

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.12.050>

УДК 539.2

Д.А. Закарян

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев
E-mail: zakarian.d.a@gmail.com

Роль межфазного взаимодействия в теории квазибинарных эвтектик

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины О. Н. Григорьевым)

В рамках единой теории, основанной на методе псевдопотенциалов, построен термодинамический потенциал эвтектического композита. Исследовано влияние межфазных взаимодействий на концентрацию и температуру материала в точке эвтектики. Предложена новая трактовка механизма образования эвтектики.

Ключевые слова: *псевдопотенциал, внутренняя энергия, межфазное взаимодействие, квазибинарная система, эвтектика.*

Вопросы о строении и свойствах эвтектических сплавов и о природе эвтектик до сих пор остаются открытой темой для многих исследователей. Одной из первых моделей (1960 г.) эвтектической структуры является модель Г. Таммана — Б.Я. Пинеса [1], где эвтектика представлена как механическая смесь никак не связанных между собой мелких кристалликов составляющих эвтектических фаз. В 1978 г. Ю.Н. Таран [2] ввел понятие эвтектического зерна, считая, что обе фазы зерна — монокристаллиты, а само зерно является бикристаллитом. Следующий шаг в развитии понятия эвтектики внес В.М. Залкин в 1980 г., полагая, что эвтектика — это не механическая смесь, а система взаимодействующих компонентов [3]. До настоящего времени в материаловедении отсутствует четкое определение понятия эвтектики и нет устоявшегося понимания ее природы.

Цель работы — построение термодинамических потенциалов для эвтектических композитов из первых принципов (без использования экспериментальной информации) и определение их роли при формировании эвтектических систем.

Теория и методы исследования. При описании процессов кристаллизации, протекающих при постоянном атмосферном давлении, используется термодинамический потенциал $F = U - TS$ (свободная энергия), где U — внутренняя энергия, T — температура, S — энтропия системы. Условие термодинамического равновесия сводится к требованию минимальности функции F .

Вычисление значения внутренней энергии U является одной из сложных задач при построении термодинамического потенциала, при решении которой нельзя обойтись без методов квантовой механики. Важным фактором для адекватного описания образования эвтектики является сохранение индивидуальности фаз (или компонентов). В данном случае индивидуальность — это структура компонентов. Одним из квантово-механических методов, позволяющих решить уравнение Шредингера и вычислить энергию электрон-ионной системы компонентов с учетом их кристаллической структуры, является метод псевдопотенциалов. На примере борид-боридных систем, которые являются наиболее сложными объектами для исследования, покажем, как можно построить термодинамический потенциал. Вначале вычисляем внутреннюю энергию каждого компонента, в рамках метода псевдопотенциала, а это означает необходимость построения потенциалов атомов или представительных элементов каждого компонента. Если в сложных структурах (LaB_6 или MeB_2) начало координат совместить с местоположением атомов La или Me (Ti, Zr, Hf и т. д.), то атомы бора будут расположены на расстоянии $\vec{\tau}_i$ от начала координат. LaB_6 можно представить в виде центрального атома лантана, окруженного шестью атомами бора, которые находятся на равных расстояниях от атома металла [4]. Псевдопотенциал для LaB_6 представим в виде

$$V_{\text{LaB}_6}(q) = \frac{1}{\Omega_1} \left[\Omega_{\text{La}} V_{\text{La}}(q) + \Omega_{\text{B}} V_{\text{B}}(q) \sum_{i=1}^6 \exp(-i\vec{q}\vec{\tau}_i) \right]. \quad (1)$$

Здесь Ω_{La} и Ω_{B} — объемы атомов La и B; Ω_1 — объем, приходящийся на молекулу LaB_6 ; V_{La} и V_{B} — псевдопотенциалы атомов La и B, входящих в состав соединения.

Представление матричного элемента псевдопотенциала многоатомных молекул в виде (1) фиксирует расположение атомов бора относительно атома металла. Для получения псевдопотенциала кристалла необходимо (1) умножить на структурный фактор $S(q)$, который описывает геометрическое расположение молекул. Атомное расположение в молекуле уже учтено в формуле (1).

Энергия электрон-ионной системы одной молекулы во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу будет равна

$$U = U_0 + U_E + U_{bs}, \quad (2)$$

где в U_0 включены кинетическая энергия свободного электронного газа, обменно-корреляционные эффекты, а также энергия электронов в первом порядке теории возмущений по псевдопотенциалу [4], U_E — электростатическая энергия Эвальда (энергия заряженных ионов), U_{bs} — энергия электронов во втором порядке теории возмущений. Энергия электрон-ионной системы, которая не зависит от объема элементарной ячейки, имеет вид

$$U_S = U_{bs} + U_E \quad (3)$$

и представляет энергию зонной структуры и часть электростатической энергии (зависящей от структуры). Эту энергию можно представить в виде суммы парных межмолекулярных потенциалов

$$U_S = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \Phi(R_{i,j}). \quad (4)$$

Здесь $R_{i,j}$ — расстояние между центрами i и j молекул. Сумма всех парных потенциалов представляет собой энергию взаимодействия элементов компонентов. Для компонен-

та A сумма парных потенциалов будет энергией взаимодействия между однотипными элементами

$$U_{AA} = \sum_{i \neq j} \Phi_{AA}(R_{i,j}), \quad (5)$$

где Φ_{AA} — парные межмолекулярные потенциалы для компонента A .

Соотношение (5) показывает, что полная энергия молекулы, зависящая от типа кристаллической решетки, представляет алгебраическую сумму энергии парных взаимодействий всех атомов представительного элемента.

Для вычисления потенциалов взаимодействия разнотипных элементов U_{AB} используем понятие виртуального кристалла [4].

Для сплава ($A - B$), который является смесью компонентов, с учетом, что каждый компонент кристаллизуется в своей кристаллической решетке, а каждой ячейке соответствует одна молекула, можно описать полную энергию системы аналогично сплавам типа замещения. Разница в том, что вместо понятия атом будем использовать понятие “молекула”, т. е. группа атомов, которая является представительным элементом данного компонента. Для системы, состоящей из двух компонентов, энергия U_S в расчете на один ион (молекулу) при суммировании парных взаимодействий равна

$$U_S = \frac{1}{2N} \sum_{i \neq j} \{ \Phi_{AA}(R_{i,j}) n_i^A n_j^A + \Phi_{AB}(R_{i,j}) (n_i^A n_j^B + n_i^B n_j^A) + \Phi_{BB}(R_{i,j}) n_i^B n_j^B \}, \quad (6)$$

где $R_{i,j} = \left| \vec{R}_i - \vec{R}_j \right|$ и $\left. \begin{array}{l} n_i^A = 1 \\ n_i^B = 0 \end{array} \right\}$, если i -й узел занят ионом или молекулой компонента A ,
 $\left. \begin{array}{l} n_i^A = 0 \\ n_i^B = 1 \end{array} \right\}$, если i -й узел занят ионом или молекулой компонента B .

Если C — концентрация компонента A , то для U_S имеем

$$U_S = C^2 U_{AA} + (1-C)^2 U_{BB} + 2C(1-C) U_{AB}, \quad (7)$$

где U_{AA} , U_{BB} , U_{AB} — соответственно энергия взаимодействия между элементами $A - A$, $B - B$, $A - B$.

В полной форме энергию двухкомпонентной системы можно записать в виде

$$U = C U_{0A} + C^2 U_{AA} + (1-C) U_{0B} + (1-C)^2 U_{BB} + 2C(1-C) U_{AB}, \quad (8)$$

где U_{0A} и U_{0B} — энергии первого порядка по теории возмущений для компонентов A и B .

Если средний атомный объем остается постоянным, то не зависящая от структуры часть энергии зависит от концентрации линейно. В этом случае удобно отсчитать энергию сплава данной структуры от средней величины энергии чистых компонентов A и B с той же структурой. Эту часть энергии запишем в виде

$$U_0 = C U_{0A} + (1-C) U_{0B}. \quad (9)$$

Тогда энергия (приходящаяся на одну молекулу) системы из двух компонентов равна

$$U = C^2 U_{AA} + (1-C)^2 U_{BB} + 2C(1-C) U_{AB},$$

а свободную энергию можно представить в виде

$$F = C^2 U_{AA} + (1-C)^2 U_{BB} + C(1-C) U_{AB} + \frac{1}{N} kT S_{AB} - T [C S_A + (1-C) S_B]. \quad (10)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, S_{AB} — энтропия смешения, S_A и S_B — энтропии компонентов, которые можно определить через энергии тепловых колебаний атомов (или молекул) при постоянном объеме материала. Частота колебания атомов (или молекул) определяется через силовые постоянные, которые представляют вторые производные энергии межмолекулярного взаимодействия по параметру решетки параллельно к оси деформации.

Состав сплавов в системе $A-B$, а также температуру в точке эвтектики определяем из условия экстремума термодинамического потенциала (10) по концентрации и температуре:

$$\frac{\partial F}{\partial C} = 0; \quad \frac{\partial F}{\partial T} = 0. \quad (11)$$

Получаем систему двух алгебраических уравнений с двумя неизвестными. Решая систему (11), получаем концентрацию C_E и температуру T_E в точке эвтектики.

Отметим, что для подобных расчетов в эвтектических системах можно использовать любой псевдопотенциал, с помощью которого можно адекватно описать систему и построить межатомные парные потенциалы. В расчетах был использован метод априорного псевдопотенциала [4].

Рассмотрены бинарные системы в разных сочетаниях компонентов типа борид, карбид, металл и полупроводник (табл. 1). Некоторые из этих систем, на основе карбидов и боридов, представляют большой интерес как в фундаментальных исследованиях, так и в прикладных применениях в современном материаловедении, а вычислительные результаты системы $Hf-HfB$ являются прогнозом для создания материалов в сфере атомной техники.

Компоненты образуют эвтектику, если им присуща ограниченная (или отсутствие) растворимость. Система $Cu-Ag$ является ярким примером, в котором строение электронов валентных оболочек играет решающую роль при образовании растворов с ограниченной растворимостью при наличии однотипности кристаллических решеток и близости атомных радиусов компонентов. Наличие f -состояний в Ag приводит к несовместимости состояния внешнего электрона в Cu и Ag , поэтому они образуют эвтектический сплав.

Характерные параметры эвтектики — концентрация компонентов C_E , температура плавления системы T_E в точке эвтектики определяются из системы уравнений (11) [4, 5]. Для систем $LaB_6-Me^{IV-VI}B_2$, B_4C-TiB_2 , $SiC-TiB_2$, $Cu-Ag$ и $Ag-Ge$ полученные значения концентрации и температуры в точке эвтектики близки к экспериментальным данным. В случае B_4C-SiC система уравнений (11) не имеет решения.

Экспериментально установлен факт образования частично квазибинарной (B_4C-SiC) системы [6] эвтектического типа. Надо отметить, что экспериментальных данных о системе B_4C-SiC мало и они носят противоречивый характер.

Результаты рентгеноструктурного анализа показывают практическую неизменность параметров элементарной ячейки B_4C и SiC в системе, что свидетельствует об отсутствии взаимной растворимости компонентов рассматриваемой системы.

Тот факт, что система уравнений (11) не решается для B_4C-SiC , является доказательством адекватности выбранной модели.

Так как в расчетах отсутствуют подгоночные параметры, то единственная внешняя информация, которую можно менять при решении системы уравнений (11), — это сумма концентраций компонентов $C_A + C_B = 1$. После вычислительного эксперимента были выбраны значения суммарной концентрации меньше единицы ($C_A + C_B \approx 0,95$), тогда система уравнений (11) имела однозначное решение. Для объяснения этого факта понадобится модель образования межфазных границ в эвтектических системах.

Взаимную ориентировку эвтектических фаз связывают с условием обеспечения минимальной межкомпонентной энергии, т.е. энергии поверхности раздела компонент. Исследования показали [6], что композиционный материал SiC–B₄C имеет минимальную внутреннюю энергию, когда квазикогерентность границы стыковки осуществляется при изменении стехиометрического состава B₄C (B₁₂C₃–B₁₃C₂). В новом составе имеются лишние атомы углерода, концентрация которых составляет 4,95 % [6].

На основе теоретических и экспериментальных данных можно сделать заключение, что концентрация тугоплавкого элемента в эвтектической системе всегда меньше, чем концентрация легкоплавкого компонента. Это правило свойственно всем эвтектическим системам. Но имеется несколько исключений – системы, для которых упрочняющей фазой с меньшей концентрацией является компонент, имеющий более низкую температуру плавления. Такими системами являются Ag–Ge и Au–Ge. Для этих материалов температура плавления Ge меньше, чем у Ag или Au (но именно этот компонент в эвтектической системе Ag–Ge составляет 28 %). Этот факт объясняется ковалентным свойством Ge, что и является одним из характерных признаков для укрепляющей фазы.

Для оценки (определения) роли межфазного взаимодействия в процессе образования эвтектики рассмотрено изменение концентрации ведущего компонента в точке эвтектики, если не учитывать взаимодействие между компонентами, т.е. при $U_{AB} = 0$. Был вычислен термодинамический потенциал (F) системы LaB₆–TiB₂ в зависимости от их концентрации (C) без учета энергии межфазного взаимодействия:

C	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,75	0,8	0,9	1,0
$-F$	2,08	1,693	1,365	1,095	0,884	0,731	0,637	0,609	0,612	0,623	0,704	0,844

При $C = 0,71$ функция F имеет экстремум. С учетом энергии взаимодействия между разнотипными компонентами экстремум функции перемещается к менее тугоплавкому элементу, $C = 0,75$. Если оценить температуру плавления в точке эвтектики по эмпирической формуле [5] $T_E = 2\sqrt{C_A C_B T_A^* T_B^*}$, где C_A , T_A^* и C_B , T_B^* – концентрация и температура плавления компонентов A и B , то при $C_B = 0,29$, $C_A = 0,71$ получаем $T_E = 2730$ К, что на 130 К больше, чем значение, полученное с учетом межфазного взаимодействия. Т.е. при рассмотрении эвтектик без межфазных взаимодействий получены более высокие значения температуры плавления в точке эвтектики и концентрации укрепляющей фазы по сравнению с экспериментальными данными.

Надо различать два разных понятия – “механическая смесь” и “сплавы механической смеси”. Если понятие механическая смесь воспринимается как, например, смесь компонентов, которая в дальнейшем не подвергается термической, химической, механической обработке, то понятие сплавы механической смеси имеет другую трактовку. Общеизвестно, что при образовании сплавов в процессе их затвердевания возможно различное взаимодействие компонентов. В зависимости от характера взаимодействия компонентов различают следующие сплавы: 1) механические смеси; 2) химические соединения; 3) твердые растворы.

Сплавы типа механической смеси образуются, когда компоненты не способны к взаимному растворению в твердом состоянии и не вступают в химическую реакцию с образованием соединения, а сила взаимодействия между разнородными компонентами меньше, чем между однородными.

С учетом изложенной трактовки природы механической смеси определение эвтектики звучит следующим образом:

Эвтектика — это механическая смесь фаз с определенным составом, приводящим к образованию соединения с минимальной температурой плавления.

Эвтектика получается из расплава и представляет собой механическую смесь компонентов (при их полной нерастворимости) или фаз с межфазными взаимодействиями. *Межфазное взаимодействие в теории эвтектик является основополагающим.*

По результатам квантово-механических расчетов имеем:

- сила межфазного взаимодействия — относительно малая величина по сравнению с силами взаимодействия однотипных элементов;
- связь между разнотипными элементами осуществляется общими атомами или электронами;
- повышение температуры сопровождается ослаблением связи между разнотипными компонентами. В итоге при распаде образуется расплав, состоящий из неполных представительных элементов обоих компонентов.

Пусть в доэвтектической системе $C_B < C_E$, величина $\alpha = C_E / (1 - C_E)$ определяет концентрационное соотношение для определения состава эвтектики. Часть матрицы с концентрацией $C_A = C_B \cdot 1/\alpha$ и хрупкая фаза с концентрацией C_B образуют эвтектику. При $T \geq T_E$ часть системы из-за малого межкомпонентного взаимодействия будет находиться в расплавленном состоянии (осуществляется контактное плавление), а остальная часть матрицы останется в твердом. Такой же эффект наблюдается и при переэвтектическом состоянии. Матрица с концентрацией C_A и часть хрупкого материала с концентрацией $C_B = C_A \alpha$ образуют эвтектический расплав, а остальная часть второго компонента присутствует в виде твердой фазы.

Таким образом, в основе образования эвтектики лежат три главных фактора, из которых первых два являются общепринятыми:

- 1) сохранение кристаллических структур компонентов (фаз) в системе;
- 2) квазикогерентность границ стыковки;
- 3) слабое взаимодействие между компонентами или фазами, которое осуществляется с помощью общих атомов или электронов, принадлежащих к двум компонентам.

Более подробно рассмотрим третий фактор на примере $\text{LaB}_6\text{—TiB}_2$. Границу стыковки эвтектической системы можно представить как набор элементарных “ячеек бикристаллов” по всей границе. “Бикристаллическая ячейка” состоит из 0,75 части молекулы LaB_6 и 0,25 части TiB_2 . При сшивании частей двух разных кристаллических решеток по границе стыковки необходимо обеспечить и условие 2 (квазикогерентность границ стыковки). В образовании границы стыковки участвуют атомы бора, одновременно принадлежащие двум компонентам. Это означает, что в случае их разделения

Таблица 1. Энергия взаимодействия компонентов в расчете на одну молекулу (в ат. ед.) в эвтектических системах

Система	Компонент	U_{AA}	U_{BB}	U_{AB}
$\text{LaB}_6\text{—MeB}_2$ (Me — Ti, Zr, Hf)	LaB_6 (A)	-0,8414		
	TiB_2 (B)		-2,08	-0,23
	ZrB_2 (B)		-1,6979	-0,2076
	HfB_2 (B)		-2,15	-0,24
$\text{B}_4\text{C—TiB}_2$	B_4C (A)	-1,3697		
	TiB_2 (B)		-2,08	-0,807
$\text{B}_4\text{C—SiC}$	SiC (B)		-1,8126	-0,77
SiC—TiB_2	SiC (A)	-1,8126		
	TiB_2 (B)		-2,08	-1,58
Hf—HfB	Hf (A)	-0,3543		
	HfB (B)		-0,868	-0,04677

(при повышении температуры) по всей протяженности границ имеем неполные элементы обоих компонентов, которые легче будут распадаться.

Таким образом, термодинамический потенциал представлен как энергия взаимодействия между представительными элементами составляющих композитов и выведен из первых принципов. Энергия межкомпонентного взаимодействия влияет на концентрационное соотношение (состав) и на температуру эвтектики. Учет этого взаимодействия приводит к уменьшению доли укрепляющей фазы и температуры плавления системы в точке эвтектики. Межфазная связь осуществляется общими атомами или электронами обоих компонентов. Разрыв этой связи приводит к образованию неполных элементов компонентов, которые легко поддаются распаду, чем и обусловлена относительно низкая температура плавления по сравнению с температурой плавления компонентов. Слабое взаимодействие между разнородными компонентами является основополагающим при образовании эвтектики.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Пинес Б.Я. Очерки по металлофизике. — Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1961. — 315 с.
2. Таран Ю.Н., Мазур В.К. Структура эвтектических сплавов. — Москва: Metallurgiya, 1978. — 312 с.
3. Залкин В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. — Москва: Metallurgiya, 1980. — 146 с.
4. Закарян Д.А., Хачатрян А.В. Моделирование межмолекулярного взаимодействия в системе $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$ в рамках метода псевдопотенциалов // Доп. НАН України. — 2013. — № 1. — С. 77–82.
5. Закарян Д.А. Исследование фазового равновесия в системе жидкость — твердое тело квазибинарных эвтектических композитов из первых принципов // Доп. НАН України. — 2012. — № 7. — С. 82–87.
6. Закарян Д.А. Частичная квазибинарная эвтектика в системе $\text{B}_4\text{C} - \text{SiC}$ // Доп. НАН України. — 2015. — № 12. — С. 64–69.

REFERENCES

1. Pines B. Ya. Essays on metallofizike, Kharkov: Izd-vo Kharkov State University, 1961 (in Russian).
2. Taran Yu. N., Mazur V. K. The structure of the eutectic alloys, Moscow: Metallurgiya, 1978 (in Russian).
3. Zalkin V. M. Nature of eutectic alloys and contact fusion effect, Moscow: Metallurgy, 1980 (in Russian).
4. Zakarian D. A., Khachatrian A. V. Dopov. NAN Ukraine, 2013, No 1: 77-82 (in Russian).
5. Zakarian D. A. Dopov. NAN Ukraine, 2012, No 7: 82-87 (in Russian).
6. Zakarian D. A. Dopov. NAN Ukraine, 2015, No 12: 64-69 (in Russian).

Поступило в редакцию 22.06.2016

Д.А. Закарян

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ
E-mail: zakarian.d.a@gmail.com

РОЛЬ МІЖФАЗНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В ТЕОРІЇ КВАЗІБІНАРНИХ ЕВТЕКТИК

В рамках єдиної теорії, заснованої на методі псевдопотенціалу, побудовано термодинамічний потенціал евтектичного композита. Досліджено вплив міжфазних взаємодій на концентрацію і температуру матеріалу в точці евтектики. Запропоновано нове трактування механізму утворення евтектики.

Ключові слова: псевдопотенціал, внутрішня енергія, міжфазна взаємодія, квазібінарна система, евтектика.

D. A. Zakarian

I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine, Kiev
E-mail: zakarian.d.a@gmail.com

THE ROLE OF THE INTERFACIAL INTERACTIONS IN THE QUASIBINARY THEORY OF EUTECTICS

Within the framework of the unified theory based on the method of pseudopotentials, the thermodynamic potential of an eutectic composite is constructed. The effect of interfacial interactions on the concentrations and the temperature of the material at the eutectic point is considered. A new interpretation of the mechanism of formation of the eutectic is suggested.

Keywords: pseudopotential, internal energy, interfacial interaction, quasibinary system, eutectic.