



УДК 539.2

Д. А. Закарян

Частичная квазибинарная эвтектика в системе B_4C-SiC

(Представлено академиком НАН Украины В. В. Скорородом)

С помощью квантово-механических расчетов на основе метода априорного псевдопотенциала доказано, что B_4C-SiC является частичной квазибинарной эвтектической системой, где в ряду нерастворимых компонентов (B_4C , SiC) присутствует углерод, который связан с изменением стехиометрического состава B_4C при высоких температурах ($B_{12}C_3 \rightarrow B_{13}C_2$).

Ключевые слова: псевдопотенциал, квазикогерентность, стехиометрический состав.

Ковалентные соединения на основе легких элементов обладают комплексом ценных эксплуатационных свойств и являются основой для создания керамических материалов различного назначения. В связи с этим разработка новых ударостойких эвтектических композиций в системе $Si-B-C$ представляет большой научный и практический интерес. Экспериментально установлен факт образования частично квазибинарной (B_4C-SiC) системы [1–3] эвтектического типа. Данные рентгеноструктурного анализа показывают практическую неизменность параметров элементарной ячейки, что свидетельствует об отсутствии взаимной растворимости компонент рассматриваемой системы. Однако в работе [1] отмечено, что исследования системы проводились в присутствии избытка углерода и истинный состав эвтектики сдвинут в сторону повышения его содержания.

До настоящего времени отсутствуют опубликованные сведения относительно механизма образования квазибинарной эвтектики с наличием избытка или отсутствия чистого углерода в системе (B_4C-SiC).

В данной работе с помощью термодинамических потенциалов, построенных на основе метода априорного псевдопотенциала, проведено исследование по образованию эвтектики, а также механизма появления “лишнего” углерода.

Согласно законам термодинамики, любую систему, что находится при постоянном давлении и объеме, можно описать с помощью термодинамического потенциала Гельмгольца:

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

где S — энтропия; U — внутренняя энергия электрон-ионной системы твердой фазы; T — температура. Для вычисления энергии U используется метод априорного псевдопотенциала [4], а энтропия компонент вычисляется через их теплоемкость, для чего используются силовые постоянные, рассчитанные с помощью псевдопотенциала [5].

Внутренняя энергия системы 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 $T \neq 0$.

Энергию электрон-ионной системы U^* для любой фазы, в рамках метода псевдопотенциала, можно записать в виде [4]

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

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 [4]; 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 [5, 6].

Для системы, состоящей из двух компонент A и B , энергия U_S равна

$$U_S = \frac{c_A^2 U_{AA} + c_B^2 U_{BB} + 2c_A c_B U_{AB}}{2}, \quad (4)$$

где U_{AA} , U_{BB} , U_{AB} — соответственно энергии взаимодействия между молекулами $A-A$ (B_4C-B_4C), $B-B$ ($SiC-SiC$), $A-B$ (B_4C-SiC) (c_A , c_B — концентрация компонент A и B). Для любой фазы U_0 имеет вид

$$U_0 = c_A U_A + c_B U_B. \quad (5)$$

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

Полный термодинамический потенциал с учетом температурной части энергии имеет вид

$$F = U_T + U_0 + U_S - TS. \quad (6)$$

Энтропию компонентов можно вычислить через теплоемкость исходя из соотношения [7]

$$dST = C_\Omega dT. \quad (7)$$

Теплоемкость можно определить двумя приближенными методами:

1) методом Дебая (континуальное приближение), где учитываются лишь акустические колебания, которые характеризуются одинаковой скоростью звука;

2) методом Эйнштейна, в котором всем колебаниям приписывается одна и та же частота.

Отметим, что модель Дебая лучше работает в области низких температур, а модель Эйнштейна хорошо описывает теплоемкость кристаллов при комнатных и более высоких температурах [6].

Значения теплоемкости в модели Дебая и Эйнштейна мало отличаются друг от друга, кроме области малых температур. Так как температура в точке эвтектики для исследуемой системы выше 2000 К, то применение приближения Эйнштейна является корректным.

Для энергии тепловых колебаний (приходящейся на одну молекулу) при температуре T имеем [7]

$$U_T = \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT} - 1\right)}. \quad (8)$$

Определяем теплоемкость C_Ω (при постоянном объеме) через энергии колебаний решетки [6]

$$C_\Omega = \left(\frac{dU_T}{dT}\right)_\Omega = Nk \frac{(\hbar\omega/kT)^2 \exp(\hbar\omega/kT)}{(\exp(\hbar\omega/kT) - 1)^2}. \quad (9)$$

Частота колебаний определяется по формуле [7]

$$\omega = \sqrt{\frac{2\alpha^*}{M}}, \quad (10)$$

где M — масса атома (молекулы); α^* — силовая постоянная, которая определяется через вторую производную энергии межатомного (межмолекулярного) взаимодействия по пространственной переменной $\alpha^* = (\partial^2 U / \partial r^2)$. Получены следующие значения частоты (10) колебаний молекул компонент: SiC — $\omega = 0,012395 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$; B₄C — $\omega = 0,012855 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

В итоге термодинамический потенциал представляется как функция от двух параметров — концентрации компонент (C) и температуры (T), где $C = c_A$, а $1 - C = c_B$.

Концентрацию компонент в системе $A - B$, а также температуру в точке эвтектики определяем из условия

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

из которого имеем систему алгебраических уравнений с двумя неизвестными C_E и T_E . Решая эту систему уравнений, получаем концентрацию C_E и температуру T_E в точке эвтектики.

В ходе вычислительного эксперимента оказалось, что система (11) не имеет решения при условии, когда суммарная концентрация двух компонент равна единице.

Для решения данной проблемы проведен вычислительный эксперимент в контексте изменения процентного соотношения компонент B₄C и SiC. Была подобрана возможная сумма концентрации двух компонент, равная $c_A + c_B \approx 0,95$. Это означает, что для получения эвтектики в системе необходимо наличие третьего элемента с малой концентрацией ($\sim 5\%$). Третьим компонентом может быть Si, C или B. В результате получено: $c_A = 0,628$ (B₄C), $c_B = 0,32$ (SiC), а температура в точке эвтектики $T_E = 2550 \text{ К}$, что находится в пределах точности экспериментальных данных [1–3].

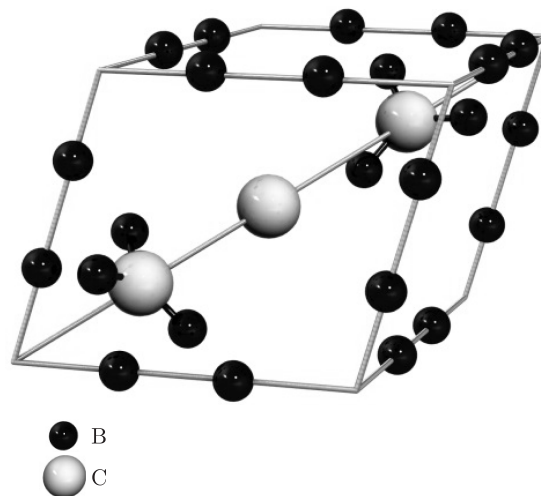


Рис. 1. Кристаллическая решетка B_4C

Результаты проведенных вычислительных экспериментов подтверждают, что эвтектики представляют собой единую систему взаимодействующих фаз [8]. Взаимную ориентировку эвтектических фаз необходимо связывать с условием обеспечения минимальной межкомпонентной энергии, т. е. энергии поверхности раздела компонент. Минимум межфазной энергии достигается, когда сочетание симметрии, ориентации и параметров решеток двух кристаллов отвечает условию наибольшего количества атомных совпадений. Связь между компонентами осуществляется с помощью общих атомов компонент или кластеров, образующихся из их атомов на границе стыковки. В данном случае для исследуемой системы связь осуществляется с помощью общих атомов углерода.

Известно, что B_4C имеет широкую область гомогенности. У карбида бора ромбоэдрическая структура с параметром решетки $a = 0,519$ нм (рис. 1). Элементарная ячейка содержит 15 атомов: 3 атома углерода занимают места на тригональной оси ромбоэдра, центральный атом связан с двумя соседними атомами углерода. Карбид бора, как фаза, имеет переменный состав (содержание углерода в ней колеблется от 8,6 до 21,40%) [9]. Есть предположение, что изменение состава карбида бора происходит вследствие того, что атомы бора замещают часть атомов углерода на тригональной диагонали ромбоэдра (вместо цепочки $C-C-C$ имеем $C-B-C$), т. е. кристаллы карбида бора с составом $B_{13}C_2$. $B_{13}C_2$ обладает самой высокой температурой плавления [9]. У атома бора для связей имеется три валентных электрона — $2s^1 2p^2$, а у углерода четыре — $2s^2 2p^2$. Связь между атомами углерода и бора с электронным дефицитом можно объяснить, если считать, что в веществах с ковалентной связью электрон участвует в связях попеременно. В B_4C расстояние между атомами равно: $C-C$ 0,137 нм; $C-B$ 0,163 нм; $B-B$ 0,174–0,180 нм. В SiC расстояние между атомами $Si-C$ составляет 0,175 нм. Отсюда можно сделать следующий вывод: для обеспечения квазикогерентного контакта границ стыковки двух компонент надо взять те атомы углерода, которые в компоненте B_4C связаны с бором. При составе $B_{12}C_3$ в элементарной ячейке (см. рис. 1) центральный атом углерода не может быть общим из-за разности расстояния между атомами в двух компонентах. Гораздо удобнее, если центральный атом углерода заменен бором, т. е. $B_{12}C_3 \rightarrow B_{13}C_2$. Так как, элементарная ячейка B_4C содержит 15 атомов, а SiC — 8, то доля одного атома в системе составляет 4,3%. При изменении

стехиометрического состава $B_{12}C_3 \rightarrow B_{13}C_2$ оценим число отпадающих атомов углерода. Используя уравнение

$$B_{12}C_3 = xB_{13}C_2 + yC, \quad (12)$$

где x и y — неизвестные величины, характеризующие состав элементов, сравниваем число атомов бора и углерода до и после изменений стехиометрического состава. В результате получаем систему линейных уравнений:

$$13x = 12; \quad (I)$$

$$2x + y = 3, \quad (II)$$

где I — уравнение для вычисления число атомов бора, II — для атомов углерода. В итоге число атомов углерода оказывается лишним при изменении стехиометрического состава карбида бора $y = 1,15$ (т.е. от каждой элементарной ячейки отпадает 1,15 атома углерода). Зная о том, что каждому атому в системе соответствует 4,3%, можно легко оценить процентное содержание лишнего углерода — 4,3 $y = 4,95\%$.

На основании результатов исследования можно сделать следующие выводы.

Карбид кремния и карбид бора образуют эвтектическую систему, которую можно называть частично квазибинарной из-за выделения углерода.

Композиционный материал SiC– B_4C имеет минимальную внутреннюю энергию, когда граница стыковки фаз является квазикогерентной, а это осуществляется при изменении стехиометрического состава B_4C . В новом составе имеются лишние атомы углерода, концентрация которых составляет 4,95% (ат.).

Цитированная литература

1. Shaffer P. T. The SiC phase in the system SiC– B_4C –C // Mater. Res. Bull. – 1969. – **4**, No 3. – P. 213–220.
2. Hong J. D., Spear K. E., Stubican V. S. Directional solidification of SiC– B_4C eutectic: Growth and some properties // Mater. Res. Bull. – 1979. – **14**, No 6. – P. 775–783.
3. Gunjshima I., Akashi T., Goto T. Characterization of directionally solidified B_4C –SiC composites prepared by a floating zone method // Mater. Trans. – 2002. – **43**, No 9. – P. 3309–2315.
4. Zakarian D., Kartuzov V., Kartuzov E., Khachatrian A., Sayir A. Calculation of composition in LaB_6 – TiB_2 , LaB_6 – ZrB_2 eutectics by means of pseudopotential method // J. Eur. Ceram. Soc. – 2011. – **31**, No 7. – P. 1305–1308.
5. Heine Y., Cohen M., Weaire D. The Pseudopotential Concept. – New York, London: Academic Press, 1970. – 584 p.
6. Zakarian D. A. Kartuzov V. V., Khachatrian A. V. Pseudopotential method for calculating the eutectic temperature and concentration of the components of the B_4C – TiB_2 , TiB_2 –SiC, and B_4C –SiC systems // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2009. – **48**, No 9–10. – P. 588–594.
7. Kittel Ch. Introduction to Solid State Physics. – New York: Wiley, 1978. – 775 p.
8. Закарян Д. А. Механические характеристики квазибинарных эвтектических композитов с учетом влияния межкомпонентного взаимодействия на границе раздела // Доп. НАН України. – 2014. – № 12. – С. 86–90.
9. Кислый П. С., Кузенкова М. А., Боднарчук Н. И., Грабчук Б. Л. Карбид бора. – Киев: Наук. думка, 1988. – 216 с.

References

1. Shaffer P. T. Mater. Res. Bull., 1969, **4**, No 3: 213–220.
2. Hong J. D., Spear K. E., Stubican V. S. Mater. Res. Bull., 1979, **14**, No 6: 775–783.
3. Gunjshima I., Akashi T., Goto T. Mater. Trans., 2002, **43**, No 9: 3309–2315.
4. Zakarian D., Kartuzov V., Kartuzov E., Khachatrian A., Sayir A. J. Eur. Ceram. Soc., 2011, **31**, No 7: 1305–1308.
5. Heine Y., Cohen M., Weaire D. The Pseudopotential Concept, New York, London: Academic Press, 1970.
6. Zakarian D. A., Kartuzov V. V., Khachatrian A. V. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2009, **48**, No 9–10: 588–594.
7. Kittel Ch. Introduction to Solid State Physics., New York: Wiley, 1978.
8. Zakarian D. A. Dop. NAN Ukraine, 2014, No 12: 86–90 (in Russian).
9. Kishiy P. S., Kuzenkova M. A., Bodnaruk N. I., Grabchuk B. L. Boron carbide, Kiev: Nauk. dumka, 1988 (in Russian).

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

Поступило в редакцию 03.07.2015

Д. А. Закарян

Часткова квазібінарна евтектика в системі B_4C-SiC

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

За допомогою квантово-механічних розрахунків на основі методу апіорного псевдопотенціалу доведено, що B_4C-SiC є частковою квазібінарною евтектичною системою, де в ряду нерозчинних компонентів (B_4C , SiC) присутній вуглець, який пов'язаний зі зміною стехіометричного складу B_4C при високих температурах ($B_{12}C_3 \rightarrow B_{13}C_2$).

Ключові слова: псевдопотенціал, квазікогерентність, стехіометричний склад.

D. A. Zakarian

Partial quasibinary eutectic in the system B_4C-SiC

I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine, Kiev

Using quantum-mechanical calculations on the basis of an a priori pseudopotential, it is proved that B_4C-SiC is a partial quasibinary eutectic system, where a number of insolubles (B_4C , SiC) contain carbon, which is linked to a change of the stoichiometric composition of B_4C at high temperatures ($B_{12}C_3 \rightarrow B_{13}C_2$).

Keywords: pseudopotential, quasi-coherent, stoichiometric composition.