

Д. А. Закарян

Механические характеристики квазибинарных эвтектических композитов с учетом влияния межкомпонентного взаимодействия на границе раздела

(Представлено академиком НАН Украины В. В. Скороходом)

С помощью метода априорного псевдопотенциала вычислены теоретическая прочность композита LaB_6-ZrB_2 с эвтектическим составом, максимальная деформация с учетом влияния границ компонент, а также получена зависимость теоретической прочности от концентрации компонент.

Представление об эвтектиках как о простой механической смеси мелких кристаллов давало основание считать, что механические и некоторые другие свойства сплавов, относящихся по составу к двухфазной области эвтектических систем, должны изменяться аддитивно с изменением концентрации. К. А. Осипов [1] отметил ошибочность распространенного представления об аддитивном изменении твердости и ряда других механических свойств сплавов, относящихся по составу к двухфазной области диаграммы состояния с эвтектикой, и подчеркнул, что такая аддитивность может появляться лишь при определенных условиях и ее следует считать частным случаем. Общим же правилом является нелинейная зависимость механических свойств от состава двухфазного сплава, а аддитивность может появляться лишь при определенных условиях.

В работах [2–4] выполнен ряд исследований межатомных взаимодействий на поверхности раздела эвтектических фаз. Установлено, что энергетические состояния атомов в граничных слоях и в объеме эвтектических фаз существенно различаются, изменены также и значения межатомных связей в этих слоях. Эти данные подтверждают, что эвтектики представляют собой не механическую смесь фаз, а единую систему взаимодействующих фаз.

Квазибинарный эвтектический композит — это система, состоящая из двух чистых компонент (если отсутствует растворимость компонент) и границы контакта между ними, которая может быть когерентной, полуккогерентной и т. д., в зависимости от соотношения параметров их кристаллических решеток.

Если известен общий принцип вычисления теоретической прочности при одноосных растяжениях через значения энергии системы для чистых компонент, то такая задача для композита является достаточно неоднозначной и сложной в связи с необходимостью учета влияния границы стыковки компонент.

Рассмотрим выражение для полной энергии системы в расчете на одну молекулу в рамках метода псевдопотенциалов, полученную при суммировании парных межмолекулярных взаимодействий, которые определяются [5] по формуле

$$U = \frac{1}{N} \sum_{l,j} \Phi(R_{lj}), \quad (1)$$

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

где U_{ec} — электростатическая энергия; R_{ij} — расстояние между молекулами i и j , а

$$\Phi(q) = V^2(q)\chi(q)\varepsilon(q). \quad (3)$$

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

Если концентрация A компоненты C , то для энергии системы из двух компонент (A и B) можно записать

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

Здесь

$$U_{AA}C^2 = \frac{1}{2N} \sum_{i \neq j} \Phi_{AA}(R_{ij}), \quad (5)$$

$$U_{BB}(1-C)^2 = \frac{1}{2N} \sum_{i \neq j} \Phi_{BB}(R_{ij}), \quad (6)$$

$$U_{AB} \cdot 2C(1-C) = \frac{1}{2N} \sum_{i \neq j} \Phi_{AB}(R_{ij}). \quad (7)$$

Предполагается, что в композите оба кристалла являются идеальными; в первой компоненте имеются лишь связи А–А, во второй компоненте — связи В–В, на поверхности раздела — только связи А–В. Тогда соотношение (4) можно представить в виде

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

где

$$U^*_{AA} = U_{AA} + U_{AB} \frac{1-C}{C}, \quad (9)$$

$$U^*_{BB} = +U_{BB} + U_{AB} \frac{C}{1-C}. \quad (10)$$

Напряжения вдоль оси z определяются по формуле [6]

$$\sigma_z = \frac{1}{S_i d} \frac{\partial U_{ii}(d)}{\partial e_z}, \quad (11)$$

где e_z — относительная деформация; U_{ii} — это U_{AA} или U_{BB} ; d — параметр кристаллической решетки по направлению оси деформации; S_i — площадь фрагмента атомной плоскости в представительной ячейке, перпендикулярной оси деформации.

Для вычисления физико-механических характеристик композита необходимо найти зависимость энергии (электрон-ионной системы) от параметра кристаллической решетки системы. Для этого необходимо ввести общий параметр решетки для квазибинарного эвтектического композита, который нетривиален, так как каждая компонента системы кристаллизуется со своей кристаллической структурой. Для решения данной задачи введем понятие

“виртуального” кристалла вдоль границы стыковки, объем ячейки которого зависит от состава данного композита $\Omega = C\Omega_A + (1 - C)\Omega_B$ (C — концентрация одной из компонент квазибинарного композита). Система имеет общий параметр решетки и, соответственно, вычисление теоретической прочности для таких систем проводится обычно. Если виртуальный кристалл представить как смесь двух компонент и учитывать, что каждой ячейке соответствует одна молекула, можно вычислить полную энергию системы аналогично тому, как это делается для сплавов типа замещения.

Стандартной методикой вычисляем теоретическую прочность при одноосных растяжениях, считая, что ось деформации виртуального кристалла параллельна оси деформации для чистых компонент. После вычисления прочности при одноосных деформациях (направление деформации фиксировано, оно совпадает с направлением оси волокон), мы выделяем вклад, полученный от члена U_{AB} (т. е. ту часть, которая отвечает за взаимодействие A – B). В итоге имеем следующие слагаемые:

$$\sigma_A = \frac{1}{d_A S_A} \frac{\partial U_{AA}(d_A)}{\partial e_z}; \quad \sigma_B = \frac{1}{d_B S_B} \frac{\partial U_{BB}(d_B)}{\partial e_z}; \quad \sigma_{AB} = \frac{1}{d_V S_V} \frac{\partial U_{AB}(d_V)}{\partial e_z}. \quad (12)$$

Здесь σ_A, σ_B — теоретические прочности компонент с учетом их кристаллической решетки; d_A, d_B, d_V — параметры элементарной ячейки компонент A, B и виртуальной ячейки по направлению оси деформации; S_A, S_B и S_V — площади фрагментов атомных плоскостей в соответствующих ячейках, перпендикулярных оси деформации.

Эффективное взаимодействие между элементами A – A с учетом влияния границы A – B можно представить как первое слагаемое в (8), а второе слагаемое, соответственно, — как эффективное взаимодействие между B – B . Соответствующие значения теоретической прочности будут равны:

$$\sigma_A^* = \left[\frac{1}{d_A S_A} \frac{\partial U_{AA}(d_A)}{\partial e_z} + \frac{1 - C}{C} \frac{1}{d_V S_V} \frac{\partial U_{AB}(d_V)}{\partial e_z} \right] = \sigma_A + \frac{1 - C}{C} \sigma_{AB} \quad (13)$$

$$\sigma_B^* = \left[\frac{1}{d_B S_B} \frac{\partial U_{BB}(d_B)}{\partial e_z} + \frac{C}{1 - C} \frac{1}{d_V S_V} \frac{\partial U_{AB}(d_V)}{\partial e_z} \right] = \sigma_B + \frac{C}{1 - C} \sigma_{AB}. \quad (14)$$

По правилу смесей, без учета влияния границ стыковки двух компонент прочность квазибинарных систем будет равна

$$\sigma_C = \Omega_A \sigma_A + \Omega_B \sigma_B, \quad (15)$$

а с учетом влияния границ стыковки имеем

$$\sigma_C^\bullet = \Omega_A \sigma_A^\bullet + \Omega_B \sigma_B^\bullet, \quad (16)$$

где Ω_A, Ω_B — объемные доли компонент системы эвтектического состава.

Подробное исследование проводилось на примере системы LaB_6 – ZrB_2 , так как остальные интересные нас компоненты TiB_2 и HfB_2 по структуре и свойствам очень близки к ZrB_2 . Вычисление максимальной деформации и теоретической прочности проводилось без учета и с учетом влияния границ стыковки компонент в системе. В табл. 1, 2 приведены результаты вычислительного эксперимента. Выбор максимальной деформации производится, исходя из диаграммы напряжение–деформация для каждой компоненты.

Таблица 1. Значение максимальной деформации и теоретической прочности (ГПа) для компонент и композита без учета добавочного члена (δ_{\max} , σ_{\max}) и с его учетом (δ_{\max}^* , σ_{\max}^*) ($\sigma_i(\delta_{\max})_B$ — теоретическая прочность матрицы при максимальной деформации диборида, $\sigma_i(\delta_{\max}^*)_B$ — та же прочность, но с учетом влияния границ)

Компонент	δ_{\max}	σ_{\max}	$\sigma_i(\delta_{\max})_B$	δ_{\max}^*	σ_{\max}^*	$\sigma_i(\delta_{\max}^*)_B$
ZrB ₂	0,099	39,060		0,116	43,170	
LaB ₆	0,160	31,589	27,150	0,157	32,200	29,780
LaB ₆ –ZrB ₂	0,099		29,075	0,116		32,209

Таблица 2. Максимальная деформация и теоретическая прочность композита при разных концентрациях компонент ($C_B = 1 - C$ — концентрация ZrB₂)

C_B	0,2	0,25	0,28	0,3	0,31	0,32	0,35	0,5
δ_{\max}	0,1181	0,1171	0,1165	0,1160	0,1155	0,1150	0,1140	0,1110
σ_{\max} , ГПа	31,457	31,560	31,860	32,027	31,999	31,999	32,450	33,703

Максимальная деформация (δ_{\max}) составляет 0,099 для ZrB₂ и 0,16 — для LaB₆ без учета добавочного члена, а с учетом влияния границ стыковки двух компонент увеличивается значение максимальной деформации до 0,1161 в случае ZrB₂ и уменьшается для LaB₆.

Если считать, что у матрицы максимальная теоретическая прочность в чистом виде составляет 31,589 ГПа, то явно видно, что у композита, с учетом влияния границ контакта, теоретическая прочность больше, чем максимальная прочность чистой компоненты А.

С помощью формул (13), (14), (16) вычисляем теоретическую прочность и соответствующую максимальную деформацию при разных концентрациях компонент в системе LaB₆–ZrB₂. В табл. 2 приведены результаты вычисления для максимальной теоретической прочности доэвтектического, эвтектического и перэвтектического состава.

С увеличением концентрации ZrB₂ максимальная деформация композита уменьшается, при этом увеличивается теоретическая прочность. При $C_B = 0,3$ прочность композита имеет локальный максимум в области $0 < C_B < 0,33$. Дальнейшее увеличение концентрации ZrB₂ приводит к постепенному увеличению теоретической прочности композита, максимальное значение которой достигается при $C_B = 1$.

Учет взаимодействия компонент в композитах на границе стыковки повышает значение максимальной деформации тугоплавкого компонента в композите и значение теоретической прочности композита в целом.

Полученный локальный максимум теоретической прочности для композита в точке эвтектики является подтверждением того, что эвтектика не является простой механической смесью и для нее характерна не только минимальная температура образования, но и повышенные механические свойства.

1. Осипов К. А. Вопросы теории жаропрочности металлов и сплавов. — Москва: Изд-во АН СССР. — 1960. — 265 с.
2. Кахраманов К. Ш., Дидык В. В. Исследование природы межфазного взаимодействия в эвтектике // Металлофизика. — 1981. — 3, № 1. — С. 31–39.
3. Дутчак Я. И., Кавич И. В., Шевчук П. И. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры некоторых простых эвтектических сплавов // Укр. физ. журн. — 1977. — 22, № 5. — С. 822–828.
4. Падерно В. Н., Падерно Ю. Б., Мартыненко А. Н., Филиппов В. Б. Структурный аспект формирования волокнистой вязкой керамики на основе боридов // Электрон. микроскопия и прочность материалов. — 1995. — С. 95–112.

5. Zakaryan D., Kartuzov V., Kartuzov E. et al. Calculation of composition in $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$, $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ eutectics by means of pseudopotential method // J. of the Europ. Ceramic Soc. – 2011. – **31**, No 7. – P. 1305–1308.
6. Закарян Д. А., Картузов В. В., Хачатрян А. В. Прочностные характеристики материалов в системе $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$ (Me–Ti, Zr) // Тр. ИПМ НАНУ. Сер. Моделирование в материаловедении, Мат. модели и вычисит. эксперимент в материаловед. – 2013. – Вып. 15. – С. 46–49.

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

Поступило в редакцию 06.06.2014

Д. А. Закарян

Механічні характеристики квазібінарних евтектичних композитів з урахуванням впливу міжкомпонентної взаємодії на межі поділу

За допомогою методу апіорного псевдопотенціалу обчислено теоретичну міцність композита $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ з евтектичним складом, максимальну деформацію з урахуванням впливу кордонів компонент, а також отримано залежність теоретичної міцності від концентрації компонент.

D. A. Zakarian

Mechanical characteristics of quasibinary eutectic composites with regard for the influence of an intercomponent interaction at the interface

The theoretical strength of composite $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ at the eutectic point is calculated, by using the method of a priori pseudopotential. The maximum strain with regard for the influence of the component boundaries is calculated, as well as the dependence of the theoretical strength on the component concentrations.