

05  
**Экстремальные значения коэффициента Пуассона кубических кристаллов**

© А.И. Епишин,<sup>1</sup> Д.С. Лисовенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Берлинский технический университет,  
 10587 Берлин, Германия

<sup>2</sup> Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского,  
 119526 Москва, Россия  
 e-mail: lisovenk@ipmnet.ru

(Поступило в Редакцию 15 февраля 2016 г.)

Рассмотрена задача определения экстремумов коэффициента Пуассона кубических кристаллов и получены аналитические выражения для расчета величин экстремальных значений. Из полученного решения следует, что помимо экстремальных значений при стандартных ориентациях экстремальные значения коэффициента Пуассона могут также наблюдаться при специальных ориентациях, отклоненных от стандартных. С использованием полученных аналитических зависимостей рассчитаны экстремальные значения коэффициента Пуассона для большого числа известных кубических кристаллов. Показано, что экстремально высокие значения коэффициента Пуассона свойственны метастабильным кристаллам, таким как кристаллы с эффектом памяти формы, обусловленным мартенситным превращением кристаллической решетки. Большинство этих кристаллов — сплавы металлов. Для ряда кристаллов абсолютные экстремумы коэффициента Пуассона могут превышать стандартные значения, равные  $-1$  для стандартного минимума, и  $+2$  для стандартного максимума.

**Введение**

Интенсивное развитие разнообразных конструкций, приборов и устройств требует применения материалов с экстремально высокими служебными характеристиками. В связи с этим актуальным является вопрос о том, какие максимально возможные физико-механические свойства могут быть в принципе достигнуты для материалов различных классов. Большое внимание уделяется вопросу аномальных упругих свойств, о чем свидетельствует значительное число публикаций по данной тематике, особенно в последнее время, [1–12] и др. К материалам с аномальными механическими свойствами следует отнести материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона, именуемые ауксетиками [13]. В настоящей работе рассматривается вопрос о максимально возможных значениях коэффициента Пуассона (положительных и отрицательных) кубических кристаллов, которые представляют широкий класс практически используемых материалов. Для кристаллов данной сингонии зависимости экстремальных значений коэффициента Пуассона от основных упругих констант кристалла имеют нетривиальный вид и при определенных условиях обнаруживают сингулярность. Аналитическое исследование данных зависимостей являлось основной задачей настоящей работы. Для наглядного представления экстремальных значений коэффициента Пуассона предлагается графическая диаграмма  $A - \nu_0$ , где  $A$  — фактор упругой анизотропии, а  $\nu_0$  — коэффициент Пуассона элементарного куба кристаллической решетки. Полученные аналитические соотношения и графическая диаграмма используются для анализа величин коэффициента Пуассона большого

числа известных кубических кристаллов. Показано, что экстремально высокие значения коэффициента Пуассона свойственны метастабильным кристаллам, таким как кристаллы с эффектом памяти формы, обусловленным мартенситным превращением кристаллической решетки.

**Упругие свойства кубических кристаллов**

Упругие свойства анизотропного материала в общем случае описываются 21-й упругой константой, а именно упругими жесткостями  $c_{ij}$  либо упругими податливостями  $s_{ij}$ , которые имеют более ясный физический смысл. В случае кубической симметрии число независимых упругих констант понижается до трех,  $s_{11}$ ,  $s_{12}$  и  $s_{44}$ , которые связаны с инженерными модулями упругости простыми соотношениями

$$E_0 = E_{001} = s_{11}^{-1}, \tag{1}$$

$$\nu_0 = \nu_{100,001} = -s_{12}/s_{11}, \tag{2}$$

где  $E_0, \nu_0$  — соответственно модуль Юнга и коэффициент Пуассона в кристаллографической системе координат  $\langle 001 \rangle$ . На величины упругих констант накладываются следующие термодинамические ограничения:  $s_{11} > 0$ ,  $-1/2 < s_{12}/s_{11} < 1$ ,  $s_{44} > 0$ . Из второго ограничения следует допустимый интервал изменения коэффициента Пуассона  $\nu_0$ :  $-1 < \nu_0 < 0.5$ . Для описания анизотропии упругих свойств кубических кристаллов далее будем использовать фактор анизотропии

$A = s/s_{11}$ , где  $s = s_{11} - s_{12} - s_{44}/2$ . Условие  $A > 0$  соответствует положительной упругой анизотропии, при которой  $E_{111} > E_{011} > E_{001}$ , при  $A = 0$  материал изотропен,  $E_{111} = E_{011} = E_{001}$ , а при  $A < 0$  анизотропия отрицательна и  $E_{111} < E_{011} < E_{001}$ .

### Условия ауксетичности коэффициента Пуассона

Коэффициент Пуассона определяется соотношением

$$\nu_{yx} = -\varepsilon_y/\varepsilon_x, \tag{3}$$

где  $\varepsilon_x$  и  $\varepsilon_y$  — соответственно упругие деформации в направлении нагружения  $x$  и поперечном направлении  $y$ . Из закона Гука следует

$$\nu_{yx} = -s_{yуxx}/s_{xxxx}, \tag{4}$$

где  $s_{xxxx}$  и  $s_{yуxx}$  — компоненты тензора упругих податливостей в произвольной системе координат  $xуz$ . Для кубического кристалла

$$s_{yуxx} = s_{12} + sD(\mathbf{x}, \mathbf{y}), \tag{5}$$

$$s_{xxxx} = s_{11} - 2sP(\mathbf{x}). \tag{6}$$

Учитывая (4)–(6), выражение для коэффициента Пуассона можно записать в виде

$$\nu_{yx} = -\frac{s_{12} + sD(\mathbf{x}, \mathbf{y})}{s_{11} - 2sP(\mathbf{x})}, \tag{7}$$

где  $D(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = x_1^2y_1^2 + x_2^2y_2^2 + x_3^2y_3^2$  и  $P(\mathbf{x}) = x_1^2x_2^2 + x_2^2x_3^2 + x_3^2x_1^2$  — ориентационные функции направляющих косинусов  $x_1 \dots x_3, y_1 \dots y_3$  углов между направлениями нагружения  $x$  и поперечной деформации  $y$  с кристаллографическими осями  $\langle 001 \rangle$ . Ориентационная функция  $D(\mathbf{x}, \mathbf{y})$  изменяется в пределах  $0 \leq D(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \leq 1/2$ , принимая минимальное значение 0 и максимальное значение 1/2 соответственно при  $x$  и  $y$ , совпадающими с взаимоперпендикулярными кубическими осями  $\langle 001 \rangle$ , и  $x$  и  $y$ , совпадающими с взаимоперпендикулярными диагоналями элементарной кубической ячейки  $\langle 011 \rangle$ . Ориентационная функция изменяется в интервале  $0 \leq P(x) \leq 1/3$  и принимает минимальное значение 0 и максимальное значение 1/3 соответственно при  $x$ , совпадающем с  $\langle 001 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$ . Из (7) следует, что значение  $\nu_{yx}$  изменяется в зависимости от ориентации осей  $x, y$ . При этом экстремальные значения коэффициента Пуассона,  $\nu_{\max}$  и  $\nu_{\min}$ , определяются упругими константами кристалла.

Знаки коэффициентов Пуассона  $\nu_{\max}$  и  $\nu_{\min}$  могут быть определены из следующих соображений. Так как знаменатель в (4), являющийся величиной, обратной модулю Юнга в направлении  $x$ ,  $s_{xxx} = E_x^{-1}$ , всегда положителен, то знак коэффициента Пуассона  $\nu_{yx}$  определяется знаком числителя  $s_{yуxx}$ , т.е.  $\nu_{yx} \geq 0$ , если  $s_{yуxx} \leq 0$ , в противном случае  $\nu_{yx}$  отрицателен.

Согласно (5),  $s_{yуxx} \leq 0$ , если выполняется неравенство

$$s_{yуxx} = s_{12}(1 - 2D) + (s_{11} + s_{12} - s_{44}/2)D \leq 0. \tag{8}$$

Так как оба множителя в (8),  $(1 - 2D)$  и  $D$ , неотрицательны ( $0 \leq D \leq 1/2$  и  $1 \geq (1 - D) \geq 0$ ), кристалл всегда имеет положительные значения коэффициента Пуассона ( $s_{yуxx} \leq 0$ ) при любой ориентации  $x, y$ , если

$$s_{12} \leq 0, \quad s_{11} + s_{12} - s_{44}/2 \leq 0. \tag{9}$$

Такие материалы называются неауксетиками [8,9]. Если имеют место обратные неравенства  $s_{12} > 0, s_{11} + s_{12} - s_{44}/2 > 0$ , то при любой ориентации  $x, y$  кристалл является полным ауксетиком ( $s_{yуxx} > 0$ ). Такие кристаллы обладают отрицательными значениями коэффициента Пуассона при любой ориентации. В случае, если знаки неравенства противоположны ( $s_{12} < 0, s_{11} + s_{12} - s_{44}/2 > 0$  или  $s_{12} > 0, s_{11} + s_{12} - s_{44}/2 < 0$ ), кристалл является частичным ауксетиком, т.е.  $s_{yуxx}$  может принимать положительные или отрицательные значения в зависимости от ориентации  $x, y$ .

Следует отметить, что условие  $s_{11} + s_{12} - s_{44}/2 \leq 0$  впервые было сформулировано в работе [1] в предположении, что  $s_{12} \geq 0$ . В [3], где был рассмотрен более общий случай, предполагающий возможность  $s_{12} < 0$ , условия (9) были сформулированы совместно.

В работе [1] условию  $s_{11} + s_{12} - s_{44}/2 \leq 0$  была дана простая физическая интерпретация, в которой рассматривается деформация элементарной ячейки кубического кристалла при одноосном растяжении напряжением  $\sigma$  вдоль оси  $[011]$ , т.е. в условии, когда, как будет показано ниже, наблюдаются основные экстремальные значения коэффициента Пуассона. При таком нагружении напряженное состояние элементарной ячейки может быть представлено как суперпозиция чистого сдвига с касательным напряжением  $-\sigma/2$  и двусосного растяжения с нормальным напряжением  $\sigma/2$  (рис. 1). Деформация элементарной ячейки вдоль поперечного направления  $[01\bar{1}]$ ,  $\varepsilon_{\perp}$ , является суммой положительной деформации  $(s_{11} + s_{12})\sigma/2$  вследствие двусосного растяжения и отрицательной деформации  $-0.5s_{44}\sigma/2$  вследствие чистого сдвига

$$\varepsilon_{\perp} = (s_{11} + s_{12})\sigma/2 - 0.5s_{44}\sigma/2. \tag{10}$$

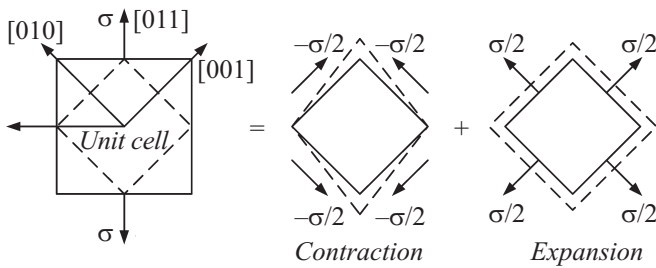
Таким образом, знак поперечной деформации  $\varepsilon_{\perp}$ , а следовательно, и коэффициента Пуассона зависит от того, на что более упруго податлива элементарная ячейка — на двусосное растяжение или на чистый сдвиг.

Выражение для коэффициента Пуассона (7) имеет наиболее простой вид в переменных  $\nu \equiv \nu_{yx}, \nu_0$  и  $A$ :

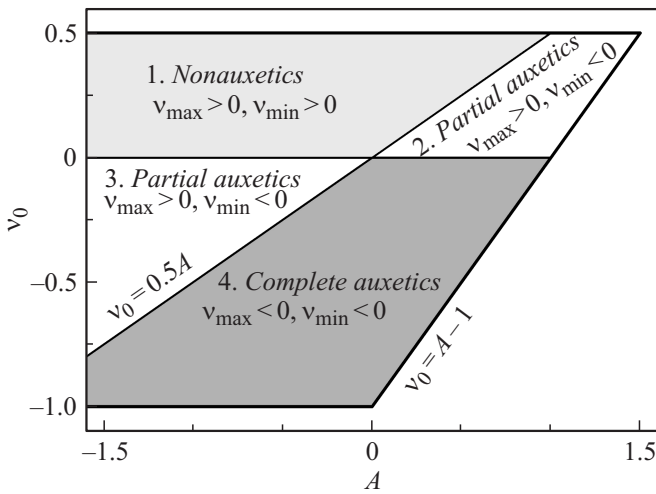
$$\nu = \frac{\nu_0 - AD(\mathbf{x}, \mathbf{y})}{1 - 2AP(\mathbf{x})}. \tag{11}$$

При таком выборе переменных условия неауксетичности (9) могут быть записаны в виде

$$\nu_0 \geq 0, \quad \nu_0 \geq 0.5A. \tag{12}$$



**Рис. 1.** Деформация элементарного куба кристаллической решетки при одноосном растяжении кристалла вдоль оси [011].



**Рис. 2.** Классификационная диаграмма кубических кристаллов  $A - \nu_0$ . Внешняя жирная линия на диаграмме ограничивает область возможных значений  $-1 < \nu_0 < 0.5$  и  $A < \nu_0 + 1$ . Линии  $\nu_0 = 0$  и  $\nu_0 = 0.5A$  разделяют области различного характера ауксетичности.

Исходя из условий (12), может быть представлена классификационная диаграмма кубических кристаллов в координатах  $A - \nu_0$  (рис. 2). Внешняя жирная линия на диаграмме ограничивает область возможных значений  $-1 < \nu_0 < 0.5$  и  $A < \nu_0 + 1$ . Последнее условие следует из определения  $A$  и условий положительности модулей податливости  $s_{11}$  и  $s_{44}$ . На диаграмме имеются четыре области, разделенные двумя линиями, описываемыми уравнениями  $\nu_0 = 0$  и  $\nu_0 = 0.5A$ . В области 1, где выполняются условия  $\nu_0 > 0$  и  $\nu_0 > 0.5A$ , кристалл является неауксетиком (nonauxetic), т.е. максимальное и минимальное значения коэффициента Пуассона положительны. В областях 2 и 3, где соответственно  $0 < \nu_0 < 0.5A$  и  $0.5A < \nu_0 < 0$ , кристалл является частичным ауксетиком (partial auxetic), т.е. экстремальные значения коэффициента Пуассона имеют разный знак. В области 4 ( $\nu_0 < 0$  и  $\nu_0 < 0.5A$ ) кристалл является полным ауксетиком (complete auxetic), т.е. оба экстремальные значения коэффициента Пуассона отрицательны.

### Анализ экстремальных значений коэффициента Пуассона

Из анализа зависимости коэффициента Пуассона (11) следует, что для подавляющего большинства возможных  $x, y$  экстремальные значения коэффициента Пуассона достигаются при трех стандартных ориентациях:

- Случай 0. Направления  $x$  и  $y$  совпадают с взаимоперпендикулярными осями  $\langle 001 \rangle$ . Экстремум —  $\nu_0$ .
- Случай 1. Направление совпадает с диагональю элементарного куба типа  $\langle 011 \rangle$ , а  $y$  с перпендикулярной диагональю  $\langle 01\bar{1} \rangle$ . Экстремум —  $\nu_{01\bar{1}} \equiv \nu_{01\bar{1},011}$ .
- Случай 2. Направление  $x$  совпадает с  $\langle 011 \rangle$ , а  $y$  с перпендикулярным кубическим направлением  $\langle 100 \rangle$ . Экстремум —  $\nu_{100} \equiv \nu_{100,011}$ .

Из формулы (11) для случаев 1 и 2 имеем

$$\nu_{01\bar{1}} = \frac{\nu_0 - A/2}{1 - A/2}, \tag{13}$$

$$\nu_{100} = \frac{\nu_0}{1 - A/2}. \tag{14}$$

Графики изменения значений стандартных (основных) экстремумов  $\nu_0, \nu_{01\bar{1}}, \nu_{100}$  в зависимости от  $A$  и  $\nu_0$  представлены на рис. 3, а. Стрелками показаны предельные значения  $\nu_{01\bar{1}} \rightarrow 1$  и  $\nu_{100} \rightarrow 0$  при  $A \rightarrow -\infty$ .

Из (13) и (14), а также рис. 3 следует, что стандартные экстремумы  $\nu_0, \nu_{01\bar{1}}, \nu_{100}$  являются максимумами или минимумами при следующих условиях:

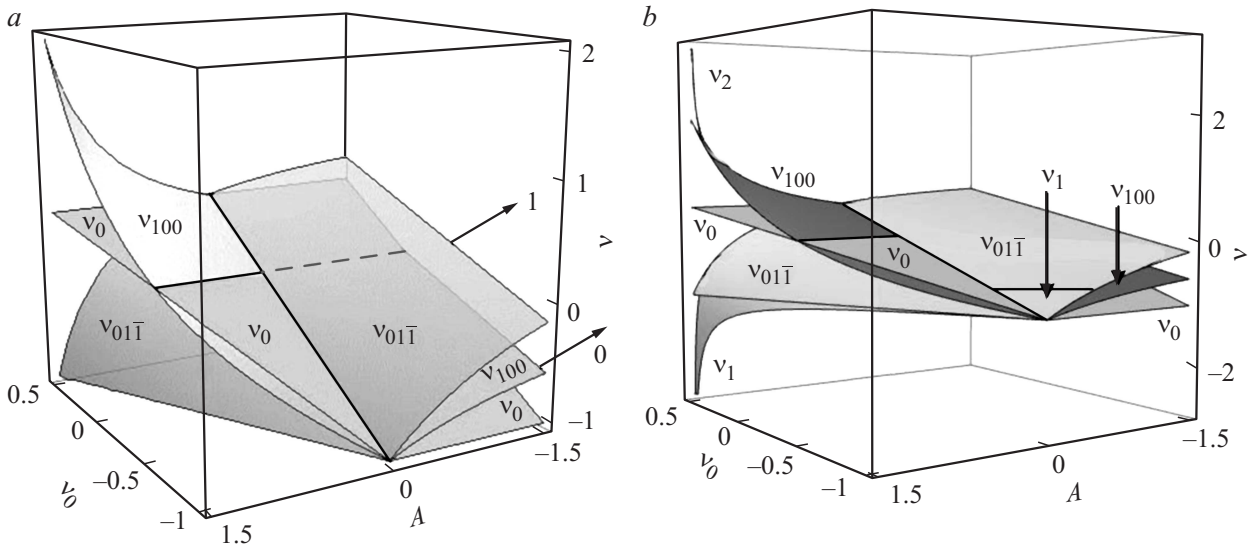
- $\nu_{01\bar{1}}$  — максимум при  $A < 0$  и минимум при  $A > 0$  (независимо от  $\nu_0$ ),
- если  $\nu_0 > 0$ , то  $\nu_{100}$  — минимум при  $A < 0$  и максимум при  $A > 0$ ,
- если  $\nu_0 < 0$ , то  $\nu_0$  — минимум при  $A < 0$  и максимум при  $A > 0$ ,
- при  $A = 0$  имеем случай изотропии, т.е. все коэффициенты Пуассона равны ( $\nu_{01\bar{1}} = \nu_{100} = \nu_0$ ).

Данные условия для наглядности представлены в табл. 1.

В работе [5] методом множителей Лагранжа было показано, что помимо вышеуказанных стандартных случаев (0, 1, 2), когда оси  $x, y$  совпадают с  $\langle 001 \rangle$  или  $\langle 011 \rangle$ , экстремальные значения коэффициента Пуассона могут также наблюдаться при специальных ориентациях, когда индексы осей  $x, y$ , не являются целыми числами. Так, при положительном  $A$  экстремальное значение коэффициента Пуассона может в определенных условиях достигаться путем минимизации знаменателя выражения (11). Этот эффект наиболее ярко выражен вблизи угла ( $A = 1.5, \nu_0 = 0.5$ ) диаграммы  $A - \nu_0$ , когда

**Таблица 1.**

|             |     | $A < 0$           | $A > 0$           |
|-------------|-----|-------------------|-------------------|
| $\nu_0 > 0$ | max | $\nu_{01\bar{1}}$ | $\nu_{100}$       |
|             | min | $\nu_{100}$       | $\nu_{01\bar{1}}$ |
| $\nu_0 < 0$ | max | $\nu_{01\bar{1}}$ | $\nu_0$           |
|             | min | $\nu_0$           | $\nu_{01\bar{1}}$ |



**Рис. 3.** Изменение экстремальных значений коэффициента Пуассона в зависимости от  $v_0$  и  $A$ :  $a$  — стандартные экстремумы  $v_0, v_{01\bar{1}}, v_{100}$ ;  $b$  — стандартные и специальные экстремумы  $v_1, v_2$ . Для более ясного представления графиков ось  $A$  на рис. 3 ориентирована в обратном направлении в отличие от рис. 2, 5, 6.

знаменатель в (11) стремится к нулю при  $A \rightarrow 1.5$  и  $P(\mathbf{x}) \rightarrow 1/3$ , т.е. к предельному значению  $P(\mathbf{x})$  при  $\mathbf{x} = \langle 111 \rangle$ . Физически это означает, что модуль Юнга в направлении  $\langle 111 \rangle$   $E_{111} = [s_{11}(1 - 2A/3)]^{-1}$  стремится к бесконечности. Следует отметить, что при приближении к углу диаграммы ( $A = 1.5, v_0 = 0.5$ ), т.е. при  $A \rightarrow 1.5$  и  $v_0 \rightarrow 0.5$ , числитель в (11) также стремится к нулю, поскольку  $D(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 1/3$  при  $\mathbf{x} = \langle 111 \rangle$ . Рассмотрение данного предельного случая, однако, показывает, что знаменатель стремится к нулю быстрее числителя и поэтому экстремальные значения коэффициента Пуассона (минимальное и максимальное) соответственно стремятся к  $-\infty$  и  $+\infty$ .

Достижение специальных экстремумов коэффициента Пуассона при отклонении  $\mathbf{x}, \mathbf{y}$  от стандартных экстремальных ориентаций  $\mathbf{x}_0 = \langle 011 \rangle, \mathbf{y}_0 = \langle 01\bar{1} \rangle$  и  $\mathbf{x}_0 = \langle 011 \rangle, \mathbf{y}_0 = \langle 100 \rangle$  достигается путем поворота направления  $\mathbf{x}$ :  $\mathbf{x} \rightarrow \langle 111 \rangle$ . Следует отметить, что при повороте  $\mathbf{x} \rightarrow \langle 111 \rangle$  во втором случае  $\mathbf{y}$  также должно отклоняться от первоначальной ориентации  $\mathbf{y}_0 = \langle 01\bar{1} \rangle$  для обеспечения условия  $\mathbf{x} \perp \mathbf{y}$ , тогда как в первом случае этого не требуется. Согласно [5], отклонения  $\mathbf{x}, \mathbf{y}$  от основных экстремальных ориентаций происходят следующим образом (рис. 4).

Случай 1' (рис. 4,  $a$ ):  $\mathbf{x}: [011] \rightarrow [p11] \rightarrow [111]$ ,

$\mathbf{y}: [01\bar{1}] = \text{const}$  при  $0 \leq p \leq 1$ .

Случай 2' (рис. 4,  $b$ ):  $\mathbf{x}: [011] \rightarrow [p11] \rightarrow [111]$ ,

$\mathbf{y}: [\bar{1}00] \rightarrow [\bar{2}pp] \rightarrow [\bar{2}11]$  при  $0 \leq p \leq 1$ .

Случай 1'

При отклонении  $\mathbf{x}, \mathbf{y}$  от  $\mathbf{x}_0 = \langle 011 \rangle, \mathbf{y}_0 = \langle 01\bar{1} \rangle$  изменение ориентационных функций  $D$  и  $P$  описываются

следующими выражениями:

$$D = \frac{1}{p^2 + 2}, \tag{15}$$

$$P = \frac{2p^2 + 1}{(p^2 + 2)^2}. \tag{16}$$

Подставляя эти функции в (11), получаем

$$v_1(p) = \frac{v_0 - A/(p^2 + 2)}{1 - 2A(2p^2 + 1)/(p^2 + 2)^2}. \tag{17}$$

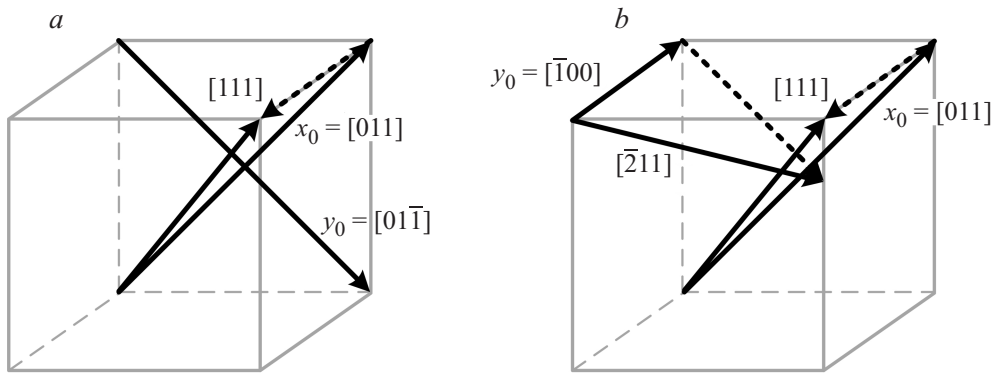
При исследовании специальных экстремумов удобно воспользоваться подстановкой  $\xi = p^2 + 2$ , где  $\xi$  изменяется от 2 до 3. После такой подстановки формула для коэффициента Пуассона (17) принимает вид

$$v_1(\xi) = \frac{(v_0\xi - A)\xi}{\text{div}}, \tag{18}$$

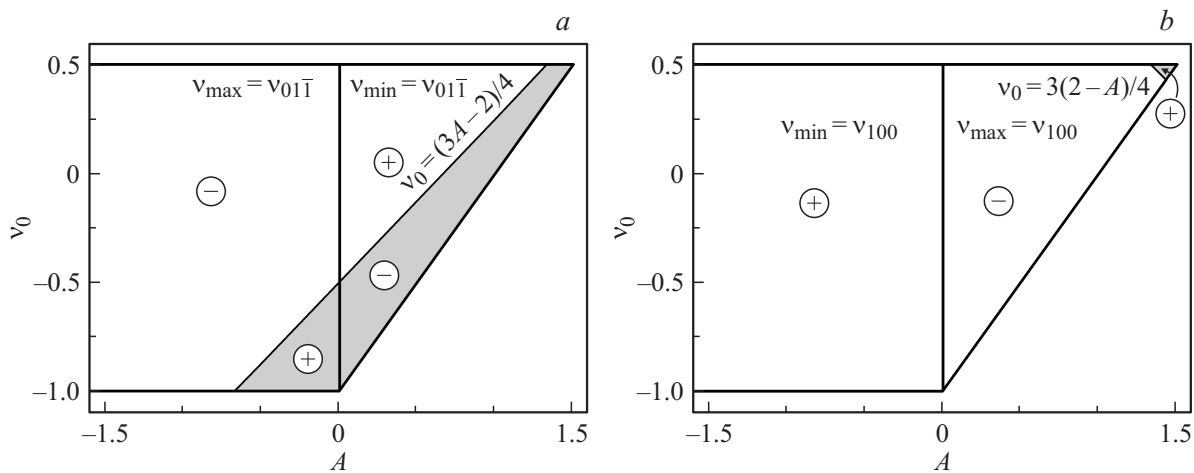
$$\text{div} = \xi^2 - 4A\xi + 6A. \tag{19}$$

Следует отметить, что  $\text{div} > 0$  для всех допустимых значений  $A < 1/5$  и  $2 \leq \xi \leq 3$ .

Для того чтобы отклонение  $\mathbf{x} \rightarrow \langle 111 \rangle$  усиливало экстремум, т.е. смещало максимум в положительную сторону либо минимум в отрицательную, значение производной  $dv_1(\xi)/d\xi$  при  $\xi = 2(p = 0)$  должно быть положительным, если  $v_{01\bar{1}}$  является стандартным максимумом, или отрицательным, если  $v_{01\bar{1}}$  является стандартным минимумом. Рис. 5 представляет диаграмму  $A - v_0$  с указанием областей экстремальности  $v_{01\bar{1}}$  и областей положительных и отрицательных значений  $dv_1(\xi)/d\xi(\xi = 2)$ . Границы областей, где  $dv_1(\xi)/d\xi(\xi = 2)$  изменяет знак, определяются соотношениями  $A = 0$  и  $v_0 = 3(2 - A)/4$ , следующими из условия  $dv_1/d\xi = 0$  при  $\xi = 2$ .



**Рис. 4.** Отклонение  $x, y$  от стандартных экстремальных ориентаций  $x_0 = \langle 011 \rangle, y_0 = \langle 01\bar{1} \rangle$  — случай 1' (a) и  $x_0 = \langle 011 \rangle, y_0 = \langle 100 \rangle$  — случай 2' (b) в специальных случаях при  $x \rightarrow \langle 111 \rangle$ .



**Рис. 5.** Области положительных (помечены знаком плюс) и отрицательных (помечены знаком минус) значений производных  $dv_1(\xi)/d\xi(\xi = 2)$  (a) и  $dv_2(\xi)/d\xi(\xi = 2)$  (b). Области, в которых происходит отклонение от стандартных экстремальных ориентаций, закрашены серым цветом. Коэффициент Пуассона  $\nu_{01\bar{1}}$  является стандартным максимумом при  $A < 0$  и минимумом при  $A > 0$  (независимо от  $\nu_0$ );  $\nu_{100}$  является стандартным экстремумом при  $\nu_0 > 0$ , минимумом при  $A < 0$  и максимумом при  $A > 0$ .

Знак плюс на рис. 5, a соответствует положительному значению  $dv_1(\xi)/d\xi(\xi = 2)$ , знак минус — отрицательному. Как было показано выше (табл. 1),  $\nu_{01\bar{1}}$  является стандартным экстремумом при всех допустимых значениях  $\nu_0$ : максимумом при  $A < 0$  и минимумом при  $A > 0$ . Из рис. 5, a следует, что сформулированное выше условие отклонения ориентации выполняется при  $(A, \nu_0)$ , лежащих ниже линии  $\nu_0 = (3A - 2)/4$ , т.е. при  $\nu_0 < (3A - 2)/4$ . При этом в части этой области, расположенной слева от вертикальной линии  $A = 0$ ,  $dv_1(\xi)/d\xi(\xi = 2) > 0$  повышет стандартный максимум  $\nu_{01\bar{1}}$ , тогда как в другой части, расположенной справа от вертикальной линии  $A = 0$ ,  $dv_1(\xi)/d\xi(\xi = 2) < 0$  понижает стандартный минимум  $\nu_{01\bar{1}}$ .

Значение  $\xi$ , соответствующее экстремуму функции  $\nu_1(\xi)$ , следует из условия  $dv_1(\xi)/d\xi = 0$  и имеет вид

$$\xi = \frac{-\nu_0 + \sqrt{\nu_0^2 + A(1/6 - 2\nu_0/3)}}{1/6 - 2\nu_0/3}. \quad (20)$$

Данное выражение является решением квадратного алгебраического уравнения. Выбор предкорневого знака плюс следует из условия  $\xi \leq 3$  ( $p \leq 1$ ).

Следует отметить, что в специальном случае, при  $\nu_0 = 0.25$ , квадратное уравнение вырождается в линейное и поэтому  $\xi$  определяется соотношением  $\xi = A/2\nu_0$ . Случай 2'

При отклонении  $x, y$  от  $x_0 = \langle 011 \rangle, y_0 = \langle 100 \rangle$  изменение ориентационных функций  $D$  и  $P$  описываются выражениями

$$D = \frac{3p^2}{(p^2 + 2)^2}, \quad (21)$$

$$P = \frac{2p^2 + 1}{(p^2 + 2)^2}. \quad (22)$$

Подставляя эти функции в (11), имеем

$$\nu_2(p) = \frac{\nu_0 - 3Ap^2/(p^2 + 2)^2}{1 - 2A(2p^2 + 1)/(p^2 + 2)^2}. \quad (23)$$

Данное выражение можно также записать через  $\xi$  и  $\text{div}$ :

$$v_2(\xi) = \frac{v_0 \xi^2 - 3A\xi + 6A}{\text{div}}, \quad (24)$$

где  $\text{div}$  определяется соотношением (19).

Как и в случае 1', отклонение  $\mathbf{x} \rightarrow \langle 111 \rangle$  происходит, если значение производной  $dv_2(\xi)/d\xi$  при  $\xi = 2(p = 0)$  положительно, а  $v_{100}$  является стандартным максимумом, либо если  $dv_2(\xi)/d\xi(\xi = 2)$  отрицательно, а  $v_{100}$  является стандартным минимумом. Рис. 5, *b* представляет диаграмму  $A - v_0$  с указанием областей экстремальности  $v_{100}$  и областей положительных и отрицательных значений  $dv_2(\xi)/d\xi(\xi = 2)$ . Границы областей, где  $dv_2(\xi)/d\xi(\xi = 2)$  изменяет знак, определяются соотношениями  $A = 0$  и  $v_0 = 3(2 - A)/4$ , следующими из условия  $dv_2(\xi = 2)/d\xi = 0$ . Как было показано выше (табл. 1),  $v_{100}$  является стандартным экстремумом при  $v_0 > 0$ , а именно минимумом при  $A < 0$  и максимумом при  $A > 0$ .

Из рис. 5, *b* видно, что условие отклонения удовлетворяется только в небольшой области вблизи угла ( $A = 1.5, v_0 = 0.5$ ) при выполнении условия  $v_0 > 3(2 - A)/4$ . Значение  $\xi$ , соответствующее максимуму функции  $v_2(\xi)$ , следует из условия  $dv_2(\xi)/d\xi = 0$  и имеет вид

$$\xi = \frac{1 - v_0 - \sqrt{(1 - v_0)^2 - A(1/2 - 2v_0/3)}}{1/2 - 2v_0/3}. \quad (25)$$

Данное выражение является решением квадратного алгебраического уравнения. Выбор предкорневого знака минус следует из условия  $\xi \leq 3 (p \leq 1)$ .

Подытоживая проведенный выше анализ, можно сформулировать алгоритм расчета экстремальных значений коэффициента Пуассона кубического кристалла при известных упругих константах  $s_{11}, s_{12}$  и  $s_{44}$ .

Алгоритм. По известным величинам  $s_{11}, s_{12}$ , и  $s_{44}$  рассчитать  $A$  и  $v_0$ . Проверить выполнение условий отклонения ориентаций  $v_0 < (3A - 2)/4$  или  $v_0 > (3A - 2)/4$ . Если выполняется  $v_0 < (3A - 2)/4$ , то  $v_1$ , рассчитанное по соотношениям (20) при  $v_0 \neq 0.25$ , или  $\xi = A/2v_0$  при  $v_0 = 0.25$ , и (18), является одним из экстремумов, максимумом при  $A < 0$  и минимумом при  $A > 0$ . Если же выполняется  $v_0 > (3A - 2)/4$ , то  $v_2$ , рассчитанное по соотношениям (25) и (24), является максимумом. Во всех остальных случаях экстремумами являются  $v_0, v_{01\bar{1}}$  или  $v_{100}$ , максимумами или минимумами в зависимости от знаков  $v_0$  и  $A$  (табл. 1).

Следует отметить, что подкоренное выражение в (20) может быть отрицательно, но в области специальных значений  $A$  и  $v_0$ , соответствующей экстремуму  $v_1$ , оно положительно. Подкоренное выражение в (25) положительно для всех допустимых значений  $A$  и  $v_0$ .

Рис. 3, *b* представляет рассчитанное по вышеуказанному алгоритму изменение абсолютных экстремумов коэффициента Пуассона кубических кристаллов в зависимости от значений  $v_0$  и  $A$ . Видно, что при приближении к углу ( $A = 1.5, v_0 = 0.5$ ) диаграммы  $A - v_0$ ,

коэффициенты Пуассона  $v_{01\bar{1}}$  и  $v_{100}$  проявляют сингулярность,  $v_{01\bar{1}} \rightarrow -\infty$  и  $v_{100} \rightarrow +\infty$ , вследствие отклонений от стандартных экстремальных ориентаций,  $\mathbf{x}_0 = \langle 011 \rangle$ ,  $\mathbf{y}_0 = \langle 01\bar{1} \rangle$  и  $\mathbf{x}_0 = \langle 011 \rangle$ ,  $\mathbf{y}_0 = \langle 100 \rangle$ . При этом отклонение от первой ориентации,  $\mathbf{x}_0 = \langle 011 \rangle$ ,  $\mathbf{y}_0 = \langle 01\bar{1} \rangle$ , также понижает  $v_1$  ниже стандартного минимума  $v_{01\bar{1}}$  в области, прилегающей к границе  $v_0 = A - 1$  диаграммы  $v_0 - A$ . Кроме того, данное отклонение повышает  $v_1$  выше стандартного максимума  $v_{01\bar{1}}$  в области отрицательных значений  $v_0$  и  $A$ , прилегающих к углу ( $v_0 = -1, A = 0$ ) диаграммы  $v_0 - A$ . Однако численный анализ показывает, что данное превышение очень мало, разность  $\Delta v = v_1 - v_{01\bar{1}}$  не превышает  $4 \cdot 10^{-3}$ .

### Экстремальные значения коэффициентов Пуассона известных кубических кристаллов

Используя полученные аналитические соотношения, были рассчитаны экстремальные значения коэффициентов Пуассона для большого числа известных кубических кристаллов (около 400 данных из справочника Landolt-Börnstein [14]). Только 15% из них попали в область особых значений  $A$  и  $v_0$ , соответствующую случаю 1, и 4% — в спецобласть, соответствующую случаю 2. Результаты расчета для данных кристаллов представлены численно в табл. 2 и графически на рис. 6. Из таблицы и диаграммы  $A - v_0$  видно, что величины абсолютных экстремумов  $v_{\min} = v_1$  и  $v_{\max} = v_2$  могут значительно отличаться от соответствующих стандартных экстремумов  $v_{01\bar{1}}$  и  $v_{100}$ , и это различие увеличивается по мере приближения значений ( $A, v_0$ ) к углу диаграммы ( $A = 1.5, v_0 = 0.5$ ). Наибольшие отклонения наблюдаются для сплавов системы In-Tl, значения ( $A, v_0$ ) которой тем ближе к (1.5, 0.5) чем ближе состав сплава к стехиометрическому  $\text{In}_3\text{Tl}$ , а температура — к критической 125 К. При этом  $v_{\min} = v_1$  может принимать значения меньше  $-1$ , являющегося минимумом стандартного экстремума  $v_{01\bar{1}}$ , а  $v_{\max} = v_2$  больше  $+2$ , являющегося максимумом стандартного экстремума  $v_{100}$ . Следует отметить, что значение  $A = 1.50$  для  $\text{In}_{27}\text{Tl}$ , измеренное при 125 К, уже выходит за пределы допустимых значений для кубических кристаллов ( $A < 1.5$ ), и поэтому экстремальные значения коэффициента Пуассона для этого сплава не могут быть рассчитаны.

Примечательно, что из большого разнообразия рассмотренных кубических кристаллов (чистые металлы, сплавы металлов, соли, окислы, сульфиды, бориды и др.), за исключением шпинели  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , все эти кристаллы являются сплавами металлов, твердыми растворами или интерметаллидами с однофазной или двухфазной структурой.

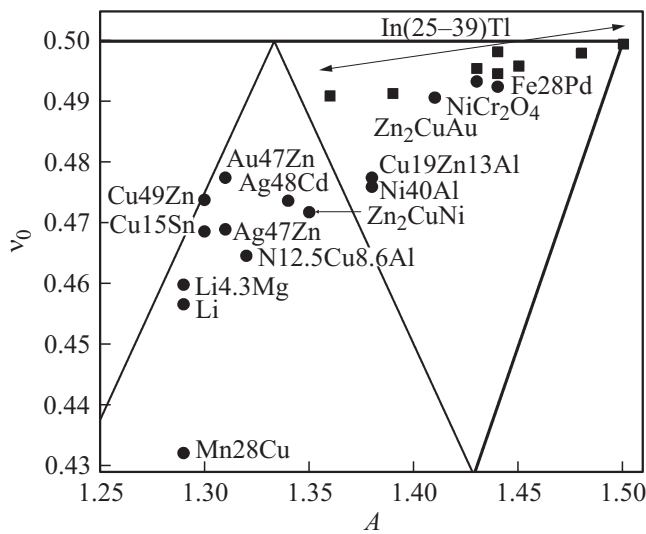
Например, Li и его сплавы с Mg являются однофазными ОЦК твердыми растворами кристаллами в широком интервале концентраций Mg, от 0 до 75.5 at.% [15]. Сплавы Cu-Zn в интервале концентраций Zn 35–55 at.%

Таблица 2.

| Кристалл  | A    | $\nu_0$ | $\nu_{011}$ | $\nu_{\min}$ | $\nu_{100}$ | $\nu_{\max}$ | $\rho_1$ | $\rho_2$ | Случай |
|---|------|---------|-------------|--------------|-------------|--------------|----------|----------|--------|
| Li и его сплавы с Mg 1.09–4.28 at.% (4 сплава)            |      |         |             |              |             |              |          |          |        |
| Li  | 1.29 | 0.457   | –0.530      | –0.532       | 1.286       | 1.286        | 0.20     | 0        | 1      |
| Li4.28aMg   | 1.29 | 0.460   | –0.521      | –0.522       | 1.296       | 1.296        | 0.17     | 0        | 1      |
| Сплавы Mn (3 сплава)                                      |      |         |             |              |             |              |          |          |        |
| Mn8.8Ni5.9C   | 1.34 | 0.445   | –0.682      | –0.732       | 1.348       | 1.348        | 0.49     | 0        | 1      |
| Mn28Cu  | 1.29 | 0.432   | –0.600      | –0.612       | 1.217       | 1.217        | 0.36     | 0        | 1      |
| Сплавы Fe-Pd  |      |         |             |              |             |              |          |          |        |
| Fe28Pd  | 1.44 | 0.492   | –0.813      | –1.079       | 1.759       | 1.928        | 0.66     | 0.60     | 1+2    |
| Fe34Pd  | 1.31 | 0.469   | –0.539      | –0.541       | 1.359       | 1.359        | 0.23     | 0        | 1      |
| Сплавы Ni с Al, Cu и C (5 сплавов)                        |      |         |             |              |             |              |          |          |        |
| Ni40Al  | 1.38 | 0.476   | –0.690      | –0.753       | 1.536       | 1.538        | 0.50     | 0.22     | 1+2    |
| Ni12.5Cu8.6Al   | 1.32 | 0.465   | –0.575      | –0.582       | 1.367       | 1.367        | 0.31     | 0        | 1      |
| Сплавы Cu с Zn 44.3–48.8 at.% (8 сплавов)                 |      |         |             |              |             |              |          |          |        |
| Cu44.3Zn  | 1.31 | 0.465   | –0.551      | –0.554       | 1.348       | 1.348        | 0.26     | 0        | 1      |
| Cu48.8Zn  | 1.30 | 0.474   | –0.503      | –0.503       | 1.354       | 1.354        | 0.07     | 0        | 1      |
| Сплавы Cu с Zn 14.3–20.8 at% и Al 17–12.9 at.% (3 сплава) |      |         |             |              |             |              |          |          |        |
| Cu14.3Zn17Al  | 1.34 | 0.464   | –0.623      | –0.646       | 1.407       | 1.407        | 0.40     |          | 1      |
| Cu19.4Zn12.9Al  | 1.38 | 0.477   | –0.685      | –0.746       | 1.540       | 1.543        | 0.50     | 0.23     | 1+2    |
| Сплав Cu с Sn   |      |         |             |              |             |              |          |          |        |
| Cu15Sn  | 1.30 | 0.469   | –0.518      | –0.519       | 1.339       | 1.339        | 0.16     | 0        | 1      |
| Сплавы Zn с Cu 25–40 at.% и Ni 10–25 at.% (4 сплава)      |      |         |             |              |             |              |          |          |        |
| Zn2CuNi   | 1.35 | 0.472   | –0.625      | –0.649       | 1.452       | 1.452        | 0.41     | 0        | 1      |
| Zn40Cu10Ni  | 1.29 | 0.462   | –0.514      | –0.514       | 1.303       | 1.303        | 0.14     | 0        | 1      |
| Сплавы Zn с Cu 23–38.8 at.% и Au 7.6–53 at.% (8 сплавов)  |      |         |             |              |             |              |          |          |        |
| Zn53Au  | 1.31 | 0.477   | –0.514      | –0.515       | 1.384       | 1.384        | 0.14     | 0        | 1      |
| Zn <sub>2</sub> CuAu                                      | 1.41 | 0.491   | –0.726      | –0.832       | 1.663       | 1.715        | 0.554    | 0.47     | 1+2    |
| Сплавы Ag с Zn 42–50 at.% (4 сплава)                      |      |         |             |              |             |              |          |          |        |
| Ag42Zn  | 1.32 | 0.471   | –0.557      | –0.561       | 1.384       | 1.384        | 0.275    | 0        | 1      |
| AgZn  | 1.29 | 0.464   | –0.510      | –0.510       | 1.306       | 1.306        | 0.12     | 0        | 1      |
| Сплавы Ag с Cd 46.7–47.9 at.% (2 сплава)                  |      |         |             |              |             |              |          |          |        |
| Ag47.9Cd  | 1.34 | 0.474   | –0.595      | –0.608       | 1.435       | 1.435        | 0.35     | 0        | 1      |
| Сплавы In с Tl 25–39.06 at.%, T = 125–290 K (5 сплавов)   |      |         |             |              |             |              |          |          |        |
| In25Tl  | 1.45 | 0.496   | –0.833      | –1.171       | 1.803       | 2.07         | 0.69     | 0.66     | 1+2    |
| In27Tl  | 1.44 | 0.498   | –0.792      | –1.018       | 1.779       | 1.982        | 0.62     | 0.63     | 1+2    |
| In27Tl, 200 K   | 1.48 | 0.498   | –0.931      | –1.982       | 1.915       | 2.851        | 0.814    | 0.802    | 1+2    |
| In27Tl, 125 K   | 1.50 | 0.499   | –           | –            | –           | –            | –        | –        | –      |
| In39.06Tl   | 1.36 | 0.491   | –0.591      | –0.603       | 1.534       | 1.536        | 0.348    | 0.214    | 1+2    |
| Шпинель NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                  |      |         |             |              |             |              |          |          |        |
| NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                          | 1.43 | 0.493   | –0.778      | –0.965       | 1.731       | 1.853        | 0.619    | 0.566    | 1+2    |

являются двухфазными сплавами (латунями) со структурой  $\alpha/\beta$ , где  $\alpha$ -фаза имеет ГЦК-решетку, а  $\beta$ -фаза — ОЦК-решетку. При этом ОЦК-решетка  $\beta$ -фазы имеет ориентацию, отличную от ГЦК-решетки, опреде-

ляемую ориентационными соотношениями Курдюмова-Закса [16]. Таким образом, данные двухфазные кристаллы, хотя и классифицированы в [14] как кубические, строго говоря, таковыми не являются. Сплав AgCd яв-



**Рис. 6.** Верхняя правая часть диаграммы  $A - \nu_0$ . Показаны типичные вещества, попадающие в области специальных экстремумов коэффициента Пуассона, случаи 1 и 2. Значения ( $A, \nu_0$ ) для сплавов системы In-Tl показаны квадратными точками, для остальных — круглыми.

ляется интерметаллидом с кубической кристаллической структурой типа CsCl [17].

Характерно, что многие из кристаллов, представленных в табл. 2, являются материалами с эффектом памяти формы, обусловленным мартенситным превращением кристаллической решетки. Сплавы такого типа наблюдаются для систем Ni-Al [18], Cu-Zn [19], Cu-Zn-Ni [20], Cu-Zn-Al [21] и др. Причем кристаллы, чьи значения ( $A, \nu_0$ ), расположены вблизи угла диаграммы  $A - \nu_0$  ( $A = 1.5, \nu_0 = 0.5$ ) (рис. 6), являются исключительно такими материалами. Например, интерметаллид  $Zn_2CuAl$  относится к сплавам Гейслера со стехиометрией  $X_2YZ$  и является магнитным сплавом с памятью формы [22]. Шпинель  $NiCr_2O_4$  является кристаллом, решетка которого скачкообразно превращается из тетрагональной в кубическую при температуре  $47^\circ C$  [23]. Сплавы Fe-Pd также являются магнитными материалами с памятью формы [24]. Сплавы In-Tl являются классическими материалами с памятью формы [25], причем значения ( $A, \nu_0$ ) сплава In27Tl, измеренные при температуре 125 К, равны  $A = 1.50$  и  $\nu_0 = 0.4995$ , т.е. находятся в самом углу диаграммы  $A - \nu_0$ .

Характерной особенностью материалов с памятью формы является неустойчивое метастабильное состояние кристаллической решетки, предшествующее ее аллотропному превращению. Согласно диаграмме фазового равновесия, такое метастабильное состояние может быть достигнуто либо за счет особого химического состава, как, например, для сплавов Гейслера  $X_2YZ$ , либо при приближении к критической температуре, как для сплава In27Tl при 125 К, или к критическому давлению. Например, в работе [12] было показано, что

для ионных кристаллов CuCl метастабильное состояние с экстремально высокими значениями коэффициента Пуассона достигается при повышении давления до критического значения, равного 9.75 ГПа. Согласно [26], в предпереходном метастабильном состоянии происходит ослабление связей в определенных направлениях кристаллической решетки и, как следствие, аномальное изменение упругих констант.

## Заключение

Для кристаллов кубической сингонии получены аналитические зависимости экстремальных значений коэффициента Пуассона от основных упругих констант кристалла. Для графического представления экстремальных значений коэффициента Пуассона предлагается диаграмма  $A - \nu_0$ , где  $A$  — фактор упругой анизотропии, а  $\nu_0$  — коэффициент Пуассона элементарного куба кристаллической решетки. Показано, что в областях особых значений абсолютные экстремумы коэффициента Пуассона отличаются от стандартных,  $\nu_0, \nu_{011}$  и  $\nu_{100}$ .

С использованием полученных аналитических зависимостей рассчитаны экстремальные значения коэффициента Пуассона для большого числа известных кубических кристаллов. Показано, что экстремально высокие значения коэффициента Пуассона свойственны метастабильным кристаллам, таким как кристаллы с эффектом памяти формы, обусловленным мартенситным превращением кристаллической решетки. Большинство этих кристаллов — сплавы металлов. Для ряда кристаллов (сплавы систем In-Tl и Fe-Pd) абсолютные экстремумы коэффициента Пуассона могут превышать стандартные значения, равные  $-1$  для стандартного минимума, и  $+2$  для стандартного максимума.

Авторы выражают благодарность Германскому научно-исследовательскому фонду DFG (грант EP 136/1-1) и Совету по грантам Президента Российской Федерации (грант Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук МК-5891.2015.1) за финансовую поддержку этой работы.

## Список литературы

- [1] Светлов И.Л., Епишин А.И., Кривко А.И., Самойлов А.И., Одинцев И.Н., Андреев А.П. // ДАН СССР. 1988. Т. 302. № 2. С. 1372–1375.
- [2] Scharer U., Wachter P. // Sol. St. Commun. 1995. Vol. 96. N 7. P. 497–501.
- [3] Hayes M., Shuvalov A. // Transactions of the ASME. 1998. Vol. 65. N 3. P. 786–787.
- [4] Ting T.C.T., Barnett D.M. // J. of Appl. Mechanics. 2005. Vol. 72. N 11. P. 929–931.
- [5] Norris A.N. // Proc. Roy. Soc. A. 2006. Vol. 462. N 2075. P. 3385–3405.
- [6] Hughes T.P., Marmier A., Evans K.E. // International J. Solids and Structures. 2010. Vol. 47. N 11–12. P. 1469–1476.



- [7] Greaves G.N., Greer A.L., Lakes R.S., Rouxel T. // Nature Materials. 2011. Vol. 10. P. 823–837.
- [8] Branka A.C., Heyes D.M., Wojciechowski K.W. // Phys. Stat. Sol. B. 2011. Vol. 248. N 1. P. 96–104.
- [9] Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С., Волков М.А. // Физ. Мезомех. 2013. Т. 16. N 6. С. 13–31.
- [10] Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С. // ДАН. 2011. Т. 439. N 2. С. 184–187.
- [11] Goldstein R.V., Gorodtsov V.A., Lisovenko D.S. // Phys. Stat. Sol. B. 2013. Vol. 250. N 10. P. 2038–2043.
- [12] Беломестных В.Н., Соболева Э.Г. // Вестник Бурятского государственного университета. 2013. N 3. С. 79–87.
- [13] Evans K.E., Nkansah M.A., Hutchinson I.J., Rogers S.C. // Nature. 1991. Vol. 353. N 6340. P. 124.
- [14] Landolt-Börnstein. New Ser. III. Vol. 29a. Berlin: Springer, 1992. P. 11–100.
- [15] Nayeib-Hashemi A.A., Clark J.B., Pelton A.D. // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1984. Vol. 5. N 4. P. 365–374.
- [16] Stanford N., Bate P.S. // Acta Materialia. 2005. Vol. 53. N 3. P. 859–867.
- [17] Landolt-Börnstein. Vol. 5a. Group IV Physical Chemistry. Berlin: Springer. P. 1–7.
- [18] Rosen S., Gobel J.A. // Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng. 1968. Vol. 242. N 4. P. 722–724.
- [19] Ahlers M. // Mater. Sci. Eng. A. 2008. Vol. 481–482. P. 500–503.
- [20] Sathish S., Mallik U.S., Raju T.N. // J. Minerals and Mater. Characterization and Engin. 2014. Vol. 2. N 2. P. 71–77.
- [21] Perkins J., Muesing W.E. // Metall. Trans. 1983. Vol. 14. N 1. P. 33–36.
- [22] Righi L., Albertini F., Fabbrici S., Paoluci A. // Mater. Science Forum. 2011. Vol. 684. P. 105–116.
- [23] Crottaz O., Kubelb F., Schmida H. // J. Mater. Chem. 1997. Vol. 7. N 1. P. 143–146.
- [24] Kaufmann-Weiss S., Hamann S., Gruner M.E., Buschbeck J., Ludwig A., Schultz L., Fähler S. // Advanced Engin. Mater. 2012. Vol. 14. N 8. P. 724–749.
- [25] Luo Z.P. // Metallogr. Microstruct. Anal. 2012. Vol. 1. N 6. P. 320–326.
- [26] Stipcich M., Mañosa L., Planes A. // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70. P. 054 115(5).