



УДК 539.2

© 2012

Д. А. Закарян

**Исследование фазового равновесия в системе
жидкость – твердое тело для металлокерамических
квазибинарных эвтектических композитов из первых
принципов**

(Представлено академиком НАН Украины В. В. Скороходом)

Определена концентрация компонентов эвтектического квазибинарного композита через энергии межатомных взаимодействий на основе метода псевдопотенциалов. Предложена эмпирическая формула, которая позволяет вычислить температуру эвтектики композита.

В области исследований методами вычислительной физики фазового равновесия в системе жидкость–твердое тело главенствует метод “термодинамического моделирования” [1]. Этот метод остается доминирующим и основным для расчетов фазового равновесия широкого класса систем. Под “термодинамическим моделированием” понимают целый комплекс работ. Основная последовательность работ, выполняемых в ходе термодинамического описания систем, развивается в рамках CALPHAD метода (Calculation of phase Diagrams [2]). Обычно для решения этой задачи необходимо иметь набор экспериментальных данных, на основании которых можно провести расчет равновесного фазового состава в широком интервале температур. Результаты моделирования зависят от надежности базовых экспериментальных данных. Эксперименты по определению необходимых параметров метода CALPHAD для обозначенных в данной работе систем достаточно дорогие.

Поэтому моделирование фазовых равновесий многокомпонентных систем из первых принципов, без обязательного привлечения экспериментальной информации, является очень актуальным.

В конечном итоге теоретические прогнозы должны иметь экспериментальное подтверждение.

В предлагаемом подходе применение метода априорного псевдопотенциала [3] дало возможность определить в квазибинарных композитах энергию взаимодействия между составляющими компонентами материала [4–6].

Вычисление характерных параметров квазибинарных композитов эвтектического состава приводится по следующей схеме:

построение матричных элементов псевдопотенциала для каждой компоненты составляющей композит (А–В);

вычисление с помощью матричных элементов псевдопотенциала энергии межатомных взаимодействий А–А, В–В, А–В;

вычисление концентрации и температуры в точке эвтектики на базе расчета энергии межатомного взаимодействия компонентов квазибинарного композита.

При постоянном давлении и объеме двухкомпонентную систему в точке фазового перехода жидкость–твердое тело можно описать с помощью термодинамического потенциала Гельмгольца

$$F = U - TS, \quad (1)$$

где S — энтропия; U — внутренняя энергия электрон-ионной системы твердой или жидкой фазы, а T — абсолютная температура.

Внутренняя энергия представляется в виде суммы

$$U = U^* + U_T,$$

где U^* — энергия электрон-ионной системы при $T = 0$, а U_T — энергия тепловых колебаний ионов при температуре $T \neq 0$.

Энергия электрон-ионной системы U^* для любой фазы в рамках метода псевдопотенциала можно записать в виде [4–6].

$$U^* = U_0 + U_S, \quad (2)$$

где в U_0 включены кинетическая энергия свободного электронного газа, обменно-корреляционные эффекты, энергия заряженных ионов, а также энергия электронов в первом порядке теории возмущений по псевдопотенциалу [3]; U_S — сумма энергии зонной структуры и электростатической энергии, которую можно представить в виде суммы парных межатомных потенциалов

$$U_S = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \Phi(R_i - R_j), \quad (3)$$

где $R_i - R_j$ — расстояние между атомами i и j ; N — число атомов в представительном объеме. Потенциал парного взаимодействия $\Phi(r)$ имеет вид

$$\Phi(r) = U_{ec} + \frac{\Omega}{\pi^2} \int_0^\infty \Phi(q) \frac{1}{r} \sin(qr) q dq, \quad (4)$$

где U_{ec} — электростатическая энергия, а

$$\Phi(q) = V^2(q) \chi(q) \varepsilon(q). \quad (5)$$

Здесь \vec{q} — волновой вектор; фигурирующие функции $\varepsilon(q)$ и $\chi(q)$, описывающие экранировку и корреляцию электронов, определены в [6]; Ω — объем, приходящийся на одну молекулу, а $V(q)$ — полный псевдопотенциал соединения.

Псевдопотенциал для соединения LaB_6 или MeB_2 можно представить в виде

$$V(q) = \frac{1}{\Omega} \left[\Omega_M V_M(q) + \Omega_B V_B(q) \sum_{i=1}^n \exp(-i\vec{q}\vec{r}_i) \right], \quad (6)$$

где Ω_M и Ω_B — объемы атомов металла (La; Ti; Zr; Hf) и бора, входящих в состав соединения; \vec{r}_i — радиус-векторы атома бора, если в начале координат находится атом металла.

Для системы, состоящей из двух компонент A и B ,

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

где U_{AA} , U_{BB} , U_{AB} — соответственно энергии взаимодействия между молекулами А–А (LaB_6 – LaB_6), В–В (MeB_2 – MeB_2), А–В (LaB_6 – MeB_2) (C — концентрация компоненты А).

U_0 для любой фазы имеет вид:

$$U_0 = C U_A + (1-C) U_B. \quad (8)$$

Здесь U_A и U_B — энергия свободного электронного газа компонента A и B .

Полный термодинамический потенциал имеет вид

$$F = U_T + U_0 + U_S - TS. \quad (9)$$

В точке эвтектики термодинамические потенциалы жидкой и твердой фазы равны $F_L = F_S$.

Для построения термодинамических потенциалов разработана модель, основанная на следующих предположениях и допущениях:

в точке равновесия тепловая энергия жидкого и твердого состояния одинакова;

энергия электрон-ионной системы для твердой фазы вычисляется во втором порядке теории возмущения;

энергия электрон-ионной системы для жидкой фазы вычисляется в первом порядке теории возмущения по псевдопотенциалу, так как второй порядок здесь относительно мал по сравнению с тем же порядком для твердой фазы;

в жидком состоянии молекулы (А и В) неразличимы (не учитывается энтропия смешения).

В точке равновесия фаз имеем

$$\Delta F = F_L - F_S = -U_S - T(S_L - S_S) = 0, \quad (10)$$

где S_L и S_S — энтропии жидкой и твердой фазы, а

$$S_L - S_S = C(S_L^A - S_S^A) + (1-C)(S_L^B - S_S^B) + k[C \ln C + (1-C) \ln(1-C)]. \quad (11)$$

Последнее слагаемое в (11) описывает энтропию смешения.

Разность энтропии жидкого и твердого состояния для этих материалов можно представить как $S_L - S_S = \alpha k$, где $\alpha = \text{const}$ [7]. В итоге для разности термодинамических потенциалов получаем

$$\Delta F = \frac{C^2 U_{AA} + (1-C)^2 U_{BB} + 2C(1-C) U_{AB}}{2} - \alpha k T + k T [C \ln C + (1-C) \ln(1-C)]. \quad (12)$$

Так как система является квазибинарной, то при $T = 0$ в точке эвтектики, согласно условию $\partial\Delta F/\partial C = 0$, получаем

$$C_{ev} = \frac{U_{BB} - U_{AB}}{U_{AA} + U_{BB} - 2U_{AB}}. \quad (13)$$

В табл. 1 приведены расчетные значения энергии взаимодействия компонент A и B , вычисленные с помощью построенных псевдопотенциалов (6) [4–6].

На основе проведенного вычислительного эксперимента эмпирически найдено соотношение для определения температуры композита в точке эвтектики при известных значениях состава композита (концентрация компонентов) и температуры плавления компонентов. Полученная эмпирическая формула имеет достаточно простой вид:

$$T_{ev} = R_{EV} \sqrt{C_A C_B T_A^* T_B^*}, \quad (14)$$

где C_A , T_A^* и C_B , T_B^* — концентрация и температура плавления компонентов A и B ; R_{EV} — некоторая постоянная, которую полагаем:

$R_{EV} = 2$, если оба компонента композиционного материала принадлежат однотипному классу, например металлическому (LaB_6 – MeB_2 ; HfB – Hf) или керамическому (SiC – B_4C);

$R_{EV} = 1,8$ — в противоположном случае, т.е. для различных классов (SiC – TiB_2 ; B_4C – TiB_2).

Значения температуры в точке эвтектики, рассчитанные по эмпирической формуле (14) для разных композитов, представлены в табл. 2.

Результаты расчетов (табл. 2) для исследуемых композитов достаточно хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Если известна температура T_{ev} , можно вычислить концентрацию компонентов с помощью формулы (14).

Итак, с помощью метода псевдопотенциалов из условия фазового равновесия жидкость–твердое тело получено значение концентрации для квазибинарных металлокерамических эвтектических систем. На основе вычислительного эксперимента найдена эмпирическая формула, которая позволяет определить температуру в точке эвтектики для исследуемых классов композитов через концентрацию и температуру плавления компонентов.

Таблица 1. Энергия взаимодействия компонент в расчете на одну молекулу в атомных единицах для систем: a — LaB_6 – MeB_2 (Me – Ti , Zr , Hf); b — B_4C – TiB_2 ; B_4C – SiC ; TiB_2 – SiC ; Hf – HfB , а также экспериментальные значения температур T^* плавления компонент, составляющих композиты

Компонент	U_{AA}	U_{BB}	U_{AB}	T^* , К
a , [8]				
LaB_6 (A)	–0,8414			2820 ± 60
TiB_2 (B)		–2,08	–0,23	3310
ZrB_2 (B)		–1,6979	–0,2076	3250
HfB_2 (B)		–2,15	–0,24	3520
b , [9–11]				
B_4C (A)	–1,3697			2720
TiB_2 (B)		–2,08	–0,807	
SiC (B)		–1,8126	–0,77	
SiC (A)	–1,8126			3020
TiB_2 (B)		–2,08	–1,58	
Hf (A)	–0,3543			2373–2390
HfB (B)		–0,868	–0,04677	2504

Таблиця 2. Характерные параметры квазибинарных эвтектических композитов, вычисленные по формулам (13), (14)

Композит $A-B$	$C_A; C_B$	$T_{ev}, K (18)$	$T_{ev}, K [8-11]$
LaB ₆ -TiB ₂	0,75; 0,25	2635	2680
LaB ₆ -ZrB ₂	0,70; 0,30	2795	2740
LaB ₆ -HfB ₂	0,74; 0,26	2754	2750
HfB-Hf	0,727; 0,273	2080	—
SiC-TiB ₂	0,68; 0,32	2650	2470
B ₄ C-SiC-C	0,634; 0,31	2541	2518-2573
B ₄ C-TiB ₂	0,694; 0,306	2485	2473 ± 40

В заключение следует отметить, что разработанный подход в дальнейшем будем применять и для других классов эвтектических систем.

Автор благодарит В. В. Картузова за обсуждение и ценные замечания.

1. Кузнецов Ф. А., Коковин Г. А., Буждан Я. М. Термодинамический анализ сложных газотранспортных систем. Возможность и общая методика // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. науки. – 1975. – № 2, вып. 1. – С. 5–24.
2. Chang Y. A., Chen S., Zhang F. et al. Phase Diagram Calculation: Past, Present and Future // Progress in Materials Science. – 2004. – 49. – P. 313–345.
3. Закарян Д. А. Априорный модельный псевдопотенциал в теории кубических кристаллов // Автореф. дис. – Киев, 1987. – 19 с.
4. Закарян Д. А., Картузов В. В., Хачатрян А. В. Расчет концентрации компонентов и температуры в точке эвтектике для систем B₄C-TiB₂, TiB₂-SiC, B₄C-SiC с помощью метода псевдопотенциалов // Порошк. металлургия. – 2009. – № 9/10. – С. 124–133.
5. Закарян Д. А., Картузов В. В., Макара В. А., Хачатрян А. В. Комп'ютерне моделювання умов утворення евтектики в системі Hf-HfB // Доп. НАН України. – 2010. – № 10. – С. 95–100.
6. Zakarian D., Kartuzov V., Kartuzov E. et al. Calculation of composition in LaB₆-TiB₂ and LaB₆-ZrB₂ eutectics by means of pseudopotential method // J. of the Europ. Ceramic Society. doi:10.1016/j.jeurceram-soc.2011. – 01.023.
7. Курц В., Зам П. Р. Направленная кристаллизация эвтектических материалов. – Москва: Металлургия, 1980. – 271 с.
8. Орданьян С. С., Падерно Ю. Б., Николаева Е. Е., Хорошилова И. К. Взаимодействие в системе LaB₆-ZrB₂ (LaB₆-HfB₂); (LaB₆-TiB₂) // Порошк. металлургия. – 1983. – № 11. – С. 87–90; 1984. – № 2. – С. 79–81; Неорган. материалы. – 1984. – 20, № 5. – С. 850–851.
9. Орданьян С. С., Степаненко Е. К., Дмитриев А. И., Шемелева М. В. Взаимодействие в системе B₄C-TiB₂ // Сверхтв. материалы. – 1986. – № 5. – С. 27–29.
10. Орданьян С. С., Дмитриев А. И., Степаненко Е. К. и др. Система SiC-TiB₂-высокотвердых износостойких материалов // Порошк. металлургия. – 1987. – № 5. – С. 32–34.
11. Hong J. D., Spear K. E., Stubican V. S. Directional solidification of SiC-B₄C eutectic: Growth and some properties // Mater. Res. Bull. – 1979. – 14, No 6. – P. 775–783.

Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 15.12.2011

Д. А. Закарян

Дослідження фазової рівноваги в системі рідина — тверде тіло для квазібінарних евтектичних композитів з перших принципів

Побудовано термодинамічні потенціали композита для рідкої і твердої фаз з перших принципів (метод априорного псевдопотенціалу). Визначено склад евтектичного квазібінарного композита, запропоновано емпіричну формулу, яка дозволяє обчислити температуру евтектики композита.

D. A. Zakarian

Investigation of the phase equilibrium of quasibinary eutectic composites in a liquid — solid system from the first principles

We construct the thermodynamic potentials for a composite in the liquid and solid phases from first principles (a priori pseudopotential method). The composition of the eutectic quasibinary composite is calculated, and an empirical formula is proposed that allows one to calculate the temperature of the eutectic composite.