



УДК 539.2

© 2010

Д. А. Закарян, В. В. Картузов,
член-кореспондент НАН України В. А. Макара, А. В. Хачатрян

Комп'ютерне моделювання умов утворення евтектики в системі Hf–HfB

Побудовано термодинамічний потенціал подвійної системи Hf–HfB за методом псевдо-потенціалів. Енергію теплових коливань обчислено в рамках моделі Ейнштейна з використанням енергії взаємодії між атомними площинами. Оцінена енергія змішування систем підтверджує факт утворення евтектики. Визначено концентрації компонент і температури в точці евтектики. Обчислено питомий електроопір для компонентів та системи в цілому.

Гафній має високий опір до радіаційних пошкоджень. Для того щоб скористатися “ядерними” властивостями гафнію, необхідно застосовувати або різноманітні сплави гафнію, що мають необхідні механічні властивості і опір корозії, або тугоплавкі з'єднання гафнію. Одним із ефективних способів підвищення міцнісних характеристик гафнію без погіршення поглинаючої здатності є створення композиційних металокерамічних матеріалів на основі гафнію та бору, що зумовлено специфічними “ядерними” властивостями вказаних елементів. Крім того, бор ефективно поглинає швидкі нейтрони, тому матеріал системи гафній – бор є більш універсальним поглиначем [1].

Діаграма стану системи Hf–B, що наведена в довідниковій літературі за даними робіт Руди, Новотного та Глезера, демонструє існування в цій системі двох боридних фаз – HfB та HfB₂. Монобориду гафнію приписується то ромбічна структура B27, то кубічна типу B1 [2].

За результатами роботи К. Портного, В. Ромошова та ін. (1971 р.), в системі Hf–B існує лише сполука HfB₂, а те, що вважається моноборидом гафнію, являє собою складну фазу Hf (B, N, O), яка виникла в результаті впливу газових домішок (N, O) на взаємодію гафнію з бором [2].

В області атомної енергетики зростає інтерес до Hf та HfB, але при цьому відсутні експериментальні та теоретичні дослідження HfB. Тому мета даної роботи – провести обчислювальний експеримент за допомогою квантово-механічних досліджень для HfB, а також визначити евтектики в системі Hf–HfB, обчислити їх характерні параметри.

Застосовуємо термодинамічний розрахунок з перших принципів.

Кристалізація протікає при сталому атмосферному тиску, тому використовуємо термодинамічний потенціал $F = U - TS$ (вільна енергія), де U — внутрішня енергія; T — температура; S — ентропія системи. Тоді умова термодинамічної рівноваги зводиться до вимоги мінімальності функції F :

$$dF = 0; \quad d^2F > 0.$$

У роботі застосовуємо модель, що ґрунтується на таких твердженнях.

Композиційний (Hf–HfB) матеріал складається з двох типів монокристалів (А та В) що зрощено разом.

Границя стиковки двох монокристалів обирається з геометричних міркувань (найбільш близький збіг параметрів двох різних кристалічних ґраток).

На границі стиковки двох різних кристалічних ґраток не враховуються локальні напруження, які відповідальні за неповну відповідність параметрів ґраток.

Енергія електрон-іонної системи розраховується на один атом або молекулу (Hf, HfB). Якщо кристал складається з однакових атомів, наприклад гафнію, то для обчислення енергії міжатомної взаємодії використовується об'єм, що припадає на один атом у кристалічній ґратці. Для кристалів монобориду гафнію середній об'єм, що припадає на один атом у кристалічній ґратці, є некоректним. Коректним буде поняття просто молекула замість поняття атому. Елементарна комірка складається з молекул, об'єм яких збігається з об'ємом комірки. Вважаючи, що складна структура — це кристалічна ґратка з базисом, всі квантово-механічні розрахунки, які проводяться для атомів, можна перевести на молекули з урахуванням їх відносного розміщення.

Враховується взаємодія атомів лише з найближчими сусідами в кристалічній ґратці.

Для побудови термодинамічних потенціалів нам необхідно визначити енергію електрон-іонної системи за допомогою методу апріорного псевдопотенціалу. В розрахунках використовуємо апріорний псевдопотенціал вигляду [3]

$$V(r) = -\frac{z}{r} + \sum_{l=0}^{l_0} \left(A_l + \frac{z}{r} \right) \exp\left(-\frac{r}{R_l}\right) P_l.$$

Тут l — орбітальне квантове число; l_0 — його максимальне значення для даного атому; A_l, R_l — параметри псевдопотенціалу; r — відстань від електрона до іонного остову; P_l — проєкційний оператор.

Параметри псевдопотенціалу A_l та R_l для наведених елементів обчислено за методикою [3].

Енергія, що залежить від типу структури при сталому об'ємі молекули, буде сумою електричної енергії і енергії зонної структури, яку можна виразити як результат суми парних міжмолекулярних потенціалів. Парні міжмолекулярні потенціали для двох молекул HfB (l та j), що знаходяться на відстані R_{lj} , мають вигляд:

$$\Phi(R_{lj}) = \frac{2\Omega_0}{8\pi^3} \int \left[\Phi_0(\vec{q}) + \frac{2\pi}{\Omega_0 q^2} \left(z_1 \frac{\Omega_1}{\Omega_0} + z_2 \frac{\Omega_2}{\Omega_0} \exp(-i\vec{q}\vec{r}) \right)^2 \right] \exp(i\vec{q}\vec{R}_{lj}) d\vec{q}.$$

Для двох атомів Hf парний міжатомний потенціал набуває вигляду

$$\Phi(R_{lj}) = \frac{2\Omega_0}{8\pi^3} \int \left[\Phi_0(\vec{q}) + \frac{2\pi}{\Omega_0 q^2} z^2 \right] \exp(i\vec{q}\vec{R}_{lj}) d\vec{q}.$$

Тут z_1, z_2 — числа вільних електронів атомів, що входять у склад молекули; z — число вільних електронів в атомі Hf; \vec{q} — хвильовий вектор; $\Phi_0(\vec{q})$ — характеристична функція

$$\Phi_0(\vec{q}) = V^2(q)\chi(q)\varepsilon(q),$$

де $\chi(q)$ та $\varepsilon(q)$ описують кореляцію і екранування вільних електронів в досліджуваних системах, визначені в [3]; $V(q)$ — Фур'є-перетворення псевдопотенціалу.

При відомих значеннях псевдопотенціалу $V(q)$ і структурного фактора кристалічної ґратки $S(q)$ можна визначити питомий електроопір за формулою [4]

$$\rho = c \cdot N \int_0^2 |S(q)|^2 |V(q)|^2 x^3 dx,$$

де $x = q/k_F$ — імпульс Фермі; N — число елементів (атомів, молекул) в кристалі, а $c = 3\pi m\Omega/(8\hbar e^2 E_F)$. Тут m, e — маса та заряд електрона; Ω — об'єм атома чи молекули; E_F — енергія Фермі. При обчисленні структурного фактора та хвильових векторів враховуємо, що Hf має ГЦУ ґратку, а HfB — кубічну.

Підставляючи значення псевдопотенціалу та структурного фактора для елементів Hf та HfB, отримуємо питомий електроопір для цих компонентів. Для Hf $\rho = 29,77 \cdot 10^{-6}$ Ом · см, а експериментальне значення — $30 \cdot 10^{-6}$ Ом · см [5]. Для HfB — $\rho = 18,775 \cdot 10^{-6}$ Ом · см, експериментальне значення не визначено.

Енергію взаємодії молекул можна подати як суму

$$U_{AA} = \frac{1}{N} \sum_{lj} \Phi(\vec{R}_{lj})$$

парних міжмолекулярних (міжатомних) потенціалів, де \vec{R}_{lj} — відстань між атомами або молекулами l та j ; N — число атомів чи молекул в представленому об'ємі.

Для розрахунку енергії взаємодії різних молекул обираємо середній об'єм та заряд молекули при наявності двох елементів A та B

$$\bar{\Omega} = \frac{1}{2}(\Omega_A + \Omega_B); \quad \bar{z} = \frac{1}{2}(z_A + z_B),$$

де Ω_A, z_A та Ω_B, z_B — об'єм і заряд елементів A та B .

Зображуємо $\Phi_0(q)$ у вигляді

$$\Phi_0(q) = V_A(q)V_B(q)\bar{\chi}(q)\bar{\varepsilon}(q).$$

Тут V_A та V_B — псевдопотенціали елементів типу A та B , $\bar{\chi}(q)$ та $\bar{\varepsilon}(q)$ — функції, що враховують обмінно-кореляційні ефекти та екранування вільного електронного газу усередненого об'єму, а енергія взаємодії елементів на відстані R буде

$$\Phi_{AB}(R) = \frac{2\bar{\Omega}}{(2\pi)^3} \int_0^{2k_F} \left[\Phi_0(q) + \frac{2\pi}{\Omega q^2} \bar{z}^2 \right] \exp(i\vec{q}\vec{R}) d\vec{q}$$

(\vec{q} — хвильовий вектор для змішаної структури). Оскільки важко визначити вектори змішаних структур, проводимо чисельне інтегрування за q в інтервалі $[0 - 2k_F]$ (k_F — імпульс Фермі для усередненого об'єму).

Для обчислення енергії U_{AB} необхідно обрати межу стиковки елементарних комірок двох компонентів. При обчисленні енергії взаємодії двох компонентів враховано всі можливі конфігурації стиковок комірок. Були обрані ті значення U_{AB} , для яких система є стійкою (тобто має мінімальну енергію).

На основі зроблених допущень енергію твердого розчину з концентрацією C можна подати, за аналогією [6], у вигляді

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

а вільну енергію —

$$F = C^2 U_{AA} + (1 - C)^2 U_{BB} + C(1 - C) U_{AB} + kT [C \ln C + (1 - C) \ln(1 - C)] - T [C S_A + (1 - C) S_B],$$

де k — стала Больцмана; S_A та S_B — ентропії компонентів; C — концентрація компонента A .

Ентропію компонентів можна визначити за значеннями енергії теплових коливань кристалічної ґратки. Використовуємо модель Ейнштейна, де всім коливанням приписується одна й та сама частота. Для енергії теплових коливань (що припадають на одну молекулу) при температурі T маємо [5]

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

Знаходимо теплоємність γ_Ω (при сталому об'ємі) через енергії коливань ґратки

$$\gamma_\Omega = \frac{k \left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1\right)^2}.$$

Ентропію компонентів визначаємо із співвідношення

$$dST = \gamma_\Omega dT.$$

Частоту коливань визначаємо за формулою [5]

$$\omega^2 = \frac{\alpha}{M}.$$

Тут $\alpha = \partial^2 E / \partial c^2$ при $c = c_0$ — силова стала; M — маса молекули; E — енергія міжплощинної взаємодії (c — параметр ґратки, перпендикулярний до площин, що коливаються; c_0 — його значення в рівноважному стані кристала).

Обчислення енергії міжплощинної взаємодії проводилося за схемою, наведеною в роботі [7]. Отримані такі значення частоти коливань молекул компонентів: для Hf — $\omega = 0,0623 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$; для HfB — $\omega = 0,04 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$.

Обчислені значення енергії взаємодії між компонентами в досліджуваних системах подано в табл. 1, де також наведено параметри ґратки елементарних комірок, що визначені за умови мінімуму повною енергії системи.

Енергія змішування визначається через величину

$$\Delta U = U_{AB} - 0,5 \cdot (U_{AA} + U_{BB}).$$

Як індикатор утворювання евтектики в твердій фазі використовуємо умову [6]

$$\Delta U > 2kT,$$

де T — будь-яка температура з області існування даної фази ($\Delta U = 0,1743 \cdot 10^{-18}$ Дж, $2kT_{\max} = 0,06157 \cdot 10^{-18}$ Дж).

Для системи НfВ $\Delta U > 2kT_{\max}$, де T_{\max} — максимальна температура даної фази, тобто температура плавлення тугоплавкого компонента.

Термодинамічний потенціал для досліджуваного сплаву в системі $A - B$ для твердої фази можна подати у вигляді

$$F = C^2 U_{AA} + (1 - C)^2 U_{BB} + 2C(1 - C)U_{AB} + Tk[C \ln(C) + (1 - C) \ln(1 - C)] - \\ - kT \left\{ C \left[\left(1 + \frac{1}{\exp(\hbar\omega_A/kT) - 1} \right) \frac{\hbar\omega_A}{kT} - \ln \left| \exp \left(\frac{\hbar\omega_A}{kT} \right) - 1 \right| \right] + \right. \\ \left. + (1 - C) \left[\left(1 + \frac{1}{\exp(\hbar\omega_B/kT) - 1} \right) \frac{\hbar\omega_B}{kT} - \ln \left| \exp \left(-\frac{\hbar\omega_B}{kT} \right) - 1 \right| \right] \right\},$$

де ω_A та ω_B — частоти коливань молекул A та B .

Склад сплаву в системі $A - B$, а також температуру в точці евтектики визначаємо з умов:

$$\frac{\partial F}{\partial C} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial C^2} > 0 \right); \\ \frac{\partial F}{\partial T} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} < 0 \right).$$

У підсумку отримуємо системи алгебраїчних рівнянь з двома невідомими C_E та T_E .

Розв'язуючи цю систему рівнянь, отримуємо концентрацію $C_E = 0,77$ і температуру $T_E = 2173$ °K в точці евтектики.

Якщо подати двокомпонентну систему Нf–НfВ як набір елементарних провідників, пов'язаних між собою паралельно або послідовно, то можна обчислити питомий електроопір композиційного матеріалу [6].

Вздовж осі росту композиційного матеріалу для питомого електроопору можна записати

$$\frac{1}{\rho_{II}} = \frac{1}{\rho_1 C_1^\Omega} + \frac{1}{\rho_2 C_2^\Omega},$$

де ρ_1 та ρ_2 — питомі електроопори компонентів, а C_1^Ω та C_2^Ω — їх об'ємні долі.

Таблиця 1. Енергетичні характеристики та параметри ґратки Нf, НfВ

Елемент	Параметри ґратки a, c н. м.		Енергія $-U_{ij}$, Дж
	Розрахунок	Експеримент [5]	
Нf	0,325; 0,495	0,319; 0,505	$U_{AA} = 0,154369 \cdot 10^{-18}$
НfВ	0,4586	0,462	$U_{BB} = 0,378235 \cdot 10^{-18}$
Нf–НfВ			$U_{AB} = 0,020378 \cdot 10^{-18}$

Об'ємні долі визначаються із співвідношення

$$C_A^\Omega = \frac{\Omega_A C_E}{\Omega}, \quad C_B^\Omega = \frac{\Omega_B(1 - C_E)}{\Omega},$$

де Ω — об'єм композиційного матеріалу,

$$\Omega_A C_E + \Omega_B(1 - C_E) = \Omega.$$

Об'ємні долі для Hf $C_A^\Omega = 0,711$ та $C_B^\Omega = 0,289$ для HfB.

Поперек осі росту композиційного матеріалу маємо:

$$\rho_\perp = C_1^\Omega \rho_1 + C_2^\Omega \rho_2.$$

Питомий електроопір $\rho_{II} = 4,3189 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а $\rho_\perp = 26,592 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Результати обчислювального експерименту на базі псевдопотенціального підходу підтвердили:

повну взаємну нерозчинність компонент у системі Hf–HfB;

узгодженість фізичних параметрів компонент із відповідними експериментальними значеннями;

існування евтектичного сплаву в системі Hf–HfB.

1. *Розробка технології виготовлення металокерамічних матеріалів на основі сполук гафнію і бору: Звіт по науково-технічному проекту Київ. нац. ун-ту ім. Т. Шевченка та НАН України № 0104. – 007647. – 2008 р.*
2. *Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А.* Бориды. – Москва: Атомиздат, 1975. – 375 с.
3. *Пшлянкевич А. Н., Закарян Д. А.* Модельный нелокальный псевдопотенциал. 1. Простые металлы; 2. Алмаз и BN; 3. Переходные металлы // Укр. физ. журн. – 1985. – **30**, № 12. – С. 1861–1865; 1986. – **31**, № 1. – С. 93–96; 1986. – **31**, № 4. – С. 609–615.
4. *Харрисон У.* Псевдопотенциалы в теории металлов. – Москва: Мир, 1968. – 266 с.
5. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. – Москва: Наука, 1976. – 791 с.
6. *Сомов А. И., Тихоновский М. А.* Эвтектические композиции. – Москва: Металлургия, 1975. – 303 с.
7. *Закарян Д. А., Картузов В. В.* Расчет теоретической прочности алмазоподобных материалов, исходя из энергии взаимодействия атомных плоскостей // Доп. НАН України. – 2006. – № 7. – С. 94–99.

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

Надійшло до редакції 13.07.2009

D. A. Zakaryan, V. V. Kartuzov,

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. A. Makara, A. V. Khachatryan**

Computer modeling of conditions of the formation of the eutectic in the Hf–HfB system

The thermodynamical potential of the double system Hf–HfB is built by the method of pseudopotentials. The energy of thermal vibrations is calculated within the framework of the Einstein model with the use of the energy of interaction between atomic planes. The appraised energy of mixing confirms the formation of the eutectic. The concentrations of components and the temperature at the eutectic point are determined. Specific electrical resistances for components and the whole system are calculated.