплаву Ag-Au від концентрації X Au.

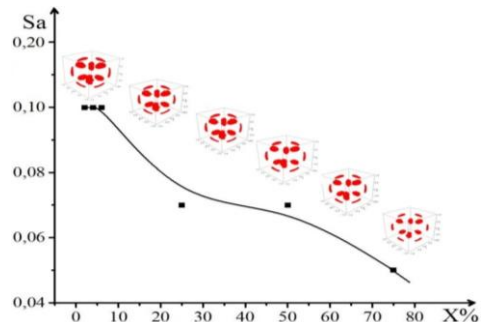
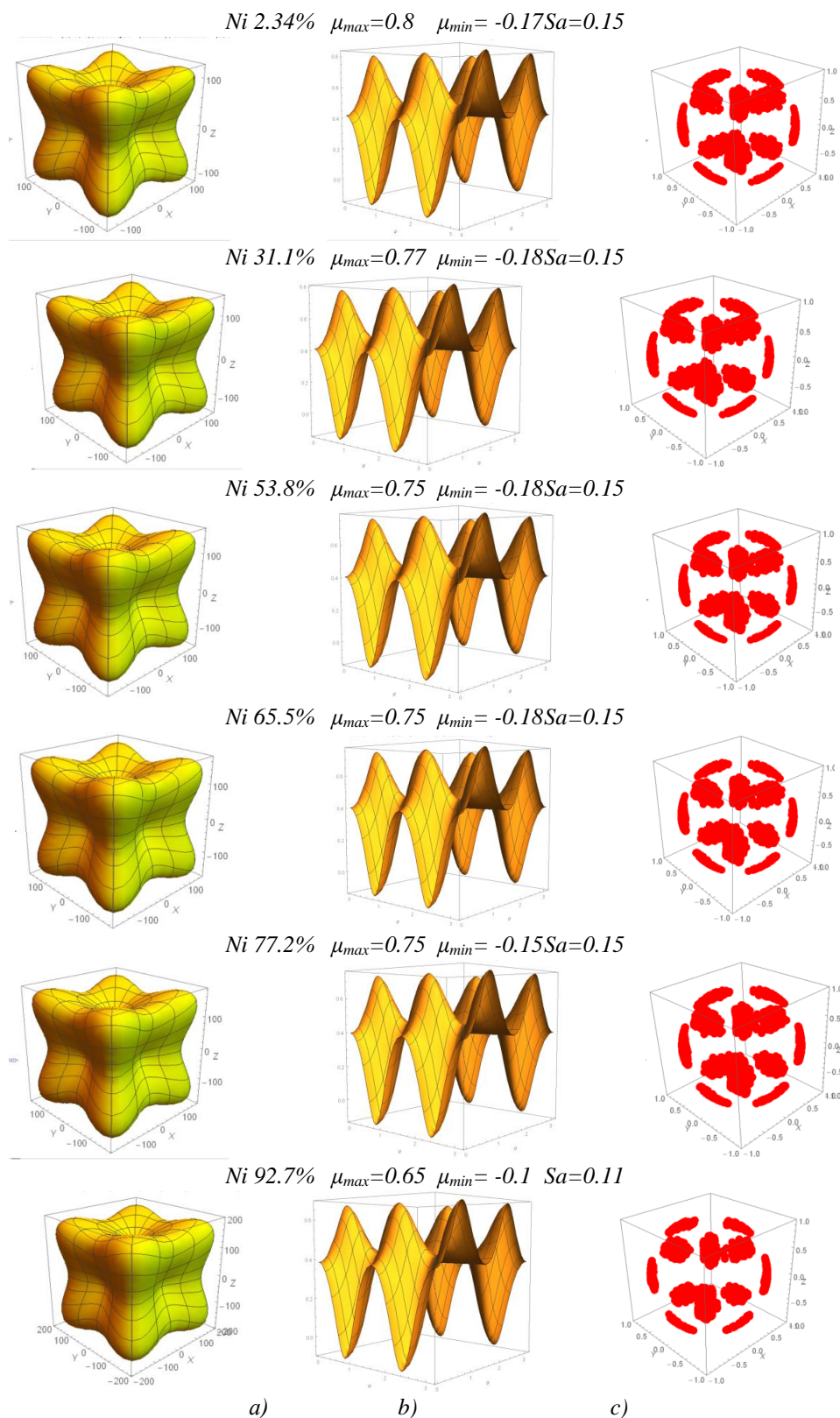


Рис.3. Залежність ступеня ауксетичності  $S_a$  від концентрації X для сплаву Ag-Au.



**Рис.4.** Характеристичні поверхні модулів Юнга (а), кутові розподіли коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  при  $\varphi=0$  (б) та вказівні поверхні ауксетичності монокристалів (в) сплаву *Cu-Ni*.

Таким чином при утворенні твердого розчину заміщення заміна атомів розчинника (*Cu*) атомами розчинюючого елемента (*Ni*), які відрізняються дещо меншими розмірами атомів (2.75 %), повинна приводити до поступового лінійного стиснення кристалічної ґратки сплаву. У відповідності до закону

Вегарда у даному випадку повинна спостерігатись лінійна залежність періодів кристалічної ґратки від концентрації  $a(X)$ . Аналогічна концентраційна залежність може бути виявлена і для інших фізико-механічних параметрів твердих розчинів (див. рис. 2, рис. 3 для сплавів *Ag-Au*).

На рис. 5 наведені концентраційні залежності коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{min}$  та  $\mu_{max}$  а ступеня ауксетичності  $S_a$  - рис. 6 для сплавів *Cu-Ni*. Не дивлячись на плавну зміну концентрації при  $X=70\%$  спостерігається різко виражена аномалія залежностей  $\mu_{min}(X)$ ,  $\mu_{max}(X)$  та  $S_a(X)$ , що не є характерним для неперервних твердих розчинів заміщення. Дану аномалію можна пояснити наявністю у чистого компонента *Ni* фазового переходу другого роду (ферромагнетик  $\rightarrow$  парамагнетик, температура Кюрі  $T_C = 641$  К) [11]. При охолодженні нижче  $T_C$  відбувається упорядкування у розташуванні спінів (магнітний фазовий перехід типу порядок – безпорядок або типу впорядкування).

Такі фазові перетворення супроводжуються незначною зміною нахилу кривих температурної залежності періодів кристалічної ґратки  $a(T)$ . Для сплавів концентрації  $X=43\%$  *Ni* температура Кюрі знижується до  $0$  К (див. діаграму стану *Cu-Ni*. Фіг. 1,в, стор 148в [11]).

Виявлені нами аномальні зміни ауксетичних параметрів  $\mu_{min}(X)$ ,  $\mu_{max}(X)$ ,  $S_a(X)$ , відбуваються при концентрації  $X \approx 70\%$  *Ni* (Рис. 5, Рис. 6). Із діаграми стану *Cu-Ni* слідує, що для даного сплаву температура Кюрі рівна кімнатній, тобто магнітне перетворення ферромагнетик  $\rightarrow$  парамагнетик відбувається при  $T_C=273$ К. Зауважимо, що запропонована нами методика дозволяє не тільки виявити аномальну деформацію в кристалах, але й отримати кількісну характеристику ауксетичних властивостей: екстремальні значення модулів Юнга  $E_{max}$ ,  $E_{min}$ , коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{min}$ ,  $\mu_{max}$  та ступенів ауксетичності досліджуваних кристалів  $S_a$ .

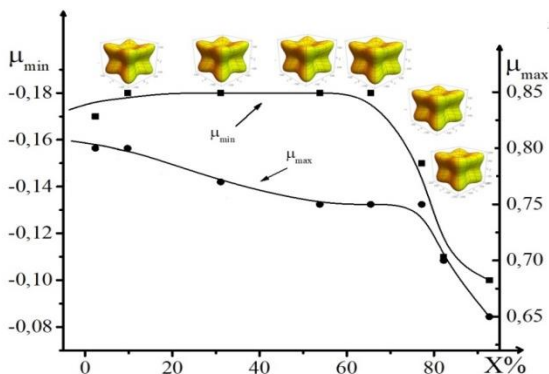


Рис.5. Залежність коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{max}$ ,  $\mu_{min}$  від концентрації  $X$  для *Cu-Ni*.

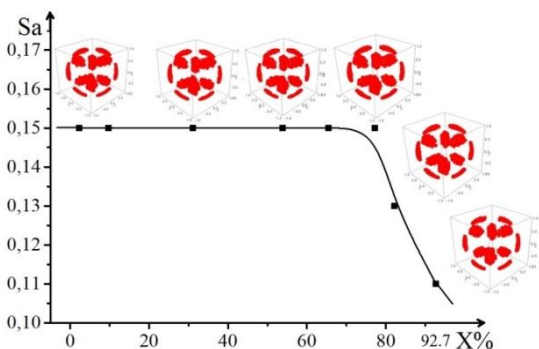


Рис.6. Залежність ступеня ауксетичності  $S_a$  від концентрації  $X$  для *Cu-Ni*.

У сплавах *Cu-Au* компоненти мають однакові ГЦК ґратки. Ця умова є необхідною, але недостатньою для утворення необмежених твердих розчинів заміщення. Діаграма стану *Cu-Au* має точку перетину кривих ліквідус і солідус при температурі  $1183$  К і концентрації  $X=50\%$  *Au* [1], що свідчить про наявність в системі *Cu-Au* перетворень у твердому стані. Періоди кристалічних ґраток  $a_{Cu}=0,361479$  нм;  $a_{Au}=0,046351$  нм; атомні радіуси  $r_{Au}=0,144$  нм;  $r_{Cu}=0,128$  нм. Середнє відхилення атомних радіусів рівне  $11\%$ , що в цілому також задовольняє правилам Юм-Розері, необхідним для утворення неперервного ряду твердих розчинів заміщення.

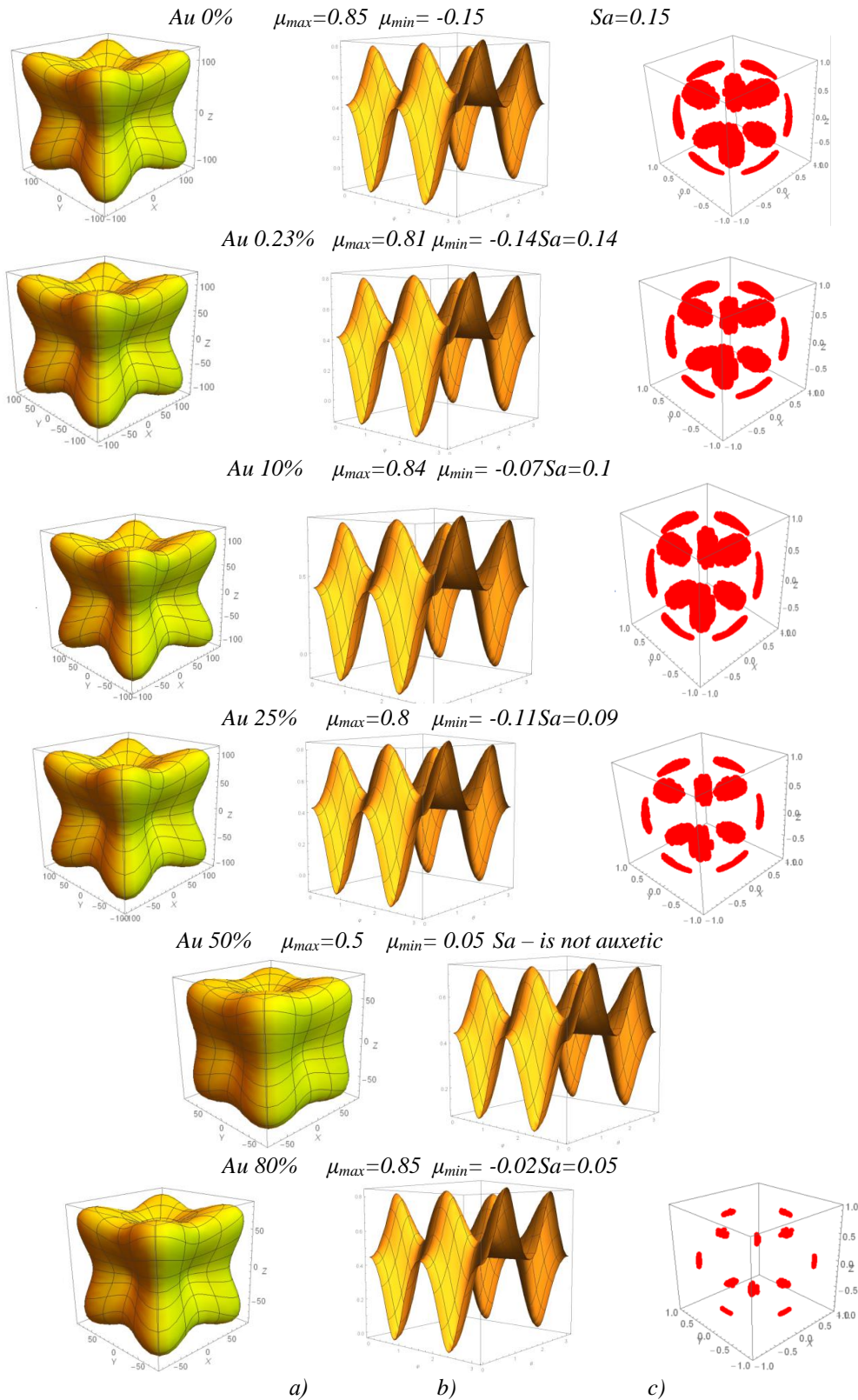
Анізотропію модулів Юнга сплавів *Cu-Au* можна визначити за співвідношенням (8). Так, наприклад, для сплаву концентрації  $X=10\%$  експериментальні значення модулів Юнга рівні:  $E_{<100>}=62.0$  ГПа;  $E_{<110>}=124.0$  ГПа;  $E_{<111>}=187$  ГПа; (Рис.7), причому  $E_{<100>} < E_{<110>} < E_{<111>}$ . Мінімальні значення  $E_{<100>}(X)$  лінійно змінюються з ростом концентрації *Au*. У той же час на кривих залежностей  $E_{<110>}(X)$  та  $E_{<111>}(X)$  спостерігаються аномалії при  $X_1=25\%$  та  $X_2=50\%$ , які пов'язані з процесами упорядкування в твердих розчинах *Cu-Au* див. табл. 1)

Таблиця 1

% вміст <i>Au</i>	Анізотропія модулів Юнга.			Модуль зсуву $G$ , ГПа
	Модулі Юнга $E$ , ГПа			
	$E_{<100>}$	$E_{<110>}$	$E_{<111>}$	
0.23	66.4	129	189	23.4
10	62.2	125	188	21.85
25	61.5	118	171	21.5
50	54.9	90.2	114.8	19.0
80	50.8	93.6	130	17.0

Явища упорядкування в подвійних сплавах з ГЦК ґраткою вивчені детально в [1, 2, 12].

При збільшенні концентрації одного із компонентів наприклад, в інтервалі  $X=(0\div 20)\%$  *Au* сплав *Cu-Au* є неупорядкованим твердим розчином з ГЦК ґраткою (див. діаграму стану *Cu-Au*, фіг. 1г, стор. 149, [11]). Атоми *Cu* і *Au* розташовані довільно у вузлах кристалічної ГЦК ґратки (рис. 8). Для сплаву концентрації  $X=25\%$  при повільному охолодженні від лінії солідус атомам *Cu* енергетично вигідно розташовуватись у центрах  $6$ -ти граней елементарної комірки ГЦК ґратки і співвідношення між атомами *Cu* і *Au* стає рівним  $3/1$ , а формулу хімічної сполуки можна записати у вигляді  $Cu_3Au$ . При концентрації  $X=50\%$  ще дві протилежні грані ГЦК елементарної комірки займають атоми *Au* (див. Рис.8). Тоді на один атом *Au* приходить один атом *Cu* і співвідношення між атомами можна записати у вигляді  $CuAu$ . При подальшому збільшенні концентрації *Au* ступінь упорядкованості твердих розчинів поступово зменшується аж до утворення ГЦК ґратки *Au*. Кристалічна будова упорядкованих надструктур  $Cu_3Au$  та  $CuAu$  досліджувалась неодноразово методами  $X$ -хвильової та нейтронграфічної дифракції [1, 12].



**Рис.7.** Характеристичні поверхні модулів Юнга (а), кутові розподіли коефіцієнтів Пуассона  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  при  $\varphi=0$  (б) та вказівні поверхні ауксетичності монокристалів (в) сплавів  $Cu-Au$ .

Додаткову інформацію можна отримати при розгляді концентраційної залежності коефіцієнта Пуассона  $\mu_{min}(X)$  (див. рис. 9) та ступеня ауксетичності  $S_a(X)$  (див. рис. 10).

Незначне збільшення концентрації  $Au$  (у межах 0,23 – 10 %) приводить до утворення

неупорядкованих твердих розчинів заміщення і вирівнювання напруг у кристали унаслідок хаотичного розташування атомів. Період кристалічної ґратки при  $X=10\%$  досягає значень  $a=0,36717$  нм [1]. Коефіцієнт Пуассона збільшується від  $\mu_{min} = -0,11$  до  $\mu_{min} = -0,07$ . Модуль Юнга зменшується до  $E_{\langle 110 \rangle} = 125$  ГПа (див.

Табл.1). При подальшому зростанні концентрації *Au* (від 10% до 25%) починається процес упорядкування, який супроводжується спадом шорсткості кристалів (модуль Юнга зменшується від 125 ГПа до 118 ГПа, а коефіцієнт Пуассона  $\mu_{min}$  спадає від  $\mu_{min}=-0,07$  до  $\mu_{min}=-0,11$ ). Період кристалічної ґратки зростає пропорційно росту концентрації *Au* та ступеня упорядкування і при  $X=25\%$  *Au*  $a_{Cu_3Au}=0,38199$  нм [1]. Для даного сплаву температура впорядкування  $T_v=669$  К, а ступінь ауксетичності  $S_a$  зменшується більше ніж на порядок (від  $S_a=0,15$  до  $S_a=0,09$ ) (див. рис. 10).

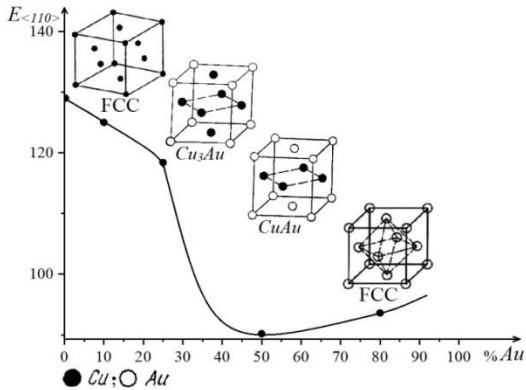


Рис.8. Концентраційна залежність модуля Юнга  $E_{\langle 110 \rangle}$  для сплаву *Cu-Au*.

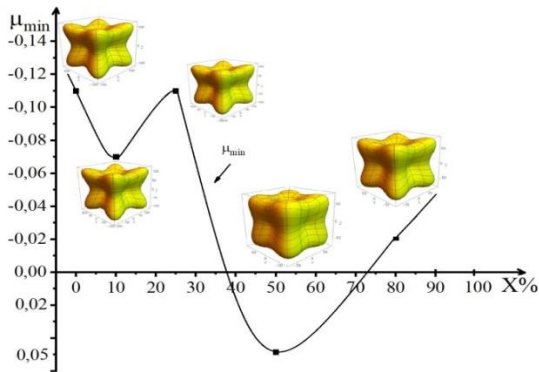


Рис.9. Концентраційна залежність коефіцієнта Пуассона  $\mu_{min}(X)$  для сплаву *Cu-Au*.

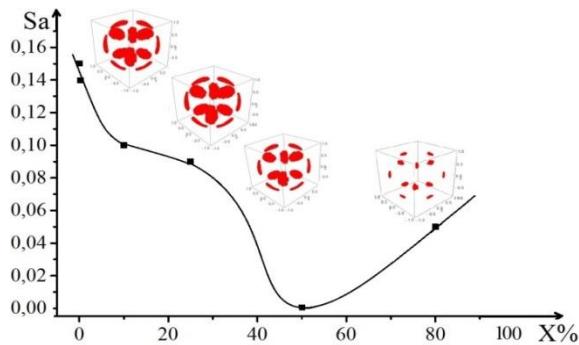


Рис.10. Залежність ступеня ауксетичності  $S_a$  від  $X$ .

Збільшення концентрації *Au* від  $X=25\%$  до  $X=50\%$  приводить до зміни співвідношення між атомами і порядку розташування їх у кристалічній ГЦК ґратці. Тому частина атомів займають чітко визначені місця, формуючи надструктури, а друга частина розташовується хаотично. Для неупорядкованого

сплаву зберігається ГЦК ґратка і при  $X=50\%$  період кристалічної ґратки збільшується пропорційно росту концентрації *Au* до  $a=0,39596$  нм [1], а модуль Юнга різко зменшується і досягає екстремально низьких значень  $E_{\langle 110 \rangle}=90$  ГПа (Табл. 1).

При повільному зниженні температури до  $T_v=683$  К для даного сплаву відбувається упорядкування і утворення надструктури *CuAu*. У напрямку [001] кристалічна структура *CuAu* складається пошарово або тільки із шару атомів *Cu*, або шарів атомів *Au*. Унаслідок взаємодії між шарами *Cu* і *Au* відбувається стиск і ГЦК ґратка перетворюється в тетрагональну гранецентровану (ГЦТ) ґратку з періодом  $c/a=0,935$ . Коефіцієнт Пуассона  $\mu_{min}$  стрімко збільшується від  $\mu_{min}=-0,11$  до  $\mu_{min}=+0,05$  і сплав втрачає ауксетичні властивості, а ступінь ауксетичності  $S_a=0,22$  (див. Рис. 9, 10). Зауважимо, що перерозподіл атомів у кристалічній ґратці і формування дальнього порядку, тобто утворення надструктур *Cu<sub>3</sub>Au* і *CuAu*, є по суті структурним фазовим переходом (СФП) типу порядок – безпорядок, або типу упорядкування. Поява надструктур є додатковим порядком у розташуванні атомів понад уже існуючий у сплавів структури ГЦК ґратки. Тому СФ перетворення типу порядок – безпорядок є фазовим переходом I роду [13].

**Електронні сполуки** (фази Юм – Розері).

І. Розглянемо один із найбільш відомих сплавів *Cu-Zn* - латунь. Атомні радіуси  $r_{Cu}=0,139$  нм,  $r_{Zn}=0,128$  нм, а їх різниця складає (8–9)%. Атоми *Cu* кристалізуються з утворенням ГЦК ґратки, період якої  $a=0,361479$  нм, а атоми *Zn* утворюють ГЦУ ґратку з періодами  $a=0,26649$  нм і  $c=0,49469$  нм,  $c/a=1,8563$ . Діаграма стану *Cu-Zn* наведена в роботах [2, 12, 14].

У сплавах *Cu-Zn* у твердому стані утворюється 6 фаз. В обмеженому  $\alpha$ - твердому розчині *Zn* в кристалічній ГЦК ґратці міді при кімнатній температурі розчиняється 39%. Стабільність кристалічної ґратки ГЦК зберігається у межах електронної концентрації  $n=1,38 - 1,4$  .( див. табл. 2).

Таблиця 2

Електронна концентрація деяких електронних сполук *Cu-Zn*.

Фаза	Концентрація $n=e/a$	Хім. формула	ґратка
$\alpha$	1,38 – 1,4	тв.розчин <i>Cu(Zn)</i>	ГЦК
$\beta$	1,48 – 1,5	<i>CuZn</i>	ОЦК
$\gamma$	1,58 – 1,66	<i>Cu&lt;sub&gt;5&lt;/sub&gt;Zn&lt;sub&gt;8&lt;/sub&gt;</i>	куб.скл.
$\epsilon$	1,78 - 1,87	<i>CuZn&lt;sub&gt;3&lt;/sub&gt;</i>	ГЦУ

При подальшому збільшенні електронної концентрації до  $n=1,48-1,5$  стабільною становиться  $\beta$ -фаза, яка утворюється на базі електронної сполуки *CuZn* з кристалічною ОЦК ґраткою. При високих температурах  $\beta$ - фаза є неупорядкованим твердим розчином. Тобто атоми *Cu* і *Zn* займають довільні місця в кристалічній ОЦК ґратці. Процес упорядкування атомів відбувається при  $T_v=(727-741)$  К.



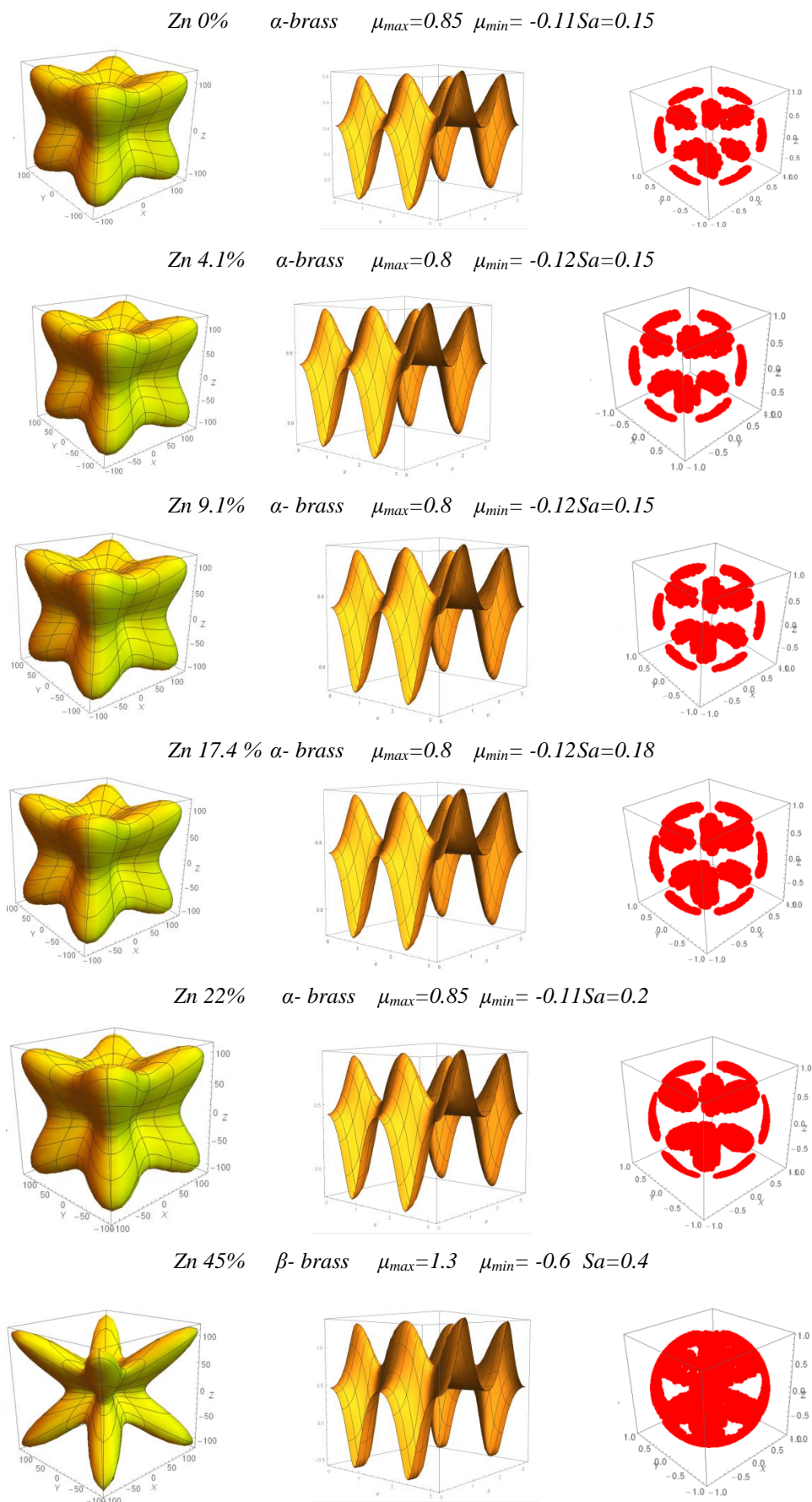
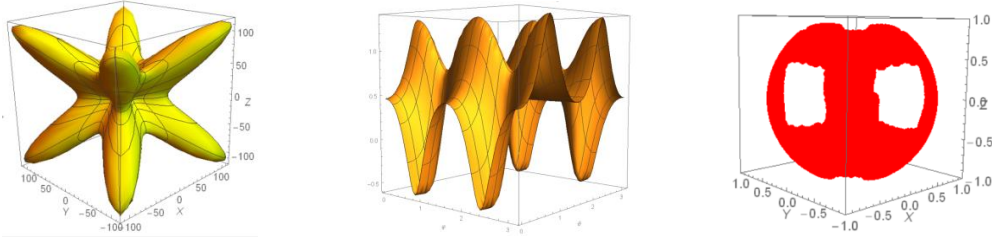


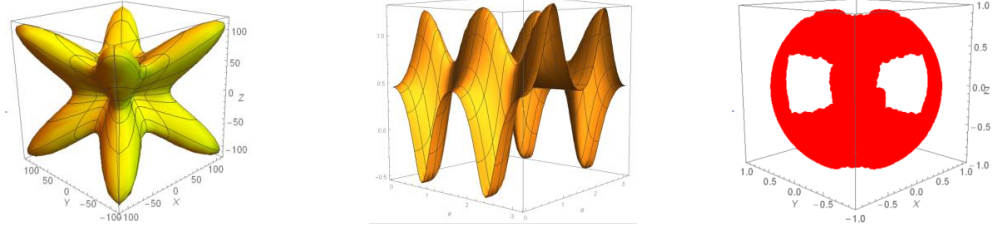
Рис. 11. Характеристичні поверхні модулів Юнга (а),  $\mu(\varphi, \Theta, \psi)$  при  $\varphi=0$  (б) та вказівні поверхні ауксетичності монокристалів (в) сплаву Cu-Zn.

Рис. 11 (продовження).

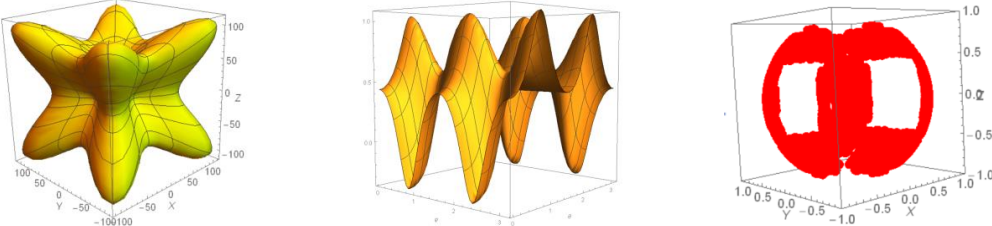
Zn 47.8%  $\beta$ - brass  $\mu_{max}=1.3$   $\mu_{min}=-0.6$  Sa=0.4



Zn 48.8%  $\beta$ - brass  $\mu_{max}=1.31$   $\mu_{min}=-0.55$  Sa=0.39



Zn 50%  $\beta$ - brass  $\mu_{max}=1.1$   $\mu_{min}=-0.4$  Sa=0.29



a)

b)

c)

Рис. 11. Характеристичні поверхні модуль Юнга (а),  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  при  $\varphi=0$  (б) та вказівні поверхні ауксетичності монокристалів (в) сплаву Cu-Zn.

Електронна сполука  $Cu_5Zn_8$  утворюється при концентрації електронів  $n=1,58-1,66$  і має складну кубічну ґратку з 52 атомами в елементарній комірці. Температура упорядкування  $\gamma$ - фази  $T_v=543$  K.

В інтервалі значень електронної концентрації  $n=1,78-1,87$  стабільною є  $\varepsilon$ - фаза - електронна сполука  $CuZn_3$ , яка має гексагональну щільно упаковану кристалічну ґратку.  $\delta$  і  $\eta$ - фази не є електронними сполуками і тому в табл. III не наведені.

Основні ауксетичні властивості сплавів Cu-Zn, розраховані за співвідношенням (4) – (9), наведені на Рис.11. Більшість електронних сполук кристалізуються з утворенням кубічних ґраток, за винятком  $\varepsilon$ - фаз (див. табл. III). Закономірності формування характеристичних поверхонь модуль Юнга монокристалів кубічної сингонії та ГЦУ описані в роботі [10]. Числові значення екстремальних величин для латуні  $E_{<100>}$ ,  $E_{<110>}$  та  $E_{<111>}$ , у широкому інтервалі концентрацій (0÷50 %) наведені в [5]. Відзначимо сильну анізотропію екстремальних значень  $E_{<100>} < E_{<110>} < E_{<111>}$ , причому вони можуть змінюватись майже в 7-8 разів (так, при  $X=45\%$   $E_{<111>}/E_{<100>}=8$ ).

Проведені нами розрахунки виявили аномалії залежності анізотропії монокристалів  $A(X)=2C_{44}/(C_{11}-C_{12})$  та модуль Юнга  $E_{<hkl>}(X)$  (див. співвідношення (5) і (6)). Перша аномалія спостерігається у інтервалі концентрацій  $X_1=(39,0\div 43,0)\%$ . Тут анізотропія

кристалів стрибкоподібно зростає від 3,76 до 10,4, а модуль Юнга різко спадає від  $E_{<110>}=115$  ГПа до  $E_{<110>}=64$  ГПа. Це обумовлено фазовим перетворенням  $\alpha(\text{ГЦК}) \rightarrow \alpha'(\text{ГЦК}) + \beta'(\text{ОЦК})$ , де  $\beta'$ -упорядкована електронна сполука  $CuZn$  (ОЦК) (див. діаграму стану [2, 12, 14] та табл. III). Відзначимо, що  $\alpha(\text{ГЦК})$ - латунь має максимальну пластичність при  $X=(35,0-39,0)\%$  [2].

Друга аномалія виникає в інтервалі концентрацій  $X_2=(46,0\div 47,0)\%$ , де відбувається фазове перетворення  $\alpha(\text{ГЦК}) + \beta'(\text{ОЦК}) \rightarrow \beta'(\text{ОЦК})$  і анізотропія  $A(X)$  спадає від 10,08 до 6,7, а модуль Юнга зростає від  $E_{<110>}=68,0$  ГПа до  $E_{<110>}=84$  ГПа. Упорядкована  $\beta'(\text{ОЦК})$ - фаза має максимальну міцність  $\sigma_B=400$  МПа [2].

Третя аномалія виявляється при фазовому перетворенні  $\beta'(\text{ОЦК}) \rightarrow \beta''(\text{ОЦК}) + \gamma$  (складна кубічна ґратка), яка відбувається в інтервалі концентрацій  $X_3=(48,8\div 50,0)\%$ . У даному випадку анізотропія монокристалів латуні зменшується від  $A(X)=8,34$  до  $A(X)=5,03$  і модуль Юнга стрибкоподібно зростає від  $E_{<110>}=80$  ГПа до  $E_{<110>}=96$  ГПа. Зростання модуля Юнга обумовлене появою дуже хрупкої електронної сполуки  $Cu_5Zn_8$  ( $\gamma$ - фази, див. табл. 2). Необхідно відзначити, що аномальної залежності модуль Юнга від концентрації для кристалографічних напрямків  $E_{<100>}$  та  $E_{<111>}$  не виявлено.

Фізичну природу появи аномальних деформацій

можна більш детально виявити, розглянувши основні механізми і закономірності формування ауксетичних властивостей кристалів. На Рис.12 зображена концентраційна залежність від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{min}(X)$  для латуні в інтервалі  $X=(0-50)$  %.

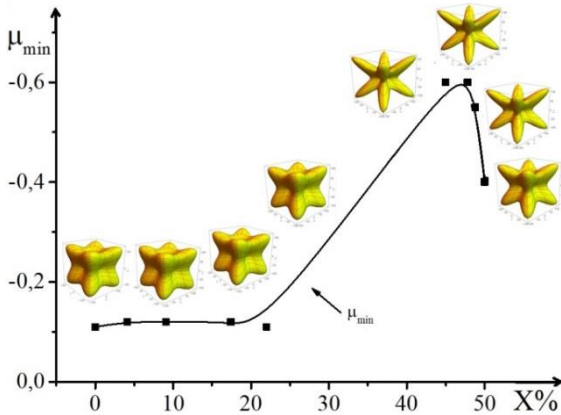


Рис.12. Залежність коефіцієнта Пуассона  $\mu_{min}(X)$  від концентрації Zn в латуні.

В інтервалі  $X=(0-25)$  % Zn існує твердий розчин Zn в кристалічній ґратці Cu(ГЦК) і коефіцієнт Пуассона змінюється плавно у межах  $\mu_{min}=(-0,10)-(-0,12)$ . (Рис. 12). Із ростом концентрації цинку від  $X=25$  % Zn до 39 % Zn (у межах існування твердих розчинів заміщення) відбувається різка деформація кристалічної ґратки міді (різниця атомних радіусів рівна =7.6 %). Анізотропія монокристалів  $\alpha$ -латуні стрімко зростає (від  $A=3,21$  для чистої міді до  $A(X)=10,0$  для сплаву латуні з концентрацією  $X=39$  %). Як показано в роботі [14] для кубічних монокристалів із ростом множника пружної анізотропії  $A$  від'ємні значення коефіцієнта Пуассона  $\mu_{min}$  зменшуються. У даному випадку (Рис.12)  $\mu_{min}$  зменшується від  $\mu_{min}=(-0,1-0,2)$  до  $\mu_{min}=-0,6$ . Більшість кристалів кубічної сингонії є неаксіальними ауксетиками [10], тобто від'ємні значення коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{min}$  зосереджені у кристалографічних напрямках типу  $\langle 110 \rangle$ . Отже аномальна залежність модулів Юнга має виявлятися чітко тільки у кристалографічних напрямках  $\langle 110 \rangle$ .

Поступовий фазовий перехід  $\alpha \rightarrow \alpha'(ГЦК) + \beta'(ОЦК)$  та  $\alpha(ГЦК) + \beta'(ОЦК) \rightarrow \beta'$  при  $X=(46,0-47,0)$  % супроводжується різким збільшенням  $\mu_{min}$  від  $\mu_{min}=-0,4$  до  $\mu_{min}=-0,6$ . Площа вказівних поверхонь ауксетичності  $S_a$ , зростає пропорційно збільшенню множника пружної анізотропії кристалів  $A$  та зменшенню від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{min}$  (рис. 13).

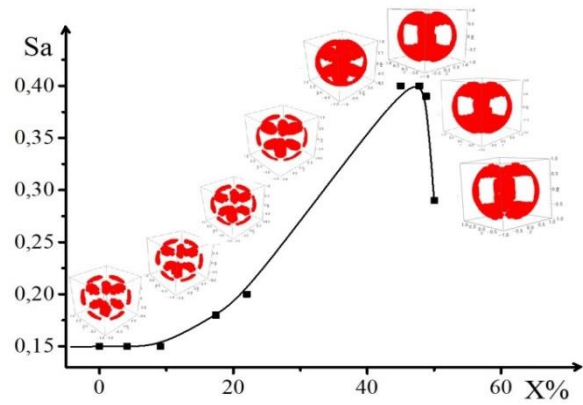


Рис.13. Ступінь ауксетичності  $S_a$  у залежності від концентрації X Zn ( $\alpha$ - +  $\beta$ - фаза).

## Висновки

1. Вперше побудовані характеристичні поверхні модулів Юнга, кутові розподіли коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{min}$  та вказівні поверхні ауксетичності сплавів Ag-Au, Cu-Ni, Cu-Au та Cu-Zn.
2. Виявлено анізотропію екстремальних значень модулів Юнга досліджуваних монокристалів:  $E_{\langle 100 \rangle} < E_{\langle 110 \rangle} < E_{\langle 111 \rangle}$ . Встановлено надзвичайно високу чутливість складової  $E_{\langle 110 \rangle}$  до ауксетичних фазових перетворень типу порядок-безпорядок (типу впорядкування).
3. Показано, що тільки незначна частина від'ємних значень коефіцієнтів Пуассона  $\mu_{min}$  даних сполук зосереджена в кристалографічних напрямках  $\langle 110 \rangle$ , формуючи ауксетичні властивості. Отже, досліджувані сплави є неаксіальними ауксетиками.
4. Для сплавів Cu-Ni вперше виявлено аномалію концентраційних залежностей ауксетичних параметрів  $\mu_{min}(X)$ ,  $\mu_{max}(X)$  та  $S_a(X)$  поблизу точок фазового переходу другого роду (ферромагнетик-парамагнетик).
5. Показано, що для сплавів Ag-Au, Cu-Ni, Cu-Au та Cu-Zn збільшення ступеня ауксетичності  $S_a$  супроводжується одночасним зменшенням мінімальних значень коефіцієнтів  $\mu_{min}$

**Раранський М.Д.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри інформаційних технологій та комп'ютерної фізики;

**Олійнич-Лисюк А.В.** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

**Тащук Р.Ю.** – аспірант кафедри інформаційних технологій та комп'ютерної фізики;

**Тащук А.Ю.** – кандидат фізико-математичних наук, викладач;

**Струк А.Я.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики твердого тіла;

**Унгурян М.А.** – аспірант кафедри інформаційних технологій та комп'ютерної фізики.

- [1] A.E. Vol, I.K. Kagan Structure and properties of double metallic systems, Vol.3 (Nauka, Moscow, 1976). [in Russian].
- [2] Yu.M. Lakhtin, V.P. Leontieva. Materials science (Mashinovedeniie, Moscow, 1980). [in Russian].

- [3] L.N. Larikov Fazy Hume-Rothery. Hume-Rothery phases. Encyclopedic dictionary. Physics of the solid state. Vol.2. Kyiv: Naukova dumka, 559 p. [in Russian].
- [4] R.V. Goldshtein, V.A. Gorodtsov, D.S. Lisovenko, *Auxetic mechanics of crystalline materials*, Solid State Mechanics, 4, 43 (2010); <https://doi.org/10.3103/s0025654410040047>.
- [5] R.V. Goldshtein, V.A. Gorodtsov, D.S. Lisovenko, *Young's modulus of cubic auxetics*, Letters on Materials, 1, 127 (2011). <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2011-3-127-132>.
- [6] R.V. Goldshtein, V.A. Gorodtsov, D.S. Lisovenko, *Shear modulus of cubic crystals*, Letters on Materials, 2, 21 (2012); <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2012-1-21-24>.
- [7] V.N. Berlomestnykh., E.G. Soboleva, *Coefficients of transverse deformations of cubic ionic crystals*, Letters on Materials, 1, 84 (2011); <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2011-2-84-87>.
- [8] Landolt–Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. Group III: Crystal and solid state physics. Second and higher order constants (Springer, Berlin, V. 29a, 682, 1992).
- [9] Yu.I. Sirotin, M.P. Shaskolskaya, Fundamentals of crystal physics (Nauka, Moscow, 1979). [in Russian].
- [10] M.D. Raranskyi, V.N. Balaziuk, M.M. Hunko, Effect of auxeticity in solids (Druk Art, Chernivtsi, 2016). [in Ukrainian].
- [11] T.B. Massalsky, Structure of solid solutions, Physical metal science. Issue 1. R.Kan (Ed.) (Mir, Moscow, 1967).
- [12] A.A. Smirnov, Generalized theory of alloy ordering (Naukova dumka, Kyiv, 1987).
- [13] G. Shultse, Metal physics. Ya.S.Umansky (Ed.) (Mir, Moscow, 1971). [in Russian].
- [14] M.D. Raranskyi, V.N. Balaziuk, M.M. Hunko, *Criteria and mechanisms for the occurrence of auxeticity in cubic crystals*, Metallofizika i Noveishiie Tekhnologii, 37(3), 379 (2015).

M. Raransky, A. Oliynych-Lysiuk., R. Tashchuk, A. Tashchuk. A. Struk, M. Unguryan

## Auxetic properties of some intermetallic compounds

Yuriy Fedkovych Chernivtsi national university, Chernivtsi, Ukraine, [m.raransky@chnu.edu.ua](mailto:m.raransky@chnu.edu.ua)

With the application of a linear theory of elasticity of anisotropic crystals and the use of experimental values of elastic moduli  $C_{ij}$  and compliances  $S_{ij}$  given in the Landolt–Börnstein tables, characteristic surfaces of Young's moduli, angular distributions of Poisson's ratios  $\mu(\varphi, \theta, \psi)$  and indicating auxeticity surfaces of single crystals of intermetallic compounds *Ag-Au*, *Cu-Ni*, *Cu-Au*, and *Cu-Zn* were for the first time constructed.

The extremely high sensitivity of the component of the extreme values of Young's moduli  $E_{\langle 110 \rangle}$  to anomalous deformations during phase transformations of the order-disorder type was established. Anomalies of the concentration dependences of the auxetic parameters  $\mu_{\min}(X)$ ,  $\mu_{\max}(X)$  and the auxeticity degree  $S_a(X)$  near the points of phase transformation of the second order type were revealed.

**Keywords:** auxetic, Young's moduls, Poisson's ratios, anomalous deformations, anisotropy, elastic properties.