

Д. А. Закарян

## Вычисление поверхностной энергии контакта компонент в квазибинарных эвтектических системах

(Представлено академиком НАН Украины В. В. Скороходом)

С помощью метода априорного псевдопотенциала вычислена поверхностная энергия контакта компонент боридных и металлокерамических квазибинарных композитов с эвтектическим составом. Рассчитаны значения энергии поверхности контакта при разных температурах для  $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ ,  $\text{LaV}_6\text{-ZrB}_2$ .

Под поверхностью раздела понимают переходную зону, которая отделяет друг от друга две фазы или (в случае межзеренных границ) два кристалла одной и той же фазы [1]. В самом общем смысле поверхностью раздела является любая граница между двумя кристаллами или фазами, находящимися в контакте и имеющими по меньшей мере одно неодинаковое свойство. Эвтектика, затвердевшая в нормальных условиях, имеет поверхность раздела площадью примерно  $1 \text{ м}^2$  на  $1 \text{ см}^3$  материала [1]. Чрезвычайно большая площадь поверхности раздела, возникшая в процессе кристаллизации, является отличительным признаком эвтектических композиций и обуславливает их особые свойства.

Комплексное описание всех наблюдаемых поверхностных явлений в эвтектических композитах в настоящее время отсутствует. В связи с этим дать общий обзор этого вопроса затруднительно. Кроме того, в большинстве работ рассматриваются межзеренные границы или наружные поверхности [1–2]. Фазовые границы, столь важные для эвтектических материалов, только начинают привлекать внимание исследователей. Как отмечают авторы [2], экспериментальные данные для гетерогенного интерфейса отсутствуют, поэтому описание взаимодействия между атомами через интерфейс представляет собой трудную задачу, особенно между двумя разнородными фазами.

Исходя из того, что интерфейсу отвечает энергия взаимодействия между молекулами (атомами) двух фаз, поверхностная энергия, связанная с границей раздела двух фаз, представляет избыток внутренней энергии композита по сравнению с энергией компонентов. Энергию фаз (компонент) и системы на их основе будем вычислять с помощью метода псевдопотенциалов по схеме, приведенной в [3].

Энергия компонент в расчете на одну молекулу, в рамках метода псевдопотенциалов, получается суммированием парных межмолекулярных взаимодействий, которые определяются по формуле [4]

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

где  $U_{\text{эс}}$  — электростатическая энергия, а

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

Здесь  $q$  — модуль волнового вектора;  $\varepsilon(q)$  и  $\chi(q)$  описывают экранировку и корреляцию электронов [4];  $\Omega$  — объем, приходящийся на одну молекулу;  $V(q)$  — полный псевдопотенциал.

В рамках метода псевдопотенциалов суммарная энергия двух не взаимодействующих компонент  $A$  и  $B$  будет равна

$$U_1 = (C^2 U_{AA} + C U_A) + ((1 - C)^2 U_{BB} + C U_B), \quad (3)$$

где в  $U_A, U_B$  включены кинетическая энергия свободного электронного газа, обменно-корреляционные эффекты, энергия электронов в первом порядке теории возмущений по псевдопотенциалу для соответствующих молекул [4];  $U_{AA}, U_{BB}$  — энергия взаимодействия между элементами  $A-A$  и  $B-B$ .

Энергию системы  $(A-B)$ , в которой учитывается взаимодействие между компонентами  $A$  и  $B$  ( $U_{AB}$ ), можно записать в виде

$$U_2 = C^2 U_{AA} + C U_A + (1 - C)^2 U_{BB} + C U_B + 2C(1 - C)U_{AB}. \quad (4)$$

В конечном итоге избыток энергии, определяющий поверхностный фактор, равен

$$\Delta U = U_1 - U_2 = -2C(1 - C)U_{AB}. \quad (5)$$

Энергию взаимодействия между молекулами  $A$  и  $B$  можно представить как сумму парных межмолекулярных потенциалов

$$U_{AB} = \frac{1}{N} \sum_{l,j} \Phi_{AB}(\vec{R}_{lj}), \quad (6)$$

если выбрать подходящую элементарную ячейку на линии стыковки двух компонент.

Так как энергия взаимодействия двух молекул не зависит от положения других молекул, а является функцией только  $k_F$  (импульс Ферми) или  $Z/\Omega$  [3], то можно ввести понятие “виртуальной” ячейки с объемом

$$\Omega = C\Omega_A + (1 - C)\Omega_B \quad (7)$$

и с зарядом

$$Z = CZ_A + (1 - C)Z_B, \quad (8)$$

где  $\Omega_i$  ( $i = A; B$ ) — объемы компонент;  $Z_A, Z_B$  — соответственно число внешних электронов.

Псевдопотенциал виртуального кристалла будет  $V = CV_A + (1 - C)V_B$ . Используем приближение, в котором не учитываются отклонения  $V_A - V_V$ ;  $V_B - V_V$  в узлах элементарной ячейки. В рамках этого приближения характеристическая функция виртуального кристалла равна

$$\Phi_{bs}^V(q) = (V_V(q))^2 \chi_V(q) \varepsilon_V(q). \quad (9)$$

Здесь функции  $\varepsilon(q)$  и  $\chi(q)$  описывают экранировку и корреляцию электронов для виртуального кристалла;  $V_V(q)$  — псевдопотенциал молекулы, состоящий из двух типов атомов  $x$  и  $y$  (типа  $xy_n$ ), который можно представить в виде

$$V_V(q) = \frac{1}{\Omega} \left[ \Omega_x V_x(q) + \Omega_y V_y(q) \sum_{i=1}^n \exp(-iqr_i^*) \right], \quad (10)$$

где  $\Omega_x$  и  $\Omega_y$  — объемы атомов компонентов, входящих в состав соединения;  $\vec{r}_i$  — радиус-векторы атома  $y$ , если в начале координат находится атом  $x$ .

Взаимодействие между молекулами  $A$  и  $B$  описывается функцией

$$\Phi_{AB}^V(R_V) = \frac{(\cdot Z_A + \cdot Z_B)^2}{R_V} + \frac{2\Omega_V}{(2\pi)^3} \int \Phi_{bs}^V(q) \exp(i\vec{q}\vec{R}_V) d\vec{q}, \quad (11)$$

где  $R_V$  — межмолекулярное расстояние в виртуальном кристалле.

В системах  $\text{LaB}_6\text{—MeB}_2$  (Me—Ti, Zr, Hf) эвтектического состава содержание диборидов составляет малый процент. Виртуальному кристаллу приписываем кубическую решетку. Такая элементарная ячейка содержит одну молекулу, которая состоит из двух частей — молекулы компоненты  $A$  с концентрацией  $C$  и молекулы компоненты  $B$  с концентрацией  $(1 - C)$ . Если представить  $\Omega = A^3$ , то поверхность стыковки  $S = A^2$ , а поверхностная энергия границы стыковки двух компонент, приходящаяся на единицу площади контакта, будет равна

$$\gamma = -\frac{U_{AB}}{S}. \quad (12)$$

Итак, поверхностная энергия контакта двух нерастворимых компонент равна

$$\gamma = -\frac{U_{AB}(R)}{\Omega^{2/3}}. \quad (13)$$

Как видно из полученных результатов (табл. 1), в системах  $\text{LaB}_6\text{—MeB}_2$  поверхностная энергия контакта является малой величиной по сравнению с той же энергией для систем  $\text{B}_4\text{C—TiB}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C—SiC}$ ,  $\text{TiB}_2\text{—SiC}$ . Для систем  $\text{LaB}_6\text{—MeB}_2$  энергия контакта двух компонент настолько слаба, что можно ее игнорировать и принимать композит как механическую смесь, чего нельзя сказать о системах  $\text{TiB}_2\text{—SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C—SiC}$  или  $\text{B}_4\text{C—TiB}_2$ . В системе  $\text{TiB}_2\text{—SiC}$  связь между компонентами осуществляется кластерами TiC, которые возникают локально на границе стыковки и в этом случае энергия контакта имеет высокое значение, что и подтверждают расчеты.

С использованием модели, предложенной в работе [5], была вычислена поверхностная энергия контакта в зависимости от температуры нуля до эвтектической. Для каждого значения температуры получена энергия взаимодействия компонент и соответствующий объем, приходящийся на одну усредненную молекулу, а с помощью формул (6), (13) вычислена энергия поверхности контакта при разных температурах. Результаты вычислительного эксперимента для систем  $\text{LaB}_6\text{—TiB}_2$  и  $\text{LaB}_6\text{—ZrB}_2$  представлены в табл. 2.

Таблица 1. Рассчитанные значения объема ( $\Omega$ ), поверхности контакта ( $S$ ), энергии взаимодействия молекул ( $U_{AB}$ ) и энергии контакта ( $\gamma$ ) в эвтектических системах

Система	$\Omega$ , ат. ед.	$S$ , ат. ед.	$U_{AB}$ , ат. ед.	$\gamma$ , Дж/м <sup>2</sup>
$\text{LaB}_6\text{—TiB}_2$	406,107	54,84	0,12165	3,454
$\text{LaB}_6\text{—ZrB}_2$	400,980	54,12	0,12420	3,582
$\text{LaB}_6\text{—HfB}_2$	410,786	55,26	0,11965	3,388
$\text{LaB}_6\text{—VB}_2$	290,155	43,83	0,22886	8,131
$\text{LaB}_6\text{—CrB}_2$	338,530	48,57	0,22516	7,219
$\text{B}_4\text{C—TiB}_2$	576,077	69,24	0,80700	18,149
$\text{B}_4\text{C—SiC}$	517,210	64,50	0,77800	18,783
$\text{TiB}_2\text{—SiC}$	151,326	28,397	1,58000	40,050

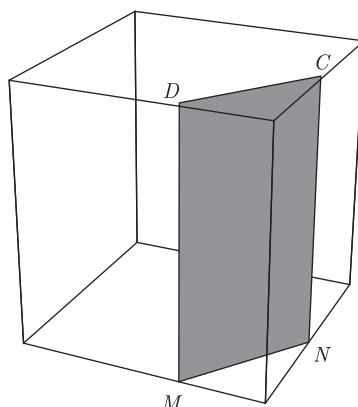


Рис. 1. Максимальная площадь ( $MNCD$ ) стыковки двух компонент

При повышении температуры энергия поверхности контакта уменьшается, но при этом система сохраняет свойственные ей механические свойства вплоть до температуры плавления (температуры эвтектики).

На границе стыковки двух компонент в модели “виртуального” кристалла элементарная ячейка представляется как усредненная. Однако из-за усреднения объема элементарных ячеек формально увеличивается значение поверхности контакта двух компонент. Следует заметить, что в квазибинарных эвтектических системах две фазы или две компоненты (при их нерастворимости) имеют разные кристаллические решетки, а также разные размеры атомов или молекул. Учет этих эффектов при вычислении энергии поверхности контакта двух компонент в рамках квантово-механических расчетов представляется достаточно сложной задачей, для решения которой предлагаем при определении поверхности контакта учитывать кристаллическую структуру компонент. В системе  $\text{LaB}_6\text{--MeB}_2$  эвтектического состава связь между двумя компонентами осуществляется с помощью атомов бора. Базисные плоскости  $\text{MeB}_2$  и основание куба (плоскость (001))  $\text{LaB}_6$  находятся на одной и той же плоскости. При такой стыковке двух компонент граница является квазикогерентной.

На рис. 1 представлены линии стыковки с максимально возможной длиной (отрезок  $MN$ ) и поверхность стыковки (заштрихованная площадь). Длина  $MN$ , в случае исследуемых материалов  $d_{MN} \approx 5,2$ , больше, чем расстояние между атомами бора на плоскости (002)  $\text{LaB}_6$ , т. е. заштрихованная площадь  $S = DM \cdot MN = d_{MN} \cdot c$  соответствует максималь-

Таблица 2. Рассчитанные значения среднего объема и энергии поверхности контакта при разных температурах в случае приближения “виртуального” кристалла

$T$ , К	$\text{LaB}_6\text{--TiB}_2$		$\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$	
	$\Omega$ , ат. ед.	$\gamma$ , Дж/м <sup>2</sup>	$\Omega$ , ат. ед.	$\gamma$ , Дж/м <sup>2</sup>
0	406,107	3,454	400,980	3,582
300	408,941	3,407	403,770	3,535
500	410,830	3,371	405,613	3,497
750	413,191	3,331	407,891	3,457
1000	415,670	3,290	410,222	3,416
1500	420,273	3,214	414,832	3,336
2000	424,955	3,139	419,440	3,271
2500	429,716	3,056	424,051	3,109
2750	435,011	3,01	428,360	3,106

Таблица 3. Рассчитанные значения параметров объема ячейки, содержащей молекулу композита (а; с), площадь поверхности контакта (S), энергия взаимодействия ( $U_{AB}$ ) и энергия контакта ( $\gamma$ ) в эвтектических системах

Система	а; с, ат. ед.	S, ат. ед.	$U_{AB}$ , ат. ед.	$\gamma$ , Дж/м <sup>2</sup>
LaB <sub>6</sub> -TiB <sub>2</sub>	7,40; 7,41	38,77	0,12209	4,900
LaB <sub>6</sub> -ZrB <sub>2</sub>	7,35; 7,40	38,50	0,12710	5,023
LaB <sub>6</sub> -HfB <sub>2</sub>	7,38; 7,44	39,15	0,12016	4,759

ному контакту двух боридов в системе эвтектического состава (все величины даны в ат. ед.).

Для вычисления энергии взаимодействия между разнотипными молекулами определим импульс Ферми и используем аппроксимацию для потенциала взаимодействия молекул аналогично представленному для атомов [3]

$$\Phi_{AB}(R) \approx \left[ 18\pi Z_A Z_B \frac{V_A(2k_F)V_B(2k_F)}{k_F^2} \right] \frac{\cos(2k_F R)}{(2k_F R)^3}. \quad (14)$$

Здесь  $Z_A, Z_B$  — число свободных электронов;  $V_A$  и  $V_B$  — псевдопотенциалы компонентов  $A$  и  $B$  при  $q = 2k_F$  (для исследуемых материалов импульс Ферми  $k_F \approx 1,09$ ). Результаты вычислений представлены в табл. 3.

Для трех исследуемых систем энергии взаимодействия  $U_{AB}$  с учетом их кристаллической решетки близки к энергиям, которые рассчитаны в приближении “виртуального” кристалла. При этом во всех рассмотренных случаях наблюдается более устойчивое состояние системы с четко разделенной границей стыковки (каждый компонент кристаллизуется отдельно). Этот результат является подтверждением экспериментального факта, показывающего, что компоненты системы не растворяются и имеют четкую границу раздела между собой.

Предложенный метод можно применять для вычисления поверхностной энергии контакта для любых композитов при условии нерастворимости компонентов.

1. Курц В. В., Зам П. Р. Направленная кристаллизация эвтектических материалов. — Москва: Металлургия, 1980. — 271 с.
2. Wang S. Q., Ye H. Q. Theoretical studies of solid–solid interfaces // Current Opinion in Solid State. Materials Science. — 2006. — No 10. — P. 26–32.
3. Закарян А. Д., Картузов В. В., Хачатрян А. В. Вычисление термодинамических потенциалов для систем В<sub>4</sub>С–TiB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>–SiC, В<sub>4</sub>С–SiC с помощью метода псевдопотенциалов // Порошк. металлургия. — 2009. — № 9–10. — С. 124–132.
4. Zakarian D., Kartuzov V., Kartuzov E. et al. Calculation of composition in LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub>, LaB<sub>6</sub>-ZrB<sub>2</sub> eutectics by means of pseudopotential method // J. of the Europ. Ceramic Society. — 2011. — **31**, No 7. — P. 1305–1308.
5. Закарян А. Д., Картузов В. В., Хачатрян А. В. Ab initio вычисление коэффициентов термического расширения боридов MeB<sub>2</sub>(Me–Ti, Zr), LaB<sub>6</sub> и эвтектических композитов LaB<sub>6</sub>-MeB<sub>2</sub> // Порошк. металлургия. — 2012. — № 5/6. — С. 65–72.

**Д. А. Закарян**

**Обчислення поверхневої енергії контакту компонент у квазібінарних евтектичних системах**

*За допомогою методу апіорного псевдопотенціалу обчислено поверхневу енергію контакту компонент боридних та металокерамічних квазібінарних композитів з евтектичним складом. Розраховано значення енергії поверхні контакту при різних температурах для  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ ,  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ .*

**D. A. Zakarian**

**Calculation of the surface contact energy of components in quasibinary eutectic systems**

*The surface contact energy of components of boride and cermet systems with quasibinary eutectic composition is calculated, by using the method of a priori pseudopotential. The values of energy of the surface contact at different temperatures for  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ ,  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  are calculated.*