

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича  
Кваліфікаційна наукова,  
праця на правах рукопису

**ЗАКАРЯН ДОРА АРАМАІСІВНА**

УДК 539.2

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ПЕРШОПРИНЦИПНІ МЕТОДИ РОЗРАХУНКУ ФІЗИЧНИХ  
ХАРАКТЕРИСТИК ТУГОПЛАВКИХ БІНАРНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ  
КОМПОЗИТІВ**

01.04.07- Фізика твердого тіла  
Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Викоростання ідей,  
результатів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ Д. А. Закарян  
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий консультант **Фірстов Сергій Олексійович**, академік НАН України,  
доктор фізико - математичних наук, професор

Київ – 2018



## АНОТАЦІЯ

**Закарян Д. А. Першопринципні методи розрахунку фізичних характеристик тугоплавких бінарних евтектичних композитів.**

Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ 2017.

Розроблена методика побудови термодинамічного потенціалу двокомпонентних композитів в рамках єдиної теорії (метод псевдопотенціалу) послужила основою для отримання нового уявлення вільної енергії (потенціалу Гельмгольца) у вигляді суми енергії взаємодії представницьких елементів компонент замість звичної внутрішньої енергії взаємодіючих атомів. Показано, що для визначення складу і температури в точці евтектики досить побудувати термодинамічний потенціал для системи в твердому стані. З умов екстремуму термодинамічного потенціалу отримана система рівнянь, розв'язок якого визначає склад і температуру плавлення композиту в точці евтектики.

Дана оцінка концентрації і температури в точці евтектики для будь-якої двокомпонентної системи в залежності від розмірів композиту у вигляді універсальної аналітичної формули.

Оцінена залежність повної енергії електрон-іонної системи композиту від розташування атомів по лінії стикування границь двох компонент. Для обчислення енергії міжфазної взаємодії введено поняття «віртуальної комірки», що складається з частин представницьких елементів компонент по лінії стикування. Проведено обчислювальний експеримент при різних варіаціях розташування атомів і знайдено (при даному об'ємі «віртуальної комірки»), енергетично найвигідніше розташування атомів виходячи з

мінімуму повної енергії. При цьому об'єм віртуальної комірки формується з об'єму двох компонент з урахуванням їх концентраційного співвідношення. При обчисленні енергії міжкомпонентних взаємодій враховано число і стан зовнішніх електронів, зайнятий атомом об'єм, тип кристалічної структури, відстані між атомами уздовж лінії контакту двох компонент (вони повинні бути близькі, щоб забезпечити утворення квазікогерентної границі).

Запропонований метод виявився досить точним, про що свідчить відсутність розв'язку системи рівнянь (розв'язок якої визначає склад і температуру плавлення композиту в точці евтектики) для  $\text{SiC} - \text{B}_4\text{C}$ , яка, відповідно до експерименту, може утворити евтектичну систему тільки при наявності чистого вуглецю. В роботі показано, що для утворення квазікогерентної границі необхідна зміна стехіометричного складу карбїду бору ( $\text{B}_{12}\text{C}_3$  переходить в  $\text{B}_{13}\text{C}_2$ ), що призводить до появи зайвого вуглецю.

Аналітично отримані узагальнені формули, що описують залежності концентрації і температури в точці евтектики від різниці температур плавлення компонент для двокомпонентних композитів типу борид – борид, борид – карбїд, карбїд – карбїд, метал – метал, метал – карбїд.

На основі аналізу результатів, з обчислювального експерименту, представлені моделі для опису механізму утворення і визначення температури плавлення евтектичних систем.

Представлено два способи обчислення теоретичної міцності кристалів (компонент) при одноосьових деформаціях виходячи зі структури компонент.

Представлені теоретичні розробки нових методів, які дозволяють обчислити енергії взаємодії щільноупакованих атомних площин в матеріалах з ГЩУ ґратками, а також для матеріалів з алмазоподібною структурою. Метод узагальнений для шаруватих матеріалів (діхалкогенідів при інтеркаляції воднем).

При відсутності щільноупакованих атомних площин в кристалічних структурах монокристалів, теоретична міцність визначається через енергію

електрон-іонної системи, що припадає на представницький об'єм, в разі  $\text{LaB}_6$  або  $\text{MeB}_2$  – це об'єм елементарної комірки.

В роботі оцінено вплив розмірного фактора на фізичні характеристики як кристалів так і композитів, що мають нанорозмір.

Побудовані (на основі методу псевдопотенціалу) моделі, що описують вплив масштабного фактора на енергії взаємодії атомних площин.

На основі результатів обчислень виведені співвідношення, що описують зв'язок концентрації і температури евтектики від розміру пластини двокомпонентних композитів. Отримано, що зменшення розміру композиту призводить до збільшення концентраційної частки зміцнюючої фази і до зменшення температури евтектики. Хід відносної зміни евтектичної концентрації і температури від розміру композиту однаковий для різних двокомпонентних систем.

Отримана залежність міцності  $\sigma(d)$  від розміру модельного зразка  $d$  має універсальний характер для будь-якого матеріалу і представляється у вигляді  $\sigma(d)/\sigma_0 = 1 - K \cdot d^{-1}$  з коефіцієнтом  $K$ , який визначається через параметри кристалічної ґратки (теоретична міцність  $\sigma_0$  відноситься до об'ємних матеріалів).

Для дослідження температурної залежності фізичних властивостей бінарних евтектичних систем сконструйована модель **«квазігармонійного наближення»** на основі методу псевдопотенціалів. Ця модель допускає облік негармонійних ефектів, пов'язаних з тепловим розширенням матеріалів, в рамках гармонійного наближення. Доведено, що поява стрибкоподібної зміни лінійного коефіцієнта термічного розширення (ЛКТР)  $\text{LaB}_6$  пов'язана з енергетичним станом комплексу  $\text{B}_6$ . Комплекс  $\text{B}_6$  проявляє себе як енергетично стійка система і при відносно низьких температурах не бере участі в процесі розширення матеріалу.

В роботі аналітично отримані формули, що описують міжфазну взаємодію в бінарних композитах. За допомогою цих співвідношень

представлені нові правила для обчислення фізико-механічних характеристик композитів, зокрема – **«модифіковане правило сумішей»**. Нове правило відрізняється від загальноприйнятого підходу, в якому вважалося, що внесок кожної фази в величину властивості суміші визначається властивістю цієї фази і її концентрацією в суміші. При такому визначенні, ізотерма склад-механічні властивості для цих сплавів виражається прямою лінією, і евтектична точка на такій ізотермі ніяк не виділяється, що суперечить реальності. Отриманий в роботі локальний максимум міцності для композиту в точці евтектики за допомогою «модифікованого правила», є підтвердженням того, що для евтектики характерні не тільки мінімальна температура утворення, але і не адитивні фізико-механічні характеристики в залежності від концентрації, та явно виражені характеристики в точці евтектики .

Отримані точні оцінки впливу міжкомпонентної взаємодії на фізичні характеристики композитів (склад і температура плавлення в точці евтектики, модуль пружності, теоретична або гранична міцність).

Відношення модулів пружності при температурі  $T$  і при абсолютно нульовій температурі ( $E(T)/E(T=0)$ ) (або відношення теоретичної міцності  $\sigma(T)/\sigma_0$ ) від відносної температури ( $T/T_{max}$ ) описується одним і тим же законом (отриманим аналітично) для боридів і металів (даний факт підтверджений експериментально для металів).

Досліджено фізико-механічні характеристики бінарних композитів з урахуванням міжкомпонентної (або міжфазної, при обмеженій розчинності компонент) взаємодії в залежності від температури.

Визначальними в фізичних властивостях характеристик матеріалу, при високих температурах, є енергія міжатомних зв'язків і температура плавлення сполук.

Граничну міцність евтектичного композиту з крихкою зміцнюючою фазою, орієнтованою уздовж осі розтягування, можна отримати при максимальній деформації ( $\epsilon_{max}$ ) крихкої фази при розтягуванні. Вважається,

що руйнування композиції відбувається в результаті одночасного руйнування рівномічних волокон в одному перерізі при досягненні  $\varepsilon_{max}$  – максимальної деформації.

Гранична міцність боридів і боридних композитів змінюється експоненційно залежно від температури. В інтервалі температур ( $1300\text{K} < T < 2200$ ) для  $\text{LaB}_6$  і композиту  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$ , спостерігається відхилення в залежності теоретична міцність-температура, що є наслідком нестандартної зміни коефіцієнтів термічного розширення компоненти  $\text{LaB}_6$  в системі.

***Ключові слова:** метод псевдопотенціалу, розмірний фактор, енергія електрон-іонної системи, модуль пружності, міжкомпонентна взаємодія, теоретична міцність, коефіцієнт термічного розширення.*

## **Abstract**

**Zakaryan D.A. First-principles methods for calculating the physical characteristics of refractory binary eutectic composites. – Manuscript.**

Thesis for doctor's degree by speciality 01.04.07 – solid state physics.- Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 2018.

For refractory materials was developed the method for calculating the elastic characteristics and theoretical strength for uniaxial deformations. A model is developed for assessing the strength of nanocrystals, depending on their size and shape.

It is shown that in order to determine the composition and temperature at the eutectic point, it is sufficient to construct a thermodynamic potential for a system in

the solid state, which has a maximum in concentration and a minimum in temperature. From the extreme point of the thermodynamic potential, a system of equations is obtained whose solution determines the composition and melting temperature of the system at the eutectic point. To study the temperature dependence of the physical properties of binary eutectic systems, a "quasi-harmonic approximation" model is constructed on the basis of the pseudopotential method. This model allows inclusion of nonharmonic effects associated with the thermal expansion of materials within the framework of the harmonic approximation. An approach is presented to solve the problem of taking into account the intercomponent interaction, as well as the temperature dependence of the physical characteristics. Taking into account the intercomponent interaction leads to an increase in the permissible degree of deformation of the refractory component, which ultimately contributes to an increase in the ultimate strength of the binary system. Based on the results of the computational experiment, the role of the intercomponent interaction in the formation of eutectic systems was studied.

The generalized formulas describing the concentration and temperature dependences at the eutectic point on the difference between the melting points of the components for two - component composites such as boride boride, boride - carbide, carbide - carbide, metal - metal, metal carbide are obtained analytically.

The modified rule of mixtures - analytical formulas for calculating the physical characteristics of composites taking into account inter-component interaction are obtained and used, instead of the generally accepted rule of mixtures, which did not reflect the characteristics of composites with eutectic composition.

This methodology for the evaluation of concentration and temperature for any two-component eutectic, depending on the size of the composite in the form of a universal analytical formula is developed.

The exact estimates of the influence of inter-component interaction on the physical characteristics of the composites (composition and melting temperature at the eutectic point, the elastic modulus, theoretical or marginal strength) are obtained.



The change in the stoichiometric composition of  $B_4C$  ( $B_{12}C_3 - B_{13}C_2$ ) creates conditions for the formation of eutectics in the system  $B_4C - SiC$  with minimal distortion of the interface of the two components.

The dependence of the relative value of the modulus of elasticity ( $E(T)/E(T=0)$ ) (or theoretical strength) on temperature ( $T/T_{max}$ ) is described by the same law (obtained analytically) for borides and metals (is universal).

The obtained dependence of the strength  $\sigma(d)$  on the size of the model sample  $d$  is universal for any material and is represented as  $\sigma(d)/\sigma_0 = 1 - K \cdot d^{-1}$  with coefficient  $K$ , defined by the parameters of the crystalline lattices (theoretical strength  $\sigma_0$  refers to bulk materials).

*Keywords: Method of pseudopotentials, size factor, electron-ion system energy, modulus of elasticity, interfacial interaction, theoretical strength, quasi-harmonic approximation, coefficient of thermal expansion.*

**За темою дисертації опубліковані наступні праці:**

1. Закарян Д.А. Расчет теоретической прочности алмазоподобных материалов, исходя из энергии взаимодействия атомных плоскостей/ Д.А. Закарян, В.В. Картузов // Доп. НАНУ. – 2006. - №7. – С. 94-99.
2. Закарян Д.А. Комп'ютерне моделювання умов утворення евтектики в системі Hf-HfB / Д.А. Закарян, В.В. Картузов, В.А. Макара, А.В. Хачатрян // Доповіді НАНУ. - 2010. - №5. - С. 95-100.
3. Закарян Д.А. Моделирование влияния масштабного фактора на теоретическую прочность наночастицы с алмазоподобной структурой/ Д.А. Закарян, В.В. Картузов // Доп. НАНУ. – 2008. - №2. – С.101-108.
4. Zakarian D. Calculation of composition in  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  and  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  eutectics by means of pseudopotential method / D. Zakarian, V. Kartuzov, E. Kartuzov, A. Khachatrian' and A. Sayir //Journal of the European Ceramic Society. - 2011. - V.31, №7 –P. 1305-1308.
5. Закарян Д.А. Псевдопотенциальный расчет характерных параметров эвтектики керамических композиционных материалов/ Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян // Металлофизика и новейшие технологии. - 2011. - 33. - С. 503-507.
6. Закарян Д.А. Исследование фазового равновесия в системе жидкость – твердое тело квазибинарных эвтектических композитов из первых принципов.// Доповіді НАНУ.- 2012.- № 7. - С. 82-87.
7. Zakarian D. Pseudopotential method for calculating the eutectic temperature and concentration of the components of the  $\text{B}_4\text{C} - \text{TiB}_2$ ,  $\text{TiB}_2 - \text{SiC}$ , and  $\text{B}_4\text{C} - \text{SiC}$  systems/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian// Powder Metallurgy and Metal Ceramics. Springer - 2009. - Vol. 48, № 9-10 . – P.588-594.
8. Закарян Д.А. Моделирование межмолекулярного взаимодействия в системе  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  в рамках метода псевдопотенциалов / Д.А. Закарян, А.В. Хачатрян // Доповіді НАНУ. - 2013. - №1. - С. 77-82.

9. Zakarian D. Ab-initio calculation of the coefficients of thermal expansion for  $\text{MeB}_2$  (Me–Ti, Zr) and  $\text{LaB}_6$  borides and  $\text{LaB}_6$ – $\text{MeB}_2$  eutectic composites/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatryan // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. Springer. - 2012.- Vol. 51, № 5 - 6 . – P. 301-306
10. Закарян Д.А. Механические характеристики квазибинарных эвтектических композитов с учетом влияния межкомпонентного взаимодействия на границе раздела // Доповіді НАНУ. - 2014. - №12. - С. 86-90.
11. Закарян Д.А. Вычисление поверхностной энергии контакта компонент в квазибинарных эвтектических системах // Доповіді НАНУ. - 2014. - №11. - С. 82-87.
12. Закарян Д.А. Модель квазигармонического приближения в теории псевдопотенциалов / Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян // Доповіді НАНУ. - 2016. - №4. - С. 55-61.
13. Закарян Д.А. Наночастицы с алмазоподобной структурой и обратный закон Холла-Петча // Доповіді НАНУ. - 2014. - №10. - С. 82-86.
14. Zakarian D. First principles simulation of temperature dependence of the strength in the quasi binary systems  $\text{LaB}_6$  -  $\text{MeB}_2$  with taking into account interfacial interaction / D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatryan // Metal Powder Report, Elsevier. - 2017.- V. 72. - P.- 195-199.
15. Закарян Д.А. Эмпирические расчётные формулы для определения характерных параметров эвтектики в квазибинарных металлокерамических системах/ Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян // Доповіді НАНУ. - 2015.- №1. - С. 72-75.
16. Zakarian D. Phase Boundaries and Interfacial Energy in Quasibinary Boride and Metal Ceramic Eutectic Systems/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatryan // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Springer. - 2015.- Vol. 54, № 7 . – P. 497-502. DOI: 10.1007/s11106-015-9741-4.

17. Zakarian D. Theoretical Strength of Borides and Quasibinary Boride Eutectics at High Temperatures / D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian // Powder Metallurgy and Metal Ceramics Springer. - 2015.- Vol. 54, Issue 3. - P.210-214.
18. Закарян Д.А. Частичная квазибинарная эвтектика в системе  $B_4C - SiC$  // Доповіді НАНУ. 2015.- №12. - С. 64-69.
19. Zakarian D. Prediction of the Mechanical Properties of  $LaB_6 - ZrB_2$  Materials in View of the Effect of Their Intercomponent Boundaries/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian // Strength of Materials. Springer. - 2016. - 48(2). – P. 290-293, (**EBSCO -2017**).
20. Закарян Д.А. Роль межфазного взаємодія в теорії квазибинарних евтектик// Доповіді НАНУ. - 2016.- №12. - С. 50-56.
21. Закарян Д.А. Модель квазігармонічного наближення в теорії псевдопотенціалів / Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян // Доповіді НАНУ.-2016.- №4. - С. 55-61.
22. Картузов В.В. Комп'ютерне моделювання інтеркаляції воднем шаруватих структур діхалькогенідів - перехідних металів / В.В. Картузов, Д.А. Закарян, К.О. Єфімова, Л.М. Куліков Л.М., А.О. Семенов-Кобзар // Металлофізика и новейшие технологии .- 2005. – Т.27, №10. - С. 1361-1368.
23. Zakarian D. Ultimate strength of crystals, nanoparticles and nano-ceramics having diamond-like structure/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian // AIMS Materials Science. - 2016, 3(4): 1696-1703. doi: 10.3934/materci.2016.4.1696.
24. Zakarian D. Modulus of Elasticity of  $LaB_6 - MeB_2$  (Me- Ti,Zr,Hf) Composite at High Temperatures based on the Interfacial interaction / D. Zakarian, A. Khachatrian // J. Global (GISFR). – 2017. - Volume 17, Issue, 1.- P. 27-30.

25. Zakarian D. The temperature dependences of elastic modulus of composites  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  / D. Zakarian, A. Khachatryan // JOJ Materials Science - 2017.- V.2, Issue 1. - P. 1-5.
26. Zakarian D. Isoalation the Influence of the Size Factor on the Eutectic Temperature and the Concentracion of binary Composites // JOJ Materials Science - 2017.-V.2, -Issue 3. - P. 1-3.
27. Закарян Д.А. Исследовчание прочностных характеристик титана на основе вычис. энергии взаимодей. между плотноупакованными атомными плоскостями / Д.А. Закарян, В.В. Картузов // Матем. модели и вычис. эксп. в материаловедении. - 2003.- Выпуск 6. – С. 59-66
28. Закарян Д.А. Расчет теоретической прочности алмаза при всестороннем растяжении и сжатии/ Д. А. Закарян // Матем. модели и вычис. эксп. в материаловедении. - 2005.- Выпуск 7. – С. 32-34.
29. Закарян Д.А. Вычисление силовых тензоров и дисперсионных кривых металлов с кубической структурой / Д.А. Закарян // Матем. модели и вычис. эксп. в материаловедении. - 2001.- Выпуск 5. – С. 57-64.
30. Закарян Д.А. Вычисление псевдопотенциала диэлектриков и исследование их электронной структуры с учетом величины зарядов на связях // Некоторые модели в математ. физике. Сборник научных трудов ИПМ-1997. – С. 44-56.
31. Закарян Д.А. Вычисление из первых принципов максимального уровня насыщения водородом титана / Д. Закарян, В. Картузов, Е. Купрянова // Матем. модели и вычисл. эксп. в материаловедении. - 2010. - Выпуск 12. – С. 64-68.
32. Закарян Д.А. Ab initio вычисление теоретической прочности дихалькогенидов  $\text{MoS}_2$  в зависимости от количества интеркалированного водорода/ Д.А. Закарян //Матем. модели и вычисл. эксп. в материаловедении. - 2012.- Выпуск 14. – С. 79- 82.

33. Закарян Д.А. Прочностные характеристики материалов в системе  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  (Me – Ti, Zr, Hf) / Д.А. Закарян, А. В. Хачатрян// Матем. модели и вычис. эксп. в материаловедении. – 2013. – Выпуск 15. – С. 46-49.
34. Закарян Д.А. Моделирование из первых принципов температурной зависимости прочности в системах  $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$ ,  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  с учетом интерфейса // Матем. модели и вычис. эксп. в материаловедении. – 2016. – Выпуск 18. – С. 56- 63.
35. Zakarian D. Temperature and Concentration Dependence of the Mechanical Properties of Boride Composites with the Influence of the Interactions between the Constituent Parts / D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian // EPMA. - Powder Metallurgy and Metal Ceramics ISSN:1068-1302 Publication-Date:2015-11, (**ProQuest**).
36. Zakarian D. Calculation of characteristic parameters of composite nonoxide eutectics being based on the method of pseudopotential / D. Zakarian, V. Kartuzov, E. Kartuzov, A. Khachatrian, and A. Sair // Directionally solidified 3, Eutectic ceramics, November 2009; - abstracts. -Sevilla, Spain. – 2009. - P. 32.
37. Zakarian D. Strength dependence of crystal from the “first principles”/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian // 3<sup>rd</sup> International Conference “Nanotechnologies”- October 20-24, 2014.-Tbilisi, Georgia, Nano-2014. P. - 62.
38. .Zakarian D. Strength of nano ceramics with diamond like structure / D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian // Conference NANO2015, Lviv-2015, 08. 26-29, P.-238.
39. Закарян Д.А. Моделирование зависимости теоретической прочности от деформации и температуры в квазибинарных эвтектических системах  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  из “первых принципов” / Д. А. Закарян, А.В. Хачатрян // 55 Международная конфер. «Актуальные проблемы прочности». Харьков - 2014. 06. 9-13.-С. -116.

40. Zakarian D. Hall-Petch law for nanoparticles with diamond-like structure  
Theoretical studies and modeling / D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian // NANO " -2014.- Lvov.- P. -318.
41. Zakarian D. Ab Initio calculation of the elastic modulus of composites  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  (Me – Ti, Zr, Hf) from the temperature dependences / D. Zakarian, A. Khachatrian // European Advanced Materials Congress-2017.- 22-24th August, Stockhol-Helsinki, Sweden - DOI:10. 5185/eamc-2017.
42. Zakarian D. Influence of interfacial interactions and quasi-coherent boundaries on the structure formation of eutectic systems // European Advanced Materials Congress-2017.- 22-24th August, Stockhol-Helsinki, Sweden - DOI:10. 5185/eamc-2017.
43. Zakarian D. Features Composite  $\text{B}_4\text{C} - \text{SiC}$  with the eutectic composition / D. Zakarian, A. Khachatrian // ICCM21.-Xi'an, China.-2017.
44. Zakarian D. Modeling of the structure of boron nanocrystal. Equilibrium parameters and strength/ D. Zakarian, A. Khachatrian// NANO-2017.- 23-26 th August, Chernivtsi.
45. Zakarian D. Modeling of structure and computation of mechanical properties of cramic nanoparticles with a diamond-like structure / D. Zakarian, A. Khachatrian, KartuzovV.V., KartuzovI.V. // 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, May 21 -26, 2017, Hawaii, USA. – 2017.

**ЗМІСТ**

<b>ВСТУП</b>	20
<b>РОЗДІЛ 1. Сучасний стан дослідження фізичних властивостей композитів залежно від температури, тиску і розмірного фактора</b>	27
1.1. Композиційні матеріали	28
1.2. Наноматеріали	29
1.3. Евтектичні композити	32
1.4. Теорія евтектики	33
1.5. Границі контакту між компонентами	37
1.6. Ефект контактного плавлення	39
1.7. Температура плавлення наночастинок	46
1.8. Фізико-механічні характеристики бінарних композитів	47
1.9. Теоретична і гранична міцність кристалів і нанокристалів	50
1.10. Заключення до I розділу	52
<b>РОЗДІЛ II. Метод псевдо потенціалів</b>	54
2.1 Загальний принцип побудови псевдо потенціалу	55
2.2. Факторизація матричних елементів	58
2.3. Власні функції і власні значення енергії	59
2.4. Обчислення повної енергії електрон-іонної системи	60
2.5. Організація ефективної взаємодії між іонами	63
2.6. Самоузгоджене екранування псевдо потенціалу	64
2.7. Визначення діелектричної проникності	67
2.8. Побудова апріорного псевдо потенціалу	70
2.9. Обчислення матричних елементів апріорного псевдо потенціалу	72
2.10. Апроксимація аналітичної частини псевдопотенціалів, що відповідають за s-d взаємодії	74
2.11. Моделювання «міжмолекулярної» взаємодіїв рамках методу псевдопотенціалів	76
2.12. Апробація методу апріорного псевдопотенціалу	82



2.13. Висновки до розділу II	86
<b>РОЗДІЛ III. Побудова термодинамічних потенціалів</b>	<b>88</b>
<b>бінірних евтектичних систем в рамках методу псевдопотенціалів</b>	
3.1. Термодинамічний потенціал	89
3.2. Повна енергія електрон-іонної системи композитів	91
3.3. Обчислення ентропії	93
3.4. Критерій утворення евтектики та умови визначення характерних параметрів	94
3.5. Моделювання міжкомпонентних границь	96
3.6. Роль квазікогерентної границі в процесі утворення евтектики	100
3.7. Зв'язок температури плавлення в точці евтектики і енергії міжкомпонентної взаємодії	107
3.8. Висновки до розділу III	110
<b>РОЗДІЛ IV. Методи обчислення характерних параметрів</b>	
<b>евтектичних систем</b>	<b>112</b>
4.1. Обчислення концентрації і температури в точці евтектики	113
4.2. Обчислення концентрації в точці евтектики бінарних	115
4.3. Моделювання фазової рівноваги (в системі рідина – тверде тіло) евтектичних композитів	116
4.4. Аналітичні розрахункові формули для визначення характерних параметрів евтектики в бінарних системах	126
4.5. Вплив міжкомпонентної взаємодії на склад і температуру евтектики	130
4.6. Висновки до розділу IV	131
<b>РОЗДІЛ V. ВПЛИВ ФАКТОРА РОЗМІРНОСТІ НА</b>	
<b>ХАРАКТЕРНІ ПАРАМЕТРИ ЕВТЕКТИЧНИХ СИСТЕМ</b>	
<b>I ХАРАКТЕРИСТИКИ МІЦНОСТІ КОМПОНЕНТ</b>	<b>133</b>
5.1. Енергія взаємодії між базисними атомними площинами в кристалах з ГЩУ ґратками	133

5.2. Енергія взаємодії між щільноупакованими атомними площинами кубічних кристалів з алмазоподібною структурою	136
5.3. Моделювання впливу масштабного фактору на енергії взаємодії щільноупакованих атомних площин	142
5.4. Моделювання впливу енергії зовнішньої поверхні нанокристалів на внутрішні стани електронів та іонів	148
5.5. Енергія зовнішньої поверхні і її вплив на внутрішні стани електрон-іонної системи кристалів, які не мають щільно упакованих атомних площин	149
5.6. Вплив розмірного фактора на характерні параметри евтектики	150
5.7. Вплив розмірного фактора на характеристики міцності компонент	152
5.8. Обчислення міцності компонент	153
5.9. Залежність міцності від розміру і форми нанокристалів	159
5.10. Конструювання наноматеріалів з наночастинок	162
5.11. Міцність діхалькогенідів $\text{MoS}_2$ при інтеркаляції воднем	166
5.12. Висновки до розділу V	174
<b>РОЗДІЛ VI. ОБЧИСЛЕННЯ ФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОНЕНТ І КОМПОЗИТІВ</b>	175
6.1. Обчислення силових постійних алмазоподібних матеріалів	176
6.2. Розрахунок теоретичної міцності алмазу при всебічному розтягуванні і стисненні	180
6.3. Метод квазігармонійного наближення	184
6.4. Оцінка теплової частини енергії атомів	187
6.5. Залежність об'єму елементарної комірки від температури	192
6.6. Обчислення коефіцієнтів лінійного термічного розширення боридів $\text{MeB}_2$ (Me – Ti, Zr), $\text{LaB}_6$ і евтектичних композитів в системах $\text{LaB}_6\text{--MeB}_2$	196
6.7. Міжкомпонентні границі і енергія поверхні розділу компонент в квазібінарних евтектичних системах	204
6.8. Висновки до розділу VI	215

<b>РОЗДІЛ VII. ХАРАКТЕРИСТИКИ МІЦНОСТІ КОМПОЗИТІВ ПРИ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ З УРАХУВАННЯМ МІЖКОМПОНЕНТНОЇ ВЗАЄМОДІЇ</b>	<b>216</b>
7.1. Обчислення теоретичної міцності і модуля Юнга боридів MeV <sub>2</sub> (Me - Ti, Zr), LaV <sub>6</sub> і композитів LaV <sub>6</sub> – MeV <sub>2</sub> з евтектичним складом	218
7.2. Температурна залежність теоретичної міцності боридів і бінарнихборидних евтектичних композитів	223
7.3. Моделювання з перших принципів температурної залежності міцності в бінарних системах LaV <sub>6</sub> – MeV <sub>2</sub> з урахуванням міжфазних взаємодій	229
7.4. Обчислення міцності направлено кристалізованих евтектичних систем	231
7.5. Метод ab – initio обчислення міцності бінарних систем	232
7.6. Обчислення теоретичної міцності віртуального кристала при одноосьових розтягненнях	234
7.7. Розрахунки модуля пружності композитів LaV <sub>6</sub> – MeV <sub>2</sub> (Me-Ti, Zr, Hf) при високих температурах	241
7.8. Роль міжфазної взаємодії при обчисленні механічних характеристик бінарних композитів в залежності від концентрації	249
7.9. Висновки до розділу VII	251
<b>ВИСНОВКИ</b>	<b>252</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>	<b>254</b>
<b>ДОДАТОК</b>	<b>275</b>

## ВСТУП

**Актуальність теми:** першопринципні методи розглядаються як методи досліджень фізики твердого тіла для розробки нових матеріалів. Для обчислення фізичних характеристик евтектичних композитів необхідно врахувати структуру компонент. З методів квантової механіки тільки метод псевдопотенціалу дозволяє визначити енергію електрон-іонної системи, відповідальну за структуру. Тому, застосування цього методу у вивченні фізичних характеристик тугоплавких композитів з урахуванням особливостей їх структури є виправданим і актуальним.

Створення жароміцних композиційних матеріалів, в яких реалізовані кращі фізико-механічні характеристики, ніж характеристики їх компонентів, є пріоритетним і актуальним в зв'язку із все зростаючою потребою роботи матеріалів в екстремальних умовах експлуатації.

Тому, дослідження фізичних характеристик тугоплавких композитів при високих температурах є одним із важливих завдань сучасної фізики твердого тіла. Незважаючи на важливість і актуальність, ці питання досі не отримали різнобічного дослідження як експериментального, так і теоретичного. В експериментальних роботах вивчають вплив високої температури на міцність при згинанні композитів, при цьому відсутні дані по таким важливим характеристикам, як модулі пружності і міцність при розтязі.

Відсутнє чітке уявлення про структуроутворення (міжкомпонентні границі) і природу евтектики, механізми евтектичного плавлення, а також загальні закономірності зв'язку властивостей зі складом і структурою композитів. В обчислювальному експерименті відсутні дані фізичних характеристик композитів, тим більше в залежності від температури, особливо для композитів на основі тугоплавких сполук. Про важливість вирішення цих завдань свідчить численність проведених конференцій, присвячених цій тематиці. Тим більше, що методи і алгоритми, розроблені для обчислення

фізико-механічних властивостей об'єктів фізики твердого тіла (кристали, нанокристали, нанокомпозити, аморфні, частково впорядковані середовища), мають широке практичне застосування для розробки нових перспективних матеріалів для наукомістких галузей промисловості (авіація, ракетобудування, суднобудування і т.д.).

На відміну від підгінних методів, для реалізації яких необхідно використовувати експериментальні дані, дослідження за допомогою першопринципних методів створюють основу фундаментальних уявлень, де результати не залежать від ступеня чистоти експерименту або роздільної здатності приладів. Необхідно відзначити, що адекватне моделювання вимагає повного уявлення про процес або явище, які можна отримати з експерименту.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами:** Дисертація відповідає основним науковим напрямкам робіт Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України і виконана в рамках тем: 0106U004509 "Моделювання властивостей та поведінки крихких матеріалів (наноматеріалів) при інтенсивних статичних і динамічних (ударних) навантаженнях", (2006 -2008pp); 109U000559 "Розробка моделей і проведення спрямованого обчислювального експерименту щодо оптимізації експлуатаційних властивостей конструкційних композиційних матеріалів з керамічними матрицями, при температурних впливах і хімічно агресивних середовищах", (2009-2011pp); 0112U002308 "Розробка моделей та проведення спрямованого обчислювального експерименту з дослідження деформації та руйнування композитних легковагих матеріалів з керамічними, металокерамічними та металічними матрицями (наприклад, системи типу  $V_4C-SaB_6-Si$ ,  $LaB_6-MeB_2$ ,  $V_4C-AlN-TiSi_2$ , та ін.)", (2012- 2014pp); 0115U002253 "Моделювання та обчислювальний експеримент в дослідженні фізико-механічних властивостей, властивостей інтерфейса та структуроутворення в гетерофазних композитах, включаючи евтектики", (2015-2017pp).

Грант за проектом P-273 (EOARD 068009), "Комп'ютерне моделювання базових фізико-хімічних процесів для направлено-закрісталізованих керамічних композитів системи  $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$  (Me-Ti, Zr, Hf) на макро, мезо і мікро рівнях структури" ( 2007-2009 р.р.). Грант за проектом P-510 ( Project No 118003 (Science and Technology Center in Ukraine), (2012 -2014pp).

Автор у всіх тематичних планах і грантах є відповідальним виконавцем.

**Мета і завдання дослідження. Мета роботи** - розробка нових підходів в області дослідження фізичних характеристик кристалів, ґрунтуючись на першопринципних методах. Оцінка впливу зовнішніх поверхонь кристалів на внутрішні стани електрон - іонної системи. Дослідження ролі міжкомпонентної взаємодії на склад і температуру евтектики, на фізичні характеристики композитів, температурну і розмірну залежності фізичних характеристик евтектичних бінарних композитів.

Для досягнення цілей даної роботи сформовані наступні напрямки дослідження:

1. Побудова, з перших принципів, термодинамічних потенціалів для бінарних систем на основі компонентів з різними поєднаннями (метали, діелектрики, напівпровідники, бориди, карбіди).
2. Моделювання стикування границь компонентів в композиті.
3. Визначення концентрації і температури евтектики з урахуванням розмірного фактора.
4. Обчислення теоретичної міцності компонентів. Врахування розмірного фактора.
5. Визначення температурної залежності фізичних характеристик композитів з урахуванням міжкомпонентної взаємодії.

**Об'єкт дослідження** - природа і механізм утворення евтектики; температурна залежність фізичних характеристик компонентів і композитів; врахування розмірного фактора.

**Предмет дослідження** - повна енергія електрон-іонної системи, енергія міжкомпонентної взаємодії, одновісні деформації, коефіцієнти термічного розширення, граничні міцності, модуль пружності.

**Наукова новизна отриманих результатів:**

1. Вперше розроблено методологію для теоретичного дослідження властивостей бінарних евтектичних композитів в залежності від температури, тиску і розмірного фактора.

2. Вперше розроблено метод для побудови термодинамічного потенціалу для бінарної системи з перших принципів; отримані універсальні формули, за допомогою яких на основі тільки різниці температур плавлення компонент визначається склад і температура евтектики для систем на основі боридів, карбідів, металів з різними їх поєднаннями.

3. Вперше отримані універсальні співвідношення, що описують зв'язок:

- евтектичної концентрації і температури плавлення з розміром репрезентативного зразка;
- теоретичної міцності монокристалу і композиту з розміром і формою репрезентативного зразка.

4. Вперше розроблено метод для обчислення теоретичної міцності на основі енергії взаємодії атомних площин.

5. Вперше розроблено метод для обліку впливу розмірного фактора на енергію взаємодії атомних площин.

6. Вперше розроблено модель для оцінки енергії зовнішньої поверхні матеріалу, який не має щільноупакованих атомних площин.

7. Вперше розроблено метод для обліку ангармонійних ефектів (теплове розширення) в гармонійному наближенні.

8. Вперше розроблено метод для обчислення фізичних характеристик композитів з урахуванням міжкомпонентної взаємодії.

9. Вперше отримано «модифіковане правило сумішей» для обчислення фізичних характеристик двокомпонентних композитів з урахуванням міжкомпонентної взаємодії.

**Практичне значення отриманих результатів:** розроблені методи і моделі є універсальними і усувають деякі прогалини в галузі фундаментальних досліджень у фізиці твердого тіла, що стосуються тугоплавких нанокристалів, боридних композитів. Аналітично отримане модифіковане правило сумішей уможливорює врахування міжкомпонентної взаємодія в композитах при обчисленні їх фізичних характеристик.

Визначення:

- 1) зв'язку розмірного фактора з параметрами евтектики (концентрація і температура плавлення) для боридних двокомпонентних композитів;
- 2) температурної залежності модуля пружності і міцності на розтягнення кристалів і композитів;

- є важливим для оцінки цих матеріалів при їх використанні в екстремальних умовах, тому що саме ці характеристики важко оцінити експериментально.

Розкриття механізму утворення евтектики в системі SiC - B<sub>4</sub>C, виявлення стрибкоподібної зміни лінійного коефіцієнту термічного розширення (ЛКТР) в LaB<sub>6</sub> при високих температурах є орієнтиром для області експериментальних досліджень. На основі отриманих результатів можливе уточнення сфери застосування та коригування деяких співвідношень, які знайдені за допомогою експерименту.

**Особистий внесок здобувача.** Автору належить розробка нових підходів в області досліджень:

1. Представлення термодинамічного потенціалу двокомпонентної системи (LaB<sub>6</sub> - MeB<sub>2</sub>) у вигляді енергії взаємодії між «представницькими елементами» компонент LaB<sub>6</sub>, MeB<sub>2</sub> і т.д.).
2. Оцінки міцності тугоплавких кристалів і нанокристалів при одноосьових деформаціях за допомогою: а) енергії взаємодії атомних площин; б) повної



енергії електрон-іонної системи представницьких елементів. Метод обліку впливу зовнішньої поверхні на фізичні характеристики нанокристалів, композитів з малими розмірами.

3. Методи для обліку:

- ангармонійних ефектів (теплове розширення) в гармонійному наближенні;
- міжкомпонентних взаємодій: а) при обчисленні температурної залежності фізичних характеристик композитів; б) при вивченні структуроутворення і механізму плавлення евтектики. Введення поняття «модифікованого правила сумішей».

**Апробація результатів дисертації:** Результати дисертації були представлені на міжнародних конференціях і симпозіумах: Directionally solidified 3, Eutectic ceramics, November 2009; 2-а міжнародна конференція «Наноструктурні матеріали 2010» 2010р., м. Київ; Directionally solidified 4, Eutectic ceramics, 2012; The 19<sup>th</sup> Internat. Confer. On composite materials – Kanada-2013; 4-я междунар. конф. «HighMatTech», 7-11отября 2013р.; 4-между. Конфер. (НАНСИС-2013), 19-23 ноября, 2013 г. Киев, ИМФ; EMRS -2014, 14-19.09. Warsaw, Poland;. The 4th World Congress on Engineering and Technology (CET 2014) October 26-28, 2014 Wuhan, China; 55-ая Международная конфер. «Актуальные проблемы прочности» 9-13 июня, 2014, Харьков; Международная конференция по порошковой металлургии, 22 - 25.04. 2014, Киев; Theoretical studies and modeling (Internat. research and practice conf."Nanotech. and nanomaterials", 2014, Lvov; 3<sup>rd</sup> International Conference “Nanotechnologies”, October 20-24, 2014.-Tbilisi, Georgia, Nano-2014; EURO PM 2015 Congress, France 4-7 October, 2015; Conference NANO2015, Lviv-2015, August 26-29; Directionally solidified 5, Eutectic ceramics, 2016; – Warsaw, Poland – 2016; Conference NANO 2016, Lviv-2016, August 23-27; The 6<sup>th</sup> Annual World Congress of Nano Science – Technology- 2016. Nanopowders and Nanoparticles or Session 308: Preparation and Properties of Nanostructured Materials : Singapore; European Advanced Materials Congress-2017, 22-24th August, STockhol-Helsinki, Sweden -DOI:10. 5185/eamc-

2017; NANO-2017.- 23-26 th August, Chernivtsi; 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, May 21 -26, 2017, Hawaii, USA; Inter. Conf. on Composite Materials-ICCM21, 20-25 the August –Xi'an, China, 2017.

**Публікації:** За матеріалами дисертації опубліковано 45 робіт, з них 24 статей в фахових вітчизняних та зарубіжних журналах, а також більше 10 тез.

**Структура роботи:** Робота складається із вступу, 7 розділів, висновків і списку використаної літератури з 183 найменувань. Робота представлена на 280 сторінках, містить 47 рисунків і 37 таблиць.

## РОЗДІЛ 1

### СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИТІВ ЗАЛЕЖНО ВІД ТЕМПЕРАТУРИ, ТИСКУ І РОЗМІРНОГО ФАКТОРА

Композити це поєднання різнорідних речовин, що призводять до створення нового матеріалу, властивості якого кількісно і якісно відрізняються від властивостей кожного з його складових. В результаті комбінування максимальна міцність поєднується з високим модулем пружності і невеликою щільністю. Саме такими матеріалами майбутнього є композиційні матеріали. Варіюючи склад матриці і наповнювача, їх співвідношення і орієнтацію наповнювача, отримують широкий спектр матеріалів з необхідним набором властивостей. Більшість композитів перевершують традиційні матеріали і сплави за своїми фізичними властивостями і в той же час вони легші. Використання композитів зазвичай дозволяє зменшити масу конструкції при збереженні або поліпшенні її фізико-механічних характеристик.

Технологічно зараз існує можливість ввести в композити наноструктури, що істотно поліпшить їх властивості. Наприклад, композити з вмістом нанотрубок менше половини відсотка, мають фізико-механічні характеристики на 20-25 відсотків вище відних компонентів, підвищуються їх теплова і хімічна стійкість. Досягається це за рахунок дуже високих показників фізико-механічних характеристик наноструктур. Практична користь від цього незаперечна: замінивши композити на нанокомпозити, можна істотно змінити характеристики апаратів і підвищити ефективність обладнання з їх застосуванням.

## 1.1. Композиційні матеріали

Композиційний матеріал – конструкційний (металевий або неметалевий) матеріал, в якому є зміцнюючі елементи у вигляді ниток, волокон або пластівців більш міцного матеріалу. Комбінуючи об'ємний вміст компонент, можна отримувати композиційні матеріали з необхідними значеннями міцності, жароміцності, модуля пружності, абразивної стійкості, а також створювати композиції з необхідними магнітними, діелектричними, радіопоглинаючими та іншими спеціальними властивостями. Властивості композиційних матеріалів залежать від складу компонентів, їх поєднання, співвідношення і міцності зв'язку між ними. Армуючі матеріали можуть бути у вигляді волокон, джгутів, ниток, стрічок, багатошарових тканин.

Композиційні матеріали відрізняються від звичайних сплавів більш високими значеннями тимчасового опору і межі витривалості (на 50 – 10%), модуля пружності, зниженою схильністю до утворення тріщин. Міцність композиційних (волокнистих) матеріалів визначається властивостями волокон зміцнювача; матриця в основному повинна перерозподіляти напруги між армуючими елементами. З цієї причини міцність і модуль пружності волокон повинні бути значно більшими, ніж міцність і модуль пружності матриці. Відмінною особливістю волокнистих одноосьових композиційних матеріалів є анізотропія фізико-механічних властивостей вздовж і поперек волокон і мала чутливість до концентраторів напруги.

Анізотропія властивостей волокнистих композиційних матеріалів враховується при конструюванні деталей для оптимізації властивостей шляхом узгодження поля опору з полями напруги. Армування алюмінієвих, магнієвих і титанових сплавів безперервними тугоплавкими волокнами бору, карбїду кремнію, диборида титану, цирконію і гафнію значно підвищує жароміцність. Особливістю композиційних матеріалів є мала швидкість знеміцнення в часі з підвищенням температури.

Композити почали застосовуватися ще в першій половині ХХ століття. Але справжній бум застосування композитів настав з середини минулого століття, в зв'язку з бурхливим розвитком аерокосмічного сектору і оборонно-промислового комплексу. Але, тільки цими сферами використання композитів, зрозуміло, не обмежується. У промисловості композити використовують на найважчих ділянках роботи: в агресивних середовищах, при високих навантаженнях, під дією абразивів і високої температури. Терміни служби такого обладнання в рази перевищують терміни служби з чорного металу, а ціни його нижчі, ніж з легованих сталей або кольорових металів.

## 1.2. Наноматеріали

Наноматеріали це матеріали, створені з використанням наночастинок, що володіють деякими унікальними властивостями, зумовленими присутністю цих частинок в матеріалі. До наноматеріалів відносять об'єкти, один з характерних розмірів яких лежить в інтервалі від 0,1 до 100 нм.

Властивості наноматеріалів, як правило, відрізняються від аналогічних матеріалів в масивному стані. Наприклад, у наноматеріалів можна спостерігати зміну магнітних, тепло- і електропровідних властивостей. Для особливо дрібних матеріалів можна помітити зміну температури плавлення в сторону її зменшення.

Ідеальний нанокристал – це тривимірна частка досконалої структури, позбавлена всіх дефектів будови, швидше за все – математичний об'єкт, який має повну, властиву йому симетрію, ідеально гладкі грані і т.д. Ідеальний нанокристал (кристал) є теоретичною моделлю, яка широко використовується в теорії твердого тіла.

Реальний нанокристал завжди містить різні дефекти, нерівності на гранях і знижену симетрію внаслідок впливу навколишнього середовища. Реальний нанокристал може не володіти кристалографічними гранями, але у

нього зберігається головна властивість – закономірне положення атомів в ґратці.

Основна відмітна ознака властивостей кристалів, в тому числі і нанокристалів, їх анізотропія, тобто залежність їх властивостей від напрямку, тоді як в ізотропних (рідинах, аморфних твердих тілах) або псевдоізотропних (полікристали) тілах властивості від напрямку не залежать.

Нанокристали мають ряд незвичайних властивостей, найважливіша особливість яких полягає в прояві розмірних ефектів.

**Нанокристал** – це кристал, розміри якого по одному або декільком вимірам лежать в нанодіапазоні.

У нанокристалічному стані речовини можуть набувати нових властивостей, не властивих їм при макроскопічних розмірах через прояви розмірних ефектів, зміни відносного вкладу поверхневої енергії в загальну енергію системи і т.д. Речовини однакового складу можуть формувати нанокристали різної морфології

Способи отримання наноматеріалів можна розділити на дві групи:

- «збірка з атомів»,
- «розпорошення макроскопічних матеріалів».

Наноструктурні об'ємні матеріали відрізняються великою міцністю при статичному і втомному навантаженні, а також твердістю в порівнянні з матеріалами із звичайною величиною зерна. Тому, основний напрямок їх застосування в даний час – це використання в якості високоміцних і зносостійких матеріалів.

За геометричними ознаками будь-наноструктурні матеріали, в тому числі і конструкційні, можна класифікувати у відповідності з розмірністю характерних для них наноструктурних одиниць. При цьому в наноматеріалах розміри основних структурних одиниць (зерен, кристалітів, шарів, включень) повинні бути менше 100 нм. У разі об'ємних наноструктурних матеріалів це

тривимірні зерна і кристаліти. Об'ємні нанокристалічні матеріали отримують, в основному, методами порошкової металургії. До них відносяться:

1. метод кристалізації з аморфного стану;
2. метод інтенсивної пластичної деформації.

Нанокристали мають значну питому поверхню, яка помітно збільшує їх реакційну здатність. При розмірі менш 1 нм практично вся наночастинка може набувати властивостей поверхневого шару, тобто переходити в особливий стан, відмінний від стану макрочасток. Характер стану наночасток в проміжній області розмірів 1–10 нм може проявлятися по різному для наночастинок різних видів.

В енергетичному відношенні нанокристалам вигідно приймати такі стани, при яких їх поверхнева енергія зменшується. Поверхнева енергія є мінімальною для кристалічних структур, що характеризуються щільною упаковкою, тому для нанокристалів найкращими є ГЦК і ГПУ структури.

Поверхневий натяг твердих тіл іноді називають вільною поверхневою енергією. Як і у рідин, величина поверхневого натягу різних тіл неоднакова, проте у твердих тілах вона значно більша, ніж у рідинах.

В роботі [1] проведений аналітичний розрахунок поверхневих властивостей (питомої поверхневої енергії, поверхневого натягу і поверхневого тиску) нанокристалів алмазу і кремнію. При цьому, автор стверджує, що розрахунки проведені без будь-яких підгінних параметрів (виходячи тільки з потенціалу міжатомної взаємодії). Автор використовує прості центральні міжатомні потенціали типу Мі – Ленарда – Джонса, які залежать від деяких параметрів, що підлягають визначенню. При цьому, твердження, що розрахунки проведені без підгінних параметрів, є не коректним.

Визначення питомої поверхневої енергії Гіббса і поверхневого натягу твердих тіл представляє собою значно більш важким завданням, і методи його

вимірювання, як правило, менш точні, ніж для рідин. В даний час немає задовільних методів визначення поверхневого натягу твердих тіл.

В роботі [2] автори наводять короткий огляд існуючих різних методів для визначення поверхневого натягу твердих тіл. Відзначається, що в даний час відсутній метод, який міг би бути використаний для визначення поверхневого натягу в твердій фазі в широкому діапазоні температур. Кожен з методів практично обмежений або температурою, або величинами, які експериментально визначаються з малою точністю. Вони представляють методи експериментального визначення поверхневого натягу твердих тіл, розроблені ними.

Поверхневі явища мають місце в будь-якій гетерогенній системі, що складається з двох або кількох фаз. По суті, весь матеріальний світ - гетерогенний. Як гомогенні, можна розглядати системи лише в обмежених обсягах простору. Тому роль поверхневих явищ в природних і технологічних процесах надзвичайно велика.

В роботі [3] автори визначають поверхневу енергію наночастинки через енергію розриву зв'язку між атомами. Однак, розрахована таким чином поверхнева енергія слабо залежить від типу структури наночастинок.

У зв'язку з цим, визначення поверхневої енергії різних речовин у твердій фазі є надзвичайно важливим.

### **1.3. Евтектичні композити**

Необхідність в матеріалах, здатних тривалий час нести високі механічні, теплові та радіаційні навантаження, гостро відчувається практично у всіх областях сучасної техніки. Спроби поліпшити властивості існуючих матеріалів методами термічної і механічної обробки в різному їх поєднанні, хоча і приносять певні успіхи, однак радикально вирішити проблему не можуть. Тут потрібен новий підхід, нові ідеї. Одна з них ґрунтується на принципі,



реалізованому природою, який виражається в тому, що спільна робота різнорідних матеріалів дає ефект, рівносильний створенню нового матеріалу, властивості якого і кількісно і якісно відрізняються від властивостей кожного з його складових. Цей принцип і покладено в основу розробки нового класу матеріалів, які називаються «композиційними». Одним з видів даного класу матеріалів є евтектичні композиційні матеріали.

Число компонентів в сплавах зазвичай досить велике. Але навіть при двох компонентах, що утворюють систему, результат сплаву може бути досить складним і різноманітним. Для практичних цілей дуже важливо знати, які фази (під фазою розуміється однорідна частина сплаву, обмежена поверхнею розділу) стабільні при певному складі і температурі, яка їхня структура і в якому кількісному співвідношенні вони присутні в сплаві. Ці питання вирішують в основному експериментально, використовуючи різні методи: термічний, металографічний, рентгенівський та ін. За результатами досліджень будують діаграми стану або фазові діаграми.

#### **1.4. Теорія евтектики**

Діаграма стану – це графічне зображення областей стабільності різних фаз в координатах концентрація – температура. Крім безпосередніх експериментальних методів дослідження рівноваги в сплавах, для побудови діаграм стану можна використовувати геометричну термодинаміку. Згідно термодинамічним законам, в будь-якій стійкій системі, що знаходиться при незмінних температурі і тиску, термодинамічний потенціал повинен мати мінімальне значення. Для знаходження областей стабільності тих чи інших фаз необхідно знати вільні енергії цих фаз при різних температурах. Однак, експериментальне визначення ізотерм вільної енергії фаз набагато складніше, ніж безпосередня побудова діаграм стану перерахованими вище методами. У

зв'язку з цим неодноразово робилися спроби теоретично розрахувати вільні енергії фаз в сплавах [4].

Для знаходження конкретного виду залежності вільної енергії фаз від температури і складу, використовують різні статистичні теорії, засновані на найпростіших моделях міжатомної взаємодії. Найбільш поширеною є теорія наближення регулярних розчинів. Знаючи залежність вільної енергії різних фаз і застосовуючи до системи співіснуючих фаз умови їх рівноваги Б. Я. Пінес [5] і Д. С. Кам'янецька [6] вперше описали, з єдиної точки зору, всі найпростіші типи діаграм стану.

У представленій роботі не ставиться за мету побудова діаграм стану.

Необхідність побудови термодинамічних потенціалів систем пов'язана з визначенням параметрів евтектики, а також поняттям механізму утворення евтектики.

Як зазначає Бочвар А. А. в роботі [7], діаграма стану описує структури сплавів неповно і бідно. В тій же роботі автор представляє свою теорію евтектичної кристалізації у вигляді висновків на основі експериментів над певною евтектичною системою (азобензол – піперонал). На основі цього спостереження побудована нова теорія евтектичної кристалізації, згідно з якою евтектичну кристалізацію треба розглядати як прискорений дифузний процес поділу однорідного розчину на суміш двох видів кристалів, що відбувається тільки при наявності поверхні розділу двох кристалічних фаз і рідини.

Виникає питання, як за допомогою цієї теорії пояснити кристалізацію евтектичної системи, якщо компоненти нерозчинні і в твердому і в рідкому стані, або як пояснити існування рідких евтектик. Може бути представлена теорія характерна тільки для певного класу евтектичних систем, яка не має узагальненого характеру, особливо, якщо враховувати, що автор свою теорію

побудував зі спостережень експериментів в одній системі (азобензол – піперонал).

На основі результатів дослідження евтектичної кристалізації були сформульовані деякі принципові положення, які характеризують особливості евтектики [8]. При затвердінні подвійних металевих розплавів евтектичного складу зазвичай виникають тонко диференційовані структури; рідше, при дотриманні особливих температурно-концентраційних умов кристалізації, утворюються грубо- або тонкозернисті фазові суміші. Відповідно до пропозиції А.А. Бочвара перші слід називати власне евтектичними, другі – конгломератними структурами. Різниця між ними полягає в тому, що тонко диференційовані евтектики є продуктом спільного парного росту кристалів евтектичних фаз, а конгломератні структури виникають в ході роздільного росту кристалів. Евтектична кристалізація подвійних сплавів відбувається шляхом зародження і зростання колоній – двофазних утворень, кожна з яких формується на базі одного центру евтектичної кристалізації. Колонія являє собою, як правило, двофазний бікрісталіт, причому обидва зерна, що входять в колонію, утворюють складну систему. У кожній системі сплавів зародження колонії ініціюється лише однією фазою. Ця базова фаза відрізняється більш складною кристалохімічною природою.

Узагальнення експериментального матеріалу [8] дозволяє авторам виділити три типи евтектичних структур: структури грубого конгломерату фаз, колоніальні структури і тонко дисперговані структури, які утворюються при різних швидкостях переохолодження.

Важливе теоретичне і практичне значення питання про будову і властивості евтектичних сплавів в твердому і рідкому станах, про механізм евтектичних перетворень, і, в кінцевому підсумку, про природу евтектики, зумовили великий, стійкий і неослабний інтерес у дослідників.

В результаті численних досліджень евтектичних систем, до початку ХХ ст. сформувалися певні теоретичні уявлення про евтектики, які отримали

загальне визнання і вже давно вважаються класичними. Однак, надалі, в міру вдосконалення методів досліджень і появи нових методів, були отримані експериментальні дані, які не узгоджуються з класичною теорією евтектики, а в ряді випадків знаходяться з нею в явному протиріччі. Триває тенденція деяких уточнень теорії евтектики. Однак і з цими уточненнями існуюча теорія не може вважатися задовільною, бо є багато експериментальних фактів, які не знаходять в ній пояснення. Однак, не отримують пояснення не тільки нові експериментальні дані, але і така найбільш характерна і давно відома властивість евтектики, як легкоплавкість.

У роботах [9-11] виконано ряд досліджень міжатомних взаємодій на поверхні розділу евтектичних фаз за допомогою методів рентгенівської емісійної і електронної спектроскопії. Отримано спектри компонентів евтектики, як окремо взятих, так і в структурі евтектичних сплавів. Встановлено, що енергетичні стани атомів в граничних шарах і в обсязі евтектичних фаз істотно розрізняються; змінені і власні міжатомні зв'язки в цих шарах. Таким чином, наявні теоретичні і експериментальні дані свідчать про те, що взаємодія силових полів евтектичних кристалів викликає не тільки пружне деформування кристалічних ґраток, а й зміну власних внутрікристалічних зв'язків в поверхневих шарах евтектичних фаз.

На основі цих експериментальних даних Залкін В.М. стверджує, що евтектики є не механічною сумішшю фаз, а єдиною системою взаємодіючих фаз. Разом з тим автор стверджує, що міжатомна взаємодія фаз в евтектиках не супроводжується топохімічною реакцією. Як показано в [12], в евтектичних сплавах існує можливість витравлення однієї з евтектичних фаз при збереженні кристалічного «каркаса» іншої фази. За допомогою селективного хімічного розчинення з евтектики Al – Si і Ag – Si витравлюють фазу на основі алюмінію або срібла, відповідно.

### 1.5. Границі контакту між компонентами

Для виявлення природи евтектики велике значення мають дослідження орієнтаційних співвідношень між евтектичними фазами. Експериментально було встановлено, що кристалічні фази, які утворюють евтектику, в багатьох випадках, закономірно орієнтовані одна по відношенню до іншої. Визначені експериментально кристалографічні площини, якими сполучаються евтектичні фази [12].

Про переваги певних орієнтаційних співвідношень фаз в евтектиках свідчить, зокрема, і той факт, що ці співвідношення виявляються у всіх евтектичних зернах і в усіх виливках одного сплаву. Відомі випадки, коли на початку процесу евтектичної кристалізації, з ряду причин, не забезпечувалося оптимальне кристалографічне співвідношення між фазами, однак подальше зростання кристалів супроводжувалось їх своєрідним поворотом до досягнення відповідної взаємної орієнтації.

На думку авторів ряду робіт, в деяких евтектиках, зокрема в тих, які за своєю будовою вважаються аномальними, закономірна взаємна орієнтація фаз відсутня [12,13]. Якщо евтектика складається з регулярно розташованих фаз, її називають нормальною евтектику, для якої характерне нерегулярне розташування фаз, називається аномальною.

Ю.Н. Таран і В.І. Мазур [8] спростовують думку про те, що в аномальних евтектиках певні орієнтаційні співвідношення між фазами відсутні. Висновок підтверджено результатами досліджень (із застосуванням спеціальних методів) евтектичних структур в системах Pb-Sb, Al-Si, Ge-Zn, Fe-C (графіт), що зараховуються багатьма дослідниками до групи аномальних.

Закономірне взаємне орієнтування евтектичних фаз пов'язують з умовою забезпечення мінімальної міжфазної енергії. Мінімум міжфазної енергії

досягається тоді, коли поєднання симетрії, орієнтації і параметрів ґраток двох кристалів відповідає умові найбільшої кількості атомних збігів.

Для більш повної характеристики стану границі розділу фаз в евтектиках, необхідно, крім орієнтаційних співвідношень, розглянути також види сполучень фаз і принцип визначення розмірної відповідності в розташуванні атомів по обидва боки міжфазної границі. Зазначалося, що взаємодія двох фаз може призводити до впорядкованого сполучення їх кристалічних ґраток, яке досягається шляхом взаємного підстроювання ґраток. Таке підстроювання здійснюється в результаті пружних зміщень атомів – своєрідного пружного деформування ґраток в приграничних шарах.

Розрізняють три варіанти сполучення кристалічних фаз:

1. Когерентне – в результаті пружних зміщень атомів забезпечується збіг всіх кристалографічних площин обох фаз, які виходять на поверхню розділу.

2. Напівкогерентне – ділянки когерентного сполучення на поверхні розділу відокремлені одна від іншої дислокаціями невідповідності. Ці дислокації з'являються тоді, коли наростання розмірної невідповідності досягає межі, вище якої вона не може бути компенсована пружним деформуванням ґраток.

3. Некогерентне – на поверхні розділу взагалі не відбувається, з тих чи інших причин, взаємне підстроювання ґраток, а впорядковане поєднання відсутнє. А.Г. Хачатуряном [14] відзначається, зокрема, можливість такого положення, коли границі «не тримають» тангенціальних зсувних напружень.

Стосовно до евтектики, прийнято вважати, що на границі розділу евтектичних фаз сполучення може бути когерентним або напівкогерентним.

Речовини, що утворюють евтектичну систему, обмежено розчинні не лише у твердому, але і в рідкому стані – в певному інтервалі температур. В.М. Залкін [12], спираючись на експериментальні дані, стверджує, що важливим фактором, що обумовлює утворення евтектики, є, у багатьох випадках, таке

поєднання будови і фізико-хімічних властивостей компонентів, при яких їх змішуваність обмежена не тільки в твердому, але і в рідкому стані – принаймні поблизу температури плавлення легкоплавкого компонента.

### 1.6. Ефект контактного плавлення

Відомо, що евтектичне плавлення при зниженій температурі не є особливою властивістю, характерною тільки для високодисперсних евтектичних структур, що утворилися в результаті кристалізації розплавлених евтектик. Плавлення при евтектичній температурі відбувається і в тому випадку, коли дотикаються при нагріванні кристали (будь-якого розміру) двох речовин, що утворюють евтектичну систему. Таке плавлення кристалічних речовин, що нагріваються в контакті одного з іншим, при температурі нижчій, ніж температура плавлення кожного з цих речовин, отримало назву контактного плавлення. Хоча ефект контактного плавлення не пов'язаний з певним співвідношенням мас дотичних кристалів, повний перехід в рідкий стан при постійній температурі  $T=T_{ев}$  відбувається тільки при евтектичному співвідношенні їх мас. Якщо маса одного з кристалів виходить за межі такого співвідношення, то надмірна кількість цієї речовини не переходить в розплав, а залишається не розплавленою.

Т.А. Лебедєв [15] зазначив, що, незважаючи на всебічні дослідження евтектичних систем, залишається невирішеним одне з головних питань: що змушує структурні елементи евтектичної суміші плавитися при температурі, значно нижчій ніж температура плавлення кожного з цих елементів, взятого окремо. Їм була запропонована наступна гіпотеза про механізм плавлення евтектичних сплавів. При нагріванні суміші кристалів А і В до температури  $T_{ев}$  зв'язки між різнойменними атомами А і В починають переважати над сильнішими до цього однойменними зв'язками А–А і В–В; це призводить до взаємної дифузії («перемішування») різнойменних частинок – взаємним

розчиненням даних кристалічних елементів з утворенням рідкого розчину. Але, в такому випадку вийшла б не евтектична система, а хімічна сполука.

Експерименти показали, що при підготовці зразків для дослідів за контактним плавленням не потрібна особливо ретельна обробка їх поверхонь, а при проведенні дослідів, стиснення зразків один до одного може здійснюватися за допомогою порівняно невеликих зусиль. Досліди по контактному плавленню проводили як на полікристалічних зразках, так і монокристалах.

Крім того, в дослідях з монокристаличними зразками було показано, що кінетика контактного плавлення залежить і від того, якими кристалографічними площинами стикаються кристали.

В роботі [12] коротко розглянуті дифузну і бездифузну теорії початкової стадії контактного плавлення; наведені деякі експериментальні факти і теоретичні міркування, що не дозволяють вважати дифузну теорію обґрунтованою.

Гіпотеза про саморозігрів контактної зони в результаті екзотермічної реакції не може вважатися обґрунтованою [12]. Наведений короткий огляд існуючих уявлень про механізм контактного плавлення показує, що найбільш поширеною в даний час залишається дифузну теорія. Разом з тим, ця теорія не може вважатися задовільною [12].

Основні положення механізму контактного плавлення запропоновані Залкінім М.В. [12], згідно з якими початкова стадія плавлення не пов'язана з обов'язковою умовою попередньої взаємної дифузії атомів компонентів і утворення легкоплавких твердих розчинів.

Коротко розглянуті дифузну і бездифузну теорії початкової стадії контактного плавлення; наведені деякі експериментальні факти і теоретичні міркування, що не дозволяють вважати дифузну теорію обґрунтованою. В роботі [16] запропонована деяка модернізація дифузійної теорії початкової стадії контактного плавлення. При цьому залишається незмінним основне



положення дифузійної теорії, згідно з яким контактному плавленню при зниженій температурі передує, і обумовлює його утворення, дифузія легкоплавкого твердого розчину. Автори [16] доповнюють дифузійну теорію одним з елементів бездифузійної теорії [17-19] - ослаблення власних міжатомних зв'язків в кристалічній ґратці в поверхневих шарах контактуючих речовин. Такий наслідок взаємодії силових полів поверхонь кристалів розглядається в [16] лише як "підготовча стадія для подальшої взаємної дифузії компонентів" і утворення твердого розчину, що має знижену температуру плавлення. Відомі недоліки дифузійної теорії в [16] не обговорюються.

Як неодноразово показано, велика кількість експериментальних фактів не знаходять пояснення в цій теорії або навіть суперечать їй, і це не дозволяє вважати дифузійну теорію обґрунтованою (навіть з доповненнями, запропонованими в статті [16]). Наведемо деякі з таких фактів:

1. У багатьох дослідах при температурі, на 2-3 градуси перевищуючій евтектичну, після зіткнення зразків які нагрівалися окремо, рідка фаза утворюється вже через долі секунди (навіть в системах, в яких контактне плавлення відбувається при відносно невисоких температурах). Відзначимо, що контактне плавлення (к.п.) по температурі і механізму повністю збігається з евтектичним плавленням  $T_{\text{кп.}} = T_9$ . При 6-годинній витримці контактуючих зразків при температурі на 1-2 градуси нижче  $T_{\text{кп.}}(T_9)$  плавлення не розпочинається.

2. При зміні швидкості нагріву евтектичних сплавів або контактуючих зразків в широкому діапазоні температура початку плавлення залишається незмінною, хоча концентрація твердого розчину, що утворюється в результаті дифузії (якщо такий розчин утворюється), повинна була б зменшуватися зі збільшенням швидкості нагріву.

3. Дифузійна теорія не дає відповіді на питання: які елементи дифундують з одного кристала в інший (і обумовлюють легкоплавкість) при нагріванні

евтектичних сплавів, компонентами яких є хімічні сполуки або органічні сполуки та ін.

4. Викликає сумнів можливість пояснити з позиції дифузійної теорії плавлення при зниженій температурі в системах, утворених двома ізомерами - хімічними сполуками, однаковими за складом і відрізняючимися лише будовою.

Є й багато інших експериментальних фактів [20] з якими дифузійна теорія не узгоджується. Всі вони, як і ряд теоретичних міркувань [20], свідчать про те, що початок контактного плавлення обумовлений не дифузійними процесами.

Бездифузійна теорія початкової стадії к.п. в роботі [16] не обговорюється, хоча без такого обговорення важко визначати напрямки подальших досліджень. Згідно бездифузійній теорії [17-20] початкова стадія к.п. не пов'язана з передуючою плавленню дифузією компонентів контактуючих речовин і утворенням легкоплавкого твердого розчину. Плавлення поверхневого шару одного з контактуючих кристалів із низькою температурою обумовлено лише фізичною міжатомною взаємодією цих кристалів в мікронах істинного контакту (не пов'язаного з хімічними реакціями, хімічною адсорбцією), що викликає зміну стану і властивостей граничних шарів у поверхні розділу. Ця зміна властивостей пов'язана з двома наслідками міжатомної взаємодії кристалів: а) з напругою, що виникає в кристалічній ґратці в тонкому граничному шарі, яка викликана розмірною невідповідністю сполучених комплексів атомів, що розташовані на поверхнях контактуючих речовин ("напруги невідповідності"); б) з ослабленням зв'язків між власними атомами кристалічної ґратки в цьому шарі.

В результаті дії названих фізичних факторів на поверхні одного з кристалів при нагріванні відбувається бездифузійне утворення рідкої фази при зниженій температурі - починається контактне плавлення. Міжатомна взаємодія контактуючих речовин (при певних їх поєднаннях) викликає зсув температури фазової рівноваги в граничному шарі одного з кристалів на

активній підкладці - поверхні іншого кристалу. Залежно від складного співвідношення ряду властивостей взаємодіючих речовин, температура фазової рівноваги зміщується до певної, для кожної пари речовин, критичної точки, яка і є температурою контактного (евтектичного) плавлення. Рідка фаза, що утворюється при цій температурі, в даних умовах, є метастабільною.

Основні положення бездифузійної теорії початкової стадії контактного плавлення засновані на експериментальних даних, отриманих з багатьох досліджень різних процесів, пов'язаних з міжатомною взаємодією конденсованих фаз (фізичної адсорбції, орієнтованої кристалізації на підкладці), в дослідженнях епітаксійних плівок, рідких і твердих евтектичних сплавів та ін. [21, 22]. У роботах [17-20] вперше показана важливість врахування цих даних і при розгляді питання про взаємодію макроскопічних кристалів, при створенні теорії контактного плавлення.

Зсув температури фазового переходу, викликаний міжатомною взаємодією на поверхні розділу, також отримало пряме експериментальне підтвердження. Автори робіт [21] встановили, що тонкі шари води, які межують з гідрофільною підкладкою, мають різко знижену температуру фазової рівноваги з льодом. В роботі [22] відзначено, що причиною незамерзання тонких шарів води на твердій основі (кварці) при низькій температурі є вплив поля поверхневих сил підкладки, а не розчинені речовини. Відомі й інші експериментальні дані про значне зміщення температури фазових перетворень в тонкому шарі, що межує з активною підкладкою.

Ці дані показують необґрунтованість одного з головних заперечень, висунутих проти бездифузійної теорії, а саме, сумніви в можливості переходу однокомпонентної речовини в рідкий стан при температурі значно нижчій, ніж його "нормальна" температура плавлення.

Запропонований механізм початкової стадії контактного плавлення дозволяє пояснити експериментальні факти, що не знаходять пояснення в дифузійній теорії. Так, зокрема, бездифузійне утворення зародків рідкої фази

пояснює чому початок контактного плавлення відбувається при одній і тій же - критичній, для даного поєднання кристалічних речовин, температурі при будь-якій швидкості нагріву.

Розвиток процесу контактного плавлення після утворення плівки рідкої фази на поверхні одного з кристалів також характеризується важливими особливостями, що не враховуються дифузійною теорією. Справжня розчинність речовини  $B$  в розплаві  $A$  при температурі  $T_{\text{кп.}} = T_3$  значно нижча евтектичної концентрації (у багатьох системах ця концентрація в десятки разів перевищує граничну розчинність  $B$  в  $A$  в твердому стані).

В чималій кількості досліджень доведено, що мала взаємна розчинність компонентів евтектичних систем в твердому стані (поблизу  $T_e$ ) зберігається і в розплавах [22]. Тому утворення істинного розчину з евтектичною концентрацією, яку повинен мати (згідно діаграмі стану) розплав при цій температурі, неможливе. Розчинення  $B$  в утвореному розплаві  $A$  відбувається шляхом самовільного диспергування - утворюється не справжній розчин, а дисперсна система. Дисперсні частинки  $B$  дифундують в рідкій фазі до поверхні  $A$ , викликаючи подальше плавлення. Ця стадія контактного (евтектичного) плавлення розглянута в роботах [17].

Викладена теорія контактного плавлення узгоджується із загальною теорією евтектики, з сучасними уявленнями про будову евтектичних розплавів, дозволяє пояснити збіг температур початку кристалізації і плавлення евтектичних сплавів.

Автори [16] вважають, що існуючі теорії контактного плавлення "не є взаємовиключними". Однак в дійсності об'єднання цих теорій не представляється можливим: або дифузія у твердій фазі і утворення твердого розчину передують плавленню (і обумовлюють його), або спочатку відбувається бездифузійне утворення рідкої фази в результаті міжатомної взаємодії контактуючих кристалів, а потім колоїдне розчинення в утвореному розплаві і дифузія дисперсних частинок до фронту плавлення.

В роботах Залкіна В.М. [12, 17-20] головна роль відводиться взаємодії поверхневих атомів контактуючих кристалів, яка і обумовлює утворення рідкої фази при низькій температурі.

Важливим елементом цієї теорії, що розкриває деталі механізму впливу міжатомної взаємодії (в зонах, де відбулося схоплювання) на температуру плавлення, є концепція про два наслідки цієї взаємодії. Ці наслідки наступні:

1. Прагнення до зменшення невідповідності в розташуванні атомів в прикордонних шарах.

2. Ослаблення внутрікристалічних зв'язків між власними атомами в поверхневих шарах контактуючих кристалів.

В теорії Залкіна В.М. залишається відкритим питання про роль температури евтектики при контакті двох компонент.

Контактним плавленням є процес переходу в рідкий стан контактуючих різнорідних твердих речовин при температурах нижче їх точок плавлення. Як тільки температура контакту досягає певного значення, з'являється рідка фаза. Ця властивість властива як металам, так і неметалічним матеріалам.

Дослідження процесів контактного плавлення металів в останні роки поряд з потребами пайки викликано широким використанням легкоплавких металів в якості теплоносіїв в енергетичних установках, а також у зв'язку з явищами адсорбційного зниження міцності металів під дією металевих покриттів. Контактне плавлення знайшло і самостійне застосування в якості методу фізико-хімічного аналізу, зокрема для визначення температури плавлення евтектики. Контактне плавлення є властивістю не тільки евтектичних систем, а й притаманне системам, що створюють тверді розчини з мінімумом на кривій ліквідусу. Тому ,онтактне плавлення можна розглядати як окремий випадок фазових переходів в системах, діаграми стану яких мають мінімум на лінії ліквідусу.

## 1.7. Температура плавлення наночастинок

Зміна температури плавлення металів в залежності від розміру частинок, мабуть, являється одним з перших ефектів, які привернули увагу дослідників. Зі зменшенням розміру частки її температура плавлення може знижуватися на кілька сотень градусів, а для золота, при переході від компактного металу, який плавиться при 1340 К, до частинки розміром в 2 нм, температура плавлення зменшується на 1000 К. Залежність температури плавлення від розміру частинок металу розглядається на основі двох моделей: одна з них використовує представлення термодинаміки, а інша - коливання атомів [23]. Залежність температури плавлення наночастинок металів від розміру пояснюється також на основі критеріїв, запропонованих Ліндеманом. Згідно з уявленнями Ліндемана кристал плавиться тоді, коли середньоквадратичне зміщення атомів в кристалі стає більше частки внутрішньоатомних відстаней. Збільшення температури веде до зростання амплітуди коливань. При деякій температурі вони стають досить великими, руйнують кристалічну ґратку і тверде тіло починає плавитися. Атоми поверхні пов'язані слабше і в реальних умовах це може призводити до великих амплітуд коливань при тій же температурі, ніж у атомів, що знаходяться в об'ємі частки. Цей ефект можна описати як середньоквадратичне зміщення атомів на поверхні і всередині частки. Значення розміру наночастинок зазвичай змінюється в межах від 2 до 4 нм.. Частка поверхневих атомів в сферичних наночастинах, розміром 3 нм, досягає приблизно 50% і їх коливання сильно впливають на критерій Ліндемана. Ця обставина і була використана для опису залежності температури плавлення наночастинок від їх розміру без застосування уявлень термодинаміки.

## 1.8. Фізико-механічні характеристики бінарних композитів

Відмінні властивості евтектичних композицій обумовлені нечисленними загальними факторами [24], які поділяють на об'ємні, геометричні (розміри і форма компонентів) та поверхневі.

Дані, отримані для «штучних» композиційних матеріалів, показують, що об'ємні і геометричні фактори сильно впливають на механічні властивості. Залежно від розташування фазових складових щодо осі навантаження, існують два граничних стани (взаємодія між фазами не враховується):

1. Рівнодеформований стан - фазові складові орієнтовані паралельно;
2. Рівнонапружений стан - фазові складові орієнтовані перпендикулярно.

Інтерес до евтектичних сплавів постійно зростає, особливо після отримання спрямованих евтектичних композицій. Ці матеріали мають властивості композитів і не втрачають їх майже до температури плавлення.

Евтектичні композиції мають високу стабільність і, незважаючи на порівняно простий склад і іноді більш низьку температуру плавлення, при високих температурах перевершують жароміцні сплави по міцності при розтягуванні, особливо, коли фазові складові представляють тугоплавкі бориди металів.

Визначення складу і температури подвійних, потрійних боридних евтектик в роботах Орданяна С.С., Падерно Б. та ін. [25-30] є одним з важливих етапів в області дослідження композитів.

З механічних властивостей для боридних евтектичних композитів ( $\text{LaB}_6$  –  $\text{MeB}_2$ ) експериментально досліджуються в основному міцність на вигин, мікротвердість, а також ці ж характеристики при високих температурах [31-35].

На рис 1.1 і 1.2 приведені кристалічні структури  $\text{LaB}_6$  і  $\text{MeB}_2$

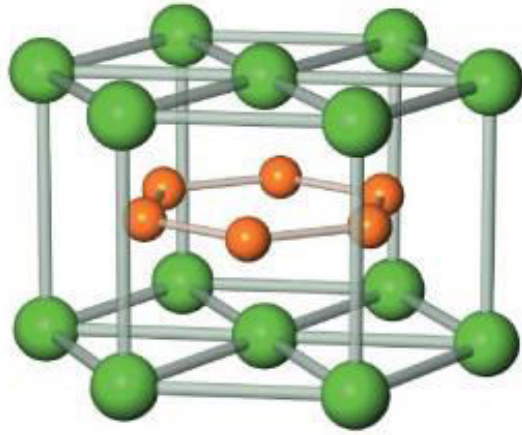


Рис.1.1. Кристалічна гратка  $MeB_2$

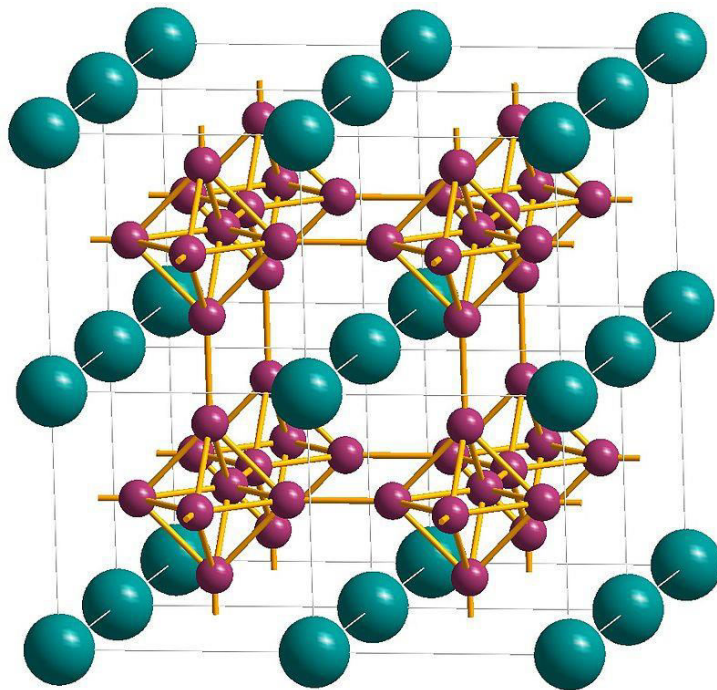


Рис.1.2. Кристалічна гратка  $LaB_6$

Залишається відкритим експериментальне дослідження таких важливих фізико-механічних характеристик як міцність на розтягнення, модуля



пружності і коефіцієнта термічного розширення для композиційних матеріалів.

Серед механічних властивостей міцність займає особливе місце, тому що, перш за все, від неї залежить незруйновність виробів під впливом експлуатаційних навантажень. Вчення про міцність і руйнування є однією з найважливіших складових частин матеріалознавства. Воно є теоретичною основою для вибору відповідних конструкційних матеріалів для деталей різного цільового призначення і пошуку раціональних способів формування в них необхідних міцнісних властивостей, для забезпечення надійності і довговічності виробів.

З одного боку явно присутній зростаючий інтерес до евтектичних композитів (про що свідчить проведення численних міжнародних конференцій присвячених цим питанням), а з іншого боку наявність труднощів експериментального визначення фізико-механічних характеристик.

Для усунення цієї прогалини дослідники використовують методи обчислювального експерименту [36-40]. Що стосується обчислення фізичних характеристик боридів і композитів на їх основі, то в основному переважають роботи з обчислення фізичних характеристик окремих компонент [36,37] і рідше композитів, і тим більше рідкісними є роботи з вивчення залежності цих характеристик від температури.

Існують і об'єктивні причини відсутності таких робіт, існуючі формули для обчислення фізичних характеристик композитів засновані на простому співвідношенні - правилі сумішей. Використання даної концепції призводить до того, що фізичні і деякі інші властивості сплавів повинні змінюватися адитивно зі зміною концентрації. Згідно з відомою схемою, запропонованою Н.С. Курнаковим і С.Ф. Перловим, ізотерма склад - фізико-механічні властивості для сплавів повинні виражатися прямою лінією; евтектична точка на такий ізотермі ніяк не виділяється. Однак існує безліч експериментальних даних, що суперечать цій схемі.

Н.С. Курнаков і С.Ф. Перлов пояснили відомі факти відхилення від адитивності ізотерм залежності фізико-механічних властивостей двофазних сплавів від сплаву значними внутрішніми напруженнями, зумовленими частковим загартуванням евтектичних фаз в процесі кристалізації і підкреслювали, що прямолінійність діаграми склад - властивість обов'язкова лише для відпалених сплавів евтектичних систем. Насправді ж, відхилення ізотерм деяких властивостей від лінійної залежності, виявлялися і при дослідженні сплавів, що піддавалися тривалому відпалу.

К.А. Осіпов [41] зазначив помилковість поширеного уявлення про адитивність зміни фізико-механічних властивостей сплавів і підкреслив, що така адитивність може з'являтися лише при певних умовах і її слід вважати окремим випадком. Загальним же правилом є нелінійна залежність фізико-механічних властивостей від складу двофазного сплаву. Він пояснив це специфічною властивістю багатофазних сплавів.

### **1.9. Теоретична та гранична міцність кристалів і нанокристалів**

Процес руйнування крихких матеріалів є структурно-багаторівневим, а його адекватне моделювання пов'язане з необхідністю залучення як теоретичних методів, так і сучасної експериментальної і обчислювальної техніки [42]. Теоретичні методи, які застосовувалися до задачі деформації і руйнування широкого класу матеріалів, беруть початок з роботи Баренблатта [43] для квазікрихких твердих тіл (модель когезійної зони).

Для обчислення ідеальної або теоретичної міцності на атомістичному рівні використовують в основному прості двочасткові міжатомні потенціали [42, 43]. Але навіть для іонних кристалів, для яких міжатомні сили зрозумілі найкращим чином і які найбільш близькі за своїм характером до двочасткових центральних сил, ці моделі не дають необхідної для вищевказаного класу задач точності [44]. Для розрахунку теоретичної міцності в основному

використовуються міжатомні потенціали з центральними силами взаємодії [45-47]. Теоретична міцність визначається пружною нестійкістю системи і тому можливість її обчислення з перших принципів стала доступною з розвитком теорії псевдопотенціалу (Закарян Д.А. [48]).

В літературі наводяться результати розрахунків теоретичної міцності матеріалів в основному при розтягуванні, крученні або зсуві [49-51]. Складніше уявити процес руйнування, коли матеріал піддається всебічному стисканню.

Починаючи з 80-х років бурхливо зростає інтерес до малих часток, що призвело до появи великої кількості публікацій [52- 59].

Закон Холла-Петча дає кількісний опис зростання межі текучості полікристалічного матеріалу зі зменшенням розміру зерна. В основі цієї залежності лежать дислокаційні механізми пластичної деформації: кордони зерен гальмують рух дислокацій. Крім полікристалічних матеріалів, дане співвідношення може бути застосовано також для деяких шаруватих матеріалів, а останнім часом такий закон поширюється і для окремих частинок. Важливо відзначити, що для наноматеріалів, з розміром зерна порядку декількох десятків нанометрів, цей закон в тій чи іншій мірі порушується і проявляється так званий зворотний ефект, механізми якого в даний час недостатньо вивчені [60,61]. Існує близько десятка різних моделей, які не до кінця можуть пояснити порушення цього закону при розмірах зерен менших критичного [62]. Вважається, що традиційна деформація по дислокаційному механізму в матеріалах з розміром зерна менше 30 нм неможлива через малу ймовірність появи рухомих дислокацій [63].

Інше припущення авторів робіт [58,59], які стверджують, що принципове свавілля у визначенні розміру наночастинки призводить до неоднозначності у визначенні багатьох її механічних характеристик. При цьому автори розглядають довільний вибір розміру наночастинок тільки в одному напрямку обраної кристалографічної осі. Якщо цей підхід застосовувати для зворотного

напрямку цієї ж осі і усереднювати результати, то усувається свавілля вибору характерного розміру наночастинки. В результаті виходить, що і наночастинка, і масивний зразок мають однакові механічні властивості.

Однак, результати дослідження [64-66] показують, що критичний розмір зерен, коли порушується закон залежності напружень від розміру зерна, різний для різних матеріалів.

### **1.10. Висновки до I розділу**

Розглянуто наукові досягнення за властивостями композитів, як з експериментальних вимірювань, так і з теоретичних і обчислювальних розрахунків, на основі яких зроблені наступні висновки:

- Відсутнє чітке визначення поняття евтектики або усталене розуміння її природи.

- На основі експериментальних даних, Залкін В.М., стверджує, що евтектики є не механічною сумішшю фаз, а єдиною системою взаємодіючих фаз.

- Залишається відкритим експериментальне дослідження таких важливих фізичних характеристик як міцність на розтягнення, модуль пружності і коефіцієнт термічного розширення для композиційних матеріалів.

- Хибність поширеного уявлення про адитивність зміни фізико-механічних властивостей сплавів. Така адитивність з'являється лише при певних умовах і її слід вважати окремим випадком. Загальним же правилом є нелінійна залежність фізико-механічних властивостей від складу двофазних сплавів.

- Не пояснено порушення закону залежності міцності від розміру часток при розмірах зерен менше критичного. Вважається, що традиційна деформація по дислокаційному механізму в матеріалах з розміром зерна менше 30 нм, неможлива через малу ймовірність появи рухомих дислокацій. Однак,

результати дослідження показують, що критичний розмір зерен, коли порушується закон про зв'язок міцності від розміру часток різний для різних матеріалів.

- У теорії контактного плавлення головна роль відводиться взаємодії поверхневих атомів контактуючих кристалів, яке і обумовлює утворення рідкої фази при низькій температурі.

## РОЗДІЛ II

### МЕТОД ПСЕВДОПОТЕНЦІАЛІВ

Метод псевдопотенціалів служить основою всього подальшого аналізу властивостей матеріалів в даній роботі. Зокрема розглянуті ті найбільш суттєві наближення, які використовуються в теорії псевдопотенціалів.

Псевдопотенціал можна побудувати з перших принципів або за допомогою залучення експериментальних даних, так званих псевдопотенціали з підгінними параметрами.

Отримувані з експерименту величини псевдопотенціалу залежать від того яка характеристика матеріалу використовується для їх визначення. Це є відображенням наближеного характеру обчислення даної характеристики за допомогою обраного псевдопотенціалу.

Під першопринципним (*Ab initio*) методом обчислення зазвичай мається на увазі пряме рішення рівнянь квантової механіки. Незважаючи на назву, при цьому часто робляться різнобічні припущення і спрощення. Такі спрощення дозволяють розраховувати системи з великим числом атомів або розглядати атоми, що мають більше число електронів.

У розділі представлені загальні принципи побудови псевдопотенціалу, факторизація його матричних елементів, обчислення енергії електрон-іонної системи. Коротко описаний метод побудови апріорного псевдопотенціалу розроблений автором. Спочатку даний метод застосовувався для дослідження фізичних властивостей кристалів з кубічною (ОЦК і ГЦК) структурою. При вирішенні нових завдань була розширена сфера застосування методу. Розглядалися і обчислювалися нові характеристики такі як: одновісні деформації, лінійний коефіцієнт термічного розширення (ЛКТР), фононний спектр, коефіцієнт тріщиностійкості, частота коливання атомів і т.д.

Органічно додані нові підпрограми, що враховують особливості досліджуваних матеріалів, при цьому ядро основної програми залишилося незмінним.

## **2.1 Загальний принцип побудови псевдопотенціалу**

Теорія псевдопотенціалів ґрунтується на трьох фундаментальних фізичних наближеннях:

**1. Наближення самоузгодженого поля.** У цьому наближенні взаємодія між електронами описується деяким середнім потенціалом. Цей потенціал залежить від того в яких станах знаходяться електрони. Електронні стани, в свою чергу, визначаються середнім потенціалом, Тому потенціал, що описує взаємодію слід обчислювати самоузгодженим чином.

**2. Другим наближенням є поділ всіх електронних станів на внутрішні оболонки і стани зони провідності,** і припущення, що хвильові функції внутрішніх оболонок сильно локалізовані.

Під наближенням сильно локалізованих оболонок розуміється наступне:

- а) відсутність перекриттів внутрішніх оболонок сусідніх іонів;
- б) хвильові функції внутрішніх оболонок не відрізняються від хвильових функцій ізольованих іонів.

**3. Третім фундаментальним наближенням є використання теорії збурень для електронів в зоні провідності.**

Можливість використання теорії збурень підтверджується тим, що матричні елементи псевдопотенціалу виявляються малими в порівнянні з енергією Фермі.

В рамках формалізму ОПХ (метод ортогоналізованих плоских хвиль) вираз для псевдопотенціалу можна отримати, слідуючи Харрісону [67]. Точна хвильова функція для валентного рівня записується у вигляді лінійної

комбінації ОПХ. Нехай  $\varphi_k(\mathbf{r})$  - частина цього розкладання, в яку входять тільки плоскі хвилі:

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = \sum_q C_q e^{i(k+q)\mathbf{r}} \quad (2.1)$$

Тоді хвильову функцію можна переписати в наступному вигляді

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \varphi_k(\mathbf{r}) - \sum_\alpha \left[ \int d\mathbf{r}' \psi_k^{\alpha*}(\mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r}') \right] \psi_k^\alpha(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Оскільки  $\psi_k(\mathbf{r})$  являє точну хвильову функцію валентного рівня, то вона задовольняє рівнянню Шредінгера з власним значенням

$$H\psi_k(\mathbf{r}) = E_k \psi_k(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

Підстановка (2.2) в (2.3) дає

$$H\varphi_k(\mathbf{r}) - \sum_\alpha \left[ \int d\mathbf{r}' \psi_k^{\alpha*}(\mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r}') \right] H\psi_k^\alpha(\mathbf{r}) = E_k \left( \varphi_k - \sum_\alpha \left[ \int d\mathbf{r}' \psi_k^{\alpha*}(\mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r}') \right] \psi_k^\alpha(\mathbf{r}) \right) \quad (2.4)$$

Помічаючи, що  $H\psi_k^\alpha = E_k^\alpha \psi_k^\alpha$  для точних рівнів іонного остову, (3.4) можна переписати у вигляді

$$T\varphi_k(\mathbf{r}) + W_R \psi_k^\alpha(\mathbf{r}) = E_k \varphi_k(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

де

$$W_R \psi_k^\alpha = \sum_\alpha (E_k - E_\alpha) \left[ \int d\mathbf{r}' \psi_k^{\alpha*}(\mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r}') \right] \psi_k^\alpha(\mathbf{r}). \quad (2.6)$$

В результаті одержуємо ефективне рівняння Шредінгера (2.5), якому задовольняє плавна складова  $\varphi_k(\mathbf{r})$  блохівської функції. Якщо записати хвильові функції за допомогою кет-векторів

$$|k\rangle = \exp(ikr) / \Omega^{1/2} \quad (2.7)$$

то ОПХ можуть бути представлені у вигляді:

$$ОПВ_k = |k\rangle - \sum_\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha | k \rangle \quad (2.8)$$



і рівняння (2.5) можна переписати в наступному вигляді:

$$T|\varphi\rangle + W|\varphi\rangle = E_k|\varphi\rangle, \quad (2.9)$$

де

$$T = -\frac{1}{2}\nabla^2;$$

$$|\varphi\rangle = \sum_q a_q(k) |k+q\rangle -$$

псевдохвильова функція,

а  $W$  – псевдопотенціал, який визначається рівністю:

$$W = V + \sum_{\alpha} (E_k - E_{\alpha}) |\alpha\rangle\langle\alpha| = V + (E_k - H)P, \quad (2.10)$$

де  $P$  - проекційний оператор.

Справжня хвильова функція пов'язана з псевдохвильовою функцією співвідношенням:

$$\psi_k(r) = (1 - P)\varphi_k(r). \quad (2.11)$$

Оскільки енергія валентних рівнів вища енергій рівнів остова, другий доданок в (2.10) завжди позитивний і компенсує сильне тяжіння, яке визначається потенціалом  $V(r)$ . Отже, можна сподіватися, що результуючий потенціал виявиться настільки слабким, що для розрахунків  $\varphi_k$  можна використовувати наближення майже вільних електронів і розглядати псевдопотенціал як мале збурення [67].

Таким чином, псевдохвильове рівняння виходить в результаті деякого спеціального перетворення рівняння Шредінгера. Це перетворення підбирається так, що власні значення енергії залишаються незмінними, а власні функції змінюються.

## 2.2. Факторизація матричних елементів

Важливою особливістю псевдопотенціалу являється можливість його розбиття на суму псевдопотенціалу окремих іонів

$$W_0(r) = \sum_j w_0(|\vec{r} - \vec{r}_j|). \quad (2.12)$$

Повний псевдопотенціал кристала є сумою перекриваючихся псевдопотенціалів сферичних атомів, розташованих в точках  $\vec{R}_j$ :

$$W_0(r) = \sum_j w_0(r - R_j). \quad (2.13)$$

Так як псевдопотенціали – нелокальні оператори, то, рівність (2.13) перепишемо у наступному вигляді:

$$W_0(\vec{r}, \vec{r}', E) = \sum_j w(\vec{r} - \vec{R}_j, \vec{r}' - \vec{R}_j, E). \quad (2.14)$$

Коли електрон з початкового стану  $|k\rangle = \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{-i\vec{k}\vec{r}}$  переходить в стан  $|k + q\rangle$ , то цей перехід описується за допомогою матричних елементів псевдопотенціалів

$$\langle k + q | W_0 | k \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} e^{-i(k+q)r} \sum_j w_0(r) e^{ikr} d\tau. \quad (2.15)$$

Підставляючи вираз (2.14) у визначення матричного елемента (2.15), отримуємо:

$$\begin{aligned} \langle k + q | W_0 | k \rangle &= \Omega^{-1} \int e^{-i(k+q)r} \sum_j w_0(|r - r_j|) e^{ikr} d\tau = \\ &= \Omega^{-1} \sum_j \Omega^{-1} e^{-ikr_j} \int e^{-i(k+q)(r-r_j)} w_0(|r - r_j|) e^{ik(r-r_j)} d\tau \end{aligned} \quad (2.16)$$

або

$$\langle k + q | W_0(r) | k \rangle = S(q) \langle k + q | w_0 | k \rangle, \quad (2.17)$$

де

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_j e^{-iqr_j} \quad (2.18)$$

$$\langle k + q | W_0 | k \rangle = \frac{1}{\Omega_0} \int e^{-i(k+q)r} w_0(r) e^{ikr} d\tau . \quad (2.19)$$

Тут  $\Omega_0 = \Omega / N$  – питомий об'єм, що припадає на один іон.

Можливість представити матричний елемент у вигляді добутку структурного фактора  $S(q)$ , що залежить тільки від розташування іонів, і формфактора  $\langle k + q | w_0 | k \rangle$ , що визначається тільки потенціалом окремого іона і не залежить від розташування іонів, є найбільш суттєвою рисою дифракційної моделі і дозволяє значно спростити обчислення.

Неекранований потенціал кристала можна представити у вигляді суми сферично-симетричних потенціалів окремих іонів. Тому матричні елементи неекранованого потенціалу розбиваються на добуток структурного фактору і неекранованого формфактору  $\langle k + q | w(r) | k \rangle$ .

### 2.3. Власні функції і власні значення енергії

Рівняння Шредінгера не залежне від часу має наступний вигляд

$$(T + W(r)) \varphi(r) = E \varphi(r) . \quad (2.20)$$

Скористаємося малістю потенціалу  $W$  для побудови звичайного ряду теорії збурень. Будемо вважати, що в рівнянні (2.20)  $W(r)$  являє собою величину першого порядку малості в порівнянні з  $T$  (кінетичною енергією).

Уявімо хвильову функцію у вигляді ряду, кожний наступний член якого має більш високий порядок малості в порівнянні з попереднім:  $\varphi = \varphi_0 + \varphi_1 + \varphi_2 + \dots$ ; подібним же чином запишемо енергію у вигляді  $E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots$ . Підставляючи ці розкладання в рівняння (2.20) і

прирівнюючи величини одного порядку, знаходимо власні функції і власні енергії. У підсумку, з точністю до доданків другого порядку включно, отримуємо вираз для енергії електронів

$$E(k) = \frac{k^2}{2} + \langle k | W | k \rangle + \sum_q' \frac{\langle k+q | W | k \rangle \langle k | W | k+q \rangle}{(k^2 - |k+q|^2)/2}. \quad (2.21)$$

Штрих у знака суми означає, що доданок з  $q = 0$  має бути опущений. Все це – прямий результат теорії збурень другого порядку.

Матричний елемент псевдопотенціалу в (2.21) дорівнює

$$\langle k+q | W | k \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \exp(-i(k+q)r) W \exp(ikr) d\tau, \quad (2.22)$$

де інтегрування проводиться за об'ємом досліджуваної системи.

Знайдемо тепер поправку першого порядку до хвильової функції  $\varphi_k$ . Так як плоскі хвилі  $|k+q\rangle$  утворюють повну систему, хвильову функцію можна розкласти в ряд

$$\varphi_k = \sum_q a_q(k) |k+q\rangle. \quad (2.23)$$

З рівнянь першого порядку з теорії збурень отримуємо для коефіцієнтів першого порядку при  $q \neq 0$

$$a_q(k) = \frac{\langle k+q | w | k \rangle}{(\eta^2 / 2m)(k^2 - |k+q|^2)}. \quad (2.24)$$

## 2.4. Обчислення повної енергії електрон-іонної системи

При обчисленні енергії електрон-іонної системи треба виділити складові, які залежать тільки від повного об'єму системи і складові, які залежать від особливостей розташування іонів. Введемо пряму взаємодію між іонами  $V_{ion}(r)$ . Тоді внесок цієї взаємодії в енергію, що припадає на один іон, буде виглядати так:

$$E_{ion} = \frac{1}{2N} \cdot \sum_{i \neq j} V_{ion}(|r_i - r_j|). \quad (2.25)$$

Взаємодія між електронами в явній формі не враховується. У неявній формі вона міститься у визначенні псевдопотенціалу. Таким чином, при визначенні повної енергії слід враховувати лише взаємодію між електронами провідності та іонами, не беручи до уваги електрон-електронну взаємодію.

Підсумувавши електронні енергії по хвильовим векторам і розділивши результат на число іонів  $N$ , отримуємо повну електронну енергію, що припадає на один іон,

$$E_{el} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{k < k_F} E(k) = \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^3} \int E(k) d^3k, \quad (2.26)$$

де  $E(k)$  - енергія електрона.

Перепишемо вираз для енергії електронів, використовуючи факторизований вираз для матричних елементів потенціалу і, тоді енергія електрона  $E(k)$  визначається виразом

$$E(k) = \frac{\eta^2 k^2}{2m} + \langle k | w | k \rangle + \sum_q \frac{S^*(q) S(q) \langle k | w | k+q \rangle \langle k+q | w | k \rangle}{(\eta^2 / 2m)(k^2 - |k+q|^2)}. \quad (2.27)$$

Внесок першого доданка (2.27) в повну електронну енергію є просто середньою кінетичною енергією електронів, помноженою на валентність,

$$\frac{Z \int_0^{k_F} 4\pi k^2 (\eta^2 k^2 / 2m) dk}{\int_0^{k_F} 4\pi k^2 dk} = \frac{3}{5} Z \frac{\eta^2 k_F^2}{2m}. \quad (2.28)$$

Внесок другого доданка є помножене на валентність середнє значення величини  $\langle k | w | k \rangle$ .

Внесок третього доданка можна представити у вигляді

$$\sum_q S(q) S^*(q) \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^2} \int d^3k \frac{\langle k|w|k+q \rangle \langle k+q|w|k \rangle}{(\eta^2/2m)(k^2 - |k+q|^2)}, \quad (2.29)$$

де поміняли місцями підсумовування по  $q$  і інтегрування по  $k$ . Відзначимо, що вираз, що стоїть праворуч від  $S(q)S^*(q)$ , являється функцією хвильового вектора  $q$ , причому ця функція повністю визначається формою локального потенціалу  $w(r)$  (за допомогою  $k_F$ ) та об'ємом системи. В силу сферичної симетрії потенціалу  $w(r)$  ця функція залежить тільки від абсолютної величини вектора  $q$ .

Зберемо тепер всі складові, що визначають повну енергію системи зі знехтуванням електрон-електронною взаємодією.

Внесок в повну енергію, що припадає на один іон, дають перші два доданка в енергії електронів. Ця, так звана, енергія вільних електронів визначається співвідношенням

$$E_{\text{своб.эл.}} = Z \left( \frac{3}{5} \frac{\eta^2 k_F^2}{2m} + \langle k|w|k \rangle \right). \quad (2.30)$$

Підкреслимо, що енергія вільних електронів залежить від об'єму системи, але не залежить від розташування іонів.

Внесок в загальну енергію системи дає третій доданок в енергії електрона. Ця частина енергії системи називається енергією зонної структури і записується у вигляді

$$E_{bs} = \sum_q S(q) S^*(q) F(q), \quad (2.31)$$

де

$$F(q) = \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^2} \int d^3k \frac{\langle k|w|k+q \rangle \langle k+q|w|k \rangle}{(\eta^2/2m)(k^2 - |k+q|^2)}. \quad (2.32)$$

На увагу заслуговують дві особливості цієї характеристики. З точки зору обчислень дуже важливо те, що ця функція швидко спадає до нуля із

зростанням  $q$ . Для знаходження енергії ми повинні підсумувати  $F(q)$  по хвильовим векторам. Швидке зменшення  $F(q)$  з ростом  $q$  дозволяє обмежитися не великими хвильовими векторами оберненої ґратки  $q$ .

Обчислення енергії зонної структури кристалів, що мають дефекти або спотворення і складаються з досить складних іонів, являє собою дуже важке завдання [67].

## 2.5. Організація ефективної взаємодії між іонами

Деякий фізичний інтерес представляє опис енергії зонної структури як результату непрямої іон–іонної взаємодії. Крім того, що мислити в термінах реального простору набагато легше, ніж в термінах простору хвильових векторів, такий розгляд може виявитися більш зручним при вивченні ряду властивостей кристалів.

Легко встановити зв'язок між потенціалом непрямої взаємодії і енергією зонної структури, якщо підставити в той вираз структурний фактор:

$$E_{bs} = \sum_q S(q) S^*(q) F(q) = \sum_q \sum_{i,j} \frac{1}{N^2} F(q) \cdot \exp(-i q (r_i - r_j)) = \frac{1}{2N} \sum_{i,j} V_{kos}(r_i - r_j) + \frac{1}{N} \sum_q F(q),$$

де

$$V_{kos}(r) = \frac{2}{N} \sum_q F(q) \cdot \exp(-i q r) .$$

При підсумовуванні по  $i$  і  $j$  доданок з  $i = j$  слід опустити. Ця складова виділена у вигляді суми  $\frac{1}{N} \sum_q F(q)$  яка, як і енергія вільних електронів, не залежить від розташування іонів, а визначається лише об'ємом системи. У сумі з потенціалом прямої взаємодії  $V_{kos}(r)$  описує повну ефективну взаємодію між іонами.

## 2.6. Самоузгоджене екранування псевдопотенціалу

Розглядаємо екранування в наближенні Хартрі, однак, слідуючи Ліндхарду [67,68], формулюємо завдання в термінах діелектричної проникності. Будемо вважати, що електрони взаємодіють з кожним іоном за допомогою локального потенціалу  $w^0(r)$ , що включає в себе кулонівський потенціал іону. Крім того, кожен електрон взаємодіє з іншими електронами за допомогою кулонівського потенціалу. Ця взаємодія визначається щільністю заряду всіх електронів, що створюють самоузгоджене поле. Таке поле називається самоузгодженим, так як для його знаходження необхідно знати електронні хвильові функції, а отже, і щільність заряду, який визначається самим цим полем. Нижче представлений підхід для вирішення цього завдання за допомогою теорії збурень.

Позначимо невідомий поки потенціал, створюваний електронами провідності, через  $W^1(r)$ . Сумарний потенціал іонів:

$$w_0(r) = \sum_j w_0(r - r_j) ,$$

а повний псевдопотенціал, діючий на електрон, дорівнює:

$$w(r) = w_0(r) + W^1(r) . \quad (2.33)$$

Використовуючи псевдохвильові функції першого порядку

$$\varphi_k = \sum_q a_q(k) |k + q\rangle ,$$

можна обчислити електронну щільність, отже, побудувати потенціал  $W^1(r)$  і вирішити отримане таким чином рівняння для  $W^1(r)$ .

Обчислимо електронну щільність  $\varphi^* \varphi$ .



Нагадаємо, що  $|k+q\rangle$  представляє собою нормовану плоску хвилю і коефіцієнт  $a_0(k)$  дорівнює одиниці, в той час як коефіцієнти  $a_q(k)$  – величини першого порядку за потенціалом. Тоді розподіл ймовірностей в першому порядку:

$$\varphi^* \varphi = \frac{1}{\Omega} \left\{ 1 + \sum_q (a_q(k) \exp(iqr) + a_q^*(k) \exp(-iqr)) \right\}.$$

Постійний доданок однаковий для всіх електронів і відповідає однорідному розподілу негативного заряду, компенсуючого позитивний заряд іонів. Нас цікавить осцилюючий член першого порядку. Потрібно підсумувати електронну щільність по всім зайнятим електронами станам. Як і при обчисленні енергії, підсумовування можна проводити по сфері Фермі, а інтеграли, що розходяться, брати в сенсі головного значення. Замінюючи підсумовування по  $k$  інтегруванням і змінюючи порядок інтегрування і підсумовування по  $q$ , отримуємо добавку до постійної електронної щільності

$$n(r) = \frac{2}{(2\pi)^2} \sum_q \int d^3k (a_q(k) \exp(iqr) + a_q^*(k) \exp(-iqr)).$$

(Множник 2 з'являється через підсумовування по спінах). Покладемо

$$n(r) = \sum_q n_q \exp(iqr).$$

Тут

$$n_q = \frac{2}{(2\pi)^2} \int d^3k (a_q(k) + a_{-q}^*(k)). \quad (2.34)$$

Ясно, що результат не змінюється, якщо замінити  $k$  на  $-k$ , так як інтегрування проводиться за всіма значеннями  $k$ . Повернемося тепер до виразу

$$a_q(k) = \frac{\langle k+q | w | k \rangle}{(\eta^2 / 2m)(k^2 - |k+q|^2)}. \quad (2.35)$$

У виразі для матричних елементів хвильові вектори фігурують тільки в експонентах. Тому заміна  $k$  на  $-k$  і  $q$  на  $-q$  еквівалентна заміні матричних елементів на комплексно зв'язані. Отже,  $a_{-q}^*(-k) = a_q(k)$ , і обидва доданки у виразі (2.34) збігаються. Підставляючи (2.34) в (2.35), отримуємо

$$n_q = \frac{4}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{\langle k+q | w | k \rangle}{(\eta^2/2m)(k^2 - |k+q|^2)}. \quad (2.36)$$

Відзначимо, що в тому випадку, коли є локальний потенціал, матричний елемент  $\langle k+q | W | k \rangle$  не залежить від  $k$  і тому може бути винесений з-під знака інтеграла.

Отримуємо

$$n_q = \frac{4}{(2\pi)^3} \frac{\langle k+q | w | k \rangle}{(\eta^2/2m)} \int_{-k_F}^{k_F} \frac{dk_z \pi (k_F^2 - k_z^2)}{-q^2 - 2qk_z}. \quad (2.37)$$

Тут  $k_z$  є компонентою вектору  $k$ , паралельною  $q$ . Просте інтегрування дає

$$n_q = -\frac{mk_F}{2\pi^2\eta^2} \frac{\langle k+q | W | k \rangle}{(\eta^2/2m)} \left( \frac{1-\eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| + 1 \right),$$

де  $\eta = q/2k_F$ . Легко перевірити, що отриманий вираз і є інтеграл в сенсі головного значення, якщо сингулярність підінтегрального виразу в (2.37) при  $k_z = -q/2$  потрапляє в інтервал інтегрування.

Електростатичний потенціал пов'язаний зі щільністю заряду  $\rho$  рівнянням Пуассона

$$\nabla^2 \Phi = -4\pi \rho.$$

Перехід до фур'є-компонентами екранованого потенціалу та електронної щільності дає

$$W_q^1 = \frac{4\pi e^2 n(q)}{q^2}. \quad (2.38)$$

Враховуючи що  $W_q^1 = \langle k+q|W|k \rangle - \langle k+q|W^0|k \rangle$ , в результаті отримуємо

$$\langle k+q|W|k \rangle = \langle k+q|W^0|k \rangle / \varepsilon(q),$$

де

$$\varepsilon(q) = 1 + \frac{m e^2}{2\pi \eta^2 k_F \eta^2} \left( \frac{1-\eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| + 1 \right). \quad (2.39)$$

Тут  $\varepsilon(q)$  - діелектрична проникність вільних електронів,  $e$  – заряд, а  $m$  – маса електрона.

## 2.7. Визначення діелектричної проникності

### 1. Для металів:

Нехай у вузлах ґратки знаходяться іони, а навколо них електронний газ. Електронний газ релаксує і екранує потенціал іона, зменшуючи його в  $\varepsilon(q)$  рази

$$\varepsilon(q) = 1 - \frac{8\pi e^2}{\Omega q^2} [1 - f(q)] \chi(q) \quad (2.40)$$

$$\chi(q) = -\frac{1}{2} z \left( \frac{2}{3} E_F \right)^{-1} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8qk_F} \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| \right\} \quad (2.41)$$

де  $z$  – число вільних електронів,  $\Omega$  – об'єм, який припадає на один атом у елементарній комірці;  $q$  – хвильовий вектор;  $E_F$ ,  $k_F$  – енергія і імпульс Фермі.

Часто використовувана форма для  $f(q)$  (облік обмінних ефектів) [68]

$$f(q) = \frac{0,5 q^2}{q^2 + k_F^2 + 2k_F / \pi}. \quad (2.42)$$

## 2. Для напівпровідників і діелектриків

Розглянемо тепер найпопулярнішу апроксимацію, прийняту при використанні псевдопотенціалу, для напівпровідників і діелектриків. Це наближення сфери Фермі, яке зменшує число невідомих аргументів до одного параметра  $q$ . Вона реалізується за допомогою наступної заміни змінних

$$k = k+q = k_F \text{ при } q \leq 2k_F \text{ и } k = k_F, k+q = q - k_F \text{ при } q > 2k_F. \quad (2.43)$$

Формули (2.43) означають, що електрони розсіюються, не залишаючи сфери Фермі. Для досліджуваних керамік облік тільки такого розсіювання дасть достатню точність. Формули (2.43) точні, якщо мова йде про розсіювання електронів на фонах або на домішкових атомах, що визначає електричний опір речовини. Вони дають непогане наближення і в задачі про обчислення закону дисперсії.

Якщо потрібно отримати кількісні дані по досліджуваним керамікам, так само, як це було зроблено для металів [69], ми повинні, дотримуючись Філліпса [68,70], ввести в теорію деякі важливі модифікації:

- а) вибрати відповідну ділянку Джонса;
- б) визначити діелектричну проникність  $\varepsilon(q)$ ;
- в) обчислити величини зарядів на зв'язках.

Теорія псевдопотенціалу успішно застосовується для простих металів, ґрунтується на використанні наближення сферичної поверхні Фермі і на самоузгодженому розрахунку повної енергії кристала в другому наближенні теорії збурень.

Наближення сферичної поверхні Фермі може бути виправдане високою симетрією зони Джонса для структури алмазу, утвореною площинами, які ділять навпіл вектори оберненої ґратки типу  $2\pi/a$  [220], ( $a$  – параметр ґратки). Структурний фактор при цьому дорівнює одиниці, а зона має таку ж форму, як і зона Брілюена для об'ємно-центрованої кубічної ґратки.

Щоб визначити екранований формфактор псевдопотенціалу, треба знати діелектричну проникність  $\varepsilon(q)$ . У даній роботі для  $\varepsilon(q)$  було використано вираз, запропонований в [71].

З урахуванням обмінних і кореляційних ефектів [72] маємо

$$\varepsilon(q) = 1 + \frac{\varepsilon_0 - 1}{1 + L^2(\varepsilon_0 - 1)q^2} \frac{1}{1 + 3q^2/4k_F^2} [1 - f(q)], \quad (2.44)$$

де

$$f(q) = \frac{q^2/2}{q^2 + k_F^2 + \frac{4k_F^2}{\pi^2}}, \quad L^2 = \Omega_0 E_F / 6\pi z. \quad (2.45)$$

Формфактори псевдопотенціалу представимо у вигляді суми двох членів:

$$w(q) = w_1(q) + w_2(q), \quad (2.46)$$

де  $w_1(q) = -\frac{4\pi z}{\Omega_0 q^2}$  – локальна частина, а  $w_2(q)$  – нелокальна частина псевдопотенціалу.

Повний потенціал кристалу в цьому випадку має вид

$$W(q) = w(q)/\varepsilon(q), \quad (2.47)$$

що призводить до екранування псевдопотенціалу іонів  $w(q)$  і до представлення про сферичний псевдоатом. У речовинах з ковалентним зв'язком припущення про сферичні атоми може виявитися не достатньо точним. У цьому випадку щільність заряду можна наближено представити у вигляді суми щільностей сферичних атомів і сферичних зв'язуючих зарядів, розташованих в центрах зв'язків (останні можна розглядати просто як атоми іншого сорту). Псевдоатом не є електрично нейтральним. У металі  $\varepsilon \rightarrow \infty$  при  $q \rightarrow 0$ , чим і забезпечується повне електростатичне екранування на великих відстанях. В даному випадку  $\varepsilon(q) \rightarrow \varepsilon_0$  при  $q \rightarrow 0$ , згідно з формулою (2.44), заряд псевдоатома дорівнює

$z/\varepsilon_0$ . Повний заряд на один зв'язок становить  $1/\varepsilon_0$ . Він повинен компенсуватися зарядом електронів, які не входять до складу нейтрального псевдоатома. Передбачається, що ця додаткова електронна щільність зосереджена в зарядах на зв'язках. З урахуванням цього заряду локальну частину потенціалу можна визначити так [73,74]:

$$w_1(q) = -\frac{4\pi z^*}{\Omega_0 q^2}, \quad (2.48)$$

де  $z^* = z(1 + \frac{1}{\varepsilon_0})$ , а нелокальна частина потенціалу, що описує

відштовхування валентних електронів від іонного остову, відповідно

$$w_2^*(q) = w_2(q)(1 - \frac{1}{\varepsilon_0}). \quad (2.49)$$

При значеннях  $\varepsilon_0 \rightarrow \infty$  формули (2.48) і (2.49) переходять до відповідних формул (2.40) і (2.41) для металів.

При такому підході щільність заряду представляється просто сумою густин сферично розподілених атомних зарядів. Відповідно вона не містить специфічну добавку "заряди на зв'язку", в утворенні якого, як іноді припускають, і складається вся суть ковалентного зв'язку.

## 2.8. Побудова апіорного псевдопотенціалу

В роботі [72] побудований псевдопотенціал, що відрізняється від апіорного характером вибору параметрів і адекватним описом електрон-іонної взаємодії, що дозволило використовувати його для вирішення ряду практичних завдань [72-75].

Використовуваний псевдопотенціал має вигляд:

$$W(r) = -\frac{z}{r} + \sum_{l=0}^{l_0} (A_l + \frac{z}{r}) \exp(-r/R_l) P_l. \quad (2.50)$$

Тут  $l$  - орбітальне квантове число,  $l_0$  – його максимальне значення для даного атома,  $P_l$  – проєкційний оператор,  $A_l$ ,  $R_l$  - параметри псевдопотенціалу ( $r$  – відстань електрона до іонного остову). Для визначення невідомих параметрів і запропонований апріорний метод [72].

Як показують результати рішення рівняння (2.20) з потенціалом (2.50) і використанням в якості  $E_l$  експериментальних значень спектроскопічних термів [76], між параметрами  $A_l$  і  $R_l$  існує просте співвідношення

$$A_l = \alpha_l z / R_l. \quad (2.51)$$

Визначена таким чином величина  $\alpha_l$  виявляється практично постійною для різних атомів і залежить тільки від  $l$ :

$$\alpha_s = 1,20; \quad \alpha_p = 1,26; \quad \alpha_d = 1,30; \quad \alpha_f = 1,32.$$

Співвідношення (2.51) фактично перетворює двохпараметричну 1-у компоненту псевдопотенціалу в однопараметричну. Для знаходження єдиного параметра досить використати лише одне експериментально визначене значення яким може служити радіус іонного остову, відомий для всіх елементів і різних ступенів іонізації [77]. Використання енергетичних характеристик (експериментальні значення спектроскопічних термів) при цьому виключається.

Відзначимо, що при побудові псевдопотенціалу, з перших принципів, [67] також використовується як значення спектроскопічних термів, так і значення радіуса іонного остову для фіксації області дії псевдопотенціалу.

Потенціал  $W(r)$  має мінімум в точці  $\mathfrak{R}_l$ . Для знаходження параметрів  $R_l$  (або  $A_l$ ) з умови  $(\partial W_l(r) / \partial r)_{r=\mathfrak{R}_l} = 0$  необхідно апріорно визначити  $\mathfrak{R}_l$  – геометричний параметр, що характеризує систему іонний остов–валентний електрон в його полі. Цей параметр можна пов'язати з двома фізичними

параметрами системи: іонним радіусом і класичним радіусом  $r_{ion}$  валентного електрона в поле іона [77]

$$r_{nl}^0 = \frac{3n^2 - l(l+1)}{2Z}, \quad (2.52)$$

де  $n$  – головне квантове число валентного електрона,  $Z$  – порядковий номер атома. Для визначення  $\mathfrak{R}_l$  в якості першого наближення можна скористатися співвідношенням

$$\mathfrak{R}_l = \frac{1}{2}(r_{nl}^0 + r_{ion}). \quad (2.53)$$

Таким чином, побудова псевдопотенціалу (2.50) зводиться до наступного:

1. За відомим значенням  $r_{ion}$  і обчисленим по (2.52) значенням  $r_{nl}^0$  визначається  $\mathfrak{R}_l$ , відповідно до (2.53).
2. З умови мінімуму псевдопотенціалу  $V_l(r)$  в точці  $\mathfrak{R}_l$  знаходиться значення параметра  $R_l$  (або  $A_l$ ).

## 2.9. Обчислення матричних елементів апріорного псевдопотенціалу

Рівняння Шредінгера для валентного електрона в полі ізолюваного іона буде виглядати так

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} \right] + 2[E_l - W(r)] \right\} \Psi_{lm}(r, \theta, \Phi) = 0.$$



Тут  $\Psi_{lm}(r, \theta, \Phi) = \frac{1}{r} \varphi_l(r) Y_l^m(\theta, \Phi)$  – псевдохвильова функція, задана у вигляді добутку радіальної і кутової частин псевдохвильової функції  $l$ -го стану валентного електрону.

Аналітичне обчислення матричних елементів апіорного псевдопотенціалу представлено в роботі [78].

Оскільки псевдопотенціал (2.50) містить проекційний оператор  $P_l$  ( $l = 0, 1, 2, 3$ ), то рівняння Шредінгера розпадається на три рівняння відповідно для  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - і  $f$ -станів. Ці рівняння для функції можна записати у вигляді

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + W_l(r) - E_l \right] \varphi_l(r) = 0, \quad (2.54)$$

де

$$v_l(r) = -\frac{Z}{r} + \left( A_l + \frac{Z}{r} \right) \exp(-r/R_l) \quad (2.55)$$

-  $l$  – компонента псевдопотенціалу,  $E_l$  – власні значення енергії, а

$$W_l(r) = \sum \left( A_l + \frac{Z}{r} \right) e^{-r/R_l} P_l(r) = \sum f_l(r) P_l(r)$$

( $P_l$  - проекційний оператор).

Формула підсумовування сферичних функцій призводить до виразу

$$\langle k+q | f_l(r) P_l | k \rangle = \frac{1}{N} \left[ \frac{4\pi}{\Omega} \int j_l(|k+q|r) f_l(r) j_l(kr) r^2 dr \right] (2l+1) P_l(\cos \theta_{kk+q}), \quad (2.56)$$

де  $P_l = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^l - 1)$  – поліном Лежандра,  $\theta$  – кут між векторами  $k$  і  $k+q$ ,

а  $J_l$  – сферичні функції Бесселя.

При обчисленні матричних елементів (2.56) виникають інтеграли, пов'язані з Бесселевськими функціями, які мають особливості

$$\int_0^u e^{-\alpha r} \frac{\sin \mu r}{r} dr, \quad (2.57)$$

де  $u \rightarrow 0$ .

Обчислення цих інтегралів на персональних комп'ютерах завжди призводить до помилок. Для коректного обчислення інтегралів типу (2.57) розроблений пакет програм, який ліквідує розрахункові неточності.

## 2.10. Апроксимація аналітичної частини псевдопотенціалів, що відповідають за s-d взаємодії

Перехідні метали також можна досліджувати за допомогою методу псевдопотенціалів. Основна трудомісткість при вивченні властивостей перехідних металів пов'язана з d-елекtrонами, які займають проміжне положення між сильно локалізованими внутрішніми станами і вільними електронами в кристалі.

Взаємодія d-електронів з електронами провідності призводить до появи двох додаткових членів в псевдопотенціалі іона

$$W = W_0 + W_{sd} + W_Y \quad (2.58)$$

де  $W_{sd}$  – характеризує додатковий вміст, пов'язаний з локалізацією d-електронів і перекриттям s- і d-хвилями.  $W_Y$  – член, пов'язаний з резонансною взаємодією d- і s-хвиль,  $W_0$  – псевдопотенціал іона [66].

При цьому:

$$\langle k | W_{sd} | k + q \rangle = \sum_d (\langle k | d \rangle \langle d | \Delta | k + q \rangle + \text{к.с.}) , \quad (2.59)$$

$$\langle k | W_Y | k + q \rangle = \sum_d \langle k | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | k + q \rangle \frac{1}{G(k)} (3) . \quad (2.60)$$

Тут

$$G(k) = \frac{1}{2} \left[ A_k - \sqrt{A_k^2 + 4B_k} \right]; \quad A_k = \frac{1}{2} k^2 + \langle k | W_{MP} | k \rangle - E_d ;$$

де  $E_d$  – енергія d-електронів,  $\delta V = V_i - V$  - відхилення потенціалу кристала від потенціалу ізолюваного іона  $V_i$ . При підстановці (2.59) і (2.60) в (2.58) виникає необхідність в обчисленні матричного елемента (2.60) і, відповідно, інтегралів

$$\langle k | \delta V | d \rangle; \quad \langle d | \delta V | d \rangle; \quad \langle d | k \rangle .$$

Додаткові доданки в (2.58)

$$I(q) = \langle k | W_{sd} | k + q \rangle + \langle k | W_Y | k + q \rangle$$

апроксимуюча функція, яка має наступний вигляд [75] :

$$I(q) = \alpha k_F^2 \sin(R_{ion} / A) \frac{4\pi}{\Omega_0} [\sin(qR_a) - qR_a \cos(qR_a)], \quad (2.61)$$

де  $\Omega_0 = 4 / 3 \pi R_a^3$ ,  $R_a$  – радіус сфери Вігнера-Зейтца.

Тут  $\alpha$  – коефіцієнт апроксимації, визначається при зіставленні чисельних значень аналітичної частини псевдопотенціалу ( $I(q)$ ), обчислених для різних значень  $a$  і  $q$  значеннями, отриманими за допомогою апроксимуючих функцій.

Зауважимо, що при обчисленні енергії зв'язку 3d-металів в роботі [75,88] використана апроксимація (2.61).

Використовуючи отриману апроксимацію (2.61), можна досліджувати стабільність структур 3d-металів [75].

## 2.11. Моделювання «міжмолекулярної взаємодії» в рамках методу псевдопотенціалів

У зв'язку з дослідженням матеріалів, що мають складну структуру і складаються з різних типів атомів, було введено поняття «представницького елемента».

Якщо представницькими елементами компонент в системі являються групи атомів, які мають досить різні атомні об'єми, то бажано міру внутрішньої енергії представити у вигляді енергії, що припадає до таких елементів. Назвемо цю групу атомів «молекула». Виникає задача: створити модель для подання міжмолекулярної взаємодії в композитах.

Міжмолекулярна взаємодія це - взаємодія молекул між собою, що не приводить до розриву або утворення нових хімічних зв'язків. Міжмолекулярні взаємодії за своєю природою близькі до міжатомних взаємодій і описуються тими ж потенціалами, що і міжатомні.

Поняття міжмолекулярної взаємодії стає актуальним, коли мова йде про взаємодію компонент в сплаві, особливо, якщо компоненти складаються з групи атомів ( $\text{LaB}_6$  або  $\text{MeB}_2$ ).  $\text{LaB}_6$  має складну структуру і саме тому, для дослідження міжмолекулярної взаємодії, була обрана дана структура, як модельна. Підхід, відпрацьований на цій модельній системі може бути поширений на досить широкий клас композиційних матеріалів [79].

Молекула за своєю структурою - це набір іонів і електронів. Завдання даної роботи – обчислення взаємодії між групами іонів двох молекул при постійному об'ємі представницької комірки, яка залежить від структури кристалу.

Для з'єднання типу  $\text{LaB}_6$  або  $\text{MeB}_2$  на елементарну комірку припадає одна молекула. Через велику різницю радіусів бору і металу краще обчислювати енергію електрон–іонної системи, яка припадає не на один атом, а на одну елементарну комірку. Тоді псевдопотенціал можна конструювати не

для одного атома, а для молекули в цілому. Якщо в складних структурах ( $\text{LaB}_6$  або  $\text{MeB}_2$ ) початок координат поєднати з місцем розташування атомів La або Me (V, Ti, Cr, Zr, Hf, Nb), то атоми бору будуть розташовані на відстані  $|\bar{\delta}_j|$  від початку координат і тоді псевдопотенціал молекули можна представити у вигляді

$$V(q) = \frac{1}{\Omega} \left[ \Omega_1 V_1(q) + \Omega_2 V_2(q) \sum_{j=1}^n \exp(-i\bar{q} \cdot \bar{\delta}_j) \right], \quad (2.62)$$

де  $\Omega_1$ ,  $V_1$  і  $\Omega_2$ ,  $V_2$  – об'єми і псевдопотенціал атомів, що входять до складу з'єднання;  $\Omega$  – об'єм елементарної комірки;  $\bar{\delta}_j$  – радіус-вектори атомів бору щодо початку координат;  $n$  – число атомів бору в елементарній комірці. Подання матричного елемента псевдопотенціалу багатоатомних молекул у вигляді (2.62) фіксує розташування атомів бору щодо атома металу. Для отримання псевдопотенціалу кристала необхідно (2.62) помножити на структурний фактор  $S(q)$ , який описує геометричне розташування молекул у всьому просторі кристалу. Міжатомне розташування в молекулі вже враховано у формулі (2.62).  $\text{LaB}_6$  можна представити у вигляді центрального атома лантану оточеного 24 атомами бору (рис.2.1), але так як кожен з цих борних компонент належить 4-м атомам лантану, то виходить, що на один атом лантану припадає 6 атомів бору.

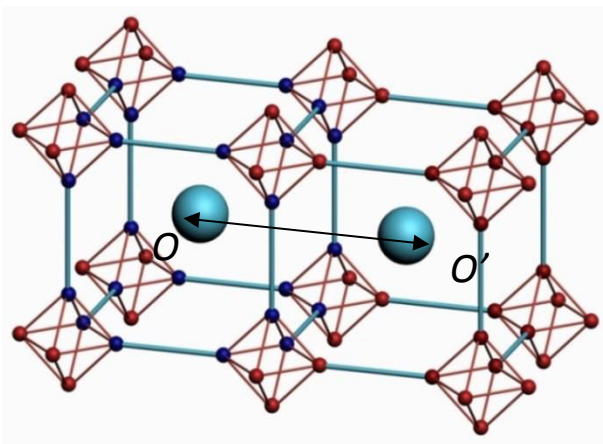


Рис.2.1. Кристалічна гратка  $\text{LaB}_6$ , атоми лантану оточені атомами бору. Відстані між центрами двох молекул  $R = OO' = a$ , є ребрами куба

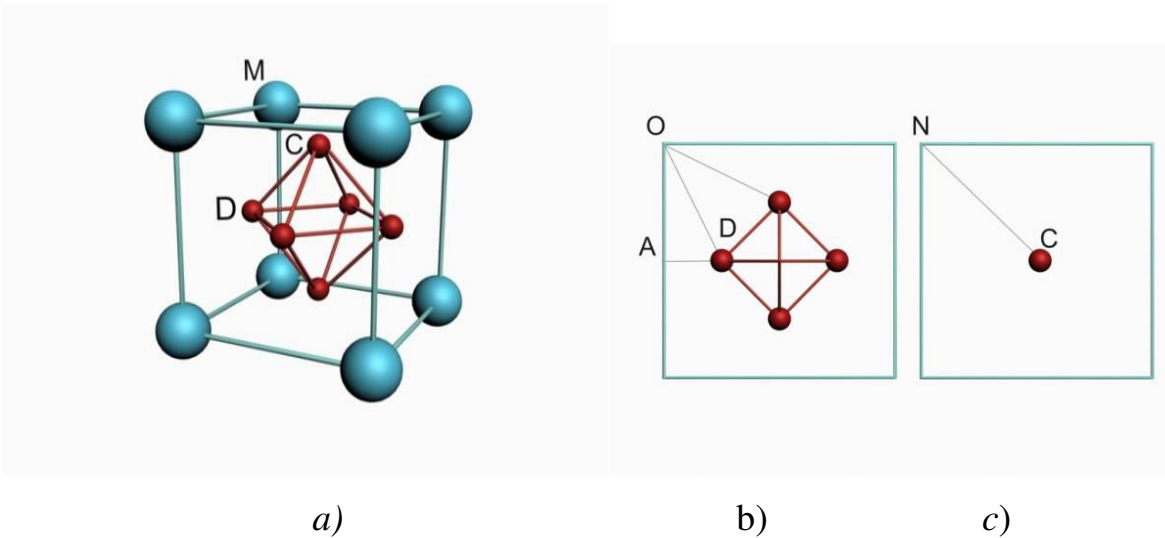


Рис. 2.2. Кристалічна структура  $\text{LaB}_6$  (a), атомні площини (002) (b) і (004) (c).

Якщо вибрати за початок координат в кристалічній ґратці  $\text{LaB}_6$  атом лантану (рис.2.1), то найближчі до нього чотири атома бору знаходяться на відстані (рис.2.2)

$$r = MD = \sqrt{OD^2 + OM^2} = \sqrt{5a^2/16 + a^2/4} = 3a/4, \quad (2.63)$$

де  $a$  – параметр (ребро) куба  $\text{LaB}_6$ . Два атома бору знаходяться на відстані

$$r_1 = MC = \sqrt{NC^2 + NM^2} = \sqrt{a^2/2 + a^2/16} = 3a/4. \quad (2.64)$$

Енергія електрон–іонної системи однієї молекули в другому порядку теорії збурень по псевдопотенціалу буде

$$U = U_0 + U_E + U_{bs} \quad (2.65)$$

де в  $U_0$  включені: кінетична енергія вільного електронного газу, обмінно-кореляційні ефекти, а також енергія електронів в першому порядку теорії збурень по псевдопотенціалу [67]. Через  $U_E$  позначена електростатична енергія Евальда (енергія заряджених іонів), а останній член в правій частині (2.65) являє собою енергію електронів у другому порядку теорії збурень, який в разі одного атома, представляє енергію зонної структури.

Останній доданок в (2.65) має такий вигляд

$$U_{bs} = \sum_q V^2(q) \chi(q) \varepsilon(q) \cdot S(q), \quad (2.66)$$

де функції  $\varepsilon(q)$  і  $\chi(q)$ , що описують екранівку і кореляцію електронів, визначені в [68].

Щоб обчислити енергію (2.66) необхідно визначити псевдопотенціал (2.62), а також повне число зовнішніх електронів молекули.

Псевдопотенціал  $V(q)$  для  $\text{LaB}_6$  має наступний вигляд

$$V_{\text{LaB}_6}(q) = \frac{1}{\Omega_{\text{LaB}_6}} [\Omega_{\text{La}} V_{\text{La}}(q) + \Omega_{\text{B}} V_{\text{B}}(q) \sum_{j=1}^6 \exp(-iq \delta_j^{\rho\rho})] . \quad (2.67)$$

Тоді елементарну комірку  $\text{LaB}_6$  можна уявити як просту кубічну з періодом ґратки  $a$  (рис.1.), А вектори зворотної комірки будуть такими

$$\pm \frac{2\pi}{a} i \quad \pm \frac{2\pi}{a} j ; \quad \pm \frac{2\pi}{a} k .$$

Обчислимо суму енергії Евальда з енергією  $U_{bs}$  для молекул. Як відомо, сума енергій Евальда і зонної структури  $U_{bs}$  представляє повний потенціал парної взаємодії між атомами [68].

Перетворимо вираз для енергії  $U_{bs}$ , записавши його в просторі координат. Перш за все, введемо в (5) характеристичну функцію зонної структури

$$\Phi_{bs}(q) = (V(q))^2 \cdot \chi(q) \varepsilon(q) . \quad (2.68)$$

Повний потенціал молекули, що залежить від структури кристала, можна представити у вигляді [67]:

$$\Phi(R) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int [\Phi_{bs}(q)] \cdot \exp(iq R) d^3q + U_E =$$

$$\frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int \left[ \Phi_{bs}(q) + \frac{2\pi Z^2}{\Omega q^2} \right] \cdot \exp(i \rho \rho R) d \rho. \quad (2.69)$$

Тут  $R$  – відстань між центрами молекул  $LaB_6$  (рис. 1). Виходячи з розподілу електронної щільності молекули в елементарній комірці, можна написати

$$Z = Z_{La} + Z_B \sum_j \exp(-i \rho \rho \delta_j). \quad (2.70)$$

Присутність експоненти в співвідношенні (2.70) обумовлена тим, що зовнішні електрони бору більш локалізовані навколо своїх іонів, ніж такі ж електрони у металі.

Переходимо до обчислення кутів між векторами оберненої ґратки і радіус-векторами атомів бору на базі скалярного добутку

$$\rho \rho \delta_j = q \delta_j \cos(\alpha_j).$$

Прості розрахунки показують, що для перших векторів оберненої ґратки  $\cos(\alpha) = (\rho \rho r / qr) = 2/3$  (для 4 атомів бору), і  $\cos(\alpha_1) = (\rho \rho r_1 / qr_1) = 2 \cdot \sqrt{2} / 3$  для інших двох атомів  $LaB_6$ . Тоді, з (2.67) і (2.70), отримуємо

$$(V_{LaB_6})^2 = V_{La}^2(q) (\Omega_{La} / \Omega)^2 + 4V_B^2(q) (5 + 4 \cos(\pi \sqrt{2})) (\Omega_B / \Omega)^2 + \\ + 4V_{La}(q) V_B(q) (2 + \cos(\pi \sqrt{2})) \Omega_{La} \Omega_B / \Omega^2, \quad (2.71)$$

$$Z^2_{LaB_6} = Z_{La}^2 + 4Z_B^2 (5 + 4 \cos(\pi \sqrt{2})) + 4Z_{La} Z_B (2 + \cos(\pi \sqrt{2})). \quad (2.72)$$

Таким же чином, конструюється псевдопотенціал для боридів перехідних металів  $MeB_2$  (  $Me - V; Cr; Nb; Ta; Hf; Zr; Ti$  )

$$V_{MeB_2}(q) = \frac{1}{\Omega_{MeB_2}} [\Omega_{Me} V_{Me}(q) + \Omega_B V_B(q) \sum_{j=1}^2 \exp(-i \rho \rho \delta_j)]. \quad (2.73)$$



$$\delta_1^{\rho} = 2/3 a^{\rho} + 1/3 b^{\rho} + 1/2 c^{\rho} ; \quad \delta_2^{\rho} = 1/3 a^{\rho} + 2/3 b^{\rho} + 1/2 c^{\rho} . \quad (2.74)$$

Тут  $a^{\rho}$ ,  $b^{\rho}$ ,  $c^{\rho}$  – вектори гексагональної ґратки. Зворотна ґратка теж буде гексагональною і перші вектори оберненої ґратки на базисній площині дорівнюють  $|\hat{q}_{\perp}^{\rho}| = 4\pi/(a \cdot \sqrt{3})$ , а квадрати псевдопотенціалу і повного числа зовнішніх електронів для  $\text{MeB}_2$  будуть

$$(V_{\text{MeB}_2})^2 = V_{\text{Me}}^2(q)(\Omega_{\text{Me}}/\Omega_1)^2 + 2V_{\text{B}}^2(q)(1 + \cos(4\pi\sqrt{3}/3))(\Omega_{\text{B}}/\Omega_1)^2 + \quad (2.75)$$

$$+ 4V_{\text{La}}(q)V_{\text{B}}(q) \cos(4\pi\sqrt{3}/3)\Omega_{\text{Me}}\Omega_{\text{B}}/\Omega_1^2$$

$$Z^2_{\text{MeB}_2} = Z_{\text{Me}}^2 + 2Z_{\text{B}}^2(1 + \cos(4\pi\sqrt{3}/3)) + 4Z_{\text{Me}}Z_{\text{B}} \cos(4\pi\sqrt{3}/3) \quad (2.76)$$

Відзначимо, що  $\cos(\pi\sqrt{2}) \approx 1$  і  $\cos(4\pi\sqrt{3}/3) \approx 1$ . Якщо підставити ці значення в формули (2.75, 2.76), то для  $\text{MeB}_2$  отримуємо

$$(V_{\text{MeB}_2})^2 \approx (V_{\text{Me}}(q) \cdot \Omega_{\text{Me}}/\Omega_{\text{MeB}_2} + 2 \cdot V_{\text{B}}(q) \cdot \Omega_{\text{B}}/\Omega_{\text{MeB}_2})^2 \quad (2.77)$$

$$, \quad Z^2_{\text{MeB}_2} \approx (Z_{\text{Me}} + 2Z_{\text{B}})^2, \quad (2.78)$$

аналогічно і для  $\text{LaB}_6$

$$(V_{\text{LaB}_6})^2 \approx (V_{\text{La}}(q) \cdot \Omega_{\text{La}}/\Omega_{\text{LaB}_6} + 6 \cdot V_{\text{B}}(q) \cdot \Omega_{\text{B}}/\Omega_{\text{LaB}_6})^2 \quad (2.79)$$

$$Z^2_{\text{LaB}_6} \approx (Z_{\text{Me}} + 6Z_{\text{B}})^2 . \quad (2.80)$$

Після підстановки (2.77), (2.78) (для  $\text{MeB}_2$ ) і (2.79), (2.80) (для  $\text{LaB}_6$ ) в співвідношення (2.69) отримуємо повну енергію сполуки, що залежить від структури. Проведений аналіз показує, що повна енергія молекули, що

залежить від типу кристалічної ґратки, представляє алгебраїчну суму енергії парних взаємодій всіх атомів молекули [79].

## 2.12. Апробація методу апіорного псевдопотенціалу

Для перевірки точності розрахунків фізичних характеристик матеріалів, за допомогою методу апіорного псевдопотенціалу, представлені результати обчислення деяких фізичних параметрів, для яких є усталеними експериментальні дані, такі як параметр ґратки, модулі пружності.

1. Результати обчислення параметрів кристалічних ґраток монокристалів за допомогою методу апіорного псевдопотенціалу представлені в табл. 2.1. Представлені різні монокристали з простою і зі складною структурою, як складові композитів.

Таблиця 2.1.

Розрахункові значення параметрів рівноваг кристалічних ґраток монокристалів та їх експериментальні значення

Елемент	$a; c \text{ \AA}^0$	
	Розрахунок [80-87]	Експеримент [88, 136]
LaB <sub>6</sub>	4,1775	4,204
TiB <sub>2</sub>	3,05; 3,242;	3,03 3,21
ZrB <sub>2</sub>	3,185 ; 3,486	3,1687; 3,53
HfB <sub>2</sub>	3,152; 3,4226	3,14; 3,454
VB <sub>2</sub>	2,936; 3,195	2,999; 3,06
CrB <sub>2</sub>	2,93; 3,163	2,967; 3,059
NbB <sub>2</sub>	3,068; 3,319	3,089; 3,306
TaB <sub>2</sub>	3,06; 3,3	3,079; 3,264
B <sub>4</sub> C	5,544, 12,129	5,6; 12,12
SiC	3,066; 6,4697	3,07; 6,45
Hf	3,25; 4,95	3,19; 5,05
HfB	4,586	
Cu	3,5697	3,61
Ag	4,078	4,09

Різниця експериментальних і розрахункових даних менша 4,5%.

2. . За допомогою другої похідної повної енергії електрон-іонної системи по параметру ґратки були обчислені модулі Юнга ( $E(h, k, l)$ ) (табл.2.2) і об'ємний модуль пружності ( $B$ ) (табл. 2.3). Якщо обчислення параметрів ґратки є продуктом інтегрального підходу, то модулі пружності залежать від конкретного виду псевдопотенціалу і, відповідно, можуть вважатися найнадійнішою перевіркою точності обраного псевдопотенціалу.

Таблиця 2.2.

Об'ємний модуль пружності ( $B$ ) і модуль Юнга ( $E(h,k,l)$ ) (в ГПа) та їх експериментальні значення для ОЦК і ГЦК металів

Кристал	Розрахунок		Експеримент [136, 137]	
	$B$	$E(100); (110); E(111)$	$B$	$E(100); E(110); E(111)$
Al	77,91	62,35	74,6 -76,4	64,1
Cu	137,49	69,03	137	68,4
Fe	175,80	133,11; 275,19	172	131,5; 277
Au	173,89	71,68; 80,52; 65,07	173,2 -175	64,94 (min) 80,9 (max)

Таблиця 2.3.

Параметри ґратки ( $a, c$ ), об'ємний модуль пружності ( $B$ ) та їх експериментальні значення для компонентів

Кристалл	Розрахунок			Експеримент [136, 137]		
	$a$	$c$ (нм)	$B$ (ГПа)	$a$	$c$ (нм)	$B$ (ГПа)
Cu	0,36069		149,25	0,3607		142
Ti	0,2601; 0,4728		110,83	0,2593; 0,4729		105,1
V	0,30338		145,76	0,30338		139,42
W	0,31617 (0,317*)		319,63	0,3158		300,9
Ni	0,35181		195,89	0,3517		186
SiC	0,4351		259,54 (225**)	0,4348		246,37
BN	0,3642		416,98	0,3644		400
C	0,3567		617,29	0,3568		598,8
VB <sub>2</sub>	0,2936; 0,3195		305,91	0,2999; 0,3060		286,9
TiB <sub>2</sub>	0,305; 0,3242		437,91 (260)***	0,3030 ; 0,3210		417

У табл. 2.3 в дужках наведені розрахункові значення отримані за допомогою наближення локального функціоналу щільності і методу псевдопотенціалу з перших принципів (\* D. Roundy, L. Cohen -Phil. Mag. 1999; \*\*Wexue Li, T. Wang. Phys. Rev.B-1998, \*\*\* Panda K. B., Ravi Chandran K. S. //Computational Materials Science. – 2006.- Volume: 35, Issue: 2, Pages: 134-150).

Максимальна різниця експериментальних і розрахункових даних, представлених в табл.2.2-2.3, становить менше ніж 2,7%, що є ознакою досить адекватного вибору псевдопотенціалу і в цілому достовірності обраного методу обчислення фізичних характеристик.

3. Відомо, що метод псевдопотенціалу дозволяє порівнювати енергії електрон-іонної системи матеріалу в разі зміни типу її кристалічної структури, що дає можливість визначити тип структури рівноважного стану кристала. Для металу значення енергії в ГЦК, ГЦУ або ОЦК структурах відрізняються мало та її виявлення (мінімальність енергії електрон-іонної системи при відповідній кристалічній структурі, яка спостерігається в природі) свідчить про високу точність застосовуваного методу. Все це наочно представлено в рішенні наступної задачі [89].

Обчислена з перших принципів повна енергія електрон-іонної системи, а також енергія взаємодії між щільноупакованими атомними площинами з ГЦК і ГЦУ структурою у гідриді титану, при різних кількостях розчиненого водню. Показано, що монокристалічний титан має ГЦУ структуру, при додаванні атомів водню, система (титан – водень) переходить в більш стійку ГЦК структуру. Отримане значення максимальної кількості розчиненого водню в гідриді титану при абсолютному нулі температур, близьке до чотирьох для титану, що має в зоні провідності три електрони.

Таблиця. 2.4.

Енергія взаємодії між щільно упакованими атомними площинами гідриду титану має ГЦУ і ГЦК структуру при різній кількості водню ( $n$  – число атомів водню, що припадає на один атом титану) (всі величини приведені в ат.од.)

$n$	0	1	2	3	4	5
$-\Phi \cdot 10^3$ (ГЦУ)	0,516	0,2918	0,1530	0,06849	0,02097	0,0010
$a$	5,576	5,665	5,755	5,84	5,93	6,03
$c$	8,816	9,29	9,702	10,08	10,43	10,72
$-\Phi \cdot 10^3$ (ГЦК)	0,513	0,292	0,1533	0,06857	0,0214	0,0018
$a$	7,8	7,94	8,08	8,205	8,33	8,44

У двох випадках (ГЦК і ГЦУ структур) для тривалентного титану отримуємо однакові результати – максимальна розчинність водню  $n = 4$ . При  $n = 5$  енергія взаємодії між атомними площинами прагне до нуля. При  $n = 0$ , більш стійка ГЦУ структура, що і підтверджено експериментально. З розчиненням водню система переходить в ГЦК структуру, яка володіє мінімальною енергією (табл. 2.4). Результати обчислювального експерименту вірні при абсолютній нульовій температурі.

Відзначимо, що при наявності дефектів розчинність водню в титані буде відрізнятися від свого максимального значення, отриманого для ідеальної кристалічної ґратки.

Висока точність значень параметрів, отриманих з цим псевдо потенціалом, обумовлена наступними двома факторами: 1) адекватність виду даного псевдопотенціалу і правильного вибору методу його побудови; 2) практично аналітичне обчислення матричних елементів псевдопотенціалу.

### 2.13. Висновки до II розділу

- За фізико-механічні характеристики матеріалів відповідають енергія взаємодії валентного електрона з іонним остовом, яку можна оцінити застосовуючи метод псевдопотенціалу.

- Існує безліч видів псевдопотенціалів, побудованих модельно з використанням підгінних параметрів або без них. Якщо на початку 60–70 років метод псевдопотенціалів був застосовний виключно для металів, то поступово почали розроблятися нові потенціали і стало можливим застосовувати цей метод і для перехідних металів, ковалентних і іонно-ковалентних кристалів, сплавів і т.д.

- Використовуваний в даному методі апріорний псевдопотенціал є авторською розробкою [90]. Метод був апробований для кубічних металів. Фундаментальний підхід до побудови потенціалу дав можливість поширити цей метод для дослідження широкого спектру фізичних властивостей різних матеріалів зі складною кристалічною структурою. Оpubлікована основна частина програми – обчислення матричних елементів псевдопотенціалу [78], в якій на основі функції Бесселя різного порядку представлено майже аналітичний розв'язок задачі.

- Якщо досліджуваний матеріал володіє напівметалевими і напівковалентними властивостями, використовується гібридна діелектрична проникність, тобто середня між значеннями діелектричної проникності відповідно для металу і ковалентного кристалу.

- Для обліку взаємодії s і d електронів в роботі використовуються аналітичні формули, отримані з апроксимації проведених розрахунків.

- Для матеріалів, що мають складну кристалічну ґратку і складаються з декількох типів атомів, введено поняття «представницький елемент» даного матеріалу. В такому випадку енергія електрон-іонної системи обчислюється не на один атом, а для цілого представницького елемента. Якщо в

представницькому елементі об'єми атомів сильно відрізняються один від одного, цей підхід призводить до зменшення похибки розрахунків.

- Апробації розробленого методу показали, що розрахунки фізичних характеристик матеріалів за допомогою першопринципного методу апріорного псевдопотенціалу мають, в межах розумного, досить точні значення і не відстають від інших видів першопринципних методів. У деяких випадках апріорний псевдопотенціал має перевагу в порівнянні з іншими першопринципними методами:

1. Відсутня проблема, пов'язана із залученням великої кількості атомів, для забезпечення точності розрахунків в пакетах програм на основі першопринципних методів. В методі апріорного псевдопотенціалу, традиційно, всі розрахунки проводяться в рамках однієї елементарної комірки, а за допомогою векторів трансляційної симетрії поширюються на матеріал, який має нескінченний об'єм.

2. Через аналітичне уявлення матричних елементів псевдопотенціалу і з урахуванням першого пункту машинний час, витрачений на обчислення однієї і тієї ж характеристики, зменшується більше ніж у 100 разів.

## РОЗДІЛ III

### ПОБУДОВА ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ БІНАРНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ СИСТЕМ В РАМКАХ МЕТОДУ ПСЕВДОПОТЕНЦІАЛІВ

Розділ присвячений побудові термодинамічних потенціалів бінарних систем з перших принципів (*Ab initio*).

#### **Ab initio** методи в фізиці твердого тіла:

Термін фактично іменує один із напрямів сучасної теоретичної фізики твердого тіла; означає сукупність фізичних наближень, процедур обчислення і оптимізації, що використовуються для розрахунку електронних і фононних спектрів з метою знаходження термодинамічних і кінетичних характеристик матеріалу, таких як коефіцієнт теплового розширення, електрична провідність та інші. Наприклад, для розрахунку енергії сублімації атома використовується різниця енергій атома в кристалічному стані і ізольованого атома, поміщеного в комірку великого розміру (що аналогічно вільному атому). Першими, з серйозних досягнень в цьому напрямку, можна вважати концепцію самоузгодженого поля і рівняння Хартрі та їх прямі уточнення, рівняння Хартрі-Фока. Ці рівняння з різними варіаціями є основою обчислювальних методів квантової механіки.

У розрахунках для фізики твердого тіла досі широко використовується наближення локальної щільності разом з базисом плоских хвиль.

Перевагою розрахунків з перших принципів є точний опис атомної взаємодії з урахуванням квантових ефектів. Недоліком являється неможливість розрахунку, за розумний час, систем з досить великим числом атомів (на практиці рідко більше 100).

Розроблені методи і моделі в розділі III представлені в роботах [79,82,91-95].



### 3.1. Термодинамічний потенціал

Зазвичай для побудов термодинамічного потенціалу використовується модель розбавлених розчинів. У даній роботі виведення термодинамічного потенціалу проводиться виключно в рамках методу псевдопотенціалу.

Згідно термодинамічним законам, в будь-якій стійкій системі, що знаходиться при постійних температурі і тиску, термодинамічний потенціал повинен мати мінімальне значення. У разі металевих, метало-керамічних або керамічних систем, що знаходяться при постійному атмосферному тиску, використовується термодинамічна функція  $F = U - T S$  ( $U$  – внутрішня енергія,  $T$  – температура,  $S$  – ентропія) [4]. Величина  $F$  називається ізохорно-ізотермічним потенціалом або вільною енергією Гельмгольца.

Вільна енергія Гельмгольца визначає рівноважні термодинамічні характеристики системи в залежності від об'єму (об'ємна частка або концентрація компонент, фаз) і температури.

Як і будь-яка інша енергія, вільна енергія в класичній фізиці визначається з точністю до довільної сталої. Однак, виходячи з квантово-механічних уявлень, можна встановити природну точку відліку. При абсолютному нулі температури, вільна енергія збігається з енергією основного стану квантово-механічної системи.

При нульовій температурі термодинамічний потенціал представляє енергію електрон-іонної системи кристала, рівноважний стан має мінімальну енергію (при певному параметрі ґратки). Це відбувається в тому випадку, коли маємо матеріал певного складу або монокристали складаються з одного типу атомів або хімічних сполук. Що буде, якщо є два різних типи атомів або хімічних елементів? Властивості сплаву будуть залежати від їх концентраційних співвідношень.

Якщо об'єм системи  $\Omega = C\Omega_1 + (1 - C)\Omega_2$ , в цілому, залишається постійним, то є залежність енергії системи у вигляді парних потенціалів від концентрації.

Завдання полягає у визначенні концентрації компонент, коли система має найсприятливіший енергетичний стан. При нових енергетичних параметрах – міжатомних взаємодіях і при постійному об'ємі спостерігається змінна концентрація.

Термодинамічний потенціал системи при нульовій температурі збігається з основним станом квантової системи, тобто представляє внутрішню енергію електрон-іонної системи. Для побудови термодинамічного потенціалу необхідно почати з побудови енергії електрон-іонної системи матеріалу. Обчислення потенціалу взаємодії однотипних елементів було представлено в розділі II.

Переходимо до обчислення потенціалів взаємодії пар А – В ( $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$ ). Так як енергія взаємодії двох молекул не залежить від положення інших молекул (за аналогією з атомами [67,68]), а є функцією тільки  $k_F$  або  $Z/\Omega$ , то можна ввести поняття середнього об'єму ( $\bar{\Omega}$ ) і середнього заряду ( $\bar{Z}$ ) для двох молекул різних типів. Вводиться поняття наближення віртуального кристала, для якого об'єм елементарної комірки дорівнює  $(\Omega_1 + \Omega_2)/2$ , а псевдопотенціал  $\bar{V} = (V_A + V_B)/2$ .

Використовується наближення, в якому не враховується відхилення  $V_A - \bar{V}$ ;  $V_B - \bar{V}$  в вузлах ґратки. Як показує обчислювальний експеримент, ці відхилення досить малі. В рамках цього наближення характеристична функція віртуального кристала буде представлена як

$$\Phi_{bs}^V(q) = (\bar{V}(q))^2 \cdot \bar{\chi}(q)\bar{\varepsilon}(q). \quad (3.1)$$

Тут обмінно-кореляційні ефекти обчислені для віртуального кристалу.

Ефективну взаємодію між молекулами в цьому випадку можна представити у вигляді:

$$\Phi^V(R_V) = \frac{(Z_A + Z_B)^2}{4R_V} + \frac{2\Omega_V}{(2\pi)^3} \int \Phi_{bs}^V(q) \cdot \exp(iqR_V) d\bar{q}, \quad (3.2)$$

де  $Z_A$  і  $Z_B$  – число вільних електронів молекул А і В,  $R_V$  - міжмолекулярні відстані у віртуальному кристалі. Якщо з (3.2) відняти енергію, відповідальну за взаємодію окремих молекул (чистих компонент), то в результаті одержимо вираз для енергії взаємодії молекул А і В:

$$\Phi_{AB}(R_V) = \frac{2\Omega_V}{(2\pi)^3} \int (V_A(q) \cdot V_B(q) \bar{\chi}(q) \bar{\varepsilon}(q) + \frac{\pi Z_A Z_B}{\Omega_V q^2}) \exp(iqR_V) d\bar{q}. \quad (3.3)$$

Взаємодія між групами іонів двох молекул, яка представляє енергію електрон–іонної системи, залежить від структури кристала, будемо її називати "ефективною взаємодією" між молекулами (аналогічно підходу для атомів [79]).

### 3.2. Повна енергія електрон-іонної системи композитів

Для сплаву (А–В), який є сумішшю компонентів з урахуванням, що кожен компонент кристалізується в своїй кристалічній ґратці, а кожній комірці відповідає одна молекула, можна описати повну енергію системи аналогічно сплавам типу заміщення. Різниця в тому, що замість поняття «атом» будемо використовувати поняття «молекула», тобто група атомів, яка є представницьким елементом даного компонента.

Для системи, що складається з двох компонентів, енергія  $U_s$  в розрахунку на один іон (молекулу), при підсумовуванні парних взаємодій отримуємо:

$$U_S = \frac{1}{2N} \sum_{i \neq j} \{ \Phi_{AA}(R_{ij}) n_i^A n_j^A + \Phi_{AB}(R_{ij}) (n_i^A n_j^B + n_i^B n_j^A) + \Phi_{BB}(R_{ij}) n_i^B n_j^B \},$$

де  $R_{ij} = \left| \overset{\rho}{R}_i - \overset{\rho}{R}_j \right|$  и  $\left. \begin{matrix} n_i^A = 1 \\ n_i^B = 0 \end{matrix} \right\}$  якщо  $i$ -й вузол зайнятий іоном або молекулою

компоненти А,

$$\left. \begin{matrix} n_i^A = 0 \\ n_i^B = 1 \end{matrix} \right\} \text{ якщо } i\text{-й вузол зайнятий іоном або молекулою компоненти В.}$$

Тут,  $\Phi_{AA}$  – парні міжмолекулярні потенціали  $\text{LaB}_6$ ,  $\Phi_{BB}$  –  $\text{MeB}_2$ , а  $\Phi_{AB}$  –  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$ . Якщо  $C$  – концентрація компоненти А, то для системи маємо,

$$U_S = C^2 U_{AA} + (1-C)^2 U_{BB} + 2C(1-C) U_{AB}, \quad (3.4)$$

де  $U_{AA}$ ,  $U_{BB}$ ,  $U_{AB}$  – відповідно енергія взаємодії між елементами А–А ( $\text{LaB}_6 - \text{LaB}_6$ ), В–В ( $\text{MeB}_2 - \text{MeB}_2$ ), А–В ( $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$ ).

У повній формі енергію двокомпонентної системи можна записати

$$U = C \cdot U_{0A} + C^2 \cdot U_{AA} + (1-C) \cdot U_{0B} + (1-C)^2 \cdot U_{BB} + 2C(1-C) \cdot U_{AB}, \quad (3.5)$$

де  $U_{0A}$  і  $U_{0B}$  – енергії першого порядку по теорії збурень для компонент А і В.

Якщо середній атомний об'єм залишається постійним, то незалежна від структури частина енергії залежить від концентрації лінійно. У цьому випадку зручно відраховувати енергію сплаву даної структури від середньої величини енергії чистих компонент А і В з тією ж структурою. Цю частину енергії можна записати у вигляді:

$$U_0 = C \cdot U_{0A} + (1-C) \cdot U_{0B}. \quad (3.6)$$

Тоді енергія (яка припадає на одну молекулу) системи з двох компонентів дорівнюватиме

$$U = C^2 U_{AA} + (1-C)^2 U_{BB} + 2C(1-C) U_{AB}, \quad (3.7)$$

а вільну енергію можна представити у вигляді

$$F = C^2 U_{AA} + (1-C)^2 U_{BB} + C(1-C) U_{AB} + \frac{1}{N} k T S_{AB} - T [C S_A + (1-C) S_B]. \quad (3.8)$$

Тут  $k$  – постійна Больцмана,  $S_A$  і  $S_B$  - ентропія компонентів,  $S_{AB}$  – ентропія змішання,  $N$  – повне число молекул в системі.

При побудові термодинамічних потенціалів було показано, що замість поняття «парних міжатомних потенціалів» у виразі термодинамічних потенціалів можна використовувати поняття потенціалу взаємодії між представницькими елементами компонент. В результаті, термодинамічний потенціал представляється у вигляді суми потенціалів, відповідальних за взаємодію між елементами кожної компоненти, так і між елементами, що належать різним компонентам.

### 3.3. Обчислення ентропії

Ентропію можна визначити через енергії теплових коливань атомів або молекул при постійному об'ємі матеріалу. Середня енергія теплових коливань атомів

$$U_T = \frac{\eta\omega}{\exp(\eta\omega/kT) - 1} \quad (3.9)$$

Визначаємо теплоємність  $C_\Omega$  (при постійному об'ємі) через енергію коливань ґратки

$$C_\Omega = \frac{k(\eta\omega/kT)^2 \exp(\eta\omega/kT)}{(\exp(\eta\omega/kT) - 1)^2}.$$

Ентропію компонентів визначаємо виходячи зі співвідношення

$$dS \cdot T = C_\Omega \cdot dT.$$

Залишається відкритим питання про обчислення частоти коливань елементів (або молекул) компонентів А і В. Тут, доречно, використовувати модель Ейнштейна, згідно з якою атоми в кристалічній ґратці коливаються з однаковою частотою, значення яких пропорційно жорсткості матеріалу. Іншими словами, частота коливань визначається через силові постійні, які представляють другі похідні енергії міжмолекулярної взаємодії по параметру ґратки

$$\omega^2 = \frac{\alpha}{2M} \cdot,$$

де  $\alpha = \frac{\partial^2 U_{i,i}}{\partial c^2}$ , при  $c = c_0$ , представляє силову постійну,  $M$  – маса молекули,  $U_{i,i}$  – енергія міжмолекулярної взаємодії ( $U_{AA}$  – для компоненти А і  $U_{BB}$  – для компоненти В),  $c$  – параметр ґратки, а  $c_0$  – його значення в рівноважному стані кристалу.

Для двокомпонентної системи ентропія змішання дорівнює ( $N$  – число молекул в представницькому об'ємі)

$$S_{AB} = -k[C \ln C + (1 - C) \ln (1 - C)] \cdot N. \quad (3.10)$$

### **3.4. Критерій утворення евтектики та умови визначення характерних параметрів**

Після підстановки виразу ентропії компонентів  $S_A$ ,  $S_B$  і  $S_{AB}$  в (3.9) термодинамічний потенціал для досліджуваних сплавів в системі А – В можна представити у вигляді

$$F = C^2 U_{AA} + (1-C)^2 U_{BB} + C(1-C)U_{AB} - kT[C \ln C - (1-C) \ln(1-C)] - \left[ \frac{\eta \omega_A}{\exp(\eta \omega_A / kT) - 1} + (1-C) \frac{\eta \omega_B}{\exp(\eta \omega_B / kT) - 1} \right] \quad , \quad (3.11)$$

де  $\omega_A$  і  $\omega_B$  – частота коливань «молекул»  $A$  і  $B$ .

Склад сплавів в системі  $A - B$ , а також температуру в точці евтектики, визначаємо з умови екстремуму термодинамічного потенціалу (3.11) по концентрації і температурі

$$\frac{\partial F}{\partial C} = 0 ; \quad \frac{\partial F}{\partial T} = 0 . \quad (3.12)$$

З (3.12) одержуємо систему алгебраїчних рівнянь з двома невідомими

$$F_1(C, T) = 0; \quad F_2(C, T) = 0. \quad (3.13)$$

Вирішуючи цю систему рівнянь, отримуємо концентрацію  $C_E$  і температуру  $T_E$  в точці евтектики.

Критерій утворення евтектики визначається через енергію змішування

$$\Delta U = U_{AB} - \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}) . \quad (3.14)$$

У разі  $\Delta U < 0$  взаємодія атомів різнорідних компонентів сильніша, ніж взаємодія атомів однієї і тієї ж компоненти між собою (вони утворюють безперервний ряд твердих розчинів), а при  $\Delta U > 0$  відбувається розпад на два твердих розчини різної концентрації.

При побудові термодинамічних потенціалів не конкретизувався вид псевдопотенціалу і це означає, що розроблена модель є універсальною і для розрахунків можна використовувати будь-який псевдопотенціал, за допомогою якого можна адекватно описати систему і побудувати міжатомні парні потенціали.

### 3.5. Моделювання міжкомпонентних границь

Моделювання з перших принципів границі стикування компонентів є пріоритетом методу псевдопотенціалів це єдиний з квантово-механічних методів, який дозволяє уявити енергію електрон-іонної системи у вигляді двох окремих доданків, що залежать від структури та об'єму.

У методі псевдопотенціалу розділення енергії електрон-іонної системи на об'ємні і структурні частини, дозволяє при постійному об'ємі відокремити частину енергії, що залежить від положень атомів і обрати структуру, яка має мінімальну енергію. Вибір мінімальної енергії служить основою для конструювання границь стикування компонент.

Оскільки поверхні розділу завжди є ділянками з підвищеною енергією, в кожній системі спостерігається тенденція до зменшення їх площ, а також до утворення найбільш енергетично вигідних граней кристалів. Зародкоутворення і зростання евтектики в більшості випадків відбувається таким чином, що в системі виникає контакт тих кристалографічних площин, які мають мінімальну енергію.

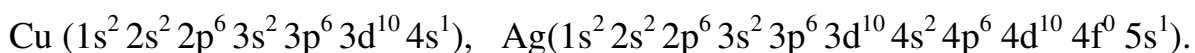
Розглянуто бінарні системи в різних поєднаннях компонент типу борід, карбід, метал і напівпровідник. Деякі з цих систем, на основі карбідів і боридів, становлять великий інтерес, як у фундаментальних дослідженнях, так і в прикладних застосуваннях в сучасному матеріалознавстві, а обчислювальні результати системи Hf–HfB є прогнозом для створення матеріалів в сфері атомної техніки.

На основі отриманих результатів по енергії змішування можна отримати відповідь на питання: чи утворює система евтектику.

Компоненти утворюють евтектики, якщо їм властива обмежена (або відсутня взагалі) розчинність. Система Cu–Ag є яскравим прикладом того - в якій будова електронів валентних оболонок грає вирішальну роль при



утворенні розчинів з обмеженою розчинністю при наявності однотипності кристалічних ґраток і близькості атомних радіусів компонентів. Наявність  $f$  – станів в Ag призводить до несумісності стану зовнішнього електрона в Cu і Ag, тому вони утворюють евтектичний сплав. Розподіл електронів в атомах Cu і Ag має наступний вигляд:



На енергетичній шкалі стан  $5s$  розташований нижче, ніж  $4f$ . При найменших енергетичних флуктуаціях, електрон переходить з  $5s$  стану в  $4f$  стан, в результаті якого Cu і Ag, через відсутність електронів провідності  $s$  стану, не можуть утворити твердий розчин з необмеженою розчинністю.

Оскільки, на поверхні розділу завжди є ділянки з підвищеною енергією, в кожній системі спостерігається тенденція до зменшення їх площ, а також до утворення найбільш енергетично вигідних граней кристалів [96]. Зародкоутворення і зростання евтектики в більшості випадків відбувається таким чином, що в системі виникає контакт тих кристалографічних площин, які мають мінімальну енергію. Це відбувається за рахунок двократного вибору енергетично вигідних поверхонь розділу під час зародкоутворення і в ході сполученого зростання. Мінімуми на графіках залежності між поверхневою енергією і показником розорієнтування є дуже гострими [96], тобто навіть мінімальне відхилення кристала від кращого орієнтування супроводжується різким зростанням енергії. Таким чином, існує механізм, що забезпечує постійне кристалографічне співвідношення. Це являється однією з причин високої термічної стабільності евтектичних структур.

На прикладі Ag-Cu показано, як:

- 1) вибирається кристалічна структура системи;
- 2) обчислюється повна енергія системи;
- 3) виводиться критерій утворення типу сплаву;

- 4) розробляється метод визначення параметрів евтектики;
- 5) вибирається найкраща межа стикування двох компонент для забезпечення мінімальної енергії системи.

У двох кристалів є ГЦК ґратки з параметром  $a = 6,8355$  ат.од. (Cu) і  $a = 7,0907$  ат.од (Ag) і рівна кількість електронів ( $Z=1$ ). Системі приписуємо ГЦК ґратку і за допомогою методу псевдопотенціалу обчислюємо повну енергію електрон-іонної системи, яка складається з атомів Ag і Cu, що мають концентрацію  $C$  і  $(1-C)$ . Якщо середній атомний об'єм залишається постійним, то в цьому випадку зручно відраховувати енергію сплаву даної структури від середньої величини енергії чистих компонент А і В з тією ж структурою. В результаті отримуємо

$$U_S = C^2 U_{AA} + (1-C)^2 U_{BB} + 2C(1-C)U_{AB} , \quad (3.15)$$

де  $U_{AA}$ ,  $U_{BB}$ ,  $U_{AB}$  – відповідно, енергія взаємодії між елементами А–А, В–В, А–В.

Отриманий вираз (3.15) аналогічний до виразу для розбавлених розчинів. Тут елементарна комірка ГЦК, але її параметр  $a$  є функцією від концентрації. В цьому випадку змінюються і значення енергії взаємодії між елементами А–А, В–В, А–В. Нехай компонента А це Cu, тоді при  $C=1$ , маємо  $U_{AA} = -0,130553$  а.о.,  $U_{BB} = 0$ ,  $U_{AB} = 0$ ; коли  $C=0$ , маємо  $U_{BB} = -0,0955$  а.о.,  $U_{AA} = 0$ ,  $U_{AB} = 0$ .

При будь-яких концентраційних співвідношеннях компонентів  $U_{AB} - (U_{AA} + U_{BB})/2 \geq 0$ , тобто при температурі  $T = 0\text{K}$  відсутня розчинність компонент.

В роботі досліджуються властивості матеріалів в твердому стані, які представляють собою двокомпонентний композит. Стан такої системи описується за допомогою рівняння (3.15), де  $U_{AA}$  і  $U_{BB}$  представляють енергії взаємодії однотипних елементів належних до різних структур. Що стосується 3-го члена в (3.15) для його визначення пропонується використовувати

усереднену комірку. В такому випадку значення  $U_{AB}$  буде змінено при зміні концентрації, тому що  $U_{AB}$  залежить від імпульсу Фермі, який залежить від об'єму елементарної комірки. В даному випадку елементарні комірки двох компонент однакові і приблизно мають близькі значення. Спочатку об'єм елементарної комірки композиту нехай буде середнім арифметичним між об'ємами елементарних комірок компонентів. Проведемо обчислення енергії взаємодії двох різних елементів.

При  $T=0$ , згідно з умовою  $\partial \Delta F / \partial C = 0$ , для концентрації в точці евтектики отримуємо

$$C_E = \frac{U_{BB} - U_{AB}}{U_{AA} + U_{BB} - 2 \cdot U_{AB}}. \quad (3.16)$$

Підставляючи розраховані значення енергії взаємодії між елементами, отримуємо значення концентрації в першому наближенні. За допомогою концентрації  $C_E$  визначаємо об'єм комірки на границі стикування двох компонент. З новим об'ємом обчислюємо  $U_{AB}$ , а за допомогою (3.16), обчислюємо більш точне значення  $C_E$ .

Після того, як була визначена евтектична концентрація (3.16) і об'єм усередненої комірки по лінії стикування границь двох компонент, оцінимо повну енергію електрон-іонної системи та її залежність від розташування атомів по лінії стикування при даному об'ємі. В цьому випадку обчислюємо енергію взаємодії різнотипних і однотипних елементів, сума яких становить повну енергію усередненої елементарної комірки. Фіксуючи положення атомів, які належать тій чи іншій компоненті, обчислюємо повну енергію. Проводячи такий обчислювальний експеримент при різних варіаціях розташування атомів можна знайти, при даному об'ємі, енергетично найвигідніше розташування атомів виходячи з мінімуму повної енергії.

На основі результатів, отриманих з обчислювального експерименту, можна констатувати:

1. У процесі утворення двокомпонентного сплаву, кристалічні ґратки компонент стикаються так, щоб забезпечити мінімальність спотворень, які виникли через різницю розмірів елементарних комірок.
2. На границі стикування двох кристалічних ґраток всі вузли повинні бути заселені атомами, в зворотному випадку утворюється вакансія, яка збільшить повну енергію системи.
3. Атоми на границі стикування відповідають за зв'язок між компонентами, які можуть бути загальними як, наприклад,  $\text{LaB}_6 - \text{Me}^{\text{III-VI}} \text{B}_2$  ( $\text{Me}^{\text{III-VI}}$  - метал 3-ої і 6-ої групи),  $\text{V}_4\text{C-SiC}$ . У разі відсутності загальних атомів ( $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ ,  $\text{Cu-Ag}$  і т.д.) зв'язок здійснюється загальними атомними вузлами, що належать обом компонентам.
4. Число варіантів розташування атомів того чи іншого компонента на границі стикування визначається концентраційним співвідношенням, необхідним для утворення евтектики.

Якщо склад двокомпонентної системи (компоненти не розчиняються між собою або мають обмежену розчинність) не відповідає концентраційному співвідношенню евтектики для всього матеріалу, то в тих ділянках, в яких є зіткнення компонент, буде спостерігатися утворення локальних евтектичних систем за принципом, представленому в пунктах 1-4.

### **3.6. Роль квазікогерентної границі в процесі утворення евтектики**

З термодинамічної точки зору система буде стійкою, якщо границі контакту фаз будуть квазікогерентними. Це буде підтверджено на прикладі системи  $\text{V}_4\text{C-SiC}$ .

Ковалентні з'єднання на основі легких елементів володіють комплексом цінних експлуатаційних властивостей і є основою для створення керамічних матеріалів різного призначення. У зв'язку з цим розробка нових ударотривких

евтектичних композицій в системі Si–B–C представляє великий науковий і практичний інтерес.

Експериментально встановлено факт утворення бінарної (B<sub>4</sub>C–SiC) системи [97-99] евтектичного типу. Дані рентгеноструктурного аналізу показують практичну незмінність параметрів елементарної комірки, що свідчить про відсутність взаємної розчинності компонент даної системи. Однак, в роботі [97] відзначено, що дослідження системи проводилися в присутності надлишку вуглецю і істинний склад евтектики зміщений у бік підвищення його змісту.

До теперішнього часу відсутні опубліковані відомості з питань механізму утворення бінарної евтектики з наявністю надлишку або відсутності чистого вуглецю в системі (B<sub>4</sub>C–SiC).

Треба відзначити, що експериментальних даних про систему B<sub>4</sub>C–SiC мало і вони носять суперечливий характер.

У даній роботі [94,95], за допомогою термодинамічних потенціалів, побудованих на основі методу апріорного псевдопотенціалу, проведено дослідження процесу утворення евтектики, а також механізму появи «зайвого» вуглецю.

В ході обчислювального експерименту з'ясувалося, що система (3.13) не має рішення за умови, коли сумарна концентрація двох компонент дорівнює одиниці.

Так як в розрахунках відсутні підгінні параметри, то єдиною зовнішньою інформацією, яку можна змінювати щоб вирішувати систему рівнянь (3.13), являється сума концентрацій компонент  $C_A + C_B = 1$ . Після проведеного обчислювального експерименту були проведені повторні розрахунки і обрані значення сумарної концентрації менше одиниці ( $C_A + C_B \approx 0,95$ ) і тільки після цього, система рівнянь (3.13), отримала однозначне рішення. Це означає, що для отримання евтектики в системі необхідна наявність третього елементу з малою концентрацією (~ 5%). Третім компонентом може бути Si, C або B. У

результаті отримано:  $c_A = 0,628$  (B<sub>4</sub>C),  $c_B = 0,32$  (SiC), а температура  $T_E = 2550^0 K$  в точці евтектики, що знаходиться в межах точності експериментальних даних [97-99].

Для пояснення цього факту потрібно розглянути модель утворення міжкомпонентних границь в евтектичних системах.

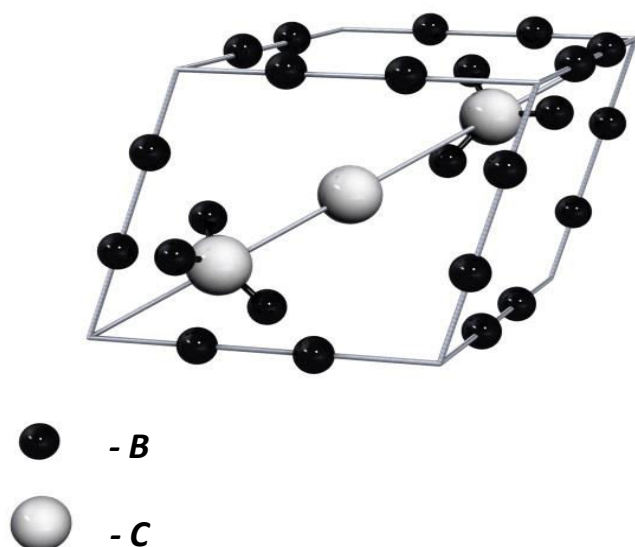


Рис. 3. 3. Кристалічна гратка B<sub>4</sub>C

Відомо, що B<sub>4</sub>C має широку область гомогенності. Карбід бору має ромбоедричну структуру з параметром гратки  $a = 0,519\text{нм}$  (рис.3.2). Елементарна комірка містить 15 атомів: 3 атоми вуглецю займають місця на тригональній осі ромбоєдра, центральний атом пов'язаний з двома сусідніми атомами вуглецю. Карбід бору, як фаза, має змінний склад (вміст вуглецю в ній коливається від 8,6 до 21,40%) [100]. Існує припущення, що зміна складу карбіду бору відбувається внаслідок того, що атоми бору заміщають частину атомів вуглецю на тригональній діагоналі ромбоєдра (замість ланцюжка C-C-C маємо C-B-C), тобто кристали карбіду бору зі складом B<sub>13</sub>C<sub>2</sub>. B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> мають найвищу температуру плавлення [101]. У атома бору для зв'язків є три

валентних електронів –  $2s^1 2p^2$ , а у вуглецю чотири –  $2s^2 2p^2$ . Зв'язок між атомами вуглецю і бору з електронним дефіцитом можна пояснити якщо вважати, що в речовинах з ковалентним зв'язком електрон бере участь в зв'язках поперемінно. У  $B_4C$  відстань між атомами:  $C-C$  дорівнює 0,137 нм;  $C-B$  – 0,163 нм;  $B-B$  – 0,174–0,180 нм. У  $SiC$  відстань між атомами  $Si$  і  $C$  становить 0,175 нм. Звідси можна зробити наступний висновок: для забезпечення квазікогерентного контакту границь стикування двох компонент треба взяти ті атоми вуглецю, які в компоненті  $B_4C$  пов'язані з бором. При складі  $B_{12}C_3$  в елементарній комірці (рис.3.3) центральний атом вуглецю не може бути загальним через різницю відстані між атомами в двох компонентах.

Набагато зручніше, якщо центральний атом вуглецю замінити бором, тобто  $B_{12}C_3 \rightarrow B_{13}C_2$ . З огляду на те, що елементарна комірка  $B_4C$  містить 15 атомів, а  $SiC$  – 8, то частка одного атома в системі становить 4,3%. При зміні стехіометричного складу  $B_{12}C_3 \rightarrow B_{13}C_2$  оцінимо число відпавших атомів вуглецю. Виходячи з рівняння

$$B_{12}C_3 = x B_{13}C_2 + y C, \quad (3.17)$$

де  $x$  і  $y$  – невідомі величини, що характеризують склад елементів. Порівнюємо число атомів бору і вуглецю до і після змін стехіометричного складу виходячи з (3.17). В результаті отримуємо систему лінійних рівнянь:

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

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

де I – рівняння для обчислення числа атомів бору, II – для атомів вуглецю.

В результаті число атомів вуглецю виявляється зайвим при зміні стехіометричного складу карбіду бору  $y=1,15$  (тобто від кожної елементарної комірки відпадає 1,15 атома вуглецю). Знаючи про те, що кожному атому в системі відповідає 4,3%, можна легко оцінити процентний вміст зайвого вуглецю –  $4,3 y = 4,95\%$ .

Той факт, що система рівнянь (3.13) не вирішується для  $B_4C-SiC$ , є доказом адекватності обраної моделі.

Взаємне орієнтування евтектичних фаз пов'язують з умовою забезпечення мінімальної міжкомпонентної енергії, тобто енергії поверхні розділу компонент. Дослідження в даній роботі показали [101], що композиційний матеріал  $SiC-B_4C$  має мінімальну внутрішню енергію, коли квазікогерентність границі стикування здійснюється при зміні стехіометричного складу  $B_4C$  ( $B_{12}C_3-B_{13}C_2$ ). У новому складі є зайві атоми вуглецю, концентрація яких складає 4,95% [94, 95].

На основі результатів, отриманих з обчислювального експерименту, можна зробити висновки:

1. Стиковка компонент здійснюється поєднанням певних кристалографічних напрямків двох компонент для утворення квазікогерентної границі. При утворенні таких меж обидві компоненти є неповними (рис.3.4, 3.5). На рис.3.4, 3.5 представлено стикування двох компонент, що мають спільні атоми.

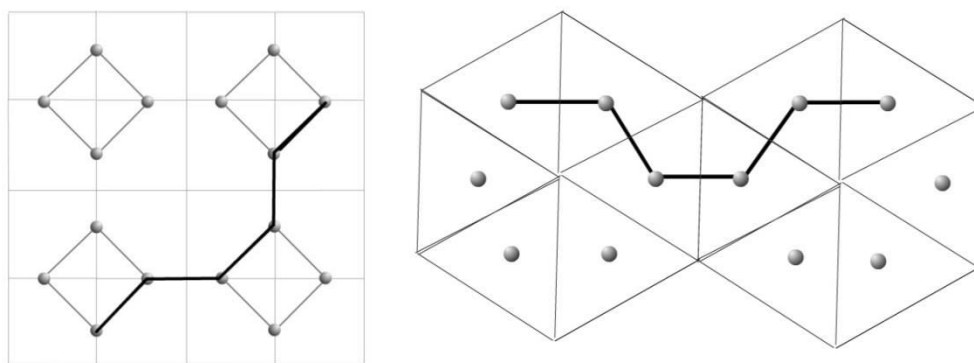


Рис.3.4 Розташування атомів бору на площині [002] в елементарній комірці  $LaB_6$  і  $MeB_2$ .

2. Границя між компонентами складається з неповних (відрізаних частин) елементарних комірок двох компонент з різними кристалографічними орієнтуваннями, мета якої – забезпечення мінімальної енергії



двокомпонентної системи. Число варіацій розташування атомів того чи іншого компонента на границі стикування визначається концентраційним співвідношенням необхідним для утворення евтектики.

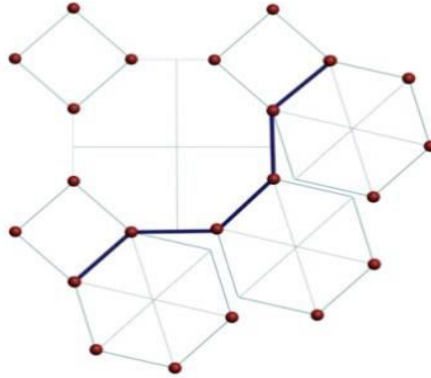


Рис. 3.5. Стикування двох компонент  $TiB_2$  з гексагональною ґраткою і кубічної  $LaB_6$ . Стиковка здійснюється на площинах (002) заселених атомами бору

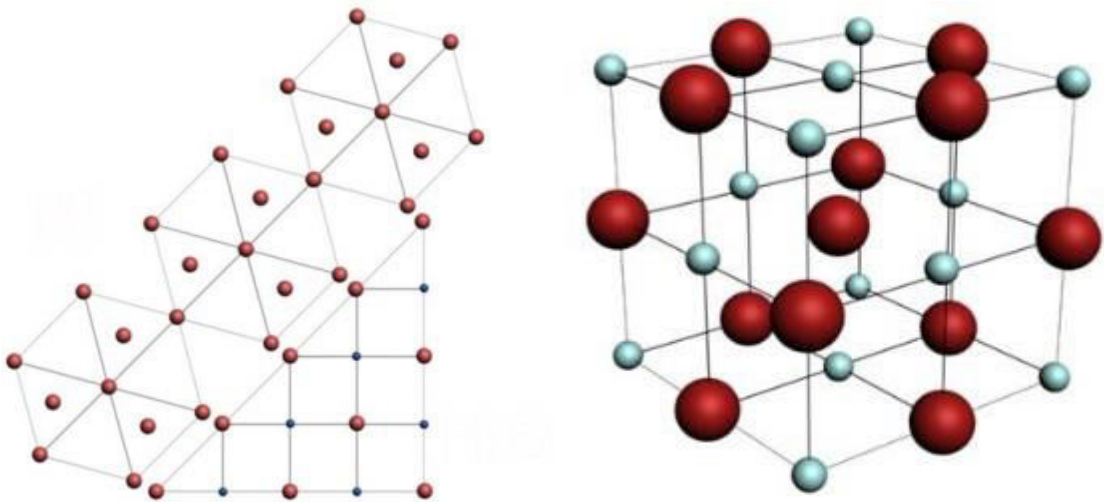


Рис. 3.6. Стиковка утворюється загальними атомами Hf і HfB.

З підвищенням температури міжкомпонентна або міжфазна взаємодія починає слабшати. Ближче до температури евтектики на границі контакту розриваються зв'язки між компонентами, в результаті чого система

складається з «неповних» представницьких елементів по лінії стикування і має високу енергію через нереалізовані зв'язки. Система буде прагнути до стабільного стану при даній температурі і змушена переходити в стан рідини. Після утворення рідини, через контакт перших шарів обох компонент, починає утворюватися квазікогерентна границя з наступних шарів за допомогою загальних атомів або кристалічних вузлів. Цей процес буде продовжуватися до повного розплавлення компонент, якщо система має евтектичний склад.

Поняття механічної суміші в питаннях, що стосуються евтектичних систем, трактується неоднозначно. Слід розрізняти два різних поняття – «механічна суміш» і «сплави механічної суміші». Якщо поняття «механічна суміш» сприймається як, наприклад, суміш компонент, яка в подальшому не піддається термічній, хімічній, механічній обробці, то поняття «сплави механічної суміші» має інше трактування. Загальновідомо, що при утворенні сплавів в процесі їх затвердіння можлива різнорідна взаємодія компонентів. Залежно від характеру взаємодії компонент розрізняють наступні сплави:

- механічні суміші,
- хімічні сполуки,
- тверді розчини.

**Сплави типу механічної суміші** утворюються при умові:

-Коли компоненти не здатні до взаємного розчинення в твердому стані.

-Вони не вступають в хімічну реакцію з утворенням сполуки. Сила взаємодії між різнорідними елементами менша, ніж між однорідними.

Якщо прийняти вищесказане трактування природи механічної суміші, то визначення евтектики звучить наступним чином:

**Евтектика – це механічна суміш фаз з певним складом, що призводить до утворення сплаву з мінімальною температурою плавлення.**

### **3.7. Зв'язок температури плавлення в точці евтектики і енергії міжкомпонентної взаємодії**

Відомо, що евтектичне плавлення при зниженій температурі не є особливою властивістю, характерною тільки для високодисперсних евтектичних структур, що утворилися в результаті кристалізації розплавлених евтектик. Плавлення при евтектичній температурі відбувається і в тому випадку, коли нагріваються кристали (будь-якого розміру) двох речовин, що зіштовхнулися і утворюють евтектичну систему. Таке плавлення кристалічних речовин, що нагріваються в контакті один з іншим, при температурі більш низькій, ніж температура плавлення кожної з цих речовин, отримало назву контактного плавлення. Хоча ефект контактного плавлення не пов'язаний з певним співвідношенням дотичних кристалів, повний перехід в рідкий стан при постійній температурі відбувається тільки при евтектичному співвідношенні їх мас. Якщо маса одного з кристалів виходить за межі такого співвідношення, то надмірна кількість цієї речовини в ньому залишається нерозплавленою.

Згідно з основним положенням про механізм контактного плавлення, початкова стадія плавлення не пов'язана з обов'язковою умовою попередньої взаємної дифузії атомів цих компонент і утворення з них легкоплавких твердих розчинів [17]. У цьому поданні, умовно названим адгезійною теорією контактного плавлення, головна роль відводиться взаємодії поверхневих атомів контактуючих кристалів, що і обумовлює утворення рідкої фази при низькій температурі. Адгезійна теорія спирається на те, що при зіткненні двох кристалічних речовин в результаті взаємодії поверхневих атомів відбувається захоплення цих поверхонь і утворюється єдина двофазна система. Як зазначає В.М. Залкін, важливим елементом його теорії, що розкриває деталі механізму впливу міжатомної взаємодії на температуру плавлення, є концепція двох наслідків цієї взаємодії:

1. Прагнення до зменшення невідповідності в розташуванні атомів в прикордонних шарах.
2. Ослаблення внутрікристалічних зв'язків між власними атомами в поверхневих шарах контактуючих кристалів.

Евтектика утворюється з розплаву і являє собою механічну суміш компонентів (при їх повній нерозчинності) або фаз з міжфазною взаємодією.

**Міжкомпонентна взаємодія в теорії евтектики є основоположною.**

За результатами квантово-механічних розрахунків маємо:

1. Сила міжкомпонентної взаємодії відносно мала величина в порівнянні з силами взаємодії однотипних елементів.
2. Зв'язок між різнотипними елементами здійснюється загальними атомами або електронами.
3. Збільшення температури супроводжується послабленням зв'язку між різнотипними компонентами. В результаті при розпаді маємо розплав, що складається з неповних представницьких елементів обох компонент.

Нехай в доевтектичній системі  $C_B < C_E$ , величина  $\alpha = C_E/(1-C_E)$  визначає концентраційне співвідношення для визначення складу евтектики. Частина матриці з концентрацією  $C_A = C_B/\alpha$  і крихка фаза з концентрацією  $C_B$  утворюють евтектику. При температурі  $T \geq T_E$  частина системи через малу міжкомпонентну взаємодію буде знаходитися в розплавленому стані (здійснюється контактне плавлення), а інша частина матриці залишиться в твердому. Такий же ефект спостерігається і в переєвтектичному стані. Матриця з концентрацією  $C_A$  і частина крихкого матеріалу з концентрацією  $C_B = C_A \cdot \alpha$  будуть утворювати евтектичний розплав, а інша частина другої компоненти присутня у вигляді твердої фази.

Таким чином, в основі утворення евтектики лежать три головні чинники, з яких перші два є загальноприйнятими:

1. Збереження кристалічних структур компонент (фаз) в системі.
2. Квазікогерентність границь стикування.
3. Слабка взаємодія між компонентами або фазами, яка здійснюється за допомогою загальних атомів або електронів, що належать до двох компонентів.

Більш докладно розглянемо третій пункт на прикладі  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ . Границю стикування евтектичної системи можна представити як набір елементарних «комірок бікристалів» по всій границі. «Бікристалічна комірка» складається з 0,75 частини молекули  $\text{LaB}_6$  і 0,25 частини  $\text{TiB}_2$ . При зшиванні частин двох різних кристалічних ґраток по границі стикування необхідно забезпечити і умову 2 (квазікогерентність границі стикування). В утворенні границі стикування беруть участь атоми бору, які одночасно належать обом компонентам. Це означає, що в разі їх поділу (при підвищенні температури) по всій протяжності границь будемо мати неповні елементи обох компонент, які будуть легше розпадатися.

Аналізуючи результати, отримані на основі обчислювального експерименту, приходимо до наступного:

**Механізм утворення евтектики** – міжкомпонентна взаємодія утворюється за допомогою загальних атомів, що належать двом компонентам, або загальними кристалічними вузлами (заселеними різними атомами, що належать двом компонентам) по лінії стикування двох структур. Черговість і число розташування атомів того чи іншого компонента на границі стикування визначається концентраційним співвідношенням. Стиковка компонент здійснюється поєднанням певних кристалографічних напрямків двох компонент для утворення квазікогерентної границі. При утворенні таких границь обидві компоненти втрачають частину своїх атомів.

**Механізм плавлення евтектики** – з підвищенням температури міжкомпонентна або міжфазна взаємодія починає слабшати. Ближче до температури евтектики на границі контакту розриваються зв'язки між компонентами, в результаті чого система складається з «неповних» представницьких елементів по лінії стикування і має високу енергію через нереалізовані зв'язки. Система буде прагнути перейти до стабільного стану при даній температурі і буде змушена переходити в стан рідини. Після утворення рідини, через контакт перших шарів обох компонент, починає утворюватися квазікогерентна границя з наступних шарів за допомогою загальних атомів або кристалічних вузлів. Цей процес буде продовжуватися до повного розплавлення компонент, якщо система має евтектичний склад.

### 3.8. Висновки до III розділу

- Термодинамічний потенціал представлений як енергія взаємодії між представницькими елементами складових композитів і виведений з перших принципів.

- Енергія відліку системи починається від середнього значення енергії компонентів, що залежать від об'єму.

- На відміну від класичного уявлення термодинамічного потенціалу енергія міжатомних потенціалів замінює енергію взаємодії між представницькими елементами компонент.

- При певних значеннях концентрації енергія системи в твердому стані при нульовій температурі має максимум, а рідка фаза має мінімальне значення термодинамічного потенціалу. Відрізок між мінімумом потенціалу рідкої фази і максимумом твердої представляє ту мінімальну теплову енергію, яку треба передати твердій фазі для забезпечення переходу тверде тіло – рідина. Звідси

висновок: необхідно шукати екстремум термодинамічного потенціалу для твердого стану за концентрацією і температурою.

- Міжкомпонентний зв'язок здійснюється загальними атомами або електронами обох компонент. Розрив зв'язку з цим призводить до утворення неповних елементів компонент, які легко піддаються розпаду, чим і обумовлена відносно низька температура плавлення в порівнянні з температурою плавлення компонентів.

- Слабка взаємодія між різнорідними компонентами є основоположним при утворенні евтектики.

- Карбід кремнію і карбід бору утворюють евтектичну систему з виділенням вуглецю. Композиційний матеріал SiC-B<sub>4</sub>C має мінімальну внутрішню енергію, коли границя стикування фаз є квазікогерентною, а це здійснюється при зміні стехіометричного складу B<sub>4</sub>C. У новому складі є зайві атоми вуглецю, концентрація яких складає близько – 4,95%.

- При побудові термодинамічних потенціалів не конкретизувався вид псевдопотенціалу і це означає, що розроблена модель є універсальною і для розрахунків можна використовувати будь-який псевдопотенціал, за допомогою якого можна адекватно описати систему і побудувати міжатомні парні потенціали.

## РОЗДІЛ IV

### МЕТОДИ ОБЧИСЛЕННЯ ХАРАКТЕРНИХ ПАРАМЕТРІВ ЕВТЕКТИЧНИХ СИСТЕМ

Однією з можливостей моделювання фазових рівноваг в багатокомпонентних системах є термодинамічний розрахунок [102,103]. Зазвичай для вирішення цього завдання потрібно мати необхідний набір експериментальних даних, на підставі яких можна провести розрахунок рівноважного фазового складу в широкому інтервалі температур. Результати моделювання залежать від надійності базових експериментальних даних. Будь-яка експериментальна інформація, отримана різними дослідниками, в різних установах, має розкид, пов'язаний з помилками вимірювальних приладів і хімічною чистотою досліджуваного матеріалу в кожному з численних експериментів. Експериментальну інформацію можна вважати достовірною, коли отримані результати набору незалежних вимірювальних процесів збігаються один з одним. Моделювання фазової рівноваги багатокомпонентних систем, з перших принципів, без обов'язкового залучення експериментальної інформації, є вкрай актуальним для критичної оцінки наведених у публікаціях експериментальних даних, в яких є певні розбіжності.

Для обчислення характерних параметрів бінарних евтектичних систем використовується термодинамічний потенціал, побудований на базі квантово-механічних розрахунків.

Представлено два методи обчислення характерних параметрів за допомогою квантово-механічних розрахунків [86,87,104-108].



#### 4.1. Обчислення концентрації і температури в точці евтектики

Пропонується метод, за допомогою якого можна визначити характерні параметри, використовуючи термодинамічний потенціал, що описує твердий стан системи.

Нехай при температурі  $T$  рідина має мінімальний термодинамічний потенціал.

Для обчислення характерних параметрів бінарних евтектичних систем використовується термодинамічний потенціал, побудований на базі квантово-механічних розрахунків.

Ясно, що при певному значенні концентрації енергія композиту в твердому стані має максимум (в порівнянні з енергією компонент). Найбільш вірогідне утворення тієї концентрації при якій рідка фаза має мінімальне значення термодинамічного потенціалу. Відрізок між мінімумом потенціалу рідкої фази і максимумом твердої фази представляє ту мінімальну температуру, яку треба передати твердій фазі для забезпечення переходу рідина – тверде тіло. Звідси висновок – слід шукати екстремум термодинамічного потенціалу твердого стану за концентрацією і мінімум по температурі.

Покажемо, що якщо система не евтектична, то термодинамічний потенціал твердого стану при нульовій температурі не має екстремум.

Нехай маємо кристал з двох типів атомів, який утворює сплав типу заміщення, середній псевдопотенціал при цьому буде

$$V = CV_1 + (1 - C)V_2 .$$

Тут  $V_1$  і  $V_2$  – псевдопотенціал компонентів,  $C$  – концентрація першого компонента.

Енергію, за допомогою парних потенціалів, можна представити у вигляді

$$U = A \cdot V^2 ,$$

або

$$U = A \cdot (CV_1 + (1-C)V_2)^2 = 2A (V_1 - V_2) [CV_1 + (1-C)V_2].$$

Тут  $A$  деяка постійна. З умови мінімуму енергії за концентрацією маємо

$$CV_1 + (1-C)V_2 = 0 .$$

Звідси отримуємо співвідношення, яке за своєю логікою не має сенсу

$$C = \frac{V_2}{V_2 - V_1} > 1 .$$

В результаті маємо, що для сплаву типу заміщення повна внутрішня енергія системи не має екстремуму при зміні концентрації.

Склад сплавів в системі  $A-B$ , а також температура в точці евтектики, визначаються з умови екстремуму термодинамічного потенціалу

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

по концентрації і температурі

$$\frac{\partial F}{\partial C} = 0 ; \quad \frac{\partial F}{\partial T} = 0 . \quad (4.1)$$

В результаті отримуємо систему рівнянь з двома невідомими:

$$F_1(C, T) = 0; \quad F_2(C, T) = 0. \quad (4.2)$$

Вирішуючи цю систему рівнянь, отримуємо концентрацію  $C_E$  і температуру  $T_E$  в точці евтектики.

## 4.2. Обчислення концентрації в точці евтектики бінарних композитів

Зазвичай при створенні композиційних матеріалів в якості матричних елементів використовуються досить пластичні матеріали, наприклад, металеві фази, в якості зміцнюючих компонентів – високомодульні керамічні або металеві фази.

Об'єктами даного дослідження послужили керамічні квазібінарні сплави на основі гексаборида лантану ( $\text{LaB}_6$ ), в яких в якості армуючих фаз використовувалися дибориди перехідних металів ( $\text{TiB}_2$  і  $\text{ZrB}_2$ ). За допомогою методу псевдопотенціалу в наближенні першої координаційної сфери виконано обчислення внутрішніх енергій складових сплавів  $\text{LaB}_6$ ,  $\text{TiB}_2$  і  $\text{ZrB}_2$ , значень енергії змішування компонентів, розрахунковим шляхом визначено параметри кристалічної ґратки як складових, так і композиційного матеріалу, в цілому встановлені концентраційні співвідношення, що відповідають евтектичним.

Параметри псевдопотенціалу для La, Ti, Zr і B обчислені за методикою наведеною в розділі 2 і представлені в табл. 4.1 при значенні  $Z = 3$ .

Всі величини в формулах, на малюнках і таблицях наведені в атомних одиницях ( $\eta = e = m = c = 1$ ).

Таблиця 4.1

Параметри псевдопотенціалу для La, Ti, Zr і B

Атом	$R_0$	$R_1$	$R_2$	$A_0$	$A_1$	$A_2$
<i>La</i>	0,7045	0,6693	0,6456	5,11	5,647	6,05966
<i>Ti</i>	0,54389	0,5158	0,470	6,6176	7,3284	8,298
<i>Zr</i>	0,258	0,192		12,99	19,69	
<i>B</i>	0,621	0,588	0,561	5,794	6,4275	6,947

Псевдопотенціальний підхід можна реалізувати в термінах парного потенціалу тільки в тому випадку, коли іони перерозподіляються, зберігаючи постійною середню щільність матеріалу.

Повну енергію електрон–іонної системи можна записати у вигляді

$$U = U_0 + U_1, \quad (4.3)$$

де  $U_0$  залежить від об'єму,  $U_1$  (енергія зонної структури і частина електростатичної енергії) залежить від структури і її можна представити у вигляді суми енергії парних міжатомних потенціалів. Енергія зонної структури в сукупності з потенціалом прямої взаємодії описує повну ефективну взаємодію між іонами.

Парні міжатомні потенціали для досліджуваних матеріалів були обчислені в рамках наближення першої координаційної сфери.

Функціональна залежність енергії електрон–іонної системи від параметра базисної площини кристалічної ґратки представлена на рис.4.1 для компонентів і композиту.

#### **4.3. Моделювання фазової рівноваги (в системі рідина – тверде тіло) евтектичних композитів**

В області досліджень фазової рівноваги в системі "рідина – тверде тіло" за допомогою чисельних методів, панує метод "термодинамічного моделювання" [102,103]. Цей метод залишається домінуючим і основним для розрахунків фазової рівноваги широкого класу систем. Під "термодинамічним моделюванням" розуміють цілий комплекс робіт, крім того, метод непридатний для розрахунків при відсутності необхідної експериментальної інформації.

Розробка нових нестандартних матеріалів, що мають необхідні властивості, лише за допомогою експериментів, обходиться дуже дорого. Тому, теоретичне прогнозування складу матеріалів із заданими властивостями є актуальним. В кінцевому підсумку теоретичні прогнози повинні мати експериментальне підтвердження.

Застосування методу апріорного псевдопотенціалу дало можливість визначити в бінарних композитах енергію взаємодії між складовими компонентами матеріалу [105-109].

Обчислення характерних параметрів бінарних композитів евтектичного складу зводиться до наступного:

- Побудова матричних елементів псевдопотенціалу для кожного компонента, який є елементом композиту (А–В).
- Обчислення, за допомогою матричних елементів псевдопотенціалу, енергії міжатомних взаємодій, за схемою А–А, В–В, А–В.
- Обчислення концентрації і температури в точці евтектики за допомогою енергії міжатомної взаємодії компонентів бінарного композиту.

Внутрішня енергія подається у вигляді суми

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

$U^*$  – енергія електрон-іонної системи, при  $T = 0$ , а  $U_T$  – енергія теплових коливань іонів при температурі  $T \neq 0$ .

Енергію електрон-іонної системи  $U^*$  для даної фази, в рамках методу псевдопотенціалу, можна записати у вигляді [105-109]

$$U^* = U_0 + U_s, \quad (4.4)$$

де в  $U_0$  включені кінетична енергія вільного електронного газу, обмінно-кореляційні ефекти, енергія заряджених іонів, також енергія електронів в першому порядку теорії збурень по псевдопотенціалу, а  $U_s$  – сума енергії зонної структури і електростатичної енергії.

У точці евтектики термодинамічні потенціали рідкої і твердої фази рівні  $F_L = F_S$ .

Для побудови термодинамічних потенціалів розроблена модель, яка заснована на ряді припущень і допущень:

– У точці рівноваги теплова енергія рідкого і твердого стану однакова. Енергія електрон-іонної системи для твердої фази обчислюється у другому порядку теорії збурень.

– Енергія електрон-іонної системи для рідкої фази обчислюється в першому порядку теорії збурення по псевдопотенціалу, тому що другий порядок тут відносно малий у порівнянні з тим же порядком для твердої фази.

– У рідкому стані молекули А і В непомітні (до уваги береться ентропія змішання).

У точці рівноваги фаз маємо

$$\Delta F = F_L - F_S = -U_S - T(S_L - S_S) = 0, \quad (4.5)$$

де  $S_L$  і  $S_S$  – ентропії рідкої і твердої фази,

$$S_L - S_S = C \cdot (S_L^A - S_S^A) + (1 - C) \cdot (S_L^B - S_S^B) + k \cdot [C \cdot \ln C + (1 - C) \cdot \ln(1 - C)] \quad (4.6)$$

Останній доданок в (4.6) описує ентропію змішування. Різниця ентропії рідкого і твердого станів для цих матеріалів  $S_L - S_S = \alpha \cdot k$ , де  $\alpha = const$  [96]. В результаті для різниці термодинамічних потенціалів отримуємо

$$\Delta F = (C^2 \cdot U_{AA} + (1 - C)^2 \cdot U_{BB} + 2 \cdot C \cdot (1 - C) \cdot U_{AB}) / 2 - \alpha \cdot T + k \cdot T \cdot [C \cdot \ln C + (1 - C) \cdot \ln(1 - C)] \quad (4.7)$$

Так як система є бінарною, то при  $T = 0$ , в точці евтектики, згідно з умовою  $\partial \Delta F / \partial C = 0$ , отримуємо

$$C_{ev} = \frac{U_{BB} - U_{AB}}{U_{AA} + U_{BB} - 2 \cdot U_{AB}}. \quad (4.8)$$

Концентрація в точці, обчислена за (4.8), збігається з концентрацією, отриманої з умов екстремуму термодинамічного потенціалу для твердого стану системи.

На основі проведеного обчислювального експерименту, емпірично знайдено співвідношення для визначення температури композиту в точці евтектики при відомих значеннях складу композиту (концентрація компонентів) і температури плавлення компонентів. Отримана емпірична формула має досить простий вигляд [104]:

$$T_{ev} = R_{EV} \cdot \sqrt{C_A C_B T_A^* T_B^*}, \quad (4.9)$$

де  $C_A$ ,  $T_A^*$  і  $C_B$ ,  $T_B^*$  - концентрація і температура плавлення компонентів А і В;  $R_{EV}$  – деяка постійна, яку визначаємо виходячи з наступного:

- $R_{EV} = 2$ , якщо обидва компонента композиційного матеріалу належать однотипному класу, наприклад, металевому ( $\text{LaB}_6\text{--MeB}_2$ ;  $\text{HfB--Hf}$ ) або керамічному ( $\text{SiC--B}_4\text{C}$ );
- $R_{EV} = 1.8$ , в протилежному випадку ( $\text{SiC--TiB}_2$ ;  $\text{B}_4\text{C--TiB}_2$ ).
- Значення температур в точці евтектики, розраховані за емпіричною формулою (4.9) для різних композитів представлені в табл. 4.2.

Таблиця 4.2.

Характерні параметри бінарних евтектичних композитів обчислені за формулами (4.8, 4.9).

Композит $A - B$	$C_A$	$C_B$	$T_{ev} K$ (3.21)	$T_{ev} K$ [ 25-31 ]
$\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$	0,75;	0,25	2635	2680
$\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$	0,70;	0,30	2795	2740
$\text{LaB}_6 - \text{HfB}_2$	0,74;	0,26	2754	2750
$\text{HfB} - \text{Hf}$	0,727;	0,273	2080	-
$\text{SiC} - \text{TiB}_2$	0,68;	0,32	2650	2470
$\text{B}_4\text{C} - \text{SiC} - \text{C}$	0,634;	0,31	2541	2518 – 2573
$\text{B}_4\text{C} - \text{TiB}_2$	0,694;	0,306	2485	$2473 \pm 40$

- Результати розрахунків (табл.4.2) для досліджуваних композитів досить добре узгоджуються зі своїми експериментальними значеннями. Якщо відома температура  $T_{ev}$ , то можна обчислити концентрацію компонентів за допомогою формули (4.9).

В роботах [83-87] вважалося, що в точці евтектики термодинамічний потенціал для твердого стану повинен мати екстремальне значення. Відповідно, зміна термодинамічного потенціалу твердого композиту в точці евтектики має задовольняти умові

$$dF_s(C,T) = \frac{\partial F_s}{\partial C} \partial C + \frac{\partial F_s}{\partial T} \partial T = 0.$$

Звідси виходить система рівнянь ( $\partial F_s / \partial C = 0$ ;  $\partial F_s / \partial T = 0$ ), що дає можливість визначити концентрацію і температуру в точці евтектики [83-87].

У запропонованій моделі на відміну від моделей, що використовуються в попередніх роботах [83-87, 106-108], характерний параметр (концентрація) визначається виходячи з умови мінімуму для різниці термодинамічних потенціалів рідкої і твердої фази в точці евтектиці –  $\frac{d\Delta F}{dC} = 0$ .

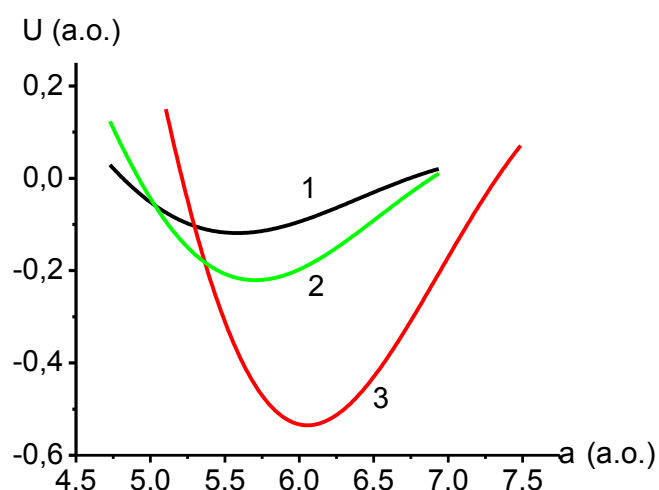


Рис.4.1. Залежність енергії електрон-іонної системи від параметра базисної площини (1 –  $\text{LaB}_6$ ; 2 –  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ ; 3 –  $\text{ZrB}_2$ )



Вид функціональної залежності для окремих компонентів і композиційних матеріалів однаковий. Вони відрізняються тільки за значенням міжатомних потенціалів і відповідних параметрів ґратки (рис.4.1).

Розраховані значення параметрів ґраток в рівноважному стані  $LaB_6$ ,  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$  представлені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3.

Значення параметрів кристалічних ґраток ( $a, c$ ) ( $LaB_6$ ,  $TiB_2$ ,  $ZrB_6$ ) отримані через розрахунок і експериментально.

Характеристика	$LaB_6$	$TiB_2$	$ZrB_2$
$a, c$ (розрахунок)	7,89	5,72; 6,11	6,04; 6,58
$a, c$ (експеримент)	7,85	5,71; 6,13	

Внутрішню енергію кожної фази можна представити у вигляді  $U = U_0 + U_T$ , де  $U_0$  – енергія кристалічної ґратки при температурі абсолютного нуля, а  $U_T$  – енергія теплових коливань при заданій температурі.

Енергія теплових коливань в першому наближенні не залежить від стану сплаву, тому при аналізі питання про рівновагу в сплавах її можна не враховувати, а замість величини  $U$  приймати  $U_0$ .

Якщо не брати до уваги пружну деформацію, обумовлену відмінністю параметрів ґратки, то можна написати такий вираз для вільної енергії сплаву

$$F = c^2 U_A + (1-c)^2 U_B + c(1-c) U_{AB} - TS_A - TS_B - TS_{AB} . \quad (4.10)$$

Тут  $U_A, U_B, S_A, S_B$  – внутрішня енергія і ентропія компонентів,  $c$  – концентрація,  $U_{AB}, S_{AB}$  - енергія і ентропія композиційних матеріалів.

Для обчислення ентропії  $S_{AB}$  слід виходити зі співвідношення Больцмана  $S = K \ln W$ , в якому  $W$  представляє число можливостей реалізації розглянутого стану шляхом перестановок атомів. У підсумку маємо:

$$F = c^2 U_A + (1-c)^2 U_B + c(1-c)U_{AB} - TS_A - TS_B + KT[c \ln c + (1-c) \ln (1-c)] \quad (4.11)$$

Таким чином, отримана функціональна залежність термодинамічних потенціалів (4.11) композиційних матеріалів від концентрації і температури.

Вважаючи в (4.11)  $T = \text{const}$ , можна отримати залежність величини термодинамічного потенціалу композиційних матеріалів від концентрації (рис.4.2).

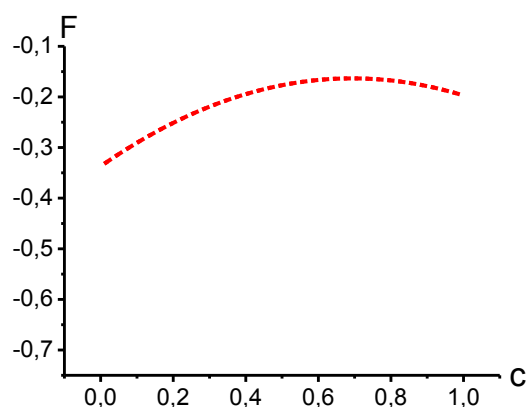


Рис. 4.2. Залежність термодинамічного потенціалу системи  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  від концентрації  $C$  ( $\text{LaB}_6$ )

Розрахована залежність термодинамічного потенціалу від концентрації, в рамках квантово-механічної теорії, відрізняється від лінійного закону.

З умови термодинамічної стійкості фаз (4.5) можна визначити евтектичну концентрацію при  $T = 0$ .

В системі  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$   $C_E = 0,6857$ , а в  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$   $C_E = 0,59879$ , що відповідає об'ємній концентрації диборидів перехідних металів  $C_E = 10,948\%$  в разі  $\text{TiB}_2$  і  $C_E = 17,223\%$  для  $\text{ZrB}_2$ . Експериментально, при вивченні мікроструктури композиційних матеріалів за допомогою методів електронної мікроскопії встановлено, що в бінарній системі з дибориду титану

в якості армуючого компонента, евтектичному значенню відповідає концентрація 10,4%, а в бінарній системі з дибориду цирконію – 16,3% диборида [25-28].

### Критерій утворення евтектики – енергія змішування

$$\Delta U = U_{AB} - \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}), \quad (4.12)$$

де  $U_{ij}$  – енергія взаємодії між представницькими елементами компонент. У разі  $\Delta U < 0$  взаємодія елементів різнорідних компонентів сильніша, ніж взаємодія однотипних елементів і компоненти утворюють безперервний ряд твердих розчинів, а при  $\Delta U > 0$  відбувається розпад на два твердих розчини різної концентрації.

Для системи  $\text{LaB}_6\text{--TiB}_2$  отримано, що  $\Delta U = 0,0145 a.o.$ , для  $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$   $\Delta U = 0,045 a.o.$ , тобто для двох випадків маємо розпад твердого розчину.

При побудові термодинамічних потенціалів не конкретизувався вид псевдопотенціалу і це означає, що розроблена модель є універсальною і для розрахунків можна використовувати будь-який псевдопотенціал, за допомогою якого можна адекватно описати систему і побудувати міжатомні парні потенціали.

Попередньо обчислені значення енергії взаємодії між елементами компонент  $U_{ij}$  в досліджуваних системах представлені в табл.4.4.

Для всіх досліджуваних матеріалів енергія змішування [86,87, 104-108] має:

- 1) позитивний знак, що є підтвердженням встановленого експериментального факту про повну взаємну нерозчинність зміцнюючих компонент в матриці,
- 2)  $\Delta U > 2kT_{\max}$  ( $T_{\max}$  – максимальна температура даної фази, тобто температура плавлення тугоплавкого компонента), що є необхідною і достатньою умовою для утворення евтектики в досліджуваних системах.

Таблиця 4.4.

Енергія взаємодії компонент в розрахунку на одну молекулу в атомних одиницях в системах: а)  $LaB_6$ – $MeB_2$  ( $Me$ –Ti, Zr, Hf); б)  $B_4C$ – $TiB_2$ ;  $B_4C$ – $SiC$ ;  $TiB_2$ – $SiC$ ; Hf–HfB.

а)

Компонент	$U_{AA}$	$U_{BB}$	$U_{AB}$
$LaB_6$ (A)	-0,8414		
$TiB_2$ (B)		-2,08	-0,23
$ZrB_2$ (B)		-1,6979	-0,2076
$HfB_2$ (B)		-2,15	-0,24

б)

Система	Компонента	$U_{AA}$	$U_{BB}$	$U_{AB}$
$B_4C$ – $TiB_2$	$B_4C$ (A)	-1,3697		
	$TiB_2$ (B)		-2,08	-0,807
$B_4C$ – $SiC$	$SiC$ (B)		-1,8126	-0,77
$SiC$ – $TiB_2$	$SiC$ (A)	-1,8126		
	$TiB_2$ (B)		-2,08	-1,58
Hf–HfB	Hf (A)	-0,3543		
	HfB (B)		-0,868	-0,04677

Для  $VB_2$   $\Delta U$  – має найменше значення в порівнянні з іншими композиційними матеріалами на основі  $LaB_6$  і дибориду перехідних металів  $\Delta U = 0,225184 \cdot 10^{-18}$  Дж, а  $0,225184 \cdot 10^{-18}$  Дж, тобто виконана умова  $\Delta U > 2kT_{\max}$ .

На основі отриманих результатів, а також порівняння енергії змішування і енергії плавлення, можна стверджувати, що всі наведені системи утворюють евтектики.

Переходимо до визначення характерних параметрів евтектики – це концентрації компонент і температура плавлення системи в точці евтектики. Для цього потрібно вирішити систему рівнянь (4.2). У підсумку отримуємо концентрацію  $C_E$  і  $T_E$  температуру в точці евтектики для різних систем. Результати обчислювального експерименту представлені в табл.4.5, 4.6.

Таблиця 4.5

Характеристики евтектичних композиційних матеріалів в системі  $LaB_6$ - $MeB_2$

$MeB_2$	$C_E$ (розрахунок в частках)		$T_E$ К	
	Атом. ,	об`єм	Об`єм [25-28]	Розрах. експ. [25-28]
$TiB_2$	0,25 ;	0,10691	0,107	2600 2680
$ZrB_2$	0,311;	0,1622	0,163	2750 2740
$HfB_2$	0,245;	0,1238	0,126	2770 2750
$VB_2$	0,49;	0,2910	0,296	2550 2580
$CrB_2$	0,61;	0,4134	0,452	2460 2470
$NbB_2$	0,393;	0,1977	0,202	2720 2710
$TaB_2$	0,285;	0,1298	0,131	2740 2730

Таблиця 4.6

Концентрація і температура в точці евтектики для систем (експериментальні значення [29 – 31; 97-98] )

Система	Концентрація (в атомних частках)		Температура, К	
	Розрахунок	Експеримент	Розрах.	Експеримент
$B_4C$ - $TiB_2$	0,7 ( $B_4C$ )	0,75 ( $B_4C$ )	2495	2473 ± 40
$B_4C$ – $SiC$	0,64( $B_4C$ );0,31 ( $SiC$ )	0,62-0,7 ( $B_4C$ )	2550	2518-2573
$SiC$ – $iB_2$	0,64 ( $SiC$ )	0,68	2490	2470
$Hf$ – $HfB$	0,77 ( $Hf$ )		2173	
$W$ – $ZrC$	0,248 ( $ZrC$ )	0,25	2954	3060
$Cu$ – $Ag$	0,39 ( $Cu$ )	0,398- 0,409	1049	1053
$Ag$ - $Ge$	0,273 ( $Ge$ )	0,255	897	900

Різниця розрахункових і експериментальних даних не перевищує 5%.

Відзначимо, що вираз «розрахунок в атомних частках» означає, що в системі  $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$  одна молекула складається з 0,25 частини елемента  $\text{TiB}_2$  і 0.75 частини елемента  $\text{LaB}_6$ .

#### **4.4. Аналітичні розрахункові формули для визначення характерних параметрів евтектики в бінарних системах**

Для бінарних систем отримані розрахунково-емпіричні формули для визначення концентрації і температури в точці евтектики в залежності від різниці температури плавлення компонент на основі результатів обчислювального експерименту з перших принципів.

Оскільки експериментальне визначення евтектичної концентрації для тугоплавких сполук є досить трудомістким, неодноразово робилися спроби висловити її через інші характеристики досліджуваних систем. Емпіричні співвідношення, огляд яких наведено в монографії [4,96], пов'язують евтектичну концентрацію з температурою в точці евтектики і температурами плавлення компонент. Загальний недолік цих співвідношень полягає в тому, що вони отримані для простих евтектичних систем і для двох невідомих параметрів (концентрація і температура евтектики) є тільки одне співвідношення, що математично некоректне для однозначного визначення концентрації евтектики в загальному випадку. Виняток становлять емпіричні співвідношення, отримані для евтектичних систем перехідних металів і тугоплавких карбідів в роботі [110]. В ній емпіричні співвідношення отримані як для концентрації, так і для температури в точці евтектики. Для бінарних евтектичних систем метал – карбід в роботах Шуріна А.К. і Дмитрієвої Г.П. [110], запропонована залежність евтектичної концентрації і температури

евтектичної точки для карбідів від різниці температур плавлення складових системи у вигляді

$$C_E = 0,25 \cdot \exp(-8,5 \cdot 10^{-4} \Delta T) \quad (4.13)$$

$$\Delta T_E = 0,19 \cdot T_M \cdot \exp(-7 \cdot 10^{-4} \Delta T). \quad (4.14)$$

Тут  $T_E$  – температура, а  $C_E$  – концентрація карбіду в точці евтектики;  $\Delta T_E = T_M - T_E$ ,  $\Delta T = T_B - T_M$  ( $T_B$  - температура плавлення карбіду,  $T_M$  – температура плавлення металу). При близьких значеннях температур плавлення компонент, склад евтектичного сплаву сильно зміщений в сторону металу.

Треба відзначити, що знайдена залежність (4.13) концентрації в точці евтектики від різниці температур плавлення ближча до експериментальних результатів, ніж наведена залежність (4.14) для температури евтектики. В цьому випадку експериментальні точки знаходяться в смузі утвореної двома функціями  $\Delta T_E = 0,16 \cdot T_M \cdot \exp(-7 \cdot 10^{-4} \Delta T)$  і  $\Delta T_E = 0,23 \cdot T_M \cdot \exp(-7 \cdot 10^{-4} \Delta T)$ , що більш адекватно наявним експериментальним даним.

Завдання полягає в наступному: на основі виконаних з перших принципів теоретичних розрахунків значень концентрації і температури в точці евтектики для боридних і металокерамічних евтектичних систем, знайти розрахунково–аналітичні співвідношення, що описують залежності характерних параметрів евтектики від різниці температур плавлення компонент. Такі розрахунково–аналітичні формули допомогли б звужити область пошуку характерних параметрів евтектики в системах, для яких попередні теоретичні розрахунки відсутні.

Результати обчислювального експерименту, що базуються на розрахунках з перших принципів, показали, що концентрація в точці евтектики для системи  $\text{LaB}_6\text{--MeB}_2$  є спадною функцією від різниці температур плавлення компонент, а температура евтектики – зростаюча функція того ж аргументу. Ці залежності

можна уявити аналітично за допомогою апроксимуючих функцій: у вигляді поліноміальних [105]

$$C_B = 0,523 + 0,0973 \cdot \Delta T / T_0 + 0,01465 (\Delta T / T_0)^2, \quad (4.15)$$

$$T_E / T_A = 0,90255 + 0,0315 \cdot (\Delta T / T_0) + 0,001218 (\Delta T / T_0)^2 ; \quad (4.16)$$

або експоненційних

$$C_B = 0,982 - 0,4616 \cdot \exp(0,2106 \Delta T \cdot / T_0), \quad (4.17)$$

$$T_E / T_A = 0,419 + 0,48 \cdot \exp(0,0654 \Delta T \cdot / T_0) . \quad (4.18)$$

Тут  $T_E$  – температура в точці евтектики,  $T_0 = 273\text{K}$ . Коли різниця температур плавлення компонент  $\Delta T \approx 0$ , концентрації компонент майже однакові [83-87]. Спроби поширювати отримані аналітичні уявлення (4.15 – 4.18) на інші бінарні системи не увінчалися успіхом. Тобто знайдені залежності характерні тільки для систем  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$ , де максимальне відхилення характерних параметрів, розрахованих за формулами (4.15–4.18) від тих же значень отриманих розрахунками з перших принципів, становить не більше 6–9%.

Результати пошуку універсальної розрахунково–апроксимуючої функції, за допомогою якої на основі тільки різниці температур плавлення компонент можна визначити склад і температуру евтектики не тільки борид–боридних, але і для досить широкого набору матеріалів, представлені нижче.

Розглянемо наступні функції:

- для концентрації в точці евтектики

$$C_E^* = 1 - 0,5 \cdot \exp(0,217 \Delta T / T_0) , \quad (4.19)$$

- для температури евтектики

$$T_E^* = T_A \cdot (0,38 + 0,5 \cdot \exp(0,07 \Delta T / T_0)) . \quad (4.20)$$



Експериментальні значення температури плавлення  $T_A$  компоненти А (матриця) становить 2800 К, 3030 К, 2720 К, відповідно, для  $\text{LaB}_6$ ,  $\text{SiC}$  і  $\text{B}_4\text{C}$  [25-31]. При  $\Delta T \approx 0$  температура утворення евтектики становить 0,88 від температури плавлення  $T_A$ , а концентрації компонент в композиті рівні. Ці факти підтверджені як експериментально [25-31, 111], так і в теоретичних розрахунках [108]. Близькі концентрації мають компоненти в системі  $\text{LaB}_6$ – $\text{VB}_2$ . В даному випадку  $\text{LaB}_6$  і  $\text{VB}_2$  виступають як рівноправні конкуруючі компоненти.

Розрахункові значення концентрації другого компонента і температури евтектики в розглянутих системах за запропонованими формулами (4.19, 4.20) представлені в таблиці 4.7. Так само, представлені розрахункові значення концентрації і температури евтектики, розраховані методом апріорного псевдопотенціалу. Експериментальні значення різниці температур плавлення компонент взяті з робіт С.С. Орданяна, Ю.Б. Падерно і ін. [25-31].

Таблиця 4.7.

Розрахункові значення температури і концентрації армуючого компонента борид-боридних систем в точці евтектики

$\text{LaB}_6$ – $\text{MeB}_2$	$C_E$ (В)	$T_E$ , К	$c_E^*$ (В) (4.16)	$T_E^*$ , К (4.17)	$\Delta T$ , К експ.
$\text{CrB}_2$	0,62	2460	0,61	2410	-320
$\text{VB}_2$	0,54	2550	0,49	2540	50
$\text{ZrB}_2$	0,31	2690	0,31	2675	410
$\text{TiB}_2$	0,25	2730	0,26	2705	480
$\text{HfB}_2$	0,22	2770	0,24	2720	520
$\text{SiC} - \text{TiB}_2$	0,32	2650	0,39	2640	250
$\text{B}_4\text{C} - \text{TiB}_2$	0,30	2540	0,24	2500	530
$\text{B}_4\text{C} - \text{SiC}$	0,31	2550	0,36	2425	310

Спостерігається гарна кореляція розрахункових значень концентрації і температури в точці евтектики з перших принципів і за допомогою формул

(4.19, 4.20). Максимальна похибка для концентрації становить 9% (в разі  $\text{LaB}_6\text{-CrB}_2$ ) і для температури евтектики 5% (в разі  $\text{W}_4\text{C-SiC}$ ) [94]. Перевага формул (4.19, 4.20) в порівнянні з (4.15 – 4.18) полягає в їх універсальності і більш простій формі, при цьому відхилення отриманих результатів від розрахункових з перших принципів майже однакові.

Отримані співвідношення (4.19, 4.20) відрізняються від відповідних співвідношень (4.13, 4.14) для метал–карбід бінарних евтектичних систем, але, якщо  $T < 500$  К, отримані результати за двома формулами збігаються. У системах  $\text{W-ZrC}$ ,  $\text{W-HfC}$ ,  $\text{W-TiC}$ , де різниця температур плавлення компонент становить відповідно:  $\Delta T = 165; 195; 120$  К, розраховані характерні параметри за формулами (4.12, 4.13) і (4.19, 4.20) збігаються.

#### 4.5. Вплив міжкомпонентної взаємодії на склад і температуру евтектики

Для оцінки (визначення) ролі міжкомпонентної взаємодії в процесі утворення евтектики розглянута зміна концентрації ведучого компонента в точці евтектики, якщо не враховувати взаємодію між компонентами, тобто при  $U_{AB} = 0$ . Був обчислений термодинамічний потенціал системи  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  в залежності від їх концентрації без урахування енергії міжкомпонентної взаємодії. Результати обчислення представлені в табл.4.8. і на рис.4.3.

Таблиця 4.8.

Концентраційна залежність термодинамічного потенціалу  $F(C)$  (без урахування міжфазної взаємодії) для системи  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$

$C$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,75	0,8	0,9	1
$-F$	2,08	1,693	1,365	1,095	0,884	0,731	0,637	0,609	0,612	0,623	0,704	0,844

При концентрації  $C = 0,71$  функція  $F$  має екстремум. З урахуванням енергії взаємодії між різнотипними компонентами екстремум функції переміщається до менш тугоплавкого елементу  $C = 0,75$ . Якщо оцінити температуру плавлення в точці евтектики за емпіричною формулою

$$T_E = 2 \cdot \sqrt{C_A C_B T_A^* T_B^*},$$

де  $C_A$ ,  $T_A^*$  і  $C_B$ ,  $T_B^*$  – концентрація і температура плавлення компонентів  $A$  і  $B$ , то при  $C_B = 0,29$ ,  $C_A = 0,71$  отримуємо, що  $T_E = 2730$  К, яка на 130 К більша, ніж отримана при обліку міжфазної взаємодії.

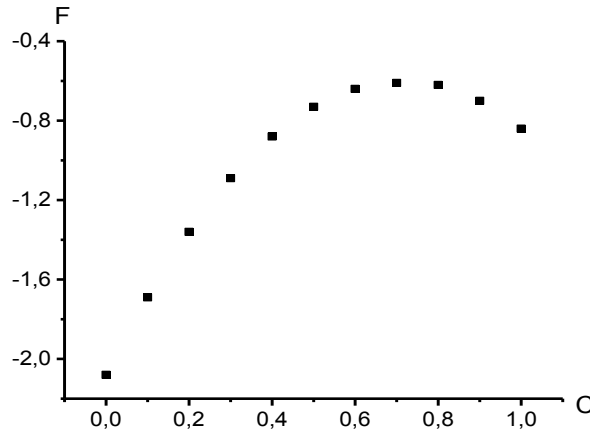


Рис.4.3. Залежність енергії системи  $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$  від концентрації без урахування міжфазної взаємодії

#### 4.6. Висновки до IV розділу

За допомогою методу псевдопотенціалу в наближенні першої координаційної сфери:

- Обчислено значення енергії змішування компонентів ( $\Delta U > 0$ ), що є необхідною і достатньою умовою утворення евтектичних сплавів в

квазібінарних системах на основі гексабориду лантану ( $\text{LaB}_6$ ) з використанням в якості зміцнюючої фази диборидів перехідних металів;

- Підтверджена встановлена експериментально повна взаємна нерозчинність зміцнюючих компонентів (диборидів перехідних металів) в гексабориді лантану;
- Підтверджені концентраційні склади, відповідні евтектичному співвідношенню;
- Показано, що запропонована розрахункова модель з використанням методу псевдопотенціалу в наближенні першої координаційної сфери задовільно описує поведінку і стан керамічних евтектичних композитів.

На основі проведеного обчислювального експерименту по дослідженню фазової рівноваги «рідина–тверде тіло» для бінарних евтектичних систем (в рамках допущених наближень), слід:

- З перших принципів (метод апріорного псевдопотенціалу) можна визначити склад бінарного евтектичного композиту.
- За допомогою емпіричного співвідношення (4.9), при відомих значеннях концентрації компонентів бінарного композиту, можна обчислити температуру евтектики.
- Отримані значення концентрації і температури в точці евтектики бінарних композитів досить добре узгоджуються з експериментальними даними.
- Виведено формули для визначень параметрів евтектики на основі температури плавлення компонент. Всі виведені формули і моделі мають узагальнений характер.
- Проведений аналіз отриманих результатів (характерних параметрів) для евтектичних бінарних металокерамічних систем дозволив виявити чітку залежність концентрації і температури в точці евтектики від різниці температур плавлення компонент.
- Розгляд евтектики без міжкомпонентних взаємодій, приводить до отримання більш високого значення температури плавлення евтектики.

## РОЗДІЛ V

### ВПЛИВ ФАКТОРА РОЗМІРНОСТІ НА ХАРАКТЕРНІ ПАРАМЕТРИ ЕВТЕКТИЧНИХ СИСТЕМ І ХАРАКТЕРИСТИКИ МІЦНОСТІ КОМПОНЕНТ

У розділі 5 представлені теоретичні розробки нових методів, які дозволяють обчислити енергії взаємодії атомних площин в матеріалах з ГПУ ґратками [48], а також для матеріалів з кубічною алмазоподібною структурою [112]. Метод узагальнений для шаруватих матеріалів (діхалкогенідів при інтеркаляції воднем) [113]. Розроблені методи дозволяють оцінити вплив розмірного фактора на фізичні характеристики компонентів; на характерні параметри двокомпонентних композитів [114-127].

При переході від об'ємних кристалів до нанокристалів в першу чергу необхідно оцінити розмір вкладу зовнішньої поверхні нанокристалів в порівнянні з об'ємною часткою. Наявність зовнішньої поверхні призводить до збільшення повної енергії електрон-іонної системи кристалів. Для оцінки енергії зовнішніх поверхонь використовуємо модельні нанокристали: нескінченні нанопластики, нанобруси і обмежені нанобруси. Розглядаються моделі з щільноупакованими атомними площинами (Hf, SiC, BN, C; останні три з кубічною структурою) і без щільноупакованих площин (LaB<sub>6</sub> або MeB<sub>2</sub>).

#### 5.1. Енергія взаємодії між базисними атомними площинами в кристалах з ГЩУ ґратками

Реальним матеріалам притаманний набір характерних параметрів, пов'язаних з різними рівнями їх структури (мікро-, мезо- і макроструктури). Питання про необхідність і необхідний ступінь обліку впливу структури матеріалів при опису процесів деформування і руйнування традиційно

відноситься до числа основних у фізиці твердого тіла. Підходи до вирішення цього питання умовно можна розділити на дві групи – структурні і безструктурні. Якщо при описі процесів деформування в багатьох випадках можна застосувати неструктурний (континуальний) підхід, то при аналізі руйнування, що супроводжується виникненням і розвитком тріщин, необхідний саме структурний підхід. Наявність у матеріалу структури при безструктурному описі його деформування знаходить відображення в тому, що константи і функції, що входять у визначальні співвідношення (рівняння руху або додаткові співвідношення) виявляються структурно-чутливими. Відповідні залежності визначають безпосередньо з результатів експерименту або розраховують на основі модельних уявлень про будову матеріалу. Відповідно, проводять аналіз похибки переходу від дискретного розгляду до континуального.

Розглядуваний матеріал представляємо у вигляді тривимірної ґратки взаємодіючих атомів, що знаходяться в коливальному русі близько їх положень рівноваги і схильних до впливу зовнішніх сил. Методи квантової механіки дають можливість розрахувати будь-який приватний термодинамічний потенціал, отже, і ідеальну міцність при будь-яких заданих умовах випробування на основі опису цієї динамічної системи атомів. Щоб система перебувала в стійкій рівновазі, відповідний термодинамічний потенціал повинен досягати мінімуму.

Інший підхід заснований на тому, що, якщо знехтувати кінетичною енергією рухомих атомів, напружений кристал можна трактувати як статичну механічну систему, в якій відсутня результуюча сила на кожен атом і повна потенційна енергія системи мінімальна [128-131].

Розрахунки міцнісних характеристик проведені для  $Ti$  з використанням другого підходу і методу апріорного псевдопотенціалу [48]. Перш за все, необхідно розрахувати енергію взаємодії між щільноупакованими атомними площинами (ГЩУ ґратка).

Енергію зонної структури в термінах реального  $\mathcal{R}$  простору можна представити у вигляді

$$\Phi_{bs}(r) = \frac{2\Omega}{(8\pi)^2} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \Phi_{bs}(q) d\mathbf{q} \quad . \quad (5.1)$$

Співвідношення (5.1) являє парну міжатомну взаємодію.

$\Phi_{bs}(r)$  – частина енергії зонної структури, що залежить від розташування іонів, в сумі з потенціалом прямої взаємодії вона описує повну ефективну взаємодію між іонами:

$$\Phi(r) = \frac{z^2}{r} + \frac{2\Omega}{(8\pi)^2} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \Phi_{bs}(q) d\mathbf{q} = \frac{2\Omega}{(8\pi)^2} \int \left[ \Phi_{bs}(q) + \frac{2\pi z^2}{\Omega q^2} \right] e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{q} \quad (5.2)$$

Підсумуємо вираз (5.2) по двом паралельним щільно упакованим площинам, віддаленим один від одного на відстань  $nh$  і зміщеним один щодо одного на вектор  $\mathbf{\beta}$ . Для енергії взаємодії двох шарів (віднесених до одиниці площі) отримаємо

$$\Phi(nh, \rho) = \frac{1}{S} \sum_i \frac{2\Omega}{(2\pi)^2} \int \left[ \Phi_{bs}(q) + \frac{2\pi z^2}{\Omega q^2} \right] e^{iq_z nh} e^{i\mathbf{q}_\perp \cdot (\mathbf{R}_i + \mathbf{\beta})} d\mathbf{q} \quad (5.3)$$

Тут  $S$  – площа, яка припадає на один атом у щільноупакованому шарі; вектор  $\mathbf{q}$  розкладений на дві компоненти:  $q_z$  – перпендикулярний щільноупакованій площині і  $\mathbf{q}_\perp$  – паралельний їй (площині). Через  $\mathbf{R}_i$  позначені вектори ґратки, що лежать в площині щільноупакованого шару. Для  $Ti$ , при  $a_0 = 0,2955$  нм і  $h_0 = 0,47296$  нм, енергія взаємодії розрахована за (5.3), має мінімальне значення. Параметри  $h_0$  і  $a_0$  збігаються зі своїми експериментальними значеннями ( $a_0 = 0,2953$  ;  $h_0 = 0,4729$  нм)\*  
(\* <http://www.webelements.com/>).

## 5.2. Енергія взаємодії між щільноупакованими атомними площинами кубічних кристалів з алмазоподібною структурою

Для того щоб описати процес руйнування алмазоподібних матеріалів (алмаз, SiC, AlN, BN) при одноосьовому навантаженні, використовуємо величину енергії взаємодії між атомними площинами (перпендикулярними до осі навантаження). Це істотно відрізняється від загальноприйнятого підходу, в якому для обчислення міцності на мікрорівні застосовується значення повної енергії, що припадає на один атом у елементарній комірці [49-51].

Через анізотропію монокристал під впливом навантажень легше деформується по певних кристалографічних напрямках [50,51]. Для досліджуваних матеріалів з кубічною структурою такими напрямками є просторові діагоналі елементарної комірки. Атомні площини, перпендикулярні до діагоналей, є щільно упакованими. Тому доцільно описати структуру алмазоподібних матеріалів в гексагональних осях, вибравши за координатну вісь просторову діагональ куба [111]. Тоді площини {111}, що є площинами октаедра, матимуть індекси 001 (тобто є базисними площинами).

Структура алмазу і алмазоподібних матеріалів в цьому випадку буде описуватися тришаровим чергуванням площин (001) виду  $AA'BB'CC'$ , де площини  $A, B, C$  складаються з атомів одного сорту ( $C, B, Al, Si$ ), а площини  $A', B', C'$  - з атомів іншого ( $C, N$ ) (рис.5.1). Відстань між двома щільноупакованими атомними площинами  $A$  і  $A'$ , дорівнюватиме  $\frac{c}{4}$ , а між  $A'$  і  $B$  -  $\frac{c}{12}$  ( $c = a^0 \sqrt{3}$ ,  $a^0$  - параметр кубічної ґратки, ( $a = a^0 / \sqrt{2}$ )). Елементарна комірка алмазоподібних матеріалів в гексагональних осях складається з 6 атомів, які знаходяться на площинах  $AA'BB'CC'$ . Якщо за початок координат приймати атом на площині  $A$ , то радіус-вектори інших 5 атомів в елементарній комірці будуть:



$$r_1 = \frac{1}{4}c; \quad r_2 = \frac{2}{3}a + \frac{1}{3}b + \frac{1}{3}c; \quad r_3 = \frac{2}{3}a + \frac{1}{3}b + \frac{7}{12}c; \quad (5.4)$$

$$r_4 = \frac{1}{3}a + \frac{2}{3}b + \frac{2}{3}c; \quad r_5 = \frac{1}{3}a + \frac{2}{3}b + \frac{11}{12}c.$$

Тут  $a$  і  $b$  – вектори гексагональної ґратки на базисній площині.

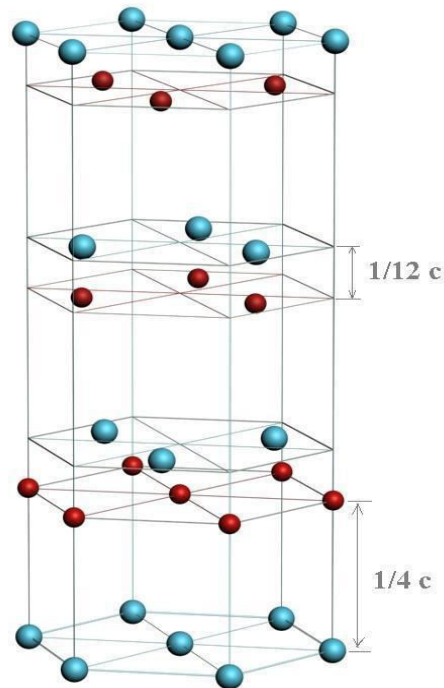


Рис. 5.1. Опис структури алмазоподібних матеріалів в гексагональних осях. За вісь обрана просторова діагональ куба  $[111]$  ( $c = a_0 \sqrt{3}$ ,  $a_0$  – параметр кубічної ґратки). На базисних щільноупакованих площинах  $\{111\}$  знаходяться атоми одного сорту.

Опис структури алмазоподібних матеріалів в гексагональних осях виключає виникнення проблеми, пов'язаної з неоднаковою деформацією матеріалів по просторовим діагоналям [49].

Енергія взаємодії між атомними площинами обчислюється за допомогою міжатомних потенціалів [48].

Повну енергію електрон-іонної системи можна записати у вигляді

$$U = U_0 + U_1, \quad (5.5)$$

де  $U_0$  – залежить тільки від об'єму,  $U_1$  – (сума електростатичної енергії і енергії зонної структури) від структури і її можна представити у вигляді суми парних міжатомних потенціалів

$$U_1 = \frac{1}{N} \sum_m \Phi(r_m), \quad (5.6)$$

де  $r_m$  – міжатомні відстані. Енергія зонної структури описує взаємодію між іонами через взаємодію валентних електронів

$$U_{bs} = \sum_q \sum_m \sum_n \exp\left[i\vec{q}(\vec{R}_m - \vec{R}_n)\right] V^2(q) \chi(q) \varepsilon(q). \quad (5.7)$$

Тут  $V(q)$  – псевдопотенціал іонів,  $\vec{q}$  – хвильовий вектор, а фігуруючі функції  $\varepsilon(q)$ ;  $\chi(q)$  визначені в [48] ( $\vec{R}_m$  і  $\vec{R}_n$  – радіус-вектори іонів).

Псевдопотенціал іонів, з урахуванням структури матеріалів в гексагональних осях, можна представити у вигляді:

$$V(\vec{q}) = \frac{1}{6} \left[ V_A + V_B e^{-i\vec{q}\vec{p}_1} + V_A e^{-i\vec{q}\vec{p}_2} + V_B e^{-i\vec{q}\vec{p}_3} + V_A e^{-i\vec{q}\vec{p}_4} + V_B e^{-i\vec{q}\vec{p}_5} \right], \quad (5.8)$$

де  $V_A$ ,  $V_B$  – атомні псевдопотенціали компонент (для алмазу  $V_A = V_B$ ).

Хвильовий вектор  $\vec{q}$  розкладемо на дві компоненти  $q_z$  – перпендикулярну щільноупакованій площині та  $\vec{q}_\perp$  – паралельну їй. Тоді, після підстановки (5.4) у (5.8), отримуємо

$$V^2(q) = \frac{1}{9} \left[ V_A + V_B \cos(q_z \frac{c}{4}) \right]^2 \times \\ \times \left\{ 3 + 2 \left[ \cos(q_z \frac{c}{3} + q_{\perp} \rho_I) + \cos(\frac{2}{3} q_z c + q_{\perp} \rho_{II}) + \cos(\frac{c}{3} q_z + q_{\perp} (\rho_I - \rho_{II})) \right] \right\}, \quad (5.9)$$

$$\rho_I = \frac{2}{3} a + \frac{1}{3} b, \quad \rho_{II} = \frac{1}{3} a + \frac{2}{3} b. \quad (5.10)$$

Енергія зонної структури (5.7), в сукупності з потенціалом прямої взаємодії, описує повну взаємодію між іонами

$$\Phi(R) = \frac{Z^2}{R} + \frac{2\Omega_0}{(8\pi)^2} \int \exp(i q_{\perp} R) U_{bs}(q) d q_{\perp}, \quad (5.11)$$

де  $\Omega_0$  – середній об'єм атома в елементарній комірці.

Підсумуємо вираз (5.11) по двом паралельним щільноупакованим атомним площинам, віддаленим одна від одної на відстань  $h$  і зміщеним щодо одна одної на вектор  $\vec{\rho}$ . Якщо зазначені площини належать типу  $A A'$  (рис.5. 1), то вектор  $\vec{\rho} = 0$ , а для  $A' B - \vec{\rho} = \vec{\rho}_I$  і  $\vec{\rho} = \vec{\rho}_{II}$  для площин типу  $B' C$ .

Для енергії взаємодії двох площин (віднесених до одиниці площі) отримуємо [112]

$$\Phi(h, \rho) = \frac{1}{S} \sum \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^2} \int \left[ \Phi(q) + \frac{2\pi Z^2}{\Omega_0 q^2} \right] \exp(i q_z h) \exp(i q_{\perp} (R + \rho)) d q_{\perp}. \quad (5.12)$$

Тут  $S$  – площа, яка припадає на один атом у щільно упакованій атомній площині.

Для обчислення інтегралів (5.9) використовуємо рівність

$$\sum \exp(i q_{\perp} R_m) = \frac{(2\pi)^2}{S} \sum_g \delta(q_{\perp} - \vec{g}). \quad (5.13)$$

Через  $\vec{g}$  позначені вектори двомірної ґратки, зворотної до розглянутої площини щільноупакованої ґратки з постійною  $a$ .

Сума в правій частині рівності (5.13) дорівнює нулю, якщо тільки вектор  $\vec{q}_\perp$  не збігається з одним з векторів зворотної двомірної ґратки.

Підставляючи вираз (5.13) в формулу (5.12), отримуємо

$$\Phi(h, \rho) = \frac{h}{2\pi} \sum_{\vec{g}} F(h, \vec{g}) \exp(i \vec{g} \cdot \vec{\rho}), \quad (5.14)$$

де

$$F(h, \vec{g}) = \int (\Phi \left[ (g^2 + q_z^2)^{1/2} \right] + \frac{2\pi Z^2}{\Omega_0 (g^2 + q_z^2)}) \exp(i q_z h) d q_z, \quad (5.15)$$

$$a \quad q_z = \frac{2\pi}{h} m; \quad m = 0; \pm 1; \pm 2; \pm 3 \dots$$

тоді

$$\Phi(h, \vec{\rho}) = \frac{1}{S} \sum_{\vec{g}} F(h, \vec{g}) \cos(\vec{g} \cdot \vec{\rho}). \quad (5.16)$$

Енергія взаємодії атомних площин типу  $A, A' - (\Phi(c/4, 0))$  і  $A', B - (\Phi(c/12, \rho))$  відрізняються майже на порядок [112].

У табл. 5.1 наведені розрахункові значення енергії міжплощинної взаємодії типу  $A, A'$  і параметри ґратки (в атомних одиницях) в рівноважному стані кристалів.

Енергія взаємодії атомних площин типу  $A, A' - \Phi(c/4, 0)$  і  $A', B - \Phi(c/12, \rho)$  відрізняються майже на порядок [112]. Отже, в тендітних матеріалах, що мають кубічну структуру і зазнали одноосьового розтягування у напрямку [111], мікротріщини, в першу чергу, можуть виникати між атомними площинами  $\{111\}$ , що знаходяться на відстані  $c/4$ . Матеріал,

найімовірніше, розпадається на шари, що складаються з двох атомних площин віддалених один від одного на відстань  $\frac{c}{12}$ .

Таблиця 5.1.

Енергія міжплощинної взаємодії  $\Phi_0$  і параметри ґратки  $a_0$ ,  $c_0$  при рівноважному стані кристалу. Зірочками  $a_0^*$ ,  $c_0^*$  позначені експериментальні значення параметрів ґратки.

Кристал	$-\Phi_0 \cdot 10^{-2}$	$a_0$	$c_0$	$a_0^*$	$c_0^*$
Алмаз	0,25998	4,7969	12,007	4,76	11,86
BN	0,22528	4,8423	12,144	4,89	12,0
SiC	0,23109	5,735	14,372	5,817	14,23
AlN	0,13385	5,808	14,549	5,85	14,58

Енергія взаємодії атомних площин типу  $A, A' - (\Phi(\frac{c}{4}, 0))$  і  $A', B - (\Phi(\frac{c}{12}, \rho))$  відрізняються майже на порядок [112]. Отже, в тендітних матеріалах, що мають кубічну структуру і зазнали одноосьового розтягування у напрямку [111], мікротріщини, в першу чергу, можуть виникати між атомними площинами  $\{111\}$ , що знаходяться на відстані  $\frac{c}{4}$ . Матеріал, найімовірніше, розпадається на шари, що складаються з двох атомних площин віддалених один від одного на відстань  $\frac{c}{12}$ .

### 5.3. Моделювання впливу масштабного фактору на енергії взаємодії щільноупакованих атомних площин

Широкий спектр практичних застосувань наночасток, як базових структурних одиниць нанокомпозитів, робить тему дослідження малих

частинок актуальною. Починаючи з 80-х років інтерес до малих часток привів до вибухового зростання числа публікацій [52–57].

Безпосереднє експериментальне дослідження фізико-механічних властивостей наночастинок ускладнено, оскільки отримання достовірних результатів є непростим методичним завданням через можливий вплив масштабного чинника на характеристики міцності зразків [53]. Моделювання фізико-хімічних процесів для таких систем ускладнюється рядом причин. З одного боку, звичайні методи квантової хімії виявляються сумнівними в застосуванні для опису систем, що містять сотні і тисячі атомів, а з іншого боку, до малих часток непридатна і макроскопічна термодинаміка через неможливість поділу об'ємних і поверхневих властивостей [54]. Вважається, що поверхнева енергія наночастинок відіграє основну роль у зміні її міцності. У масивних зразків частка поверхневої енергії мала в порівнянні з об'ємною, тому можна нею знехтувати, а для досить малих часток значення цих енергій співрозмірні.

Серед робіт останніх років особливе місце займають публікації, які присвячені визначенню поверхневої енергії в залежності від форми і розміру часток, з використанням елементів теорій макро- і мікрорівнів [54-56].

Для обліку поверхневої енергії наночастинок, в залежності від їх розміру і форм, автори [54] використовують термодинамічну модель. Поверхнева енергія виражається через поверхневий натяг при рівноважному стані системи. Наслідком даних припущень є те, що всі малі частки стиснуті тиском Лапласа. Тим часом, експеримент показує, що не завжди параметр ґратки у кристалічних частинок зменшується зі зменшенням їх розмірів. Досить часті такі ситуації, коли параметр ґратки не змінюється або навіть зростає зі зменшенням розміру частки. Це означає, що при зменшенні лінійних розмірів частки поверхневі сили не завжди зводяться виключно до тиску Лапласа. В роботі [56] автори визначають поверхневу енергію наночастинок через

енергію розриву зв'язку між атомами. Однак розрахована таким чином поверхнева енергія слабо залежить від типу структури наночастинок.

Інше припущення авторів робіт [58,59], які стверджують, що принципове свавілля у визначенні розміру наночастинки призводить до неоднозначності у визначенні багатьох її механічних характеристик. При цьому автори розглядають довільний вибір розміру наночастинок тільки в одному напрямку обраної кристалографічної осі. Якщо цей же підхід застосовувати для зворотного напрямку цієї ж осі і усереднювати результати, то усувається свавілля вибору характерного розміру наночастинки. В результаті виходить, що і наночастинка і масивний зразок мають однакові механічні властивості.

Завдання даного дослідження – побудова (на основі методу псевдопотенціалу) аналітичної моделі, яка б адекватно описувала вплив масштабного чинника на енергію взаємодії атомних площин.

Так як наночастинки, за визначенням [60], мають властивості кристала, структуру наноалмазів будемо описувати в гексагональних осях, вибравши за вісь  $z$  просторову діагональ куба [111]. Тоді площини  $\{111\}$ , що є площинами октаедра, матимуть індекси 001 (тобто є базисними площинами).

В якості моделей наночастинки використовуємо: а) нанопластину, що має кінцеве число базисних площин ( $Q$ ) по просторовій осі  $z$ ; б) нескінченний нанобрус, який має основу обмеженого розміру по просторовим осям  $x$ ,  $y$  і в) нанобрус, що має обмежені нанорозміри по трьом просторовим осям.

На рис. 5.2. схематично показаний вигляд нанопластини, що складається з певного числа атомних площин (в проекції на координатну площину  $ZOY$ ).

Заштриховані смужки відповідають сильно пов'язаним атомним площинам, що знаходяться на деякій відстані (їх будемо враховувати як якусь структурну одиницю). Нанопластину представляємо у вигляді набору паралельних структурних одиниць, що знаходяться одна від одної на відстані. При навантаженні нанопластини відстань між сусідніми структурними одиницями змінюється. В ідеальному випадку (нескінченного зразка матеріалу

за трьома координатними осями) енергія взаємодії між цими структурними одиницями дорівнює  $\Phi_0$ . Для матеріалу, розмір якого обмежений хоча б по одній координаті, при обчисленні енергії взаємодії між структурними одиницями, треба враховувати і енергію зовнішніх поверхонь.

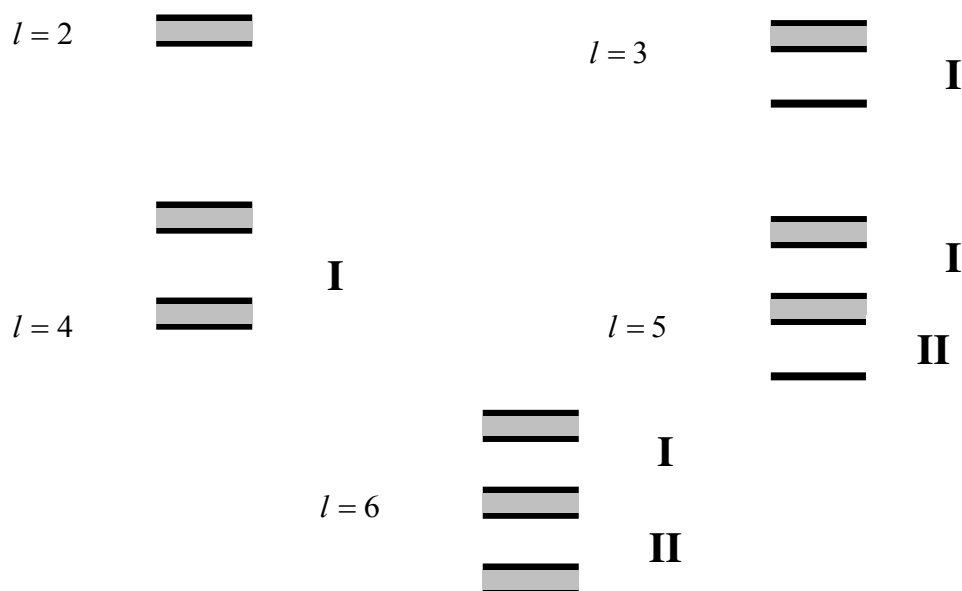


Рис. 5.2. Розташування базисних площин в залежності від їх кількості  $l$

У разі нанопластини маємо дві замикаючі (атомні) поверхні.

Будемо розглядати наночастинки (нанобрус, нанопластина), у яких базисна площа збігається зі щільноупакованою атомною площиною, перпендикулярно до осі деформації.

Припускаючи, що зовнішня поверхня нанопластини володіє енергією рівною половині енергії міжплощинної взаємодії (з найближчою відсутньою атомною площиною), можна обчислити енергію взаємодії атомних площин для обраних структурних моделей.

Якщо поверхнева енергія відіграє помітну роль при визначенні механічних характеристик матеріалів, то виникає питання про наявність різних значень для теоретичної міцності матеріалу в залежності від відстані до поверхні. Розглянемо напівнескінченний зразок у якого вільна поверхня



збігається з щільноупакованою площиною. Якщо для нескінченного зразка енергія взаємодії між сусідніми структурними одиницями дорівнює  $\Phi_0$ , то, через наявність енергії вільної поверхні частинки, її значення зміниться. Введемо термін "мезошар", для системи, що складається з двох паралельних структурних одиниць відстань між якими становить  $c/4$ .

Основоположним, в обчисленні механічних характеристик наночастинок у вигляді нанопластини або нанобруса є припущення, що зовнішні поверхні наночастинок мають енергію  $-\Phi_0/2$  (поверхня наночастинки має позитивну енергію).

Енергія міжплощинної взаємодії всередині кристала завжди має негативний знак, поверхнева енергія має негативний знак по відношенню до нескінченно віддаленої точки, а в порівнянні з енергією всередині кристала – позитивний. У виняткових випадках, для деяких матеріалів, поверхнева енергія, в порівнянні з внутрішньою енергією, може мати негативний знак, що пояснюється сильною взаємодією поверхні з частинками навколишнього середовища. Для простоти будемо вважати що наночастинка знаходиться у вакуумі. Поверхня наночастинки є її слабким місцем. Вплив зовнішньої поверхні на внутрішні стани іонів і електронів ми оцінили за допомогою усереднення енергії суміжних шарів.

Для визначення енергії взаємодії між структурними одиницями, при наявності вільної поверхні, пропонується наступне усереднення по двом сусіднім мезошарам. Нехай для I-го і II-го мезошарів (рис.1) енергія взаємодії в нульовому порядку дорівнює  $\Phi_0$ , а вільна поверхня має енергію  $-\frac{1}{2}\Phi_1$ .

Визначимо енергію взаємодії I-го мезошару як середнє арифметичне

$$\Phi_I = \frac{1}{2}(\Phi_0 + \Phi_0 - \frac{\Phi_1}{2}) = \Phi_0 - \frac{\Phi_1}{2} . \quad (5.17)$$

Для II-го мезошару енергію взаємодії визначаємо виходячи з уточненого значення енергії I-го мезошару

$$\Phi_{II} = \frac{1}{2}(\Phi_I + \Phi_0) = \Phi_0 - \frac{\Phi_1}{2^3}, \quad (5.18)$$

а для  $i$ -го шару

$$\Phi_i = \Phi_0 - \frac{\Phi_1}{2^{i+1}}. \quad (5.19)$$

Таким чином, отримано розподіл поверхневої енергії по мезошарам в залежності від відстані від зовнішньої поверхні (неявно вираженої в номері шару).

Якщо об'єкт має обмежений розмір по просторовій осі  $z$  (число атомних площин -  $Q$ ), то треба враховувати і вплив енергії 2-ої вільної поверхні. Нехай ця поверхня має енергію  $-\frac{\Phi_2}{2}$ . Метод обчислення розподілу енергії взаємодії враховує 2-у зовнішню поверхню таку ж, як і для першої. У підсумку отримуємо для  $i$ -го шару

$$\Phi_i = \Phi_0 - \Phi_1 \frac{1}{2^{i+1}} - \Phi_2 \frac{1}{2^{j+2-i}} - \frac{1}{j \cdot 2^{j+1}} (\Phi_1 + \Phi_2), \quad (5.20)$$

де  $j$  – число шарів в наночастинці. Число шарів  $j$  і число атомних площин  $Q$  пов'язані між собою

$$Q = 2j, \quad \text{тоді} \quad \Phi_1 = \Phi_2,$$

$$Q = 2j + 1, \quad \text{відповідно,} \quad \Phi_1 \neq \Phi_2; \quad \Phi_2 = -\Phi_0.$$

Останній доданок в (5.20) забезпечує закон збереження повної енергії системи при обмеженому числі атомних площин  $Q$ . Співвідношення (5.20)

можна використовувати для обчислення енергії міжшарової взаємодії як для масивних зразків, так і для нанопластинок.

У разі нескінченного нанобруса (базисна площина наночастинки має розміри  $Na$  і  $Ma$ , а кількість їх нескінченна,  $N$ ,  $M$  – цілі числа) (рис.5.3), враховуємо енергію бічних поверхонь,  $a$  – параметр базисної площини кристалічної ґратки алмазоподібних наночастинок в гексагональних осях.

Обчислюємо механічні характеристики при одноосьовому навантаженні, використовуючи енергію взаємодії між структурними одиницями, які перпендикулярні до осі навантаження.

Бічні поверхні паралельні до осі деформації, тобто вони перпендикулярні до іншої просторової діагоналі ([111]).

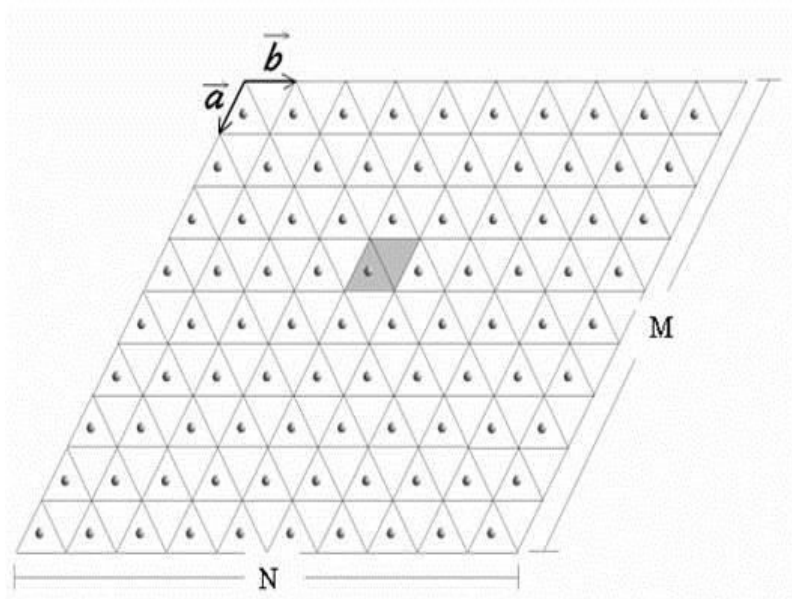


Рис.5.3. Базисна площина алмазоподібних матеріалів в гексагональних осях  $a$ ,  $b$ , вісь  $c$  перпендикулярна до площини

Отже, енергія взаємодії між бічними атомами, що знаходяться на сусідніх площинах, представляє шукану поверхневу енергію  $\Phi_0/2$ . Тоді, енергію взаємодії між атомними шарами можна представити у вигляді

$$\Phi_s = (N_1 \Phi_0 + N_2 \Phi_B) / (N_1 + N_2), \quad (5.21)$$

де  $N_1$  – число атомів на площинах, що знаходяться всередині нанобруса,  $N_2$  – число крайових атомів цих площин,  $\Phi_B$  – енергія взаємодії між крайовими атомами в сусідніх шарах.

#### 5.4. Моделювання впливу енергії зовнішньої поверхні нанокристалів на внутрішні стани електронів та іонів

Для визначення середнього значення енергії нанопластики підсумовуємо (5.18) по всіх шарах і ділимо на число шарів  $j$ . У підсумку отримуємо [114] для нанопластики з нескінченною базисною площиною

$$\bar{\Phi} \approx \Phi_0 \left(1 - \frac{1}{j}\right). \quad (5.22)$$

Число шарів  $j=3d/c$ , де  $d$  – товщина нанопластики.

Для нескінченного нанобруса з (5.21) отримуємо

$$\Phi_s \approx \Phi_0 \left[1 - \frac{6}{N}\right], \quad (5.23)$$

де  $N = N_1 + N_2$  можна визначити із значення площі базисної площини  $S = d^2 = a^2 \sqrt{3} \cdot N^2$ , тут  $a$  – параметр базисної площини.

Для обмеженого нанобруса або нанопластики середня енергія взаємодії між атомними шарами відповідно буде

$$\bar{\Phi} \approx \Phi_0 \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot \left(1 - \frac{6}{N}\right). \quad (5.24)$$

Середнє значення енергії нанопластики з товщиною  $d$

$$\bar{\Phi}_p \approx \Phi_0 \cdot (1 - K_p^* \cdot d^{-1}), \quad (5.25)$$

де  $\Phi_0$  – енергія взаємодії щільноупакованих атомних площин об'ємного алмазоподібного кристала, де коефіцієнт  $K_p=c/6$  залежить тільки від параметра  $c$ . У разі нескінченного нанобруса маємо

$$\Phi_s = \Phi_0 \cdot (1 - K_s^* \cdot d^{-1}), \quad (5.26)$$

де  $K_s \approx 3a^4\sqrt{3}$  залежить від параметрів кристалічної ґратки на базисній площині. В разі наночастинки

$$\bar{\Phi}_\Omega = \Phi_0 \cdot (1 - K_\Omega^* \cdot d^{-1}), \quad (5.27)$$

$$K_\Omega \approx c/6 + 3a^4\sqrt{3}.$$

Формули (5.25–5.27) представляють залежність енергії взаємодії щільноупакованих атомних площин від форми і розміру нанокристалів.

### **5.5. Енергія зовнішньої поверхні і її вплив на внутрішні стани електрон-іонної системи кристалів, які не мають щільноупакованих атомних площин**

У разі нанокристалів  $\text{LaV}_6$  і  $\text{MeV}_2$  енергію зовнішньої поверхні можна визначити виходячи з значення повної енергії електрон-іонної системи елементарної комірки. Розподіляємо повну енергію електрон-іонної системи, що припадає на одну елементарну комірку, рівномірно по гранях. Для  $\text{MeV}_2$  повна площа граней буде  $S = 4 \cdot a \cdot c + 2a^2 \cdot \sqrt{3}$ .

Тоді для щільності енергії по зовнішній поверхні комірки маємо:

$$\rho = U_{BB}^0 / (4 \cdot a \cdot c + 2a^2 \cdot \sqrt{3}).$$

Тут  $U_{BB}^0$  – енергія електрон-іонної системи однієї комірки  $\text{MeB}_2$ ,  $a$  і  $c$  – параметри гексагональної ґратки. Поверхнева енергія, яка припадає на базисні площині, буде

$$\Phi_1 = S_1 \rho = a^2 \sqrt{3} \cdot \rho .$$

У разі  $\text{LaB}_6$  повна площа граней буде  $6a^2$ , тоді енергія, яка припадає до площі однієї грані буде дорівнювати

$$\Phi_1 = S_1 \rho = a^2 \cdot \rho , \quad \rho = U_{AA}^0 / (6 \cdot a^2) . \quad (5.28)$$

Для оцінки енергії нанокристалів ( $\text{LaB}_6$ ,  $\text{MeB}_2$ ) використовуємо методику усереднення для кристалів, що мають щільноупаковані атомні площини, тільки з тією різницею, що усереднення енергії здійснюється по двом сусіднім коміркам, а не по атомним площинам. В результаті отримуємо значення енергії по коміркам в залежності від відстані зовнішньої поверхні (неявно вираженої в номері комірки); для середнього значення енергії електрон-іонної системи нанопластики з товщиною  $d$  отримуємо

$$\bar{U}_p = U_0 \cdot (1 - K_p \cdot d^{-1}) , \quad (5.29)$$

де  $U_0$  – енергія електрон-іонної системи об'ємного кристала,  $K_p$  – деякий коефіцієнт, що визначається параметрами ґратки.

## 5.6. Вплив розмірного фактора на характерні параметри евтектики

З поверхневими властивостями пов'язана залежність температури (контактного) плавлення в точці евтектики від розмірного фактора. Для обчислення характерних параметрів евтектики (концентрація і температура в точці евтектики) композитів обмежених розмірів  $\text{LaB}_6$ – $\text{MeB}_2$  необхідно оцінити енергію міжфазної взаємодії з урахуванням наявності зовнішньої поверхні. Для цього необхідно побудувати віртуальну комірку вздовж границі

стикування двох компонент (нанопластину), яка має об'єм  $\Omega_{AB} = C_E \Omega_A + (1 - C_E) \Omega_B$ ; де  $C_E$  – концентрація евтектики для об'ємних матеріалів, а об'єми елементарних комірок компонентів відповідно  $\Omega_A$ ,  $\Omega_B$ . Якщо приписати віртуальній комірці кубічну структуру з параметром  $A$ , то можна записати

$$\Omega_{AB} = A^3; \quad A = [0,5(a^3 C_E + (1 - C_E)a^2 c \sqrt{3})]^{1/3}.$$

Після визначення енергії площі однієї грані отримуємо остаточні формули для енергії взаємодії представницьких елементів з урахуванням розмірного фактора:

$$\bar{U}_{AA} = U_{AA}^0 (1 - K_{AA} \cdot d^{-1}); \quad \bar{U}_{BB} = U_{BB}^0 (1 - K_{BB} \cdot d^{-1}); \quad U_{AB} = U_{AB}^0 (1 - K_{AB} \cdot d^{-1}) \quad (5.30)$$

з коефіцієнтами

$$K_{AA} = a_0/12; \quad K_{BB} = 0,162 c; \quad K_{AB} = 0,072 A.$$

Метод обчислення евтектичної концентрації і температури для нанокompatитів такий же, як і для об'ємних матеріалів, але тільки з новими значеннями енергії взаємодії між представницькими елементами компонент (5.30). У співвідношенні (5.30) в неявній формі враховано збільшення середньоквадратичного зміщення атомів при малих розмірах і зменшення температури Дебая. На рис. 5.4 представлені залежності евтектичної концентрації і температури від товщини ( $0,5 \leq d \leq 35$  нм) композиту для системи  $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$  (Me–Ti, Zr, Hf). Зменшення розміру композиту призводить до збільшення концентраційної частки зміцнюючої фази і до зменшення температури евтектики. Хід відносної зміни евтектичної концентрації і температури від розміру композиту однаковий для різних двокомпонентних систем. На основі результатів обчислень (рис.5.4) за допомогою апроксимуючої функції виведені співвідношення, що описують

зв'язок концентрації і температури евтектики від розміру пластини двокомпонентних композитів:

$$C_E(d)/C_E^0 = 1 - 0,05 \exp(-0,01d/r_B) ; \quad (5.31)$$

$$T_E(d)/T_E^0 = 1 - 0,26 \exp(-0,01d/r_B). \quad (5.32)$$

Тут  $r_B = 0,0529 \text{ нм}$  (Боровський радіус),  $C_E(d)$ ,  $T_E(d)$  - евтектична концентрація і температура для композиту з товщиною  $d$ , а  $C_E^0$ ,  $T_E^0$  - відповідні значення для об'ємних композитів.

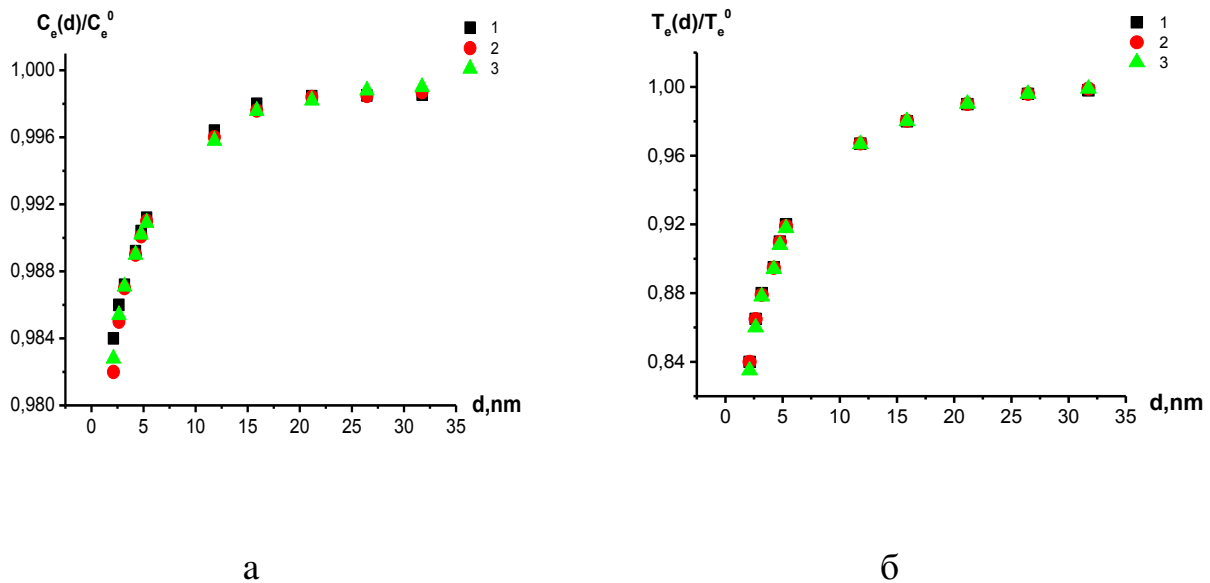


Рис.5.4. Залежність евтектичної (а) концентрації і (б) температури від товщини пластини для 1)  $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$ ; 2)  $\text{LaV}_6\text{-ZrB}_2$ ; 3)  $\text{LaV}_6\text{-HfB}_2$

Співвідношення (5.31, 5.32) дають можливість оцінити евтектичну температуру і концентрацію з урахуванням розмірного фактора. При  $d = 4 \text{ нм}$  температура плавлення системи  $\text{Au-Ge}$  евтектичного складу  $T_E(d) \approx 306 \text{ C}^0$ , що добре узгоджується з експериментом [131].



## 5.7. Вплив розмірного фактора на характеристики міцності компонент

Представлено два способи обчислення теоретичної міцності при одноосьових деформаціях виходячи зі структури компонент. При обчисленні значення міцності при одноосьових деформаціях, основна мета – це знайти ті кристалографічні напрямки, де міцність має мінімальне значення. Це стосується анізотропних монокристалів. Для керамічних матеріалів з кубічною структурою (алмаз, SiC, BN AlN) такими напрямками є просторові діагоналі елементарної комірки. Атомні площини, перпендикулярні до діагоналей, є щільноупакованими. Тому, доцільно описувати структуру алмазоподібних матеріалів в гексагональних осях, вибравши за координатну вісь просторову діагональ куба [111]. Структура алмазу і алмазоподібних матеріалів в цьому випадку буде описуватися тришаровим чергуванням площин (001) виду  $AA'BB'CC'$ , а елементарна комірка складається з 6 атомів, які знаходяться на цих же площинах. Щільноупаковані атомні площини віддалені одна від одної на відстані  $h$  ( $c/4$  або  $c/12$  ( $c=a^0\sqrt{3}$ ,  $a^0$  - параметр кубічної ґратки ( $a = a^0/\sqrt{2}$ )) і зміщені відносно одна одної на нуль або вектор  $\rho$ .

## 5.8. Обчислення міцності компонент

Теорію псевдопотенціалу можна сформулювати в термінах парного потенціалу тільки в тому випадку, коли іони перерозподіляються при постійній середній щільності матеріалу.

За розрахунковими даними зміна середнього об'єму атома для досліджуваних матеріалів виявилася малою ( $\Delta\Omega/\Omega_0 \approx 0,0098$ ), що дало можливість знехтувати зміною середньої щільності матеріалу і обчислювати теоретичну міцність цих матеріалів на основі міжатомних потенціалів.

При відомих значеннях енергії взаємодії шарів тензор напружень визначається зі співвідношення [112]

$$\sigma_z = \frac{1}{h} \frac{\partial \Phi(h, \rho)}{\partial e_z}, \quad (5.33)$$

де  $e_z$  – відносна деформація.

Теоретична міцність, розрахована по (5.16) при енергії  $\Phi(c/12, \rho)$ , в п'ять разів більша ніж при енергії  $\Phi(c/4, 0)$ . Отже, в тендітних матеріалах, що мають кубічну структуру і зазнали одноосьове розтягування у напрямку [111] мікротріщини, в першу чергу, виникають між атомними площинами {111}, що знаходяться на відстані  $c/4$ . Матеріал, найімовірніше, розпадається на шари, що складаються з двох атомних площин віддалених одна від одної на відстань  $c/12$ .

Функціональна залежність напруги від міжплощинної відстані для алмазу ілюстрована на рис. 5.5.

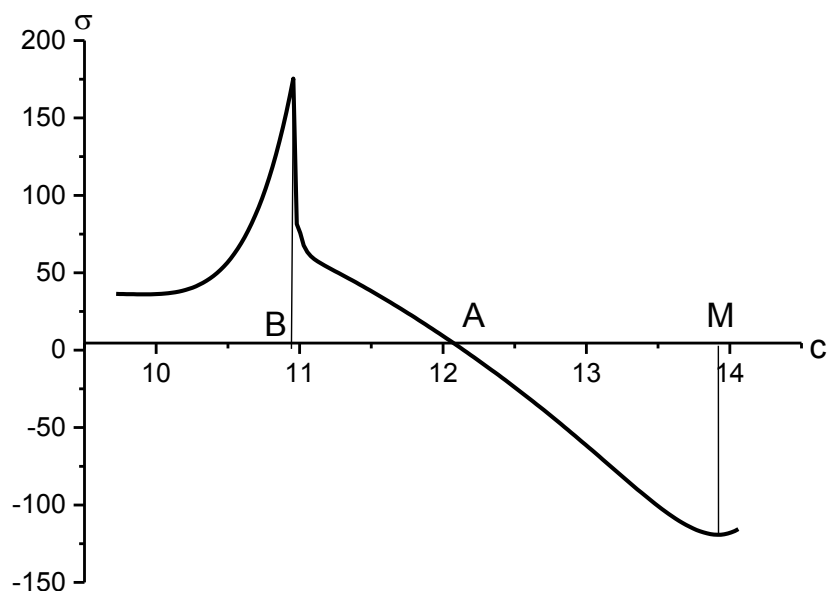


Рис.5.5. Залежність міцності алмазу від параметра ґратки c

Загальний вигляд цієї залежності однаковий для досліджуваних алмазоподібних матеріалів. Відрізок ВМ відповідає зоні когезії ( $\Phi(h, \rho) < 0$ ). Ліворуч від точки А функція описує процес стиснення, а праворуч – розтягнення. Точка В відповідає теоретичній міцності при стисненні, а М при розтягуванні.

Крива напруга–деформація має характерний пік при стисненні, що пов'язано з можливим фазовим переходом. При великих навантаженнях не виключається фазовий перехід алмазоподібних матеріалів.

З урахуванням зміни об'єму при деформації в рамках застосованого наближення (парних міжатомних потенціалів) [129] крива напруга–деформація змінюється гладко у всій області зони когезії. Так як об'ємна енергія електроніонної системи набагато більша, ніж структурна, то неврахування при деформації цієї енергії, навіть при незначній зміні об'єму (менше ніж 1%), впливає як на значення максимальної міцності, так і на хід зміни кривої напруга – деформація, особливо в області стиснення.

При дуже малих деформаціях крива напруга-деформація близька до лінійного закону і  $\sigma = E \frac{\Delta h}{h_0}$ . Тут  $\Delta h$  - зміна міжплощинних відстаней при деформації, а  $h_0$  – відстань без деформації. З цього співвідношення можна визначити модуль Юнга  $E$ .

Значення модуля Юнга  $E$ , теоретичної міцності  $\sigma_1^{\max}$ , відповідної їй деформації  $e_{111}^*$  при стисканні і  $\sigma_2^{\max}$ ,  $e_{111}^{**}$  при розтягуванні наведені в табл. 5. 2. У табл. (в дужках) наведені результати з теоретичних розрахунків інших авторів. Незважаючи на відмінність застосованих методів для розрахунку представлених фізичних характеристик результати, отримані в даній роботі, корелюють з результатами інших авторів.

Таблиця 5. 2.

Значення теоретичної міцності, модуля Юнга (ГПа) і деформації при стисненні і розтягуванні, I – із стисканням (коли параметри базисної площини залишаються незмінним), II – без стискання і III – без стискання але при постійному об'ємі

	Стискання			Розтягування		
I	$\sigma_1^{\max}$	$-e_{111}^*$	$E_1$	$\sigma_2^{\max}$	$e_{111}^{**}$	$E_2$
C	136,8	0,16	1150	103,7	0,142	1150
BN	108,5	0,16	1000	90,06	0,142	1000
SiC	67,77	0,161	700	58,85	0,142	700
AlN	39,26	0,16	350	29,9	0,141	350
II						
C	137,02	0,158 (0,151 <sup>*</sup> )	1145	105,8 (95 <sup>**</sup> )	0,14	1145
BN	103,6	0,158	1000	88,56	0,14	1000
SiC	59,24	0,158	670	47,98 (50,8;	0,14 0,135 <sup>***</sup> )	670
AlN	32,28	0,158	280	24,26	0,14	280
III						
C	203,76	0,0987	1000	101,55	0,132	1000
BN	166	0,099	830	85,2	0,134	830
SiC	107,8	0,100	515	54,88	0,1326	515
AlN	59,47	0,100	290	29,31	0,132	290

\*Uemura Y. Phys. Rev. B. – 1994.-**49**. № 10. – p. 6528-6538;. – 1995.-**51**. № 10. – p. 6704-6706.

\*\*Rondy David, Cohen Marvin L. Physical review B. 2001. – **64**, № 21 – P. 212103/1-212103/3.

\*\*\* Telling R.H., Pickard C.J., Payne M.C., Field J.E. Physical review Letters. 2000.– 84, № 22 – P. 5160-5169.

Поверхневу енергію утвореної тріщини обчислюємо виходячи з функціональної залежності напруги від міжплощинної відстані

$$\gamma = \int_{h_0}^{h_{\max}} \sigma(u) du . \quad (5.34)$$

Тут  $h_0$  – відстань між базовими площинами без деформації ( $h_0 = c_0/4$ ), а  $h_{\max}$  – відповідає міжплощинній відстані, коли напруга досягає свого максимального значення [130].

В результаті для поверхневої енергії отримуємо наступне співвідношення

$$\gamma = \frac{\Delta\Phi}{e_{111}^{\bullet\bullet}} \cdot 7,78605 \cdot 10^2 \text{ н/м}. \quad (5.35)$$

де  $\Delta\Phi = \Phi(h_{\max}, \rho) - \Phi(h_0, \rho)$  – енергія деформації.

Отримані наступні значення енергії деформації при розтягуванні (стисканні):

$\Delta\Phi = 0,22195 \cdot 10^{-2}$  ( $0,8081 \cdot 10^{-3}$ ) - для алмазу;

$0,193595 \cdot 10^{-2}$  ( $0,698 \cdot 10^{-3}$ ) - для нітриду бору,

$0,189 \cdot 10^{-2}$  ( $0,855 \cdot 10^{-3}$ ) - для карбїду кремнію і

$0,113032 \cdot 10^{-2}$  ( $0,44764 \cdot 10^{-3}$ ) - для нітриду алюмінію.

$Y_{1c} = 2\gamma$  – називають критичним значенням швидкості вивільнення енергії деформації.

З обчисленням  $Y_{1c}$  фактично починається перехід від величин мікрорівня до параметрів макрорівня. Обчислення  $Y_{1c}$  на мікрорівні дає можливість більш точно визначити макрохарактеристики матеріалів, наприклад,  $K_{1c}$  – коефіцієнт тріщиностійкості при використанні співвідношення з макромеханіки [131-133]

$$K_{1c} = \sqrt{Y_{1c} \cdot E}.$$

Значення  $Y_{1c}$ ,  $K_{1c}$  при розтягуванні (і аналогічно, такі ж параметри при стисканні) наведені в таблиці 5. 3.

В [133] для монокристалічного кубічного нітриду бору отримані значення  $K_{1c}$  в межах (1-4) МПа м<sup>1/2</sup> в залежності від кількості вмісту домішок. Розрахункові значення  $Y_{1c}$  і  $K_{1c}$ , визначені через деформації і енергії взаємодії атомних площин, знаходяться в межах розкиду експериментальних значень.

Таблиця 5.3.

Механічні (макрорівень) характеристики алмазоподібних матеріалів при розтягуванні (I) і стисканні (II)

	$Y_{1c}$ н/м		$K_{1c}$ МПа м <sup>1/2</sup>		
	I	II	I	II	
Алмаз	23,6728	12,839	5,1067	3,76075	(3,4-8) [134]
BN	20,6484	11,0914	4,4793	3,2862	(3,5±0,5) [135]
SiC	20,1584	13,5858	3,8912	3,1941	–
AlN	12,0564	7,1132	2,3340	1,7853	–

Таким чином, теоретична міцність алмазоподібних матеріалів в певному кристалографічному напрямку залежить від взаємного розташування взаємодіючих площин. Щільно упаковані атомні шари, які зміщені один щодо одного (на вектор  $\rho_I$ , або  $\rho_{II}$ ), більш стійкі при навантаженнях, ніж шари не зміщені. Міцність в першому випадку на порядок більша, ніж у другому. Отже, при навантаженнях у напрямку [111] в алмазоподібних матеріалах тріщини можуть виникати, в першу чергу, між щільно упакованими атомними шарами, які перебувають на відстані  $c/4$ . Обчислений коефіцієнт тріщиностійкості знаходиться в межах точності наявних експериментальних значень.

При відсутності щільноупакованих атомних площин в кристалічних структурах монокристалів теоретична міцність визначається через енергію електрон-іонної системи  $U$ , що припадає на представницький об'єм, в разі

$\text{LaB}_6$  або  $\text{MeB}_2$  – це об'єм елементарної комірки. При одноосьових деформаціях (уздовж осі  $z$ ) міцність оцінюється за допомогою співвідношення

$$\sigma_z = \frac{1}{S \cdot c} \frac{\partial U}{\partial e_z}, \quad (5.36)$$

де  $e_z$  – відносна деформація,  $S$  – площа атомної площини в елементарній комірці, розташованій перпендикулярно до осі деформації,  $c$  – параметр ґратки або його проекція паралельна осі деформації. У табл. 5.4 представлені розрахункові значення параметрів кристалічної ґратки в рівноважному стані, теоретична міцність при одноосьовому розтягуванні для монокристалів диборида титану і гексаборида лантану. Максимальна різниця експериментальних і теоретичних значень модуля Юнга становить 7%.

Таблиця 5.4

Параметри рівноважного стану кристала і теоретична міцність при одновісній деформації

Кристал	Параметри ґраток ( $a$ ; $c$ ) м		$\sigma$ , ГПа	Е, ГПа (Т=298 К)	
	Розрахунок	Експер. [136]		Розрах.	Експер. [137])
$\text{LaB}_6$	0,4177	0,4204	30,083	495,64	(487,73)
$\text{TiB}_2$	0,3018; 0,3245	0,3020; 0,3247	47,180	587,0 8	(550-540)

### 5.9. Залежність міцності від розміру і форми нанокристалів

Для визначення середнього значення енергії нанопластики підсумовуємо енергії взаємодії по всіх верствах і ділимо на число атомних шарів. У підсумку отримуємо для нанопластики з нескінченною базисною площиною

$$\bar{\Phi} \approx \Phi_0 \left(1 - \frac{1}{j}\right). \quad (5.37)$$

Число шарів  $j=3d/c$ , де  $d$  – товщина нанопластины.

Для середнього значення енергії нескінченного нанобруса маємо

$$\Phi_s \approx \Phi_0 \left[ 1 - \frac{6}{N} \right], \quad (5.38)$$

де  $N=N_1+N_2$  можна визначити із значення площі базисної площини  $S = d^2 = a^2 \sqrt{3} \cdot N^2$ ; тут  $a$  – параметр базисної площини.

Для обмеженого нанобруса або нанопластины середня енергія взаємодії між атомними шарами відповідно буде

$$\bar{\Phi} \approx \Phi_0 \left( 1 - \frac{1}{j} \right) \cdot \left( 1 - \frac{6}{N} \right). \quad (5.39)$$

З урахуванням формули (5.39) середнє значення міцності нанопластины з товщиною  $d$

$$\bar{\sigma}_p = \sigma_0 \cdot (1 - K_p \cdot d^{-1}), \quad (5.40)$$

де  $\sigma_0$  – теоретична міцність об'ємного алмазоподібного кристала у напрямку [111]. Оскільки нанорозмірність виражається тільки в одному напрямку, то коефіцієнт  $K_p = c/3$  залежить тільки від параметра  $c$ .

У разі нескінченного нанобруса маємо

$$\sigma_s = \sigma_0 (1 - K_s \cdot d^{-1}), \quad (5.41)$$

де  $K_s \approx 6a^4\sqrt{3}$  – залежить від параметрів кристалічної ґратки на базисній площині, де  $i$  відзначається обмеження розміру (нанорозмірність).

У разі наночастинки

$$\bar{\sigma}_\Omega = \sigma_0 (1 - K_\Omega \cdot d^{-1}), \quad (5.42)$$

$$K_\Omega \approx c/3 + 6a^4\sqrt{3}.$$

У разі нанокристалів LaB і MeB<sub>2</sub>, середнє значення міцності нанопластины з товщиною  $d$  буде дорівнювати



$$\bar{\sigma}_p = \sigma_0 (1 - K_p^* \cdot d^{-1}) ; \quad K_p^* = a/12 (LaB_6), \quad K_p^* = 0,162c (MeB_2), \quad (5.43)$$

де  $\sigma_0$  – теоретична міцність об'ємного кристала у напрямку  $Z$ , а  $K_p^*$  – коефіцієнти. Отримана формула (5.43) ідентична формулі (5.40), різниця в методі отримання теоретичної міцності безмежних монокристалів ( $\sigma_0$ ): а) через зміну енергії взаємодії атомних площин або б) через зміну повної енергії електрон-іонної системи при одноосьових деформаціях.

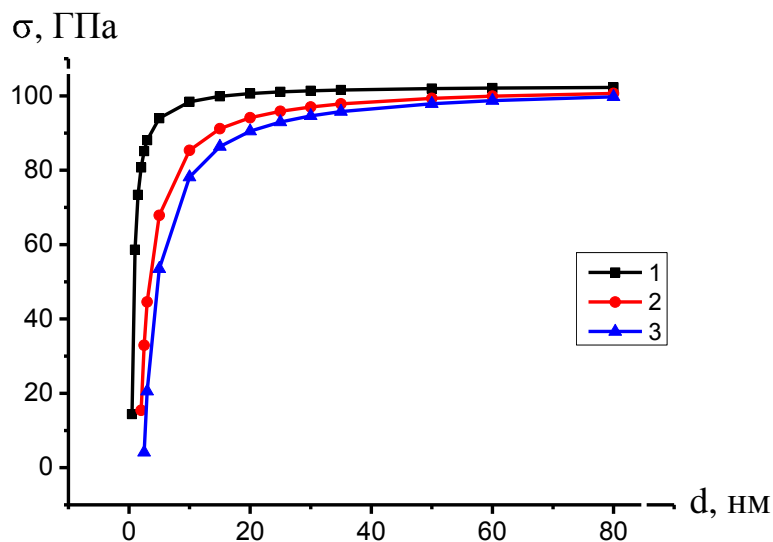


Рис.5.6. Залежності міцності  $\text{BN}_{\text{сф}}$  у вигляді: 1) нескінченної нанопластики, 2) нескінченного нанобруса (віскера) і 3) наночастинки, від їх розміру.

Формули (5.41-5.43) по суті виражають співвідношення міцності з розміром для ідеальних кристалів при переході від необмеженого об'єму до нанопластики, віскера (нанобруса) або наночастинки. В результаті, з перших принципів, отриманий закон, де залежність від розміру нанопластики, віскера або наночастинки представляється у вигляді  $d^{-1}$  замість  $d^{-1/2}$ . Коефіцієнти –  $K_p$ ,  $K_s$  і  $K_\Omega$  залежать від параметрів кристалічної ґратки.

Механічні характеристики матеріалів можна поліпшити двома способами – отримати ідеальний монокристал або збільшити щільність

дефектів для стримування руху дислокації. Сучасна технологія дозволяє отримати монокристали без домішкових атомів, але не вдається отримати об'ємні матеріали без дислокацій. Тому використовують гібридний підхід – наноструктурування кристалів. Зі зменшенням розміру зерен зменшується щільність дислокацій до нуля, прикладом чого може служити віскер з малим діаметром. З іншого боку, теоретична міцність – це міцність ідеальної структури (безмежний кристал), а наночастинки (віскери) навіть «бездефектні» вже містять дефекти – обмежений розмір, що призводить до появи бічних поверхонь. При малих розмірах їх площа порівняна з їх об'ємом. Такий матеріал не має міцності рівній теоретичній. При зменшенні розміру зерен до такого масштабу, коли відсутні внутрішні дефекти, ми переходимо в область, де діють закони для ідеальних кристалів.

Просування в розумінні зворотнього закону типу Холла – Петча може дати обчислювальний експеримент на базі першопринципних розрахунків на атомарному рівні, що і було зроблено.

### **5.10. Конструювання наноматеріалів з наночастинок**

Теоретичного граничного зміцнення матеріалу можна досягти за допомогою усунення з нього всіх дефектів і домігшись ідеальної монокристалічної структури або навпаки, збільшуючи щільність дефектів. Якщо можна отримати зразок практично без домішкових атомів, то отримати матеріал без дислокацій поки не вдавалося. Дислокації виникають при утворенні і зростанні кристалів і характеризуються «критичною» щільністю, коли міцність кристала має мінімальне значення. При дуже малій питомій кількості дефектів міцність металу повинна бути високою. Такий матеріал ще не отримано, якщо не брати до уваги ниткоподібних кристалів («вусів»). Отже, високоміцні матеріали можна отримувати на основі «нановусів» або наночастинок (наноматеріалів).

Ковалентні з'єднання на основі легких елементів володіють комплексом цінних експлуатаційних властивостей і є основою для створення керамічних матеріалів різного призначення. В роботі досліджуються нанокерамічні матеріали з кубічною структурою – алмаз, SiC, BN, AlN.

Як відомо, основна відмінність наноматеріалів від традиційних полягає в тому, що утворюючі або складові структурні елементи (наноелементи) мають хоча б в одному напрямку розмір нанометрового рівня. Наноматеріали, будучи «масивними», поведуться подібно традиційним матеріалам. Однак рівень властивостей буде визначатися властивостями утворюючих їх наноелементів. Тому доцільно виділити їх відмінні ознаки.

Важливим типом тривимірного наноструктурованого матеріалу є компактний або консолідований полікристал з зернами нанометрового розміру, весь об'єм якого заповнений нанозернами, вільна поверхня зерен практично відсутня і є тільки границі розділу зерен – інтерфейси. Утворення інтерфейсів і «зникнення» поверхні наночастинок (нанозерен) – принципова відмінність тривимірних компактних наноматеріалів від нанокристалічних порошків різного ступеня агломерації, що складаються з частинок такого ж розміру, як і компактний наноструктурований матеріал.

Завдання даного дослідження – побудова (на основі методу апріорного псевдопотенціалу) аналітичної моделі, яка б адекватно описувала механічні властивості нанокерамік з урахуванням ролі інтерфейсу між наноелементами (зернами).

Нехай наноматеріал складається з наночастинок у вигляді обмежених нанобрусів, що мають алмазоподібну структуру. Вибираємо представницький «модельний нанобрус» в матеріалі. Нехай його базисні атомні площини перпендикулярні до осі деформації. Вважається, що бічні поверхні «модельного нанобруса» перпендикулярні до базисних площин і кордони стикування наночастинок квазікогерентні (рис. 5.8).

Після вибору «модельного нанобруса» переходимо до врахування впливу оточуючих нанобрусів. З огляду на геометричні форми нанобруса маємо, що модельний нанобрус повинен з бічних сторін бути оточений сусідніми нанобрусами, базисні площини яких утворюють кути  $\alpha_i$  ( $i=1,2,3,4$ ) з подібними ж площинами обраного нанобруса. А за обраним напрямом деформації «модельний нанобрус» (зверху і знизу) стикається з нанобрусами, у яких базисні площини утворюють кути з площинами «модельного нанобруса».

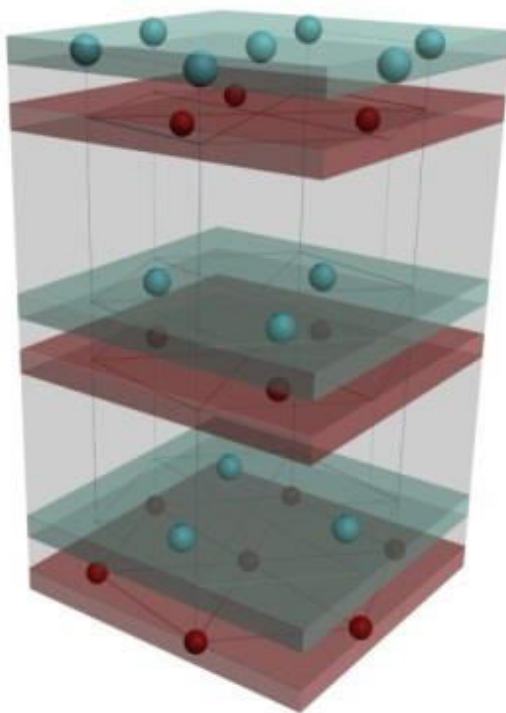


Рис.5.7. Модельна наночастинка в наноматеріалах

У підсумку маємо:

Поверхня нанобруса, яка паралельна до базисних площин з урахуванням сусідніх нанобрусів, має енергію рівну

$$\left( -\frac{\Phi_0}{2} - \frac{\Phi_0}{2} \cos(\beta_i) \right) / 2; \quad i = 1, 2 \quad . \quad (5.44)$$

При стикуванні з бічними нанобрусами енергія взаємодії між крайовими атомними рядами, які належать до «модельного нанобруса», матиме вигляд

$$\left( -\frac{\Phi_0}{2} - \frac{\Phi_0}{2} \cos(\alpha_i) \right) / 2; \quad i=1,2,3,4 \quad . \quad (5.45)$$

Якщо в формулах (5.33) підставити замість  $\Phi_0$  вираз (5.44) і (5.435, то отримаємо середню енергію взаємодії щільноупакованих атомних площин обмеженого нанобруса в матеріалі. При відомих значеннях енергії взаємодії шарів міцність визначаємо зі співвідношення (5.33).

В результаті для наночастинки типу нескінченного нанобруса в наноматеріалі міцність буде (враховуємо тільки бічних сусідів),

$$\sigma_s \approx \sigma_0 \left( 1 - \frac{5 + \sum_i \cos(\alpha_i) / 4}{N} \right) \quad . \quad (5.46)$$

Для нанопластини з безмежною базисною площиною маємо (присутні замикаючі нанопластини зверху і знизу)

$$\bar{\sigma}_p \approx \sigma_0 \left( 1 - \frac{2 + \cos(\beta_1) + \cos(\beta_2)}{8j} \right) \quad , \quad (5.47)$$

тут  $\sigma_0$  – теоретична міцність ідеальних кристалів.

Середнє значення міцності обмеженого нанобруса буде теоретичною міцністю ідеальних кристалів

$$\bar{\sigma}_\Omega \approx \sigma_0 \left( 1 - \frac{2 + \cos(\beta_1) + \cos(\beta_2)}{8j} \right) \cdot \left( 1 - \frac{5 + \sum_i \cos(\alpha_i) / 4}{N} \right) \quad . \quad (5.48)$$

Підставляючи значення  $j$  і  $N$  одержуємо

$$\bar{\sigma}_{\Omega} \approx \sigma_0 (1 - k_{\Omega}^* / d), \quad (5.49)$$

де

$$k_{\Omega}^* \approx a^4 \sqrt{3} (5 + \sum_i \cos(\alpha_i) / 4) + c \cdot (2 + \sum_i \cos(\beta_i)) / 24. \quad (5.50)$$

Якщо усереднити значення косинусів кутів, які змінюються в інтервалі  $0 \leq \alpha_i; \beta_i \leq 90^0$ , то отримуємо коефіцієнт для нанокераміки

$$k_{\Omega}^* \approx 5,5 a^4 \sqrt{3} + c / 8. \quad (5.51)$$

Для наночастинок і нанокерамік приведена залежність граничної міцності від розміру наночастинок для BN (рис.5.8).

При збільшенні розміру наночастинок міцність збільшується, прагнучи до міцності ідеального кристала. Коефіцієнт  $k_{\Omega}=2,231$  для наночастинок і  $k_{\Omega}^*=1,937$  для наночастинок з урахуванням взаємодій з оточуючими наночастинами

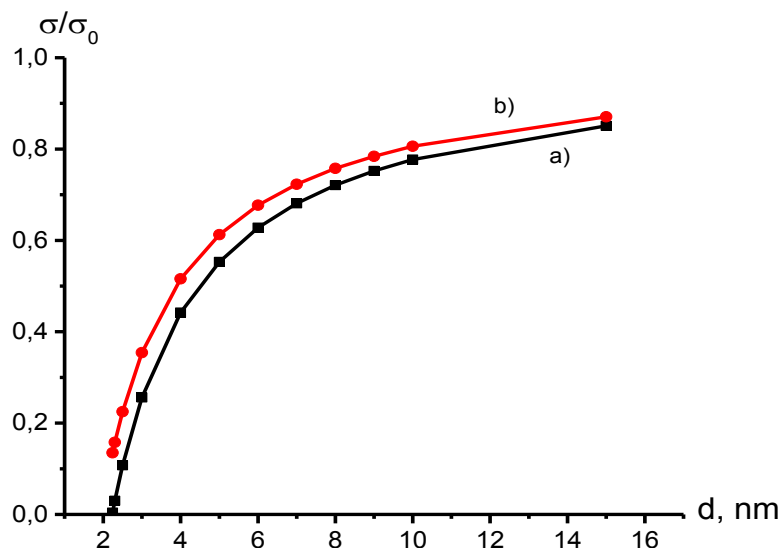


Рис.5.8. Залежність міцності від розміру наночастинок в разі ізольованої а) наночастинок і б) нанокераміки

Існує мінімальний розмір наночастинок, нижче якого втрачається фізичний зміст міцності. Цей розмір визначається параметрами кристалічної ґратки даного матеріалу. У разі VN ця межа становить 2nm для наночастинки і 2,24nm – нанокраміки.

### 5.11. Міцність діхалькогенідів MoS<sub>2</sub> при інтеркаляції воднем

Кристалами діхалькогенідів перехідних металів є сендвіч з двох шарів атомів халькогенів з моноатомним шаром металу між ними. Між атомами металу і халькогена в сендвічі сильний ковалентний зв'язок, в той час як між собою шари з'єднані в кристалі слабкими Ван-дер-Ваальсівськими силами.

Слабке міжшарове зв'язування і відповідна величина Ван-дер-Ваальсової щільності роблять халькогеніди двовимірними матеріалами, які проявляють інтеркаляційні і інші анізотропні фізичні властивості.

До інтеркаляції відносять твердофазну реакцію, що включає оборотне впровадження частинок гостя в структурі господаря, який забезпечує взаємопов'язану систему доступних незайнятих місць. Вважається, що при проходженні інтеркаляції і деінтеркаляції матриця господаря зберігає свою цілісність щодо структури та складу. Перша реакція інтеркаляції (інтеркаляції графіту сульфатом) була описана Шафо в 1841р. але лише з 60-х років до інтеркаляції проявили широку увагу з точки зору її важливості в ряді технологічно важливих проблем, таких як оборотні електроди для батарей з високою щільністю енергії, надпровідність і т.д.

З дисульфідів перехідних металів технічно найбільш важливим і найбільш вивченим є сульфід молібдену. Згідно з даними [138] існують три модифікації дисульфиду молібдену:  $\alpha$  (гексагональна),  $\beta$  (ромбоєдрична) і  $\gamma$  (гексагональна напіввпорядкована), ґратки  $\gamma$ -MoS<sub>2</sub> вважають шаруватою гексагональною.

При кристалохімічному описі шаруватих структур часто використовується символіка запропонована Рамеделом, де цифрою вказується кількість шарів в упаковці, а буквою – кристалічна симетрія (Т – тригональна, Н – гексагональна, R – ромбоєдрична, С – кубічна і т.п.). Структура 2Н–MoS<sub>2</sub> двошарова і може бути описана у вигляді *AbA BaB / AbA BaB*. Вона характерна для діхалькогенідів металів VI підгрупи.

У даній роботі на основі розроблених методів досліджуються енергетичні параметри MoS<sub>2</sub>, відповідальні за взаємодію атомних шарів типу S–S і Mo–S. Ті ж параметри обчислюються після інтеркаляції воднем. На енергетичному рівні досліджується ймовірне місце розташування цих атомів, їх максимальне число, а також теоретична міцність при одноосьових деформаціях перпендикулярно до атомних шарів.

2Н–MoS<sub>2</sub> представляє діхалькогенід з правильною шаруватою структурою, його кристалічна структура є тригонально-призматичною (рис. 5.9). Тривимірна структура діхалькогенідів утворюється накладенням сандвічів S–Mo–S, при цьому між ними утворюються тетраєдричні і октаєдричні порожнечі, в яких можуть бути інтеркальовані атоми водню. Така будова діхалькогенідів призводить до дуже слабкої взаємодії між сандвічами, що представляють собою, по суті, молекулярні плоскі шари, звернені один до одного однойменними атомами халькогенів.

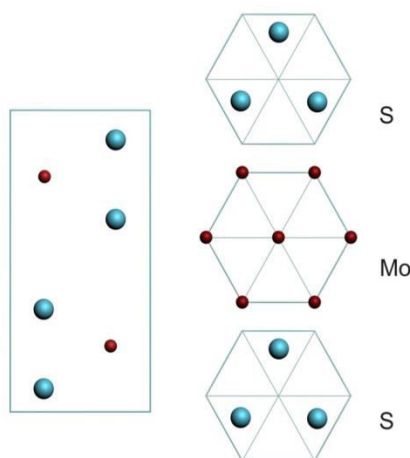


Рис.5.9. Кристалічна гратка халкогенідів, тригонально-призматична



За допомогою комп'ютерного моделювання шаруватих структур діхалкогенідів  $d$ -перехідних металів, на основі методу псевдопотенціалів [139], визначені параметри кристалічної ґратки діхалкогенідів при інтеркаляції воднем.

Для обчислення енергії міжплощинної атомної взаємодії в  $\text{MoS}_2$  використовується метод апіорного псевдопотенціалу. Відзначимо, що з нашого боку вже була спроба використання методу псевдопотенціалу для оцінки міжшарової енергії  $\text{NbS}_2$  [125]. В даній роботі розглянуті питання пов'язані з енергетичними параметрами і рівноважними відстанями між атомними площинами в разі  $\text{MoS}_2$ .

Для вирішення завдання необхідно побудувати псевдопотенціал досліджуваних елементів. Для цього помістимо початок координат в розташування атома Мо в елементарній комірці, а атоми S знаходяться від центру на відстанях, що характеризуються радіус-векторами  $\vec{U}$ . Псевдопотенціал для  $\text{MoS}_2$  можна представити у вигляді

$$V(q) = [V_{Mo}(q) + V_S(q) \exp(i\vec{q}\vec{U}) + V_S(q) \exp(-i\vec{q}\vec{U})]. \quad (5.52)$$

Для системи 2H– $\text{MoS}_2$  псевдопотенціал буде

$$V(\vec{q}) = \frac{1}{6} [V_{Mo} + V_S e^{-i\vec{q}\vec{r}_1} + V_S e^{-i\vec{q}\vec{r}_2} + V_S e^{-i\vec{q}\vec{r}_3} + V_{Mo} e^{-i\vec{q}\vec{r}_4} + V_S e^{-i\vec{q}\vec{r}_5}], \quad (5.53)$$

якщо початок координат збігається з першим атомом молібдену, а всі інші атоми знаходяться на відстанях які характеризуються радіус-векторами від початку координат. Тут  $V_{Mo}(q)$ ,  $V_S(q)$  – псевдопотенціали атомів Мо і S;  $\vec{q}$  – хвильовий вектор. Визначимо  $\vec{r}_i$  для всіх інших 5 атомів в елементарній комірці 2H– $\text{MoS}_2$ . Якщо позначити параметри ґратки  $c$  і  $a$ , де  $a$  – параметр базисної площини, то з рис. 1 можна знайти такі значення для всіх  $\vec{r}_i$  :

$$f_1 = \frac{2}{3}a + \frac{1}{3}b - \frac{1}{8}c; \quad f_2 = \frac{2}{3}a + \frac{1}{3}b + \frac{1}{8}c; \quad f_3 = \frac{3}{8}c; \quad f_4 = \frac{2}{3}a + \frac{1}{3}b + \frac{1}{2}c; \quad f_5 = \frac{5}{8}c. \quad (5.54)$$

Тут  $\vec{a}$  и  $\vec{b}$  – вектори гексагональної ґратки на базисній площині

$$|\vec{a}| = |\vec{b}| = a.$$

Енергія взаємодії між атомними площинами обчислюється за допомогою міжатомних потенціалів за схемою [48]. Спочатку розглянемо взаємодію між площинами всередині сандвіча. Відзначимо що, теорію псевдопотенціалу можна сформулювати в термінах парного потенціалу тільки в тому випадку, коли іони перерозподіляються при постійній середній щільності матеріалу. В роботі розглядається одноосьова деформація матеріалів, коли об'єм елементарної комірки збільшується з додавання атомів водню. Деформація зводиться до зміни одного з параметрів гексагональної ґратки (другий залишається постійним). У цьому випадку застосування парних міжатомних потенціалів не виправдане. Але з іншого боку, необхідно обчислити саме енергії міжшарової взаємодії. Для вирішення цієї проблеми пропонується модель, яка дасть можливість вирішити поставлене завдання, дотримуючись при цьому наближення, яке стосується сталості об'єму елементарної комірки.

Сутність підходу полягає в наступному:

1. У елементарну комірку додається  $n_H$  кількості водню. Обчислюється повна енергія електрон–іонної системи за умови, що параметр базисної площини залишається незмінним, змінюється параметр  $c$ .
2. По мінімуму енергії визначається значення об'єму  $\Omega(n_H)$  досліджуваного кристала для кожної  $n_H$  кількості водню інтеркальованої в комірку.
3. Наступний крок – обчислення енергії міжшарової взаємодії для кожного значення  $\Omega(n_H)$ .

При відомих значеннях енергії взаємодії шарів міцність визначається зі співвідношення

$$\sigma_z = \frac{1}{h} \frac{\partial \Phi(h, \vec{\beta})}{\partial e_z}, \quad (5.55)$$

де  $e_z$  – відносна деформація. Тут  $\Phi(h, \vec{\beta})$  - енергія взаємодії двох атомних площин віддалених одна від одної на відстань  $h$  і зміщених (відносно одна одної) на вектор  $\vec{\beta}$ .

У табл. 5.5 наведені розрахункові значення енергії міжплощинної взаємодії типу S–S і теоретичної міцності в залежності від кількості інтеркальованого водню. Було розраховано значення міжплощинної відстані, її зміна при наявності водню для площин типу S–S і Mo–S. Експериментальні значення параметрів ґратки при рівноважному стані 2H–MoS<sub>2</sub> дорівнюють:  $a=5,95$ ;  $c=23,214$ .

Для атомних шарів типу Mo–S були отримані наступні результати:

$$\Phi = -0,17667 \text{ (ат. ед)} \text{ при } n_H=0, \text{ а } d_{Mo-S} = 2,902 \text{ (ат.од.)} .$$

За результатами проведеного розрахунку графічно представлена функціональна залежність теоретичної міцності при одноосьових деформаціях  $\sigma_z$  від кількості водню у напрямку  $c$  (рис. 7.10). Кількість водню розрахована на одну комірку (комірка має 4 атома S).

Розраховано значення енергії міжплощинної взаємодії типу S–S і теоретичної міцності в залежності від кількості інтеркальованого водню, а також значення міжплощинної відстані, його зміна при наявності водню для площин типу S–S і Mo–S. Для атомних шарів типу Mo–S були отримані наступні результати:

$$\Phi = -4,805 \text{ eV при } n_H=0, \text{ а } d_{Mo-S} = 0,153 \text{ nm} .$$

Цікаво відзначити, що при додаванні водню не змінюється ні енергія взаємодії, ні відстань між атомними шарами Mo–S. Це означає, що атоми водню не можуть потрапити в міжшаровий простір Mo–S через сильну взаємодію між ними. Енергія взаємодії атомних шарів S–S складає  $\Phi = -$

$3,133 \cdot 10^{-2}$  eV, при відсутності водню, а відстань між шарами  $d_{S-S} = 0,306$  nm. При збільшенні числа інтеркальованого водню до  $n_H = 4$  відстань між шарами S-S збільшується до  $d_{S-S} = 0,350$  nm.

Таблиця 5.5.

Енергія взаємодії  $\Phi$  (в ат. од.) атомних шарів S-S, відстань між шарами  $d_{S-S}$  (в ат. од.), теоретична міцність  $\sigma_z$  (ГПа) і параметр ґратки  $c$  (на базисній площині  $a = 5,78$ ).

$n_H$	$\Phi$	$d_{S-S}$	$c$	$\sigma_z$
0	$0,11518 \cdot 10^{-2}$	5,780	23,121	20,00
0,5	$0,86011 \cdot 10^{-3}$	5,873	23,492	17,20
1,0	$0,62750 \cdot 10^{-3}$	5,966	23,860	13,50
1,5	$0,44250 \cdot 10^{-3}$	6,070	24,282	10,80
2,0	$0,30536 \cdot 10^{-3}$	6,175	24,700	8,30
2,5	$0,20076 \cdot 10^{-3}$	6,279	25,117	6,20
3,0	$0,12505 \cdot 10^{-3}$	6,395	25,580	4,00
3,5	$0,72500 \cdot 10^{-4}$	6,510	26,040	3,00
4,0	$0,38060 \cdot 10^{-4}$	6,627	26,610	1,90

За результатами проведеного розрахунку графічно представлена функціональна залежність теоретичної міцності при одноосьових деформаціях від кількості водню у напрямку  $c$  (рис. 5.10). Кількість водню розрахована на одну комірку (комірка має 4 атома S).

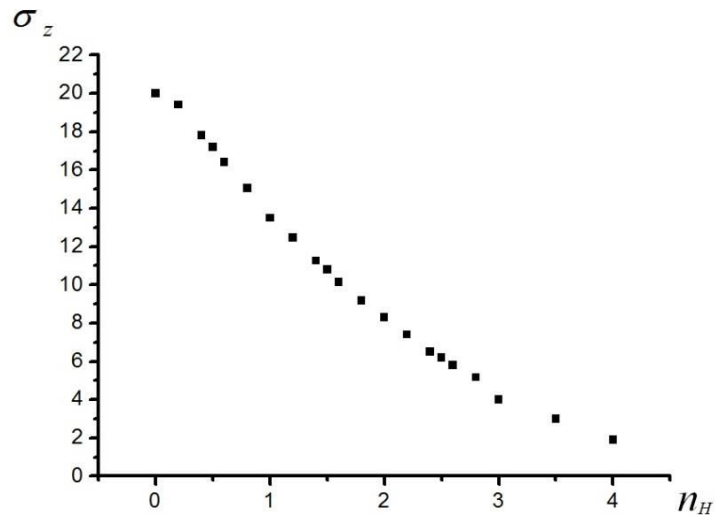


Рис.5.10. Залежність теоретичної міцності  $\sigma_z$  (ГПа) від кількості інтеркальованого водню

В результаті: атоми водню інтеркалюються між атомними шарами типу S–S, при цьому поступово збільшується відстань між атомними площинами, а теоретична міцність зменшується. При подальшому збільшенні числа атомів водню  $n_H > 4$  енергія взаємодії атомних шарів прагне до нуля, структура стає термодинамічно нестабільною. Підвищення термодинамічної нестійкості інтеркаляційних систем, при збільшенні числа водню, пояснюється тим, що існують залежні від концентрації структурних переходів у діхалькогеніду, а також присутність термодинамічної оборотності процесу інтеркаляції воднем і його деінтеркаляції від шаруватих структур.

## 5.12. Висновки до V розділу

- Для матеріалів з алмазоподібною структурою характерне руйнування по міжшаровому простору, в якому відстань між атомними площинами складає  $c/4$ . Щільноупаковані атомні площини знаходяться на відстані  $c/12$

утворюючи сильно пов'язані структурні одиниці і при руйнуванні залишаються не зворушеними.

-Зовнішня поверхня нанопластики володіє енергією рівною половині енергії міжплощинної взаємодії (з найближчою відсутньою атомною площиною) для структур з щільною упаковкою.

-Зменшення розміру композиту призводить до збільшення концентраційної частки зміцнюючої фази і до зменшення температури евтектики.

-Хід відносної зміни евтектичної концентрації і температури від розміру композиту однаковий для різних двокомпонентних систем.

-Для наночастинок отриманий закон, який визначає значення максимальної міцності матеріалів, що мають ідеальну структуру з урахуванням характерних лінійних розмірів частинки. Зі зменшенням розміру реального кристала (з дефектами) можна досягти майже ідеальної структури. Для таких нанокристалів єдиним дефектом вважається їх зовнішня поверхня.

-У новому законі (типу Холла-Петча), який отриманий з квантово-механічних розрахунків, залежність міцності від розміру нанокристалів представляється у вигляді  $d^{-1}$  замість  $d^{1/2}$ .

-Міцність наночастинок при одноосьових деформаціях досить сильно залежить від розміру часток уздовж осі навантаження а також від розмірів і типу перетину нанобруса, і є функцією відстані від зовнішньої поверхні частинки.

## РОЗДІЛ VI

### ОБЧИСЛЕННЯ ФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОНЕНТ І КОМПОЗИТИВ

Розділ присвячено дослідженню фізичних властивостей компонент і композитів на їх основі з евтектичним складом при високому тиску і температурі. Для реалізації поставлених цілей були розроблені методи і моделі, представлені в роботах [140-149].

Оцінка міцності матеріалів є однією з основних задач вивчення атомних механізмів деформування і руйнування твердих тіл. Характеристики міцності матеріалів, зазвичай, оцінюють на основі обчислення ідеальної міцності речовин з бездефектною ідеальною структурою. Для обчислення ідеальної або теоретичної міцності на атомістичному рівні використовують в основному прості двочасткові міжатомні потенціали [150-152]. Але, навіть для іонних кристалів, для яких міжатомні сили зрозумілі найкращим чином і які найбільш близькі за своїм характером до двочасткових центральних сил, ці моделі не дають необхідної для вищевказаного класу задач точності [152]. Для розрахунку теоретичної міцності в основному використовуються міжатомні потенціали з центральними силами взаємодії [150-152]. Теоретична міцність визначається пружною нестійкістю системи і тому можливість його обчислення з перших принципів стала доступною з розвитком теорії псевдопотенціалів [4].

Розроблено **метод квазігармонійного наближення**, який дозволяє в рамках гармонійного наближення враховувати негармонійні ефекти – теплове розширення і досліджувати фізичні властивості матеріалів в залежності від температури.

На основі обчислювального експерименту запропонована **модель утворення міжфазних границь** в бінарних евтектичних системах.

Розраховані значення енергії поверхні розділу в залежності від температури для систем  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ ,  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ .

### 6.1. Обчислення силових постійних алмазоподібних матеріалів

Важливою характеристикою кристалів, при різних випробуваннях (розтягнення, стискання), є міцність, верхню межу якої називають ідеальною або теоретичної міцністю. В [150] дано короткий огляд деяких значень міцності, які спостерігаються експериментально, і опублікованих розрахунків ідеальної міцності.

У більшості розрахунків ідеальної міцності використані прості міжатомні потенціали з центральними силами (потенціал Морзе, Мі, Ленарда – Джонса, Борна і Борна–Майера). В [151,152] для обчислень ідеальної міцності в адіабатичному наближенні на розрив використовується двочастковий потенціал Морзе.

В умовах високошвидкісного деформування, коли швидкість процесу перевищує швидкість релаксації, можна вважати, що вся енергія навантаження витрачається на здійснення елементарних актів руйнування (розрив міжатомних зв'язків, елементарні зрушення) без дисипації, тобто адіабатично.

З умови екстремуму функції Морзе визначають максимальну міжатомну силу, а через неї і ідеальну міцність

$$\sigma_{\max} = F_{\text{Max}}/S ,$$

де  $F_{\text{Max}}$  - максимальна міжатомна сила;  $S$  – площа, яка припадає на один зв'язок. Величини, що входять у вираз потенціалу Морзе, пов'язують з такими фізичними величинами, як швидкість поздовжніх пружних хвиль, енергія іонізації, щільність речовини і т.д. При цьому кожен раз доводиться обирати різні прості фізичні моделі для досягнення мети. Тому, хотілося би



дотримуватися більш чіткого і ясного теоретичного підходу, минаючи всі проміжні фізичні моделі що додатково вводяться. Для досягнення цієї мети в розрахунках використовуємо більш складний потенціал, побудований з перших принципів – апріорний псевдопотенціал [139].

Матричні елементи псевдопотенціалу алмазоподібних кристалів можна представити у вигляді:

$$W(q) = w^S(q) \cos(qr) + iw(q) \sin(qr), \quad (6.1)$$

де  $r = a[111]/8$ .

Симетричний і асиметричний матричні елементи визначаються виразами

$$w^S(q) = [w_i(q) + w_j(q)]/2; \quad w^A(q) = [w_i(q) - w_j(q)]/2. \quad (6.2)$$

Для алмазу або Si  $w^A(q) = 0$ , так як всі атоми однакові.

Повна енергія електрон-іонної системи кристала є функцією об'єму елементарної комірки кристала ( $\Omega$ ) і координат іонних остовів ( $r_i$ ) через структурний фактор ( $S$ ), останній визначає тип кристалічної ґратки

$$U = U(\Omega, S),$$

де

$$S = \frac{1}{N} \sum e^{-iqr_i}.$$

Для кристалів з кубічними ґратками критерій стійкості зводиться до наступного співвідношення ( $C_{ik}$  – пружні постійні) [153]:

$$C_{44} > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{11}^2 - C_{12}^2 > 0, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0. \quad (6.3)$$

Для розрахунку модулів пружності (пружні постійні) існує два різних підходи. Перший полягає в обчисленні зміни енергії внаслідок деформації

гратки, а другий – у визначенні спектра коливань з подальшим обчисленням пружних постійних на підставі даних про швидкість звуку.

За допомогою першого підходу обчислювалась повна енергія матеріалу при всебічному стисканні і розтягу. В цьому випадку структурний фактор не змінюється, змінюється лише об'єм елементарної комірки. При такій деформації повна енергія електрон-іонної системи має вигляд

$$U = U(\Omega'); \quad \Omega' = \Omega \pm \delta\Omega, \quad (6.4)$$

де  $\Omega'$  – об'єм комірки після деформації.

Теоретична міцність визначається виразом  $\sigma = \frac{\partial U}{\partial \Omega'}$  при тих значеннях

об'єму гратки  $\Omega'$ , коли  $\frac{\partial^2 U}{\partial \Omega'^2} = 0$ , тобто коли порушується критерій стійкості

(6.3).

З математичної точки зору порушення критерію стійкості системи є необхідною але недостатньою умовою для розпаду системи через існування можливих фазових переходів.

При дослідженні процесу деформування треба враховувати можливі фазові переходи в кристалах і визначити саме ті значення деформації, які і відповідальні за граничну або теоретичну міцність.

При розрахунку модулів пружності за допомогою другого варіанту для обчислення коливання гратки використовується наближення Борна-Оппенгеймера. Коли гратка коливається, положення іонів змінюються з часом, хоча і дуже повільно в порівнянні з рухом електронів. Тому можна вважати, що електронні стани в будь-який момент часу збігаються зі станами, які реалізувалися б при фіксованих положеннях іонів. Іншими словами вважається, що електрони адабатично слідують за рухом іонів.

Розрахунки фононного спектра проводилися для алмазу.

При наявності деформації (одновісний стискання або розтягнення) змінюються координати іонів, відповідно змінюється і структурний фактор

$$S = \frac{1}{N} \sum e^{-iqr_i}, \text{ когдa } r_i' = r_i + \delta r_i \text{ то } S = \frac{1}{N} \sum_i e^{-iq(r_i + \delta r_i)}.$$

У другому порядку за  $|\delta r_i|^2$  обчислюємо структурний фактор і отримуємо залежність частоти коливання від хвильового вектору, тобто коливальний спектр або дисперсійні криві. При малих значеннях хвильового вектору з дисперсійних кривих визначається швидкість звуку, яка має неоднакове значення для поперечних і поздовжніх хвиль за різними напрямками їх поширення.

У таблиці 6.1 наведені розрахункові значення пружних постійних і їх відповідні експериментальні значення. Спостерігається хороше узгодження між розрахованими значеннями пружних постійних та їх експериментальними значеннями.

Таблиця 6. 1.

Розрахункові значення і експериментальні дані пружних постійних алмазу

$C_{11} \cdot 10^{11} \text{ н/м}^2$	$C_{12} \cdot 10^{11} \text{ н/м}^2$	$C_{44} \cdot 10^{11} \text{ н/м}^2$
10.80	1.23	5.80
10.76 [6]	1.25 [153]	5.76 [153]

Матеріали, що знаходяться в напруженому стані під впливом зовнішніх напружень, описуються тензорами деформації, сила, що діє між атомними площинами, пропорційна силовим константам. Під впливом зовнішніх сил атомні площини зміщуються (розтягнення або зсув), критерієм стійкості при цьому є позитивність значення силових постійних з урахуванням навантажень.

## 6.2. Розрахунок теоретичної міцності алмазу при всебічному розтягуванні і стисканні

У розрахунках теоретичної міцності з перших принципів основоположним є обчислення повної енергії атома в матеріалі. Розрахунок теоретичної міцності можна уявити в такій послідовності:

1. Обчислення псевдопотенціалу для окремих компонентів матеріалу, якщо матеріал багатоконпонентний.
2. Побудова повного псевдопотенціалу з урахуванням структури матеріалів.
3. Обчислення повної енергії електрон-іонної системи в рамках теорії збурень за умови, що значення матричних елементів псевдопотенціалу атомів малі в порівнянні з енергією Фермі.

Розрахована повна енергія електрон-іонної системи кристала є функцією параметра ґратки та координат іонних остовів через структурний фактор, який описує тип кристалічної ґратки. При наявності деформації змінюються координати іонів, на що і реагує повна енергія кристала. Можна обчислити значення деформації, відповідні їм напруги і досліджувати хід зміни стану кристала при процесі деформації.

При різних значеннях деформації обчислюється щільність пружної енергії. Для кожного значення деформації перевіряється критерій стійкості, який характеризується позитивним значенням густини пружної енергії. Для кристалів з кубічними ґратками критерій стійкості зводиться до співвідношення (6.3).

Коли порушуються умови критерію стійкості системи (6.3), то система може розпадатися. При значенні деформації, коли система є нестійкою, можливий фазовий перехід. Тоді порушення критерію стійкості системи є необхідною але недостатньою умовою для розпаду системи через існуючі можливі фазові переходи.

Теоретична міцність визначається при тих значеннях деформації, коли порушується критерій стійкості і не існують фазові переходи.

Були проведені розрахунки теоретичної (ідеальної) міцності кристала в умовах всебічного стискання або розтягування. Об'ємний модуль пружності визначається як

$$B = -\Omega \frac{d p}{d \Omega},$$

де  $\Omega$  – об'єм,  $p$  – тиск. При абсолютному нулі ентропія постійна, так що зміна енергії і супроводжуюча її зміна об'єму пов'язані між собою термодинамічною тотожністю  $dU = -p d\Omega$ .

Таким чином

$$d p = -d^2 U / d \Omega^2; \quad B = \Omega \frac{d^2 U}{d \Omega^2}.$$

Об'ємний модуль пружності є мірою жорсткості кристала або мірою енергії, що вимагається для створення даної деформації. Чим вище об'ємні модулі пружності, тим жорсткіший кристал.

При всебічному стисканні або розтягуванні критерій стійкості системи визначається з умови  $B > 0$ . При відомому значенні енергії електрон-іонної системи, об'ємний модуль пружності визначається з умови ( $a$  – параметр кубічної ґратки):

$$B = \frac{a^3}{8} \left[ \frac{d^2 U}{d a^2} \frac{8}{3 a^2} - \frac{128}{9 a^2} \frac{d U}{d a} \right].$$

У таблиці 6.2. наведені значення об'ємного модуля пружності для алмазоподібних кристалів з кубічної структурою.

В останній колонці табл.6.2 наведені експериментальні значення об'ємного модуля пружності. Максимальна різниця розрахункових і експериментальних даних становить  $\approx 5\%$ . Об'ємний модуль пружності, який

визначається другою похідною повної енергії електрон-іонної системи, є мірою адекватності обраного виду псевдопотенціалу. З розрахункових результатів витікає, що використовувана модель і метод адекватно описують фізичні властивості керамічних матеріалів.

Таблиця 6.2.

Об'ємні модулі пружності та його експериментальні значення (в ГПа)

Кристал	$B$	$B^*$ [136, 137]
Алмаз	617,29	598,8
BN	416,98	400
SiC	259,54	246,37

Напруга, що виникає в матеріалі при будь-якому навантаженні стандартно визначається першою похідною повної енергії по деформації, тобто

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{\Omega} \frac{dU}{de_{ij}}, \quad (6.5)$$

де  $\sigma_{ij}$  – напруга;  $U$  – повна енергія атома;  $\Omega$  – об'єм, що припадає на один атом у елементарній комірці, а  $e_{ij}$  – деформація.

В літературі наводяться результати розрахунків теоретичної міцності матеріалів в основному при розтягуванні, крученні або зсуві [49-51]. Важко уявити процес руйнування, коли матеріал піддається всебічному стисканню. Розглядаючи матеріал як квантово-механічний об'єкт (набір електронів та іонів, розташованих у вузлах елементарної комірки), ми вираховували повну енергію електрон-іонної системи при всебічному стисканні і першу похідну енергії по атомному радіусу (або об'єму) в елементарній комірці за допомогою апріорного псевдопотенціалу.

За розрахунковими даними напруга при стисканні монотонно зростає (рис.6.1).

У рівноважному стані кристала обчислене значення параметра ґратки  $a_0 = 6,758$  та енергії  $E_0 = -5,818$  узгоджуються зі своїми експериментальними значеннями ( $a_0 = 6,75$ ,  $E_0 = -5,81$ )\*.

[\*<http://www.webelements.com/>].

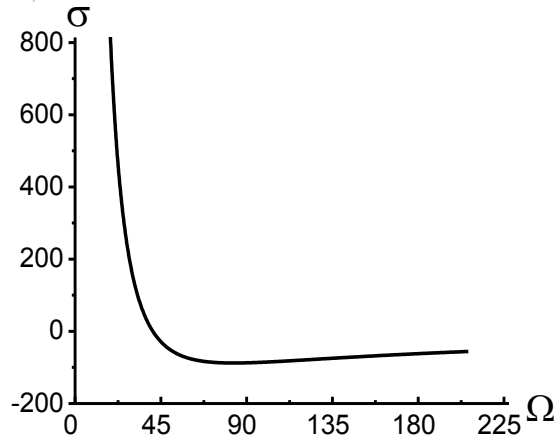


Рис.6. 1. Залежність напруги від об'єму в алмазі при всебічному стисканні і розтягуванні

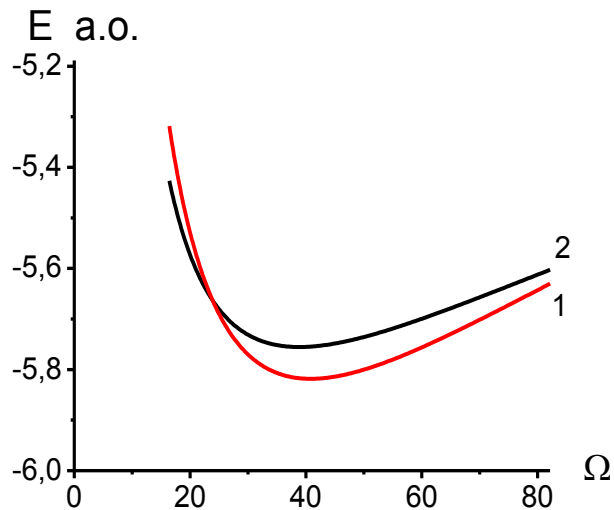


Рис.6.2. Залежність повної енергії атома від об'єму (1- в стані алмазу, 2 – металу)

Параметр ґратки та енергія наведені в атомних одиницях. При розтягуванні теоретична міцність становить  $\sigma_2 = 76,74$  ГПа.

Верещагін та співавтори експериментально отримали, що при високому тиску алмаз переходить в металевий стан [154]. Була розрахована повна енергія атомів вуглецю, коли їх розташування відповідає металевому стану (рис.6.2).

На рис. 6.2 показана залежність енергії атома вуглецю в стані алмазу і металу. За розрахунками, при тисках 870 ГПа спостерігається фазовий перехід в металевий стан.

Об'ємний модуль пружності (також як і інші пружні постійні) визначаються другою похідною повної енергії електрон-іонної системи, відповідно, є дуже чутливим до обраної моделі потенціалу. Отже, використовувані модель і метод адекватно описують фізичні властивості керамічних матеріалів. Запропонований метод дозволяє провести дослідження параметрів матеріалів відповідальних за руйнування керамік при високошвидкісному деформуванні в рамках єдиної обґрунтованої теорії.

### **6.3. Метод квазігармонійного наближення**

Обчислення енергії електрон-іонної системи в другому порядку теорії збурень по псевдопотенціалу означає використання гармонійного наближення. Але застосування такого наближення в динаміці ґратки недостатньо для обчислення деяких фізичних характеристик, які пов'язані зі зміною об'єму кристалічної ґратки при підвищенні температури. У той же час відомо, що обчислення коливальної частини відповідних термодинамічних функцій з урахуванням ангармонізму виявляється досить складними [155]. Цю проблему можна обійти, якщо зробити спрощуючі припущення про залежність частот коливань від температури і об'єму, тобто використовувати стандартне квазігармонійне наближення, коли враховується залежність параметра ґратки  $a$  від температури  $T$ . Відзначимо, що модель, запропонована в [155] може бути застосована тільки для тих



кристалів, у яких з достатньою точністю відомі експериментальні значення силових постійних. У статистичному квазігармонійному наближенні для визначення залежності частот коливань ґратки від об'єму елементарної комірки використовують два підходи [156-161]:

1. Критерії мінімізації вільної енергії.

2. Формалізм Грюнайзена, в якому основна ідея полягає у визначенні розподілу частот в спектрі коливань. Для цього часто використовують теорію Дебая.

В опублікованих роботах розглядають кристали з простими структурами [156–159] і використовують напівемпіричні методи, тобто задається вид функціональної залежності тієї чи іншої величини, що характеризує систему від температури і об'єму, а потім за допомогою експериментальних даних визначаються числові значення параметрів в цих залежностях [160, 161].

В роботі, на відміну від зазначених підходів, представлена модель, яка дозволяє в рамках гармонійного наближення виявити температурну залежність об'єму елементарної комірки [162] без підгінних параметрів, що визначаються з експериментальних даних.

Одним з можливих способів обчислення коефіцієнта термічного розширення є метод, заснований на визначенні залежності повної енергії системи від параметрів кристалічної ґратки при різних температурах.

Повну енергію електрон-іонної системи кристалічного матеріалу можна уявити як суму енергій електрон-іонної системи при температурі  $T = 0$  і енергію теплових коливань іонів при температурі  $T \neq 0$ .

При обчисленні енергії електрон-іонної системи кристалів при нульових температурах використовуємо метод псевдопотенціалу, а енергію теплових коливань можна враховувати одним з наближених методів – Дебая або Ейнштейна.

Модель Дебая краще працює в області низьких температур, а модель Ейнштейна добре описує теплоємність кристалів при кімнатних і більш

високих температурах [161]. Для завдань що стосуються проблеми надпровідності придатний тільки метод Дебая. При обчисленні коефіцієнта термічного розширення або при дослідженні температурної залежності механічних характеристик кристалів більш зручно використовувати модель Ейнштейна, особливо, якщо мова йде про системи зі складною структурою.

Відповідно до моделі Ейнштейна атоми в кристалічній гратці коливаються з однаковою частотою, значення якої пропорційно жорсткості матеріалу.

Енергія теплових коливань для досліджуваних матеріалів, що мають складну структуру, обчислюємо в рамках моделі Ейнштейна [153], яка на відміну від моделі Дебая (досить добре працюючої для простих кристалічних ґраток, але генеруючої нестійкі обчислювальні схеми для складних структур) дає надійні результати розрахунків.

Повну енергію електрон-іонної системи при  $T = 0$ , в рамках методу псевдопотенціалу в другому порядку теорії збурень, можна записати у вигляді

$$U = U_0 + U_s, \quad (6.6)$$

де  $U_0$  - залежить від об'єму елементарної комірки. В енергію включені кінетична, обмінно-кореляційна енергії та енергія вільного електронного газу, а також поправки до енергії в першому порядку теорії збурень по псевдопотенціалу. Другий доданок (поправки другого порядку) представляє енергію зонної структури і електростатичну енергію і може бути представлений у вигляді суми парних міжатомних потенціалів

$$U_s = \frac{1}{N} \sum_{i,j}' \Phi(R_i - R_j), \quad (6.7)$$

де  $R_i - R_j$  – відстань між атомами  $i$  та  $j$ ,  $N$  – число атомів в представницькому об'ємі.

При обчисленні енергії електрон-іонної системи в другому порядку теорії збурень по псевдопотенціалу використовуємо гармонійне наближення.

Але застосування такого наближення в динаміці ґратки недостатньо для обчислення коефіцієнта термічного розширення з "перших принципів". У той же час відомо, що обчислення коливальної частини відповідних термодинамічних функцій з урахуванням ангармонізму виявляється безнадійно складним [156]. Ці труднощі можна обійти, якщо зробити спрощуючі припущення про залежність частот коливання від температури і об'єму, використовуючи "квазігармонійне" наближення [156].

#### 6.4. Оцінка теплової частини енергії атомів

Відповідно до моделі Ейнштейна [153] атоми в кристалічній ґратці коливаються з однаковою частотою, значення якої пропорційне жорсткості матеріалу. Середнє значення енергії коливання ґратки визначається співвідношенням

$$U_T = \sum_q \frac{\eta \omega_q}{\exp(\eta \omega_q / kT) - 1}, \quad (6.8)$$

де підсумовування ведеться за всіма типами коливань і  $\omega_q$  – частота коливань (відповідно до моделі Ейнштейна  $\omega_q = \omega$  для всіх  $q$ ).

Для оцінки теплової частини енергії необхідно обчислити частоту коливань атомів при даній температурі кристала.

Оцінимо зміну енергії електрон-іонної системи внаслідок урахування коливань кристалічної ґратки. Розрахунок коливань ґратки виконують за допомогою методу Борна–Опенгеймера. При коливанні ґратки положення іонів змінюється з часом, хоча і дуже повільно, в порівнянні з рухом електронів. Тому можна вважати, що електронні стани в будь-який момент часу збігаються зі станами, які реалізувалися б при фіксованих положеннях іонів. Іншими словами електрони адабатично прямують за рухом іонів.

Якщо позначити відхилення  $m$ -го атома з положення рівноваги через  $Y^m$   $\alpha$  – компоненту зсуву цього атома як  $Y_\alpha^m$  (де  $\alpha = x, y, z$  в декартових координатах), то тоді потенційну енергію атома можна розкласти в ряд Тейлора за ступенями цих відхилень

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{m\alpha} \Phi_\alpha^m Y_\alpha^m + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'}^{mm'} Y_\alpha^m Y_{\alpha'}^{m'} + o(Y^3). \quad (6.9)$$

Припускаємо, що зміщення малі і члени третього і більш високих порядків по  $Y_\alpha^m$  не враховуються. Коефіцієнти розкладання є похідними:

$$\Phi_\alpha^m = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial Y_\alpha^m} \right)_{Y_\alpha^m=0}; \quad \Phi_{\alpha\alpha'}^{mm'} = \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial Y_\alpha^m \partial Y_{\alpha'}^{m'}} \right)_{Y_\alpha^m=Y_{\alpha'}^{m'}=0}.$$

Тут  $\Phi_0$  – потенційна енергія кристала, коли всі атоми знаходяться в положеннях рівноваги. Оскільки потенційна енергія залежить від зсуву в двох різних точках кристала, сума містить багато перехресних членів, що зв'язують ці точки. Щоб позбутися від перехресних членів, зміщення атомів з положення рівноваги виражаються через узагальнені або нормальні координати і тоді розв'язком завдання є плінна хвиля.

Енергію електрон-іонної системи в другому порядку теорії збурень по псевдопотенціалу можна записати у вигляді [10]

$$U = U_0(\Omega) + \sum_q (S(q))^2 U_S(q, \Omega), \quad (6.10)$$

де  $U_0$  – залежить від об'єму елементарної комірки. У енергію включені кінетична, обмінно-кореляційна енергія та енергія вільного електронного газу, а також поправки до енергії в першому порядку теорії збурень по псевдопотенціалу. Другий доданок (поправки другого порядку) представляє

енергію зонної структури та електростатичну енергію і залежить від об'єму і хвильового вектору  $q$ ,  $S(q)$  – структурний фактор, який має такий вигляд

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_j \exp(-i \vec{q} \cdot \vec{r}_j) \quad (6.11)$$

( $N$ ,  $r_j$  – число і координати іонів). Такий запис показує, що залежність енергії від координат перенесена в структурний фактор.

При розрахунку енергії коливань ґратки зручно відраховувати зміщення іонів від їх рівноважних позицій в неспотвореній ґратці. Положення  $m$ -го іона в  $j$ -комірці характеризується величиною  $r_j + \rho_m$ , де  $r_j$  – відстань  $j$ -ої комірки від початку координат,  $\rho_m$  - розташування  $m$ -го іона в комірці. Зсув кожного іона з положення рівноваги позначимо через  $\delta r_j^{(m)}$  і визначимо зміщення іонів через їх узагальнені координати. Зсув окремого іона можна представити у вигляді

$$\vec{r}_i + \vec{\rho}_m + \delta \vec{r}_i^{(m)}; \delta \vec{r}_i^{(m)} = \sum_Q \left[ a_Q^{(m)} e^{i \vec{Q} \cdot (\vec{r}_i + \vec{\rho}_m)} + a_Q^{(m)*} e^{-i \vec{Q} \cdot (\vec{r}_i + \vec{\rho}_m)} \right]. \quad (6.12)$$

Оскільки в ґратці, яка хитається, зміщення є функціями часу, величини  $a_Q^{(m)}$  також залежать від часу.

Якщо вважати зміщення іонів з рівноважних положень малими в порівнянні з міжатомними відстанями, можливе наступне розкладання структурного фактору в ряд Фур'є:

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_{i,m} e^{-i \vec{q} \cdot (\vec{r}_i + \vec{\rho}_m + \delta \vec{r}_i^{(m)})} = \frac{1}{N} \sum_{i,m} e^{-i \vec{q} \cdot (\vec{r}_i + \vec{\rho}_m)} \left[ 1 - i \vec{q} \cdot \delta \vec{r}_i^{(m)} - \frac{1}{2} (\vec{q} \cdot \delta \vec{r}_i^{(m)})^2 + \frac{i}{3!} (\vec{q} \cdot \delta \vec{r}_i^{(m)})^3 + \dots \right]. \quad (6.13)$$

Сума членів цього ряду нульового порядку по  $\delta P_j^{(m)}$  – це структурний фактор для ідеальної ґратки, в цьому випадку (6.8) являє собою енергію  $\Phi_0$ . Сума членів першого і другого порядку по  $\delta P_j^{(m)}$  характеризує фононну взаємодію. Для розрахунку коливального спектра можна обмежитися розкладанням до другого порядку по  $\delta P_j^{(m)}$ . Члени третього і четвертого порядків малості описують ангармонійності і фонон-фононне розсіювання.

При підстановці (6.12) в (6.11) кожному хвильовому вектору  $q_0$ , що характеризує вузол оберненої ґратки, відповідає структурний фактор першого порядку в точках  $q_0 \pm Q$ :

$$S^{(1)}(q_0 \pm Q) = \frac{1}{n} \sum (-(q_0 \pm Q)) \left\{ \begin{matrix} a_Q^{(m)} \\ a_Q^{(m)*} \end{matrix} \right\} \exp(-iq \rho_m). \quad (6.14)$$

Облік коливань ґратки призводить до появи двох сателітів поблизу кожного вектору оберненої ґратки. Так як енергія залежить від добутку  $S^*(q) S(q)$ , вона виявляється квадратичною по амплітудам  $a_Q^{(m)}$ . Повну енергію, пов'язану з спотвореннями ґратки, можна представити у вигляді

$$\delta U = \sum_{q_0} \sum_Q [((q_0 + Q) a_Q)^2 U(q_0 + Q) + ((q_0 - Q) a_Q)^2 U(q_0 - Q) - 2 ((q_0 a_Q)^2 U(q_0))], \quad (6.15)$$

де  $U(q_0 \pm Q)$  - енергія неспотвореної структури при  $q = q_0 \pm Q$ . В результаті отримаємо

$$\delta U = \sum_{i=1}^{3n} \sum_{j=1}^{3n} U_{ij} a_i^* a_j. \quad (6.16)$$

Слід обчислити  $U_{ij}$  як функцію від  $Q$ . Якщо розглядати лише поперечні або поздовжні хвилі,  $U_{ij}$  – відмінна від нуля тільки при  $i = j$ . Співвідношення (6.16) становить потенційну енергію спотвореної ґратки.

Кінетична енергія, що виникає за рахунок спотворення ґратки, пов'язана з рухом іонів. Кінетичну енергію  $m$ -го іона в  $i$ -ій комірці можна представити у вигляді

$$\frac{M}{2} (\delta r_{(m)})^2, \quad (6.17)$$

де  $M$  – маса іонів,  $\delta r_{(m)}$  – зміщення  $m$ -го іона.

Лагранжіан системи дорівнює різниці кінетичної і потенційної енергій. Рівняння Лагранжа, щодо зсувів, має вигляд

$$\frac{M}{n} \ddot{a}_i + \sum_f U_{if} a_f = 0 \quad (6.18)$$

Якщо шукати розв'язок (6.18) у вигляді

$$a_i(t) = A_i e^{-i\omega t}, \quad (6.19)$$

то рівняння (6.18) переходить в рівняння

$$-\frac{M}{n} \omega^2 A_i + \sum_f U_{if} A_f = 0 \quad (6.20)$$

( $n$  – число іонів у комірці).

Якщо розглядати хвилі, що поширюються тільки вздовж напрямку симетрії, то тоді можна розділити коливання на чисто поздовжні і чисто поперечні і, виходячи з рівняння (6.20), отримуємо

$$\frac{M}{n} \omega^2 = \sum_i U_{ii}. \quad (6.21)$$

У такому випадку для частоти коливання, з рівняння (6.21), маємо

$$\bar{\omega} = \sqrt{2\alpha^* / M}. \quad (6.22)$$

Тут  $\alpha^*$  - силова постійна, яка визначається через другу похідну енергії міжатомної взаємодії по просторовій змінній

$$\alpha^* = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right). \quad (6.23)$$

Всі отримані фізичні характеристики (енергія, об'єм, силові постійні, частота коливань) визначені при температурі  $T_0=0$ . Надалі необхідно обчислити енергію електрон-іонної системи і об'єму елементарної комірки при рівноважному стані кристала при  $T \neq 0$ . Але значення силових постійних для визначення частоти коливань і, відповідно, енергії теплових коливань існують тільки для  $T_0 = 0$ . Тому будемо використовувати наближений підхід, суть якого полягає в наступному: для обчислення енергії теплових коливань при  $T=T_1$  (передбачається, що значення  $T_1$  досить близькі до  $T_0$ ) використовуємо ті значення частот коливань, які були отримані при температурі  $T_0 < T_1$ , що дасть можливість наближено обчислити енергію теплових коливань при температурі  $T_1$ .

### 6.5. Залежність об'єму елементарної комірки від температури

Доданий член (6.8) (енергія теплових коливань) в (6.10) збільшує повну енергію кристала, але не змінює значення об'єму елементарної комірки в рівноважному стані. Для виявлення залежності об'єму елементарної комірки від температури в рамках гармонійного наближення пропонується модель, суть якої полягає в наступному:

1. На модельному зразку (кристалі) представлена залежність енергії електрон-іонної системи від об'єму (або параметрів ґратки) (рис.6.3). Для простоти припускаємо, що елементарна комірка складається з одного атома (або молекули). На лінії (1), що описує залежність енергії від об'єму при



температурі  $T_0=0$ , рівноважному стану матеріалу відповідає точка «О» з об'ємом  $\Omega = \Omega_0$  і з енергією  $U_0(\Omega_0, T_0)$ .

2. Перехід до стану кристала з температурою  $T_1$ . На рис.6.3 це представляється лінією (2), яка описує стан кристала з енергією  $U = U(\Omega_0, T_0) + U_T$ , система при цьому має мінімум в точці «О<sub>1</sub>» з об'ємом  $\Omega = \Omega_0$ , але з енергією  $U_1 = U_0(\Omega_0, T_0) + U_T$ . Об'єм рівноважного стану в такому випадку не змінюється тому, що теплова частина енергії, пов'язана зі спотворенням ґратки і розрахована для кристала з об'ємом  $\Omega_0$ .

3. Щоб врахувати зміну об'єму порівняємо отриману енергію  $U_1$  в стані рівноваги зі значеннями енергій  $U(\Omega)$  описаними лінією (1). Для цього проведемо горизонтальну лінію з точки «О<sub>1</sub>» до її перетину з лінією (1) і отримаємо точку «О<sub>2</sub>». У цій точці фіксуємо значення об'єму елементарної комірки, енергія системи така ж, як і в точці «О<sub>1</sub>». Лінія (3) описує залежності енергії електрон-іонної системи від параметрів (або об'єму) елементарної комірки при температурі  $T_1$ . На цій лінії в точці рівноваги маємо  $U_2 = U_2(\Omega_1, T_1)$ .

4. Обчислюємо енергію теплових коливань при такому значенні температури –  $T_2$ .

За допомогою формул (6.23) визначаємо силові постійні і, відповідно, частоти коливань атомів за умови, що об'єм комірки  $\Omega = \Omega_1$ . За допомогою отриманих нових частот коливань обчислюємо енергію теплових коливань при температурі  $T_2$  і додаємо її до енергії електрон-іонної системи при нульовій температурі. Процедура визначення нового значення об'єму така ж як і в випадку температури  $T_1$ .

Продовжуючи цю процедуру для відповідних значень сітки температур отримуємо залежність енергії електрон-іонної системи від температури через об'єм елементарної комірки  $U = U(\Omega(T))$ .

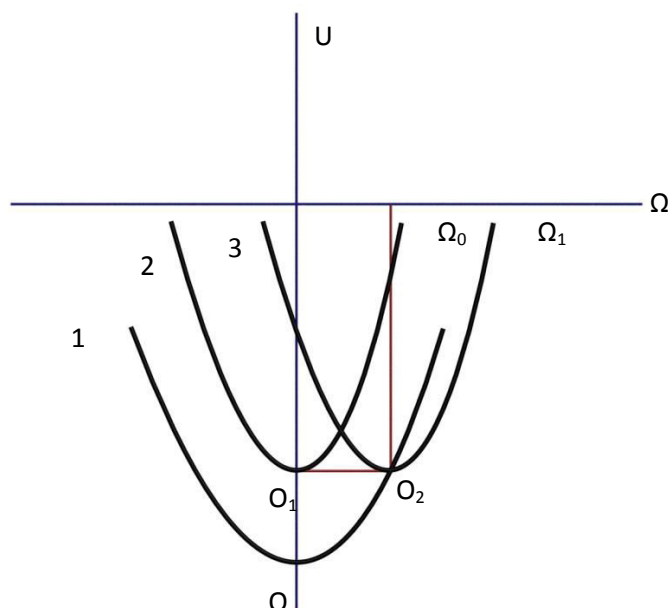


Рис. 6.3. Представлення моделі, що описує залежності об'єму від температури

У підсумку, при обчисленні повної енергії в рамках гармонійного наближення, використовуємо нові силові постійні  $i$ , отже, частоти, залежні від об'єму, тобто отримуємо залежність параметрів ґратки (або об'єму) від температури. Розроблена модель в квазігармонійному наближенні дозволяє в рамках гармонійного наближення обчислити параметри кристалічної ґратки при температурному розширенні, а далі і відповідні фізико-механічні властивості матеріалів.

В розрахунках використано метод апіорного псевдопотенціалу. За мінімуму енергії (6.10) визначається параметр кристалічної ґратки в рівноважному стані кристала. Спочатку всі необхідні характеристики (енергія, об'єм, силові постійні, частота коливань) необхідно обчислити при температурі  $T_0=0$ . На наступному етапі враховується енергія теплових коливань ґратки (6.8) при малих температурах ( $T=50\text{ K}$ ), для цього використовується значення сигової постійної обчисленої при нульових температурах. За розрахунковими даними для  $LaB_6$   $\alpha_0^*=1,048$  а.о. або  $16,32 \cdot 10^5$  дин/см (в системі атомних одиниць

(а.о.) маса, заряд електрона, стала Планка та швидкість світла приймаються за одиницю).

Врахування теплової частини енергії (6.8) призводить до збільшення повної енергії. За результатами обчислень енергії в рівноважному стані при нульовій температурі для  $LaB_6$  маємо  $U(\Omega_0, T_0) = -0,845$  а.о., з параметром ґратки  $A_0=7,897$  а.о., а з урахуванням теплової частини енергії маємо  $U(\Omega_0, T_0) + U(T_1) = -0,84499$  а.о. Така ж енергія електрон-іонної системи існує (вже не в точці рівноваги) при параметрі кристалічної ґратки  $A_I=7,8975$  а.о. Якщо постійно підтримувати температуру матеріалу  $T_I=50$  К, то можна досягти рівноважного стану матеріалу з параметром  $A_I$  кристалічної ґратки. При об'ємі елементарної комірки  $\Omega_I=A_I^3$  за допомогою співвідношення (6.23) визначаємо значення силової постійної  $\alpha_1^* = 1,047$  а.о. ( $16,30 \cdot 10^5$  дин/см). Використовуючи значення нових силових постійних (частота коливання молекул) оцінюємо енергію теплових коливань по (6.8) при  $T_2=100$  К, при цьому враховуючи, що фактично матеріал знаходиться при температурі  $T_1=50$  К, відповідно, при обчисленні енергії теплових коливань замість  $T$  в (6.8) потрібно поставити  $(T_2 - T_1)$ .

Схематично цю процедуру можна представити таким чином:

1. Обчислити повну енергію електрон-іонної системи, по мінімуму енергії (6.10), визначити параметр кристалічної ґратки (або об'єм) при нульовій температурі.
2. При фіксованому значенні об'єму елементарної комірки в рівноважному стані визначити силові постійні використовуючи потенціали парних міжатомних (або міжмолекулярних) взаємодій.
3. Оцінка теплової частини енергії за допомогою співвідношень (6.8) при температурі  $T_I \neq 0$ , для цього використовується значення частоти коливань

гратки при  $T=0$ . За значеннями повної енергії з урахуванням теплової частини можна визначити новий параметр кристалічної гратки.

4. Перехід до пункту 2 з новим параметром кристалічної гратки (або об'єму).

5. Перехід до пункту 3, провести ту ж процедуру при температурі  $T_2$  і т.д.

У підсумку отримуємо залежність енергії електрон-іонної системи від температури через об'єм елементарної комірки  $U = U(\Omega(T))$ .

Розроблена модель в квазігармонійному наближенні дозволяє в рамках гармонійного наближення обчислити параметри кристалічної гратки при тепловому розширенні, а далі – відповідні фізико-механічні властивості матеріалів.

## **6.6. Обчислення коефіцієнтів лінійного термічного розширення боридів $\text{MeB}_2$ (Me–Ti, Zr), $\text{LaB}_6$ і евтектичних композитів в системах $\text{LaB}_6$ – $\text{MeB}_2$**

Завдання обчислення коефіцієнтів термічного розширення композитів евтектичного складу набуває особливо актуального значення, коли ставиться питання про використання цих матеріалів в екстремальних експлуатаційних умовах. Через різницю коефіцієнтів термічного розширення компонентів в композиті з'являються поля внутрішніх напружень, неврахування яких може привести до погіршення контролю рівня їх механічних властивостей і, відповідно, звужує сферу їх застосування. Тому, доцільно провести попередній розрахунок такої значущої характеристики матеріалу як коефіцієнт термічного розширення, особливо при відсутності як експериментальних, так і теоретичних даних за значеннями зазначеного фізичного параметра.

Розкид експериментальних даних за значеннями коефіцієнтів теплового розширення боридів перехідних металів для одних і тих же

сполук іноді досягає 70-100% [88]. Це пояснюється відсутністю досить чистих монокристалів. Наявність незначного відсотка домішок може призводити до сильної зміни фізичних властивостей досліджуваних систем.

Необхідно відзначити, що істотний вплив на значення фізичних характеристик боридів надає спосіб приготування зразків, їх фазовий склад, наявність домішок і метод вимірювання.

Коефіцієнт термічного розширення  $\alpha$   $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$  експериментально визначений для двох інтервалів температур [88] :

1.  $300^\circ\text{K} \leq T \leq 1300^\circ\text{K}$ , тут  $\alpha = 4,6 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ , в разі  $\text{TiB}_2$  і  $\alpha = 5,2 \cdot 10^{-6} / \text{K}$  для  $\text{ZrB}_2$ .

2.  $1300^\circ\text{K} \leq T \leq 2500^\circ\text{K}$ , де  $\alpha = 5,2 \cdot 10^{-6} / \text{K}$  і  $\alpha = 6,5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$  для  $\text{TiB}_2$  і  $\text{ZrB}_2$ , відповідно.

Як правило, складові композиції (матриця і зміцнювач) мають різні коефіцієнти теплового розширення. Наближено коефіцієнт лінійного розширення визначається зі співвідношення [24]

$$\alpha_c = \alpha_0 \cdot V_0 + \alpha_i \cdot V_i, \quad (6.24)$$

де  $V_0$  і  $V_i$  – об'ємні частки компонентів у композиції.

Об'ємні частки компонентів визначаються через концентрації компонентів в даній композиції в точці евтектики. На основі результатів наших робіт [107] об'ємні частки гексабориду лантану складають 0,893 в системі  $\text{LaB}_6\text{--TiB}_2$  і 0,837 – в  $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$ .

Об'ємна частка диборида титану складає 0,1066, а диборида цирконію – 0,162 в системах  $\text{LaB}_6\text{--TiB}_2$  та  $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$ .

В літературі наводяться суперечливі дані про ЛКТР  $\text{LaB}_6$ . У довідниках [88] вказано значення  $\alpha = (6,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для інтервалу температур 300-1100 К. В [164] експериментально визначені значення  $\alpha$  в області температур 5-300

К. Екстраполюючи ці значення степеневою функцією до 1000 К автори робіт [163] отримали температурну залежність коефіцієнта  $\alpha$ , а для визначення ЛКТР композиту  $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$  (Me–Ti, Zr) використовували правило сумішей.

Якщо для боридів ( $\text{MeB}_2$ ,  $\text{LaB}_6$ ) експериментально визначені значення коефіцієнтів термічного розширення відомі, то для систем  $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$  опубліковані експериментальні дані відсутні. Тому, актуальним є розрахунок з перших принципів коефіцієнтів термічного розширення для боридів ( $\text{MeB}_2$ ,  $\text{LaB}_6$ ), а також для систем  $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$  евтектичного складу.

Коефіцієнт лінійного термічного розширення  $\alpha_i$  визначається зі співвідношення [88]

$$\alpha_i = \frac{\Delta a_i}{a_i} \cdot \frac{1}{T} \quad (6.25)$$

( $a_i$  – параметр ґратки, а  $\Delta a_i$  - зміна параметра ґратки при температурі T).

Для  $\text{LaB}_6$ , що має кубічну структуру, параметр ґратки  $a_i = a$ , а для гексагональної  $\text{MeB}_2$   $a_i = (a; c)$ .

На рис. 6.4-6.5 представлені температурні залежності відносного подовження для досліджуваних матеріалів, обчислені за допомогою квазігармонійного наближення.

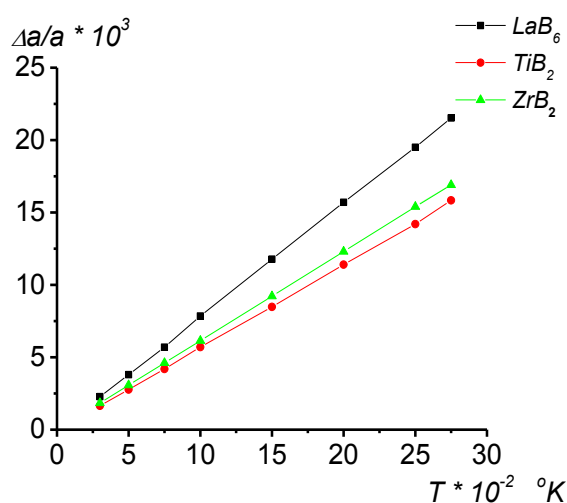


Рис.6.4. Температурна залежність відносного подовження по  $a$  (для  $\text{MeB}_2$   $a$  – параметр базисної площини)

На відміну від кубічного  $\text{LaB}_6$  диборидам перехідних металів властива гексагональна структура, тому ставиться питання про обчислення коефіцієнта термічного розширення і по напрямку перпендикулярному до базисних площин (напрямок  $c$ ).

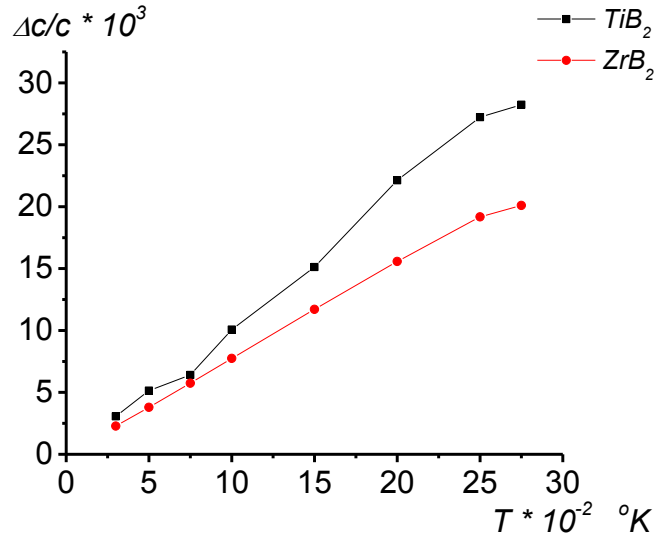


Рис.6.5. Температурна залежність відносного подовження в напрямку перпендикулярному до базисних площин для компонентів з гексагональною ґраткою

Лінійний коефіцієнт термічного розширення композиту визначено двома способами:

1. При відомих значеннях коефіцієнтів термічних розширень компонентів коефіцієнт лінійного розширення композиту визначається за правилами сумішей

$$\bar{\alpha}_K = \alpha_A \cdot \delta_A + \bar{\alpha}_B \cdot \delta_B . \quad (6.26)$$

2. З урахуванням анізотропії ЛКТР з'єднань з гексагональною кристалічною ґраткою їх температурні залежності можна представити у вигляді узагальнених кривих

$$\bar{\alpha} = \frac{2\alpha_a + \alpha_c}{3} ,$$

де  $\alpha_a$  і  $\alpha_c$  – ЛКТР уздовж осей  $a$  і  $c$ , відповідно [165]. Виходячи з такого уявлення коефіцієнти термічного розширення компонентів і композитів  $\text{LaB}_6$ – $\text{MeB}_2$  обчислюємо за допомогою формули

$$\bar{\alpha}_i = \frac{\Delta\Omega_i}{3\Omega_i} \cdot \frac{1}{T}, \quad (i=A, B): \quad \bar{\alpha}_k^* = \frac{\Delta\Omega}{3\Omega} \cdot \frac{1}{T}. \quad (6.27)$$

Тут  $\Omega_i$  – об'єм елементарної комірки компонента.

Для композиту  $\Omega$  представляє об'єм віртуальної комірки, яка складається з частини компонентів  $A$  і  $B$  з урахуванням їх евтектичного складу. В такому випадку, для композиту будуть враховані енергії міжкомпонентної взаємодії при визначенні рівноважного об'єму елементарної комірки в залежності від температури із застосуванням квазігармонійного наближення. У таблиці 6.5 наведені значення об'єму елементарних комірок для досліджуваних матеріалів в залежності від температури.

У розробленій моделі так званого "квазігармонійного" наближення облік зміни місця розташування іона (елемента) в кристалі зв'язується з його частотою коливання. Мета завдання – знайти залежність об'єму елементарної комірки від температури.

Таблиця 6. 3.

Об'єм елементарної комірки  $\text{LaB}_6$  і композиту ( $\text{LaB}_6$ – $\text{ZrB}_2$ )

$T, K$	$\Omega \cdot 0,148, \text{ нм}^3 (\text{LaB}_6)$	$\Omega \cdot 0,148, \text{ нм}^3 (\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2)$
0	483,770	397,946
300	486,325	399,950
500	488,138	401,449
750	490,932	403,826
1000	495,337	407,215
1500	501,142	411,502
2000	506,962	416,761
2500	512,771	421,504



На рис.6.6 представлена температурна залежність об'єму елементарної ґратки  $\text{TiB}_2$ . В певних інтервалах температур об'єм розширюється не плавно, що пов'язано з розслабленням зв'язку атомів при досягненні відповідних температур: на початку при більш низьких температурах зв'язок стає слабкішим між атомами  $\text{Ti-Ti}$ , при підвищенні температури слабне зв'язок  $\text{Ti-B}$ , а при більш високих температурах слабшає і зв'язок  $\text{B-B}$ .

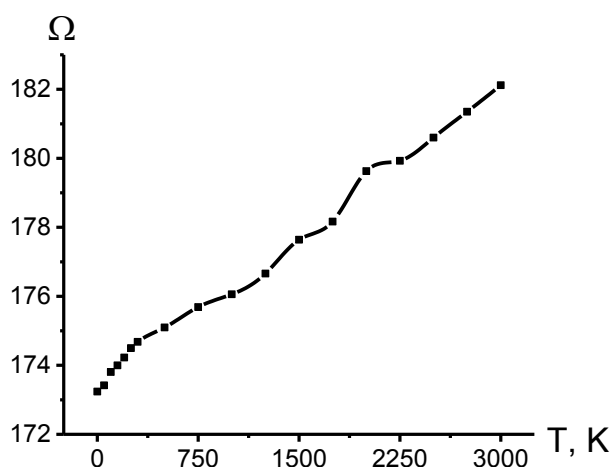


Рис. 6.6. Температурна залежність об'єму (в ат.од.) елементарної ґратки  $\text{TiB}_2$

На рис.6.7 представлені лінійні коефіцієнти термічного розширення  $\text{LaB}_6$ ,  $\text{ZrB}_2$ ).

Значення  $\alpha_a$  для  $\text{ZrB}_2$  ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{HfB}_2$ ) монотонно зростають, чого не можна сказати про ЛКТР  $\text{LaB}_6$ . У  $\text{LaB}_6$  значення коефіцієнта термічного розширення (табл.6.3) має стрибок в інтервалі температур від 950 К до 1000 К. Цей результат має досить простий фізичний зміст.

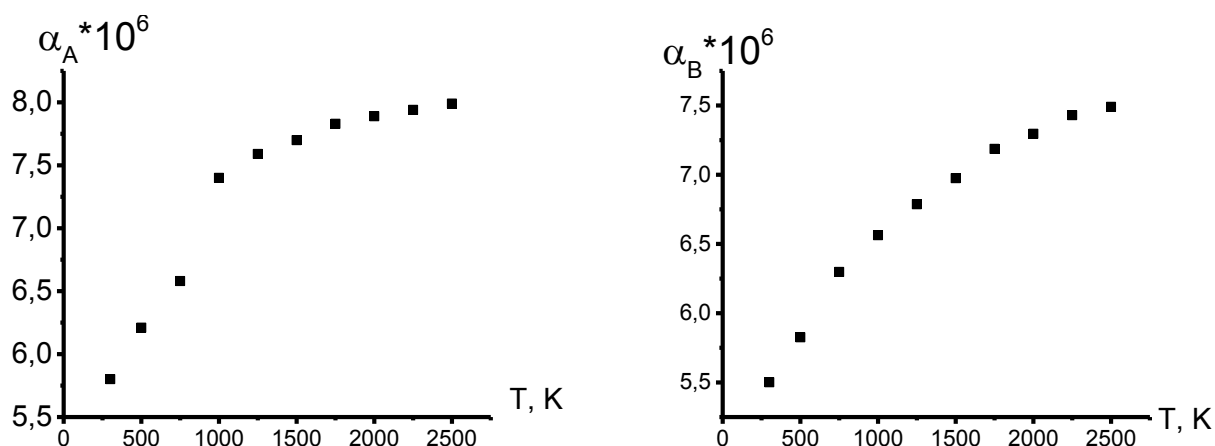


Рис.6.7. Температурна залежність лінійного коефіцієнта термічного розширення  $\text{LaB}_6$ ,  $\text{ZrB}_2$ .

Основою для обчислень фізичних характеристик кристалів з перших принципів є вид кристалічного потенціалу. За допомогою цього потенціалу конструюється елементарна комірка досліджуваного кристала з відповідних атомів, визначається тип комірки, виходячи з мінімуму енергії електрон-іонної системи, а також параметри кристалічної ґратки. За результатами обчислень, енергія взаємодії атомів бору (комплекс  $B_6$ ) в структурі  $\text{LaB}_6$ , має більш глибокий мінімум, ніж енергія взаємодії між атомами  $\text{La}$  і  $B$ , або атомами  $\text{La-La}$ . Тому в початковій стадії підвищення температури до 900 К з положення рівноваги зміщуються атоми  $\text{La}$ . При більш високих температурах починає брати участь в розширенні і об'ємний комплекс  $B_6$ , що призводить до стрибка значення коефіцієнта термічного розширення.

Порівняльний обчислювальний експеримент по обчисленню коефіцієнта термічного розширення за двома способами представлений в табл. 6.4.

Обчислення ЛКТР композиту за формулою (6.26) (облік міжкомпонентної взаємодії) призводить до збільшення коефіцієнта лінійного термічного розширення (табл.6.4).

Таблиця 6.4.

Значення ЛКТР для компонентів (A-LaB<sub>6</sub> та B-ZrB<sub>2</sub>) і композиту (LaB<sub>6</sub>-ZrB<sub>2</sub>) обчислені за формулами (6.25) і (6.28)

T, K	$\delta_A$	$\alpha_A 10^6, K^{-1}$	$\bar{\alpha}_B 10^6, K^{-1}$	$\bar{\alpha}_K 10^6, K^{-1}$	$\bar{\alpha}_K^* 10^6, K^{-1}$
750	0,837	6,580	5,689	6,4347	6,568

Коефіцієнти термічного розширення для TiB<sub>2</sub> і ZrB<sub>2</sub>, а також LaB<sub>6</sub>, обчислені за допомогою запропонованої моделі із застосуванням методу апіорного псевдопотенціалу, знаходяться в межах розкиду наявних експериментальних даних.

Так як LaB<sub>6</sub> має структуру типу CaB<sub>6</sub> (простий куб з атомів металу центрований октаедром з атомів бору), то його термічні властивості у напрямку *a* або *c* однакові. Анізотропія термічного коефіцієнта композиту пов'язана з другими компонентами MeB<sub>2</sub>. Дибориди перехідних металів мають гексагональну структуру типу AlB<sub>2</sub>, в якій атоми бору утворюють графітоподібні сітки перпендикулярні осі *Z*, а вся структура – це послідовне чергування гексагональних верств з металевих атомів, розташованих у вузлах гексагональної щільноупакованої ґратки з малим відношенням *c/a* і шарів з атомів бору, що утворюють гексагональну двовимірну сітку. За розрахунками параметри ґратки TiB<sub>2</sub> і ZrB<sub>2</sub> складають  $a = 3,05 \text{ \AA}^0$ ;  $c = 3,24 \text{ \AA}^0$  і  $a = 3,12 \text{ \AA}^0$ ;  $c = 3,49 \text{ \AA}^0$  [4]. На базисній площині параметри ґратки для двох диборидів близькі за значеннями, чого не можна сказати про параметри у напрямку, перпендикулярному до базисної площини. Фізико-механічні властивості матеріалів, в тому числі і термічні, базуються на міжатомних взаємодіях, а останні залежать від міжатомних відстаней. Даний факт відображений в результатах розрахунків, що говорить про адекватність обраних моделей. До складу композитів LaB<sub>6</sub>-ZrB<sub>2</sub> і LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub> входить 70% і 75% LaB<sub>6</sub> відповідно і, отже, їх характеристики, обчислені за формулами

(6.31) в основному відображають термічні властивості цього компонента. Тому, при температурі близькій до 1100 К спостерігається стрибкоподібне збільшення коефіцієнта термічного розширення зазначених композитів.

### **6.7. Міжкомпонентні границі і енергія поверхні розділу компонент в квазібінарних евтектичних системах**

У роботах [9, 10, 22] виконаний ряд досліджень міжатомних взаємодій на поверхні розділу евтектичних фаз. Встановлено, що енергетичні стани атомів в граничних шарах і в об'ємі евтектичних фаз істотно розрізняються, змінені і власні міжатомні зв'язки в цих шарах. Ці дані підтверджують, що евтектики є не механічною сумішшю фаз, а єдиною системою взаємодіючих фаз. Закономірне взаємне орієнтування евтектичних фаз пов'язують з умовою забезпечення мінімальної міжфазної енергії. Мінімум міжфазної енергії досягається в тому випадку, коли поєднання симетрії, орієнтації і параметрів ґраток двох кристалів відповідає умові найбільшої кількості атомних збігів [20].

Під поверхнею розділу розуміють перехідну зону, яка відокремлює одну від одної дві фази або (в разі міжзеренних границь) два кристала однієї і тієї ж фази [24].

Евтектика, яка затверділа в нормальних умовах, має поверхню розділу площею приблизно  $1\text{ м}^2$  на  $1\text{ см}^3$  матеріалу [24]. Надзвичайно велика площа поверхні розділу, що виникла в процесі кристалізації, є характерною ознакою евтектичних композицій і обумовлює їх особливі властивості.

Для визначення характеристик поверхонь розділу використовують різні теорії: 1) макроскопічні, наприклад, термодинамічні, які дозволяють отримати усереднені дані про поверхні розділу; 2) атомарні, де атоми розглядаються як сфери з близькодійними (центральними) силами, що дозволяють зробити висновки про будову поверхні розділу (побудувати геометричні та енергетичні

моделі); 3) електронні, за допомогою яких квантово-механічно описується взаємодія між атомами на поверхні розділу в евтектиках [24,35].

Комплексний опис всіх спостережуваних поверхневих явищ в евтектичних композитах на границі розділу, в даний час відсутній. У зв'язку з цим, дати загальний огляд цього питання важко. Крім того, в більшості робіт розглядаються міжзеренні границі або зовнішні поверхні [24,38]; фазові границі, настільки важливі для евтектичних матеріалів, тільки починають привертати увагу дослідників. Як відзначають автори [40], експериментальні дані для гетерогенного інтерфейсу відсутні. З цієї причини опис взаємодії між атомами через інтерфейс являє собою складну задачу, особливо між двома різнорідними фазами. Інтерфейс між двома фазами може бути некогерентним або локально когерентним. Автори [34,35] для розв'язку цієї проблеми представляють локальні когерентні області як "комірки". Для повного опису реального інтерфейсу вводиться поняття "суперкомірка", яка складається з кристалічних ґраток двох фаз.

На основі отриманих результатів розрахунків з перших принципів для металокерамічних композитів, при обчисленні енергії електрон-іонної системи досліджуваних компонент і композиту в цілому, створена модель для опису утворення міжкомпонентних границь в квазібінарних евтектичних системах.

В системі  $\text{LaB}_6\text{--MeB}_2$  на границі стикування двох компонент зв'язок здійснюється за допомогою атомів бору, які належать двом компонентам. У разі композиту  $\text{LaB}_6\text{--MeB}_2$  евтектичного складу на границі є 0,75 частина молекули  $\text{LaB}_6$  і 0,25 частина молекули  $\text{TiB}_2$ . Для всієї цієї системи, в цілому, число атомів бору становить 5, які і є загальними для двох компонент на границі. За рахунок загальних атомів межа є досить міцною. Кількість цих загальних атомів залежить від параметрів ґраток компонент. Для  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$  і  $\text{HfB}_2$  ці параметри дуже близькі, відповідно і енергії контакту майже однакові, чого не можна сказати для випадку  $\text{VB}_2$  і  $\text{CrB}_2$ . Тут, через малість параметра ( $c$ ), ступінь можливого стикування двох компонент збільшується, тому що

збільшується ймовірність збігу атомних площин [002], [004]  $\text{LaB}_6$  і [002]  $\text{MeB}_2$ , а це призводить до збільшення енергії контакту. Підтвердження цих тверджень отримуємо з результатів розрахунків.

Виходячи з того, що інтерфейсу відповідає енергія взаємодії між молекулами (атомами) двох фаз, поверхнева енергія, пов'язана з межею поділу двох фаз, представляє надлишок внутрішньої енергії композиту в порівнянні з енергією компонент. Енергію фаз (компонент) і системи на їх основі обчислюємо за допомогою методу псевдопотенціалів.

Енергія компонент в розрахунку на одну молекулу, в рамках методу псевдопотенціалів виходить підсумовуванням парних міжмолекулярних взаємодій, які визначаються за формулою

$$\Phi(r) = U_{ec} + \frac{\Omega}{\pi^2} \int_0^{\infty} \Phi(q) \frac{1}{r} \sin(qr) q dq, \quad (6.28)$$

де  $U_{ec}$  – електростатична енергія, а  $\Phi(q)$  – характеристична функція

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

Тут  $V(q)$  – псевдопотенціал системи (молекули),  $\varepsilon(q)$  і  $\chi(q)$  описують екранування і кореляцію вільних електронів у досліджуваних системах, а  $\Omega$  – об'єм, що припадає на одну молекулу. Сумарна енергія двох невзаємодіючих компонент  $A$  і  $B$  має вигляд

$$U_1 = (C^2 \cdot U_{AA} + C \cdot U_A) + ((1-C)^2 \cdot U_{BB} + C \cdot U_B), \quad (6.29)$$

де в  $U_A$ ,  $U_B$  включені кінетична енергія вільного електронного газу, обмінно-кореляційні ефекти, енергія електронів в першому порядку теорії збурень по псевдопотенціалу для відповідних молекул;  $U_{AA}$ ;  $U_{BB}$  – енергія взаємодії між  $A-A$  і  $B-B$ ,  $C$  – концентрація  $A$  компоненти.

Енергію системи (A-B), в якій враховується взаємодія між компонентами A і B ( $U_{AB}$ ) можна записати у вигляді

$$U_2 = C^2 \cdot U_{AA} + C \cdot U_A + (1-C)^2 \cdot U_{BB} + C \cdot U_B + 2 \cdot C \cdot (1-C) \cdot U_{AB} \quad (6.30)$$

В кінцевому підсумку надлишок енергії, що визначає поверхневий фактор, дорівнює

$$\Delta U = U_1 - U_2 = -2 \cdot C \cdot (1-C) \cdot U_{AB} \quad (6.31)$$

Енергію взаємодії між двома компонентами ( $U_{AB}$ ) можна уявити як суму парних міжмолекулярних потенціалів  $\Phi_{AB}(\overset{p}{R}_{ij})$

$$U_{AB} = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \Phi_{AB}(\overset{p}{R}_{ij}), \quad (6.32)$$

де  $\overset{p}{R}_{ij} = \overset{p}{R}_i(A) - \overset{p}{R}_j(B)$  – відстань між молекулами  $i - j$ , що належать до компонентів A і B. Оскільки енергія взаємодії двох молекул не залежить від положення інших молекул, а є функцією тільки  $k_F$  (імпульс Фермі) або  $Z/\Omega$ , то можна ввести поняття «віртуальної» комірки з об'ємом

$$\Omega = C \cdot \Omega_A + (1-C) \cdot \Omega_B \quad (6.33)$$

і з зарядом

$$Z = C \cdot Z_A + (1-C) \cdot Z_B, \quad (6.34)$$

де  $\Omega_i (i = A; B)$  – об'єми компонент,  $Z_A; Z_B$  – відповідно, число їх зовнішніх електронів. Псевдопотенціал віртуального кристала дорівнюватиме  $V_V = C \cdot V_A + (1-C) \cdot V_B$ . Використовуємо наближення, в якому не враховуються відхилення  $V_A - V_V; V_B - V_V$  в вузлах елементарної комірки. В рамках цього наближення характеристична функція віртуального кристала буде виглядати

$$\Phi_{bs}^V(q) = (V_V(q))^2 \cdot \chi_V(q) \varepsilon_V(q) . \quad (6.35)$$

Фігуруючі функції  $\varepsilon_V(q)$  і  $\chi_V(q)$  описують екранування і кореляцію електронів для віртуального кристала і визначаються через об'єм елементарної комірки і число вільних електронів.

Взаємодія між молекулами А і В описується функцією

$$\Phi_{AB}^V(R_V) = \frac{(\cdot Z_A + \cdot Z_B)^2}{R_V} + \frac{2\Omega_V}{(2\pi)^3} \int \Phi_{bs}^V(q) \cdot \exp(iqR_V) d\bar{q} , \quad (6.36)$$

де  $R_V$  – міжмолекулярна відстань у віртуальному кристалі.

У системах  $\text{LaB}_6\text{--MeB}_2$  (Me-Ti, Zr, Hf) евтектичного складу зміст дибориду становить малий відсоток. Відповідно, віртуальному кристалу приписуємо кубічну ґратку. Така елементарна комірка містить одну молекулу, яка складається з двох частин – молекули компонента А з концентрацією  $C$  і молекули компонента В з концентрацією  $(1-C)$ .

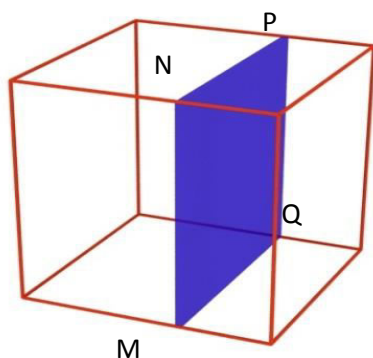


Рис.6.8. В елементарній комірці віртуального кристала поверхня (MNPQ) є поверхнею розділу двох компонент

На рисунку 6.8 представлений куб (елементарна комірка віртуального кристала) і поверхня стикування двох компонент. Середнє значення площі поверхні контакту в віртуальній комірці можна визначити, якщо представити



$\Omega = A^3$  (параметр віртуальної комірки  $A=MQ$ ) і, тоді площа поверхні стикування

$$S = S_{MNPQ} = A^2 . \quad (6.37)$$

Поверхнева енергія межі стикування двох компонент, яка припадає на одиницю площі контакту, буде дорівнювати

$$\gamma = - U_{AB} / S. \quad (6.38)$$

Ітак, поверхнева енергія контакту двох нерозчинних компонент буде виглядати

$$\gamma = -U_{AB} (R) / \Omega^{2/3}. \quad (6.39)$$

На границі стикування двох компонент, в моделі «віртуального» кристала, елементарна комірка представляється як усереднена. Треба зауважити, що в квазібінарних евтектичних системах дві фази або дві компоненти (при їх нерозчинності) мають різні кристалічні ґратки, а також різні розміри атомів або молекул. Облік цих ефектів, при обчисленні енергії поверхні розділу двох компонент в рамках квантово-механічних розрахунків, видається досить складним завданням, тому, в першому наближенні будемо використовувати його як площу стикування граней кубічної елементарної комірки віртуального кристала (рис. 6.8).

Як видно з отриманих результатів (табл.6.5) в системах  $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$  поверхнева енергія контакту є малою величиною в порівнянні з тією ж енергією для систем  $\text{B}_4\text{C-TiB}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C-SiC}$ ,  $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ . Для систем  $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$  (Me-Ti, Zr, Hf) енергія контакту двох компонент має дуже близькі значення. Для систем  $\text{LaB}_6\text{-VB}_2$  и  $\text{LaB}_6\text{-CrB}_2$  енергія контакту майже в 2-2,5 рази більша, ніж для систем  $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$  (Me-Ti, Zr, Hf). У системах  $\text{LaB}_6\text{-MeB}_2$  зв'язок між компонентами здійснюється за допомогою загальних атомів бору.

Таблиця 6.5 .

Розраховані значення об'єму ( $\Omega$ ), поверхні контакту ( $S$ ), енергії взаємодії молекул ( $U_{AB}$ ) і енергії контакту ( $\gamma$ ) в досліджуваних евтектичних системах

Система	$\Omega, a.e.$	$S, a.e.$	$U_{AB}, a.e.$	$\gamma, \text{Дж}/\text{м}^2$
LaB <sub>6</sub> – TiB <sub>2</sub>	406,107	54,84	0,12165	3,454
LaB <sub>6</sub> – ZrB <sub>2</sub>	400,980	54,12	0,12420	3,582
LaB <sub>6</sub> – HfB <sub>2</sub>	410,786	55,26	0,11965	3,388
LaB <sub>6</sub> – VB <sub>2</sub>	290,155	43,83	0,22886	8,131
LaB <sub>6</sub> – CrB <sub>2</sub>	338,530	48,57	0,22516	7,219
B <sub>4</sub> C – TiB <sub>2</sub>	576,077	69,24	0,80700	18,149
B <sub>4</sub> C – SiC	517,210	64,50	0,77800	18,783
TiB <sub>2</sub> – SiC	151,326	28,97	1,58000	40,050

В інших випадках, наприклад SiC-B<sub>4</sub>C зв'язок на границі здійснюється загальними атомами вуглецю. У системі B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> можуть бути загальні атоми бору; тут можливий і варіант утворення TiC, але це малоімовірно при наявності великого числа атомів бору, який належить обом компонентам. В системі TiB<sub>2</sub>-SiC зв'язок між компонентами здійснюється за допомогою виникнення кластерів TiC локально на границі стикування і, в цьому випадку, енергія контакту досить велика, що і підтверджується розрахунками або загальними вузлами двох ґраток.

Виникає питання: чи такий зв'язок між компонентами характерний тільки для евтектичного складу, чи ні? Можна однозначно відповісти – ні. Для цих систем (принаймні) така побудова границь спостерігатиметься при будь-якому складі. Але, тільки при евтектичному складі, обрана з умови екстремуму термодинамічної функції енергія границі контакту, мінімізує енергію системи.

На границі стикування двох компонент, в моделі «віртуального» кристала, елементарна комірка представляється як усереднена. Однак через

усереднення об'єму елементарних комірок формально збільшується значення поверхні контакту двох компонент. Треба зауважити, що в бінарних евтектичних системах дві фази або дві компоненти (при їх нерозчинності) мають різні кристалічні ґратки, а також різні розміри атомів або молекул. Облік цих ефектів, при обчисленні енергії поверхні контакту двох компонент в рамках квантово-механічних розрахунків, видається досить складним завданням. Для розв'язку даного завдання пропонуємо, при визначенні поверхні контакту, враховувати кристалічну структуру компонент.

На рис.3.4, 3.5 (розділ III) представлена можлива стиковка двох структур ( $\text{LaB}_6$  і  $\text{MeB}_2$ ), що відповідає мінімальній енергії системи (A–B). Відстань між атомами бору в  $\text{LaB}_6$  становить 2.82 а.о. В системі  $\text{LaB}_6$ – $\text{MeB}_2$  евтектичного складу зв'язок між двома компонентами здійснюється за допомогою атомів бору. Базисні площини  $\text{MeB}_2$  і основа куба (площина (001))  $\text{LaB}_6$  знаходяться на одній і тій же площині. При такому стикуванні двох компонент межа є квазікогерентною.

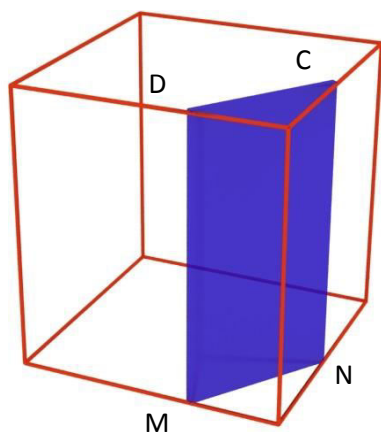


Рис. 6.9. Площа (MNCN) стикування двох компонент

Відстань між молекулами компонентів  $A$  і  $B$  від лінії стикування становить приблизно  $d_A \approx 4,2$ ,  $d_B \approx 3,2$  (тобто відстань між центрами молекул  $R_{AB} \approx 7,4$ ). На рис.6.10 представлені лінії стикування з максимально

можливою довжиною (відрізок MN) і поверхня стикування (заштрихована площа). Довжина MN, в разі досліджуваних матеріалів  $d_{MN} \approx 5,2$ , більша ніж відстань між атомами бору на площині (002) LaB<sub>6</sub>, тобто заштрихована площа відповідає максимальному контакту двох боридних систем.

Для обчислення енергії взаємодії між різнотипними молекулами визначимо імпульс Фермі, і використовуємо апроксимацію для потенціалу взаємодії молекул аналогічно представленому для атомів [5].

Імпульс Фермі [5] для кожного  $i$ -го компонента визначається з умови

$$k_F^i = \frac{3\pi^2 N}{\Omega_i} \cdot Z_i, \quad (6.40)$$

де  $\Omega_i$ ,  $Z_i$  - об'єми і число вільних електронів для  $i$ -го компонента,  $N$  – число молекул в об'ємі  $\Omega_i$ .

$$\Phi_{AB}(R) \approx \left[ 18\pi Z_A Z_B \frac{V_A(2k_F) V_B(2k_F)}{k_F^2} \right] \frac{\cos(2k_F R)}{(2k_F R)^3} \quad (6.41)$$

Тут  $V_A$  і  $V_B$  – псевдопотенціали компонентів  $A$  і  $B$  при  $q=2k_F$ . Для досліджуваних матеріалів  $k_F \approx 1.09$ . Результати обчислень представлені в табл.6.6.

Для трьох досліджуваних систем енергії взаємодії  $U_{AB}$  двох компонент розраховані з урахуванням їх кристалічної ґратки, близькі до енергій, розрахованих в наближенні віртуального кристала. При цьому, у всіх розглянутих випадках, спостерігається енергетично більш стійкий стан системи з чітко розділеною границею стикування (кожен компонент кристалізується окремо). Цей результат є підтвердженням експериментального факту, який показує, що компоненти системи не розчиняються і мають чітку границю розділу між собою.

Таблиця 6.6.

Розраховані значення параметрів об'єму комірки, що містить молекулу композиту (а, с), площа поверхні контакту ( $S$ ), енергія взаємодії ( $U_{AB}$ ) і енергія контакту ( $\gamma$ ) в евтектичних системах

Система	а; с, а.о.	$S$ , а.о.	$U_{AB}$ , а.о.	$\gamma$ , 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

Таблиця 6.7.

Розраховані значення середнього об'єму і енергії поверхні контакту при різних температурах в разі наближення віртуального кристала

Т, К	LaB <sub>6</sub> – TiB <sub>2</sub>		LaB <sub>6</sub> – ZrB <sub>2</sub>	
	$\Omega$ , а.е.	$\gamma$ , Дж/м <sup>2</sup>	$\Omega$ , а.е.	$\gamma$ , 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	3,010	428,360	3,106

Використовуючи квазігармонійну модель (для обчислення енергії електрон-іонної системи кристала в другому порядку теорії збурень по псевдопотенціалу з урахуванням розширення матеріалу при підвищенні температури), була обчислена поверхнева енергія контакту в залежності від температури для інтервалу температур від нуля до евтектичної. Для кожного значення температури отримана енергія взаємодії компонент і об'єм, що приходить на одну усереднену молекулу, на основі чого обчислена енергія

поверхні контакту при різних температурах. Результати обчислювального експерименту для систем  $\text{LaV}_6\text{-TiB}_2$  і  $\text{LaV}_6\text{-ZrB}_2$  представлені в табл. 6.7.

При підвищенні температури енергія поверхні контакту зменшується, але при цьому система зберігає властиві їй механічні властивості аж до температур плавлення (температури евтектики).

Енергія поверхні контакту залежить від співвідношень параметрів кристалічних ґраток компонент.

Запропонований метод можна використовувати для обчислення поверхневої енергії контакту для будь-яких композитів, за умови нерозчинності компонентів.

### 6.8. Висновки до VI розділу

- Розроблено модель для обліку зміни об'єму елементарної комірки при температурах відмінних від нуля на основі методу псевдопотенціалів (другий порядок теорії збурень), так зване **квазігармонійне наближення**.

- У **квазігармонійному наближенні** розраховані коефіцієнти термічного розширення для  $\text{LaV}_6$  і системи на її основі  $\text{LaV}_6\text{-MeB}_2$  (Me-Zr, Ti) мають стрибок в інтервалі температур від 950 К до 1000 К, що пов'язано з наявністю більш глибокого мінімуму енергії комплексу  $\text{V}_6$ , ніж енергія взаємодії між атомами *La* і *B*, або атомами *La-La*. Тому в початковій стадії підвищення температури до 950 К з положення рівноваги зміщуються атоми *La*. При більш високих температурах починає брати участь в розширенні і об'ємний комплекс  $\text{V}_6$ , що призводить до стрибка значення коефіцієнта термічного розширення.

- Досліджувані композити мають виражену анізотропію властивостей; коефіцієнти термічного розширення  $\alpha_a$  і  $\alpha_c$  сильно відрізняються один від одного.

- При температурі  $T \geq 1100 \text{ K}$  коефіцієнти термічного розширення  $\alpha_a$  і  $\alpha_c$  для досліджуваних композитів  $LaB_6-MeB_2$  змінюються стрибкоподібно, в силу стрибкоподібної зміни ЛКТР  $LaB_6$ .

- Облік міжкомпонентної взаємодії призводить до збільшення коефіцієнта термічного розширення композиту в порівнянні з коефіцієнтом отриманим за правилами сумішей на основі значення коефіцієнтів компонент.

-За допомогою введеного поняття «віртуальної комірки» вздовж границі стикування компонент обчислені значення енергії поверхні розділу між компонентами в боридних і металокерамічних бінарних композитах з евтектичним складом. Розраховані значення енергії поверхні розділу при різних температурах для систем  $LaB_6-TiB_2$ ,  $LaB_6-ZrB_2$ . При підвищенні температури енергія поверхні контакту зменшується але при цьому система зберігає властиві їй механічні властивості аж до температур плавлення (температури евтектики).

- Енергія поверхні контакту залежить від співвідношень параметрів кристалічних ґраток компонент.

## РОЗДІЛ VII

### ХАРАКТЕРИСТИКИ МІЦНОСТІ КОМПОЗИТІВ ПРИ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ З УРАХУВАННЯМ МІЖКОМПОНЕНТНОЇ ВЗАЄМОДІЇ

У розділі VII аналітично отримані формули, що описують міжкомпонентну взаємодію в бінарних композитах з урахуванням їх евтектичного складу. Запропоновано новий метод для обчислення фізико-механічних характеристик бінарних композитів з урахуванням міжкомпонентної взаємодії (або міжфазної, при обмеженій розчинності компонентів) [166-175].

Матеріалознавча наука приділяє велику увагу проблемі створення композиційних матеріалів, що мають високі значення фізико-механічних характеристик і стійкість до абразивного зносу. Відомості про фізико-механічні властивості боридів і композитів на їх основі обмежені. Перспективи використання матеріалів на базі системи  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  в різних галузях техніки зумовлюють високу зацікавленість у визначенні їх міцності, дані по яким, практично, відсутні, особливо для композитних матеріалів. Тому актуальним є питання обчислення міцності для композитів  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  (Me – Ti, Zr, Hf) евтектичного складу.

Властивість утворювати евтектики характерна для металевих і неметалевих систем, в яких не обмежена взаємна розчинність компонентів в рідкому стані, в той час як в твердому стані розчинність обмежена або відсутня. Однак до теперішнього часу відсутнє розуміння загальних закономірностей зв'язку характерних властивостей матеріалів з хімічним складом і структурою системи. Вперше ці наближені закономірності встановив академік Н.С. Курнаков [176]. За його визначенням механічні та фізичні



властивості сплавів, затверділих без взаємної розчинності компонентів в твердому стані, змінюються по адитивному закону. Це означає, що внесок кожної фази в величину властивості суміші визначається властивістю цієї фази і її концентрацією в суміші. В цьому випадку ізотерма склад – механічні властивості для цих сплавів повинна виражатися прямою лінією і евтектична точка на такій ізотермі ніяк не виділяється [20]. Однак безліч експериментальних дані суперечать цій схемі [10,22]. Загальним же правилом є нелінійна залежність механічних властивостей від складу двофазного сплаву, а адитивні властивостей композиту можуть з'являтися лише за певних умов [20]. Тому правило сумішей, стосовно евтектичних композицій, можна вважати грубим наближенням, в першу чергу, через неврахування міжфазної взаємодії.

З іншого боку, єдиним способом, що дозволяє обчислити міцність композитів – є застосування співвідношень «правила сумішей», яке було використано нами для обчислення міцності  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  при високих температурах [169].

З підвищенням температури рівень механічних властивостей, які характеризують міцність матеріалу, знижується, а рівень пластичних властивостей – збільшується. Визначальними фізичні властивості характеристик матеріалу, при високих температурах, є енергія міжатомних зв'язків і температура плавлення сполук. Тому, сплави на основі тугоплавких металів менш схильні до втрати міцності при підвищенні температури, ніж сплави, що мають більш низьку температуру плавлення і енергію сил зчеплення. Для виявлення залежності фізико-механічних характеристик від температури, необхідно вміти обчислювати значення енергії електрон-іонної системи розглянутих матеріалів при різних температурах. В рамках методу псевдопотенціалу це означає знайти зміну об'єму елементарних комірок боридів при температурах відмінних від нуля, тобто отримати явну залежність повної енергії від параметрів ґратки або об'єму при ненульовій температурі.

Для вирішення поставленого завдання використовується модель квазігармонійного наближення.

В роботі досліджуються механічні властивостей систем  $\text{LaV}_6 - \text{MeV}_2$  при екстремальних умовах (високі температура і деформації). Виходячи із складності поставленого завдання, ми підходимо до її вирішення поетапно:

1. Обчислення фізико-механічних характеристик компонентів складових композиту при нульових температурах. Для обчислення тих же характеристик досліджуваних систем  $\text{LaV}_6 - \text{MeV}_2$  при одноосьових деформаціях використовуємо як перше наближення – "правило сумішей" [24]

2. Дослідження температурної залежності фізико-механічних характеристик компонентів і композиту.

3. Обчислення фізико-механічних характеристик квазібінарних евтектичних композитів з урахуванням впливу міжкомпонентної взаємодії на границі розділу компонент при  $T = 0 \text{ K}$ .

4. Дослідження фізико-механічних характеристик матеріалів при високих температурах з урахуванням міжкомпонентної взаємодії.

### **7.1. Обчислення теоретичної міцності і модуля Юнга боридів $\text{MeV}_2$ ( $\text{Me} - \text{Ti}, \text{Zr}$ ), $\text{LaV}_6$ і композитів $\text{LaV}_6 - \text{MeV}_2$ з евтектичним складом**

Для обчислення міцності матеріалу на мікрорівні використовується значення повної енергії, що припадає на один атом (молекулу) в матеріалі.

Енергія (при постійному об'ємі молекули) є сумою електростатичної енергії і енергії зонної структури, яку можна уявити як результат суми парних міжмолекулярних потенціалів. Зміна енергії по параметру ґратки (або його проекції), паралельної до осі деформації, прямо пропорційна теоретичній міцності матеріалу.

При одноосьових деформаціях уздовж осі  $z$  теоретична міцність визначається через енергію електрон-іонної системи  $U$ , віднесеної до одиниці площі атомної площини в елементарній комірці, розташованій перпендикулярно до осі деформації

$$\sigma_z = \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial U}{\partial e_z}, \quad (7.1)$$

де  $e_z$  – відносна деформація,  $c$  – параметр ґратки або його проекція паралельна осі деформації. Модуль Юнга визначається при дуже малих деформаціях в тій області, де крива напруга – деформація близька до лінійного закону, і тоді:

$$\sigma = E \cdot \Delta l / d_0. \quad (7.2)$$

У разі композитів для обчислення модуля Юнга необхідно зробити деякі спрощення. Припустимо, що армована фаза (волокна або пластини) розподілені рівномірно і її базові структурні елементи паралельні один одному по всій матриці. У більшості випадків модуль пружності композиційного матеріалу можна обчислити за правилом сумішей. Однак для цього необхідно уточнити вид навантаження. Розглянемо однодеформований стан, коли зміцнювач розташовується вздовж напрямку навантаження. Тоді для першої стадії (ділянки) деформації, де матриця і зміцнювач деформуються пружно, можна записати, для теоретичної міцності композиту, [24] наступне

$$\sigma_K = \delta_A \sigma_A + \delta_B \sigma_B = E_A \varepsilon_A \delta_A + E_B \varepsilon_B \delta_B \quad (7.3)$$

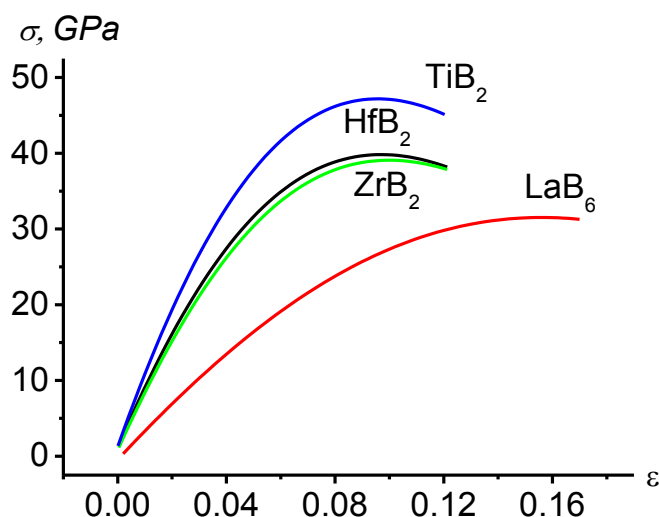
де  $\sigma_A$  – напруга в матриці при деформації руйнування волокна,  $\sigma_B$  – межа міцності волокон при розтягуванні; а  $\delta_A, \delta_B$  – їх об'ємні частки (табл.7.1) а  $\varepsilon_A, \varepsilon_B$  – деформації.

Залежності напруги від деформації для компонентів, отримані за формулою (7.1), наведені на рис. 7.1. Менш пластичним є  $\text{MeB}_2$ , максимальна деформація для цих диборидів становить близько 0,1, а для  $\text{LaB}_6$  – 0,16. Монокристал  $\text{TiB}_2$  має значно більшу міцність в порівнянні з диборидами  $\text{ZrB}_2$  і  $\text{HfB}_2$ , значення міцності яких майже однакові.

Таблиця 7.1.

Об'ємні частки компонентів в композиті

Система	$\delta_A$	$\delta_B$
$\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$	0,893	0,107
$\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$	0,837	0,163
$\text{LaB}_6 - \text{HfB}_2$	0,873	0,126

Рис. 7.1. Залежність міцності від деформації для боридів при  $T=0$  К

Міцність евтектичного композиту з крихкою зміцнюючою фазою, орієнтованою уздовж осі розтягування (рис.7.2), можна отримати, підставляючи в (7.3)  $\epsilon_A = \epsilon_B = \epsilon_{\max}$ , де  $\epsilon_{\max}$  – максимальна деформація крихкої фази при розтягуванні. Вважається, що руйнування композиції відбувається в результаті одночасного руйнування рівномічних волокон в одному перерізі при

досягненні  $\varepsilon_{max}$  – максимальної деформації. Так як  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$  і  $HfB_2$  деформуються майже пружно, то для системи  $LaB_6 - MeB_2$ , використання правила сумішей при обчисленні фізико-механічних характеристик є прийнятним наближенням.

Результати обчислювального експерименту по визначенню модуля пружності компонентів і композиту для досліджуваних систем за формулами (7.1 – 7.3) представлені в табличному вигляді.

Таблиця 7.2.

Модулі пружності компонентів і композиційних матеріалів в системі  $LaB_6 - MeB_2$  при  $T=0$  К

Матеріал	$LaB_6$	$TiB_2$	$HfB_2$	$ZrB_2$	$LaB_6 - TiB_2$	$LaB_6 - HfB_2$	$LaB_6 - HfB_2$
$E$ , ГПа	505,27	608,84	523,97	534,67	516,11	507,63	508,46

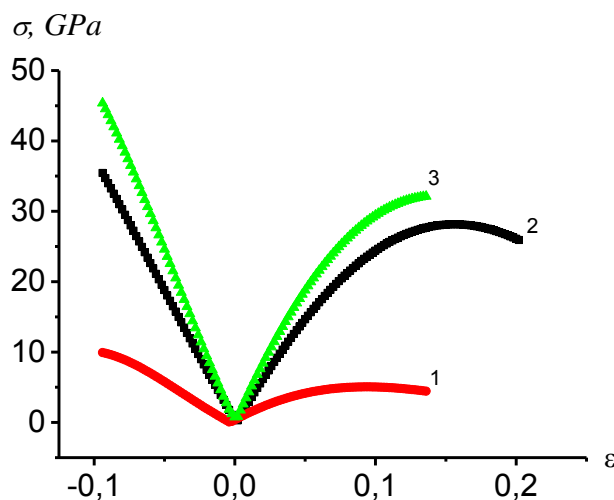


Рис.7.2. Залежність теоретичної міцності (при  $T = 0$  К) 1-  $TiB_2$ , 2-  $LaB_6$  і системи 3 –  $LaB_6 - TiB_2$  евтектичного складу, обчислена за правилом сумішей (з урахуванням їх об'ємної частки) від деформації

В роботі також обчислені модулі Юнга для монокристалів і евтектичних систем за допомогою правила сумішей. Результати обчислення представлені в

таблиці (7.3) при температурі 298 К, а також і експериментальні значення при їх наявності.

Таблиця 7.3.

Модулі Юнга для компонент і композиту  $\text{LaB}_6$ –  $\text{MeB}_2$  евтектичного складу

Фаза	E, ГПа (T=298 К)		Система	E <sub>ком</sub> , ГПа (T=298 К)	
	Розр.	Експер.[88]		Розр.	Експер.[88]
$\text{LaB}_6$	495,64	487, 73			
$\text{ZrB}_2$	530,86	495-430	$\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$	506,56	430 – 450*
$\text{TiB}_2$	605,18	540-550	$\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$	509,53	
$\text{HfB}_2$	520,87	479,71	$\text{LaB}_6 - \text{HfB}_2$	501,82	
$\text{NbB}_2$	547,56	540-450	$\text{LaB}_6 - \text{NbB}_2$	516,04	
$\text{TaB}_2$	695,08	686,7	$\text{LaB}_6 - \text{TaB}_2$	552,48	
$\text{VB}_2$	355,93	340	$\text{LaB}_6 - \text{VB}_2$	427,18	
$\text{CrB}_2$	476,87	450	$\text{LaB}_6 - \text{CrB}_2$	484,19	

(\*Приватне повідомлення А.Б. Лященко)

Отримані значення модуля Юнга знаходяться в допустимих межах (максимальна відносна похибка  $\sim 7\%$ ), з огляду на те, що в розрахунках розглядалися тільки ідеальні монокристали, а реальні кристали завжди мають більш низькі значення.

Модуль Юнга і теоретична міцність (табл.7.2) боридів перехідних металів зменшується при збільшенні порядкового номера металів в групах так само, як це спостерігається експериментально при вимірюванні мікротвердості.

Відзначимо, що закон "правила сумішей", прийнятий в теорії штучних композитів з волокнистим зміцнювачем (Kurz W., Sahm P.R. Gerichtet erstarrte eutektische werkstoffe – Springer-Verlag, Berlin/ Heidelberg.- 1975. –р.-272). При цьому припускають, що взаємодія між наявними фазами відсутня. Це припущення справедливе, так як в штучних композитах розміри частинок

фазових складових великі, а зв'язки на поверхнях розділу слабкі. Евтектичні ж фази, навпаки, роблять значний вплив один на одного на поверхні розділу. Таким чином, правило сумішей, стосовно евтектичних композитів, можна вважати першим наближенням. Тому, були розроблені математичні моделі, за допомогою яких можна обчислити фізичні характеристики бінарних композитів з урахуванням взаємодії між фазами на поверхні розділу.

## **7.2. Температурна залежність теоретичної міцності боридів і бінарних боридних евтектичних композитів**

Є багато матеріалів, які при високих температурах зазнають фізико-хімічних перетворень (виділення зміцнюючих фаз, коагуляція і розчинення фаз, окислення, особливо границь зерен та ін.). Залежно від характеру цих перетворень можуть спостерігатися помітні відхилення в температурному ході кривих міцності і пластичності, а також зміни характеру руйнування.

Визначальними фізичними властивостями характеристик матеріалу при високих температурах є енергія міжатомних зв'язків і температура плавлення сполук. Тому сплави на основі тугоплавких металів менше втрачають міцність з температурою, ніж сплави, що мають більш низьку температуру плавлення і енергію сил зчеплення.

Одним з основних вимог до композитів, виробі з яких застосовуються в екстремальних умовах експлуатації – в двигунах внутрішнього згорання, газових трубах, авіаційних реактивних двигунах, тощо, є їх працездатність при високих температурах. Саме це і пояснює інтерес до вивчення зміни фізико-механічних властивостей композитів в залежності від температури середовища. Вплив високої температури на фізико-механічні властивості евтектичних боридних і керамічних композитів, а також функціональних матеріалів представлено в роботі С. С. Орданьяна та ін. [176]. У ній досліджені температурні залежності міцності при вигині для металокерамічних і боридних

систем і показано, що в досліджуваних системах евтектичного складу зберігається висока міцність при температурах до 0,8 від евтектичної температури ( $T_{ев}$ ).

З робіт по обчислювальному експерименту, що стосуються дослідження боридів, можна відзначити [36], де із застосуванням теорії функціонала щільності, обчислено об'ємний модуль  $TiB_2$  і це з'єднання класифіковано як надтвердий матеріал (об'ємний модуль становить близько 260 ГПа). В [36, 37], на основі методу Хартрі-Фока і теорії функціонала щільності, обчислені анізотропні пружні постійні для  $TiB_2$ . Але в цих роботах не розглядається залежність механічних характеристик від температури для боридів перехідних металів, а тим більше для систем  $LaV_6 - MeV_2$ . Це пов'язано зі складністю обліку теплової частини енергії системи. З підвищенням температури теплові коливання атомів не підкоряються гармонійному наближенню. Облік негармонійних членів досить складне завдання в рамках квантово-механічних розрахунків, але при цьому, питання залежності механічних характеристик від температури залишається актуальним.

Для виявлення залежності механічних характеристик від температури необхідно провести наступні розрахунки по черговості:

- По мінімуму енергії електрон-іонної системи визначити об'єм ґратки ( $\Omega$ ) в рівноважному стані кристала.
- Обчислити повну енергію системи при температурах  $T \neq 0$ .
- З рівняння визначити нові значення об'єму кристалічної ґратки.
- В кінцевому підсумку, отримуємо залежність об'єму від температури.
- Результати обчислювального експерименту по визначенню залежності об'єму елементарних комірок від температури, представлені в табличному вигляді (табл. 7.4).



Таблиця 7.4.

Розраховані значення об'єму елементарних комірок досліджуваних боридів в залежності від температури

T, K	$\Omega$ (TiB <sub>2</sub> )	$\Omega$ (ZrB <sub>2</sub> )	$\Omega$ (LaB <sub>6</sub> )
0	173,238	207,810	483,770
300	174,108	209,054	487,219
500	174,696	209,782	489,541
750	175,432	210,692	492,444
1000	176,168	211,602	495,346
1500	177,640	213,421	501,151
2000	179,113	215,241	506,956
2500	180,585	217,061	512,761
2750	181,347	217,987	515,663

При кожному значенні об'єму (що відповідає даній температурі) обчислюється енергія електрон-іонної системи. За допомогою формули (7.1) за стандартною методикою [177] обчислюється теоретична міцність. В результаті обчислювального експерименту отримано, що при температурах близьких до 2000К, у диборидів, значення абсолютної деформації збільшується ~ на 20% по відношенню до аналогічного значенням при нульовій температурі.

Нижче наводяться в табличному вигляді результати обчислювального експерименту з розрахунку теоретичної міцності для TiB<sub>2</sub> і LaB<sub>6</sub>, а також для композиту на їх основі. Значення для композиту розраховані за допомогою правила «сумішей», де теоретична міцність системи представляється сумою теоретичних міцностей компонент з урахуванням їх об'ємних часток

$$\sigma_c = \delta_A \cdot \sigma_A + \delta_B \cdot \sigma_B^{\max}. \quad (7.4)$$

Тут  $\sigma_B^{\max}$  – максимальна міцність  $\text{MeV}_2$ ,  $\sigma_A$  – міцність  $\text{LaV}_6$  при максимальній деформації  $\text{MeV}_2$ .

У табл. 7.5 міцність  $\sigma_A$  (при  $T = 0$ ) відповідає міцності  $\text{LaV}_6$  при деформації кристала до  $\sim 0.1$ , що є граничною деформацією  $\text{MeV}_2$  (Me-Ti, Zr, Hf), коли міцність дибориду має максимальне значення.

В результаті розрахунку, за допомогою формул (7.1, 7.4) розрахунку теоретичної міцності компонент і композиту при різних температурах, отримана залежність теоретичної міцності від температури при одноосьовому розтягуванні для  $\text{LaV}_6$ ,  $\text{TiV}_2$ , а також системи  $\text{LaV}_6 - \text{TiV}_2$ . Результати розрахунку представлені в табл. 7.5 і на рис 7.3-7.4.

Таблиця 7.5.

Температурна залежність теоретичної міцності (GPa)  $\text{LaV}_6$ ,  $\text{TiV}_2$  а також композиту  $\text{LaV}_6 - \text{TiV}_2$

T, K	$\sigma_A$	$\sigma_B^{\max}$	$\sigma_k$
0	30,083	47,180	31,910
300	29,635	46,804	31,471
500	29,328	46,639	31,180
750	28,950	46,271	30,803
1000	28,610	45,899	30,460
1500	27,904	45,230	29,758
2000	27,461	44,549	29,290
2500	26,503	43,672	28,340
2750	26,203	43,250	28,027

Теоретична міцність  $\text{LaV}_6$  змінюється майже гладко від температури, крім інтервалу температур  $1300\text{K} < T < 2200\text{K}$ , де спостерігається аномальна ділянка. Для  $\text{TiV}_2$  такий інтервал відсутній. Поява аномалій на графіку залежності теоретичної міцності від температури характерна для  $\text{LaV}_6$ , що і

впливає на таку ж залежність у композиту  $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$ , де вміст  $\text{LaB}_2$  становить 75% (мол.) композиту.

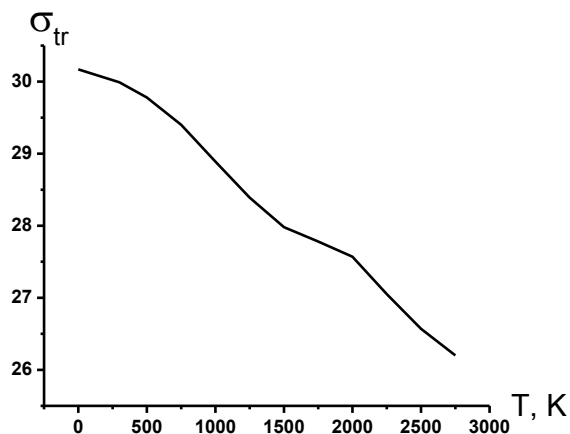


Рис.7.3. Залежність теоретичної міцності  $\text{LaB}_6$  від температури при одновісній деформації (розтягу)

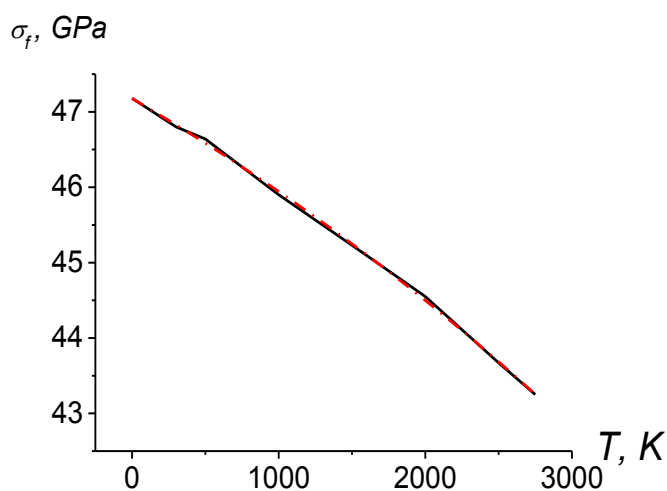


Рис.7.4. Залежність теоретичної міцності  $\text{TiB}_2$  від температури при одновісній деформації (розтягу)

Слід зазначити, що аж до температури плавлення, бориди ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{HfB}_2$ ) і композити на їх основі зберігають високу міцність, що експериментально підтверджено і в роботах С.С. Орданьяна [176].

Якщо піддавати кристал деформації і одночасно підвищувати температуру, то паралельно з деформацією буде діяти і механізм теплового розширення. Квантово-механічні розрахунки показують, що взаємодія (зв'язок) між атомами бору набагато сильніша, ніж між металом і бором, і тим більше ніж зв'язок металу з металом [142,169-172], тобто для розширення комплексу  $V_6$  потрібні більш високі температури. При тепловому розширенні і одночасному розтягуванні, в  $LaV_6$  відбувається зміна відносної відстані між атомами, що входять до складу кристала, що в свою чергу змінює характерний інтервал температури, де спостерігається стрибкоподібна зміна ЛКТР. При температурах  $T > 1300$  К розширення комплексу  $V_6$  на площині [200] протидіє одновісній деформації (розтягуванню) комплексу по перпендикулярному напрямку, в результаті якого і з'являється горбик на графіку залежності теоретична міцність – температура.

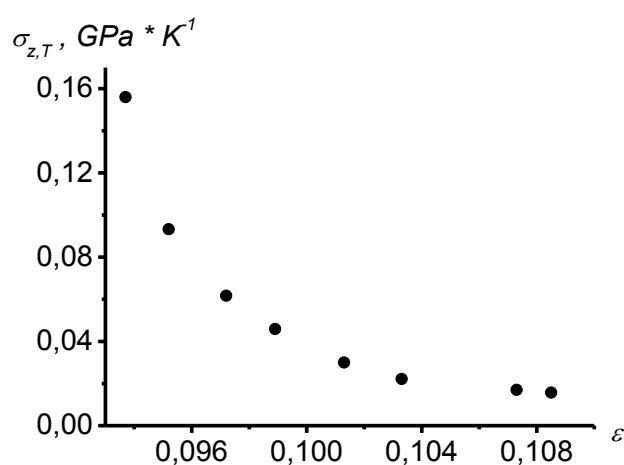


Рис.7.5. Залежність швидкості зміни міцності по температурі від деформації при одноосьовому розтягуванні для  $TiV_2$ .

Енергія електрон-іонної системи (віднесеної до одиниці об'єму елементарної комірки) є функцією від температури кристала. Зі збільшенням температури енергія збільшується, а максимальна міцність зменшується. Введемо поняття швидкості зміни міцності по температурі

$$\sigma_{z,T} = \frac{\partial \sigma_z}{\partial T} \cdot \quad (7.5)$$

Характер залежності  $\sigma_{z,T}$  від деформації однаковий як для  $\text{LaB}_6$ , так і для  $\text{MeB}_2$  (розрізняються лише параметри – деформації і відповідна міцність) (рис. 7.5).

На інтервалі ( $300\text{K} < T < 1300\text{K}$ )  $\sigma_{z,T}$  швидко спадає, а при переході до більш високих температур ( $T > 1300\text{K}$ ) зміна деформації не призводить до зміни  $\sigma_{z,T}$ .

Теоретична міцність борид-боридних композитів і їх складових частин міняється експоненціально залежно від температури. В інтервалі температур ( $1300\text{K} < T < 2200$ ) для  $\text{LaB}_6$  і композиту  $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$ , спостерігається відхилення в залежності теоретична міцність – температура, що є наслідком зміни коефіцієнтів термічного розширення компонент в системі.

### **7.3. Моделювання з перших принципів температурної залежності міцності в бінарних системах $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$ з урахуванням міжфазних взаємодій**

Завдання обчислення фізико-механічних характеристик компонентів ( $\text{LaB}_6$ ,  $\text{MeB}_2$ ), складових композиту, теоретично можна вирішити з перших принципів, але така задача є досить складною через складні структури компонент. Це підтверджується малою кількістю наукових публікацій з обчислення фізико-механічних характеристик боридів перехідних металів. А що стосується композитів, то задача обчислення фізико-механічних характеристик є неоднозначною і ще більш складною, що пов'язано з урахуванням впливу границі стикування фаз, а також відсутністю єдиної кристалічної структури всієї системи. Композит є нестандартним об'єктом для досліджень його фізико-механічних характеристик на основі методів квантової

механіки. Навіть в разі двокомпонентної системи немає єдиної кристалічної ґратки, яка є основоположним базисом для постановки завдань в рамках квантової механіки.

У даній роботі пропонується новий підхід, який дозволяє визначити фізико-механічні характеристики композиту при високих температурах з урахуванням міжфазної взаємодії.

Для цього треба вирішити такі задачі:

**Задача №1** – розробити метод для обчислення (за допомогою методу апіорного псевдопотенціалу) фізико-механічних характеристик композиту ( $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$ ) з урахуванням міжфазних взаємодій.

**Задача №2** – побудувати температурні залежності фізико-механічних характеристик досліджуваних матеріалів отриманих з урахуванням міжфазних взаємодій.

Бінарну евтектичну систему ( $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$ ) можна уявити як бікрісталіт, що складається з двох монокристалів з різними кристалічними ґратками. Фаза, яка грає в системі роль матриці в евтектичних композитах, повинна бути здатною передавати зовнішнє навантаження на волокна, охороняти їх від механічного пошкодження, зупиняти просування тріщин, що утворюються при розриві зміцнювача. В системі ( $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$ ) в ролі матриці виступає  $\text{LaB}_6$ , а зміцнююча фаза –  $\text{MeB}_2$ , яка може мати волокнисту або пластинчасту геометрію. У рівнодеформованому стані знаходяться стрижневі або пластинчасті композиції, зміцнювач в яких розташовується вздовж напрямку навантаження; в рівнонапруженому стані перебувають системи з ідеальним диспергуванням, внаслідок якого по всій системі виникає тривісно напружений стан.

#### 7.4. Обчислення міцності направлено кристалізованих евтектичних систем

Для отримання високоміцних композицій необхідно забезпечити добрий зв'язок між матрицею і зміцнювачем. В іншому випадку матриця не зможе ефективно передавати навантаження волокнам. Крім того, слабкий зв'язок на границі матриця – зміцнювач може привести до утворення первинних тріщин, поширення яких викликає руйнування матеріалу. Висока міцність міжфазного зв'язку може бути забезпечена квазікогерентним характером границь розділу [4,24].

Правило сумішей дозволяє в більшості випадків наближено обчислити модулі пружності композиційного матеріалу, але при цьому необхідно уточнити вид навантаження. Зазвичай вважають, що умови навантаження займають проміжне положення між двома граничними випадками: рівнодеформованим і рівнонапруженим станами [24]. Для пружної області, тобто при малих деформаціях на діаграмі напруга – деформація можна записати

$$\sigma_c = \delta_A \sigma_A + \delta_B \sigma_B = E_A \varepsilon_A \delta_A + E_B \varepsilon_B \delta_B, \quad (7.6)$$

$\sigma_c$ ;  $\sigma_A$ ;  $\sigma_B$  – напруги в композиті і в компонентах А і В,  $E_i$ ;  $\varepsilon_i$ ;  $\delta_i$  – модулі пружності, деформації та об'ємні частки компонентів.

У рівнодеформованому стані ( $\varepsilon_c = \varepsilon_A = \varepsilon_B$ )

$$E_c = E_A \delta_A + E_B \delta_B \quad (7.7)$$

У рівнонапруженому стані ( $\sigma_K = \sigma_A = \sigma_B$ ) модуль пружності композиту

$$E_c = E_A E_B / (E_A \delta_A + E_B \delta_B). \quad (7.8)$$

Значення міцності евтектичного композиту з крихкою безперервною зміцнюючою фазою, орієнтованою уздовж осі розтягування, можна обчислити, помноживши обидві частини рівняння (7.8) на руйнівну деформацію  $\varepsilon_{\max}$ . Якщо вважати, що руйнування композиту відбувається в результаті одночасного руйнування рівноміцних волокон в одному перерізі при досягненні  $\varepsilon_{\max}$  і об'ємна частка зміцнюючої фази перевищує  $\delta_{\min}$ , то

$$\sigma_c^{\max} = E_c \varepsilon_{\max} = \delta_A \sigma_A^{tr} + \delta_B \sigma_B^{\max}, \quad (7.9)$$

де  $\sigma_B^{\max}$  – межа міцності (теоретична міцність) волокон (компонента  $B$ ) при розтягуванні;  $\delta_B$  – мінімальна об'ємна частка волокон в точці евтектики;  $\sigma_A^{tr}$  – опір матриці при максимальній деформації зміцнювача (тобто при  $\varepsilon = \varepsilon_{\max}$ ), яке називають «тимчасовим опором [4,24]. При  $\delta < \delta_B$  міцності композитів визначаються межею міцності матриці  $\sigma_A^{\max}$ .

## 7. 5. Метод ab – initio обчислення міцності бінарних систем

Спосіб визначення повної енергії системи в розрахунку на одну молекулу в рамках методу псевдопотенціалу заснований на підсумовуванні потенціалів парних міжмолекулярних взаємодій [79].

Передбачається, що обидва кристала є ідеальними і в першому компоненті є лише зв'язки А – А, а в другому компоненті зв'язки В – В, а на поверхні розділу – тільки зв'язки А – В. При постійному об'ємі і тиску співвідношення

$$U = U_{AA} C^2 + U_{BB} (1 - C)^2 + 2C(1 - C)U_{AB}, \quad (7.10)$$



можна представити у вигляді

$$U = U_{AA}C^2 + U_{BB}(1-C)^2 + 2C(1-C)U_{AB} = C^2U_{AA}^* + (1-C)^2U_{BB}^* \quad (7.11)$$

де

$$U_{AA}^* = U_{AA} + U_{AB} \frac{1-C}{C}, \quad U_{BB}^* = U_{BB} + U_{AB} \frac{C}{1-C}. \quad (7.12)$$

$U_{AA}^*$  і  $U_{BB}^*$  в (7.11) представляють взаємодію між елементами  $A - A$  і між елементами  $A - B$  з урахуванням впливу границі  $A - B$ .

Для обчислення міцності в компонентах при їх одноосьових деформаціях, напруга в компонентах уздовж осі  $z$  визначається зі співвідношення

$$\sigma_A = \frac{1}{d_A \cdot S_A} \frac{\partial U_{AA}(d_A)}{\partial e_z}; \quad \sigma_B = \frac{1}{d_B \cdot S_B} \frac{\partial U_{BB}(d_B)}{\partial e_z}, \quad (7.13)$$

де  $e_z$  – відносна деформація,  $\sigma_A, \sigma_B$  – міцність компонентів,  $d_A, d_B$  - параметри елементарних комірок  $A$  і  $B$  компонентів у напрямку осі деформації,  $S_A, S_B$  – площі атомних площин, перпендикулярних до осі деформації в кристалічних ґратках  $A$  і  $B$  компонент.

Для обчислення фізико-механічних характеристик композиту необхідно знайти залежність енергії електрон-іонної системи від параметра кристалічної ґратки системи, тобто знайти спільний параметр ґратки бінарного евтектичного композиту. Для вирішення цієї проблеми введемо поняття «віртуальної» комірки на границі стикування. Об'єм елементарної комірки, який відповідає складу даного композиту обчислюється, як

$$\Omega = C\Omega_A + (1-C)\Omega_B \quad (7.14)$$

і тоді система отримує загальний параметр ґратки, що зводить обчислення теоретичної міцності до звичайної схеми.

Якщо віртуальний кристал представити як суміш двох компонентів, то повну енергію системи можна обчислити за методикою прийнятою для сплавів типу заміщення.

### 7.6. Обчислення теоретичної міцності віртуального кристала при одноосьових розтягненнях

Вважається, що напрям деформації композиту паралельний до осі деформації для чистих компонентів, і тоді

$$\sigma_V = \frac{1}{d_V \cdot S_V} \cdot \left[ \frac{\partial U_{AA}(d_V)}{\partial e_z} + \frac{\partial U_{AA}(d_V)}{\partial e_z} + \frac{\partial U_{AB}(d_V)}{\partial e_z} \right]. \quad (7.15)$$

Тут  $d_V$  – параметр віртуальної комірки в напрямку осі деформації;  $S_V$  – площа атомної площини в комірці перпендикулярно до осі деформації ( $U_{ij}(d_V)$  – енергія взаємодії між елементами ( $A, B$ ) в віртуальному кристалі).

Після обчислення міцності віртуального кристала відокремлюємо внесок, який прямо відповідає за взаємодію елементів  $A$  і  $B$

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{d_V \cdot S_V} \frac{\partial U_{AB}(d_V)}{\partial e_z}. \quad (7.16)$$

А інші складові в вираженні міцності (7.15), які відповідальні за взаємодію елементів  $A - A$  і  $B - B$ , замінюємо співвідношенням (7.13) для обчислення теоретичної міцності компонент з урахуванням їх структури.

### Модифіковане правило сумішей:

На основі співвідношень (7.12, 7.16) теоретичну міцність компонентів з урахуванням міжфазних взаємодій можна представити наступними співвідношеннями:

$$\sigma_A^* = \left[ \frac{1}{d_A \cdot S_A} \frac{\partial U_{AA}(d_A)}{\partial e_z} + \frac{1-C}{C} \frac{1}{d_V \cdot S_V} \frac{\partial U_{AB}(d_V)}{\partial e_z} \right] = \sigma_A + \frac{1-C}{C} \sigma_{AB}, \quad (7.17)$$

$$\sigma_B^* = \left[ \frac{1}{d_B \cdot S_B} \frac{\partial U_{BB}(d_B)}{\partial e_z} + \frac{C}{(1-C)} \frac{1}{d_V \cdot S_V} \frac{\partial U_{AB}(d_V)}{\partial e_z} \right] = \sigma_B + \frac{C}{1-C} \sigma_{AB}. \quad (7.18)$$

Теоретична міцність бінарних систем, без урахування взаємодії між компонентами, визначається за правилом сумішей (7.4). Для обчислення теоретичної міцності бінарного композиту з урахуванням міжкомпонентної взаємодії застосовуємо ту ж формулу (7.4), тільки замість  $\sigma_A$ ,  $\sigma_B$  використовується значення міцності компонент  $\sigma_A^*$ ,  $\sigma_B^*$ . У підсумку отримуємо «модифіковане» правило сумішей

$$\sigma_c^* = \delta_A \sigma_A^* + \delta_B \sigma_B^*. \quad (7.19)$$

В (6.19)  $\delta_A$ ,  $\delta_B$  об'ємні частки компонентів евтектичного складу в системі і для системи  $\text{LaV}_6 - \text{TiV}_2$  вони відповідно рівні 0,893 і 0,107. Відзначимо, що у формулі (7.19) міцність матриці є тимчасовим опором, як і в (7.4)

$$\sigma_A^* = \sigma_A^{tr*}, \quad \sigma_A = \sigma_A^{tr}.$$

На рис. 7.6 представлені результати обчисленого значення тимчасового опору міцності  $\text{LaB}_6$  без урахування і з урахуванням впливу міжфазної взаємодії в залежності від деформації при нульовій температурі. При збільшенні значення деформації різниця тимчасового опору матриці (з урахуванням і без урахування міжфазної взаємодії) зростає. Зі збільшенням ступеня деформації вплив міжфазної взаємодії збільшується, що пов'язано з різними механічними характеристиками пружно-пластичності двох компонент.

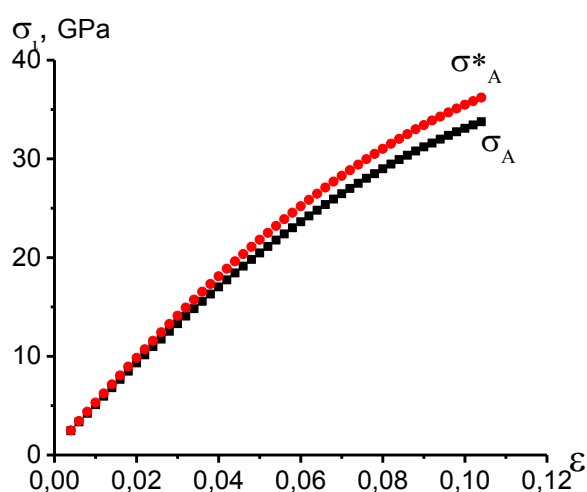


Рис. 7. 6. Залежність міцності  $\text{LaB}_6$  від деформації з урахуванням ( $\sigma_A^*$ ) і без урахування ( $\sigma_A$ ) міжфазної взаємодії

За допомогою формул (7.17 – 7.19) можна обчислити міцність компонент і композиту при одноосьових деформаціях.

Таким чином, **перша задача** – облік впливу контакту фаз на механічні характеристики в композиті вирішена. **Друга задача** – знайти температурну залежність міцності композиту з урахуванням міжфазної взаємодії.

Для вирішення другої задачі, в рамках методу псевдопотенціалів, необхідно визначити об'єми елементарних комірок боридів при зміні температури матеріалів. За допомогою квазігармонійного наближення

отримуємо залежність енергії електрон-іонної системи від температури через об'єм елементарної комірки

$$U(T) = U(\Omega(T)) \quad (7.20)$$

Запропонований метод обчислення об'єму елементарної комірки в залежності від температури застосуємо тільки для компонентів.

А алгоритм обчислення міцності композиту при температурі  $T$  з урахуванням міжфазних контактів можна представити в наступному вигляді:

- При кожному значенні температури обчислюється об'єм елементарних комірок компонент, використовуючи квазігармонійне наближення.

- Для обліку впливу міжфазних контактів конструюється вид віртуальної комірки з об'ємом, відповідним складу композиту при даній температурі.

Остаточні формули для обчислення теоретичної міцності при одноосьових деформаціях в залежності від температури представляються у вигляді:

$$\sigma_A^*(T) = \sigma_A(T) + \frac{1-C}{C} \sigma_{AB}(T); \quad \sigma_B^*(T) = \sigma_B(T) + \frac{1-C}{C} \sigma_{AB}(T) . \quad (7.21)$$

Розрахунки проводилися для систем  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  (Me-Ti, Zr) з евтектичним складом. У цих системах концентрація дибориду становить малий відсоток, тому доцільно віртуальну комірку вибирати за типом ґратки  $\text{LaB}_6$ , тобто кубічну.

У табл. 7.6 наведені розраховані значення об'єму елементарної комірки  $\text{LaB}_6$  і  $\text{TiB}_2$  при різних температурах, в атомних одиницях. Якщо при температурі  $T \neq 0$  відомі значення об'ємів елементарних комірок компонентів, то обчислення міцності проводиться за звичною відомою схемою як і для  $T = 0$ .

Таблиця 7.6.

Температурна залежність об'ємів кристалічних ґраток компонентів

композиту

$T, K$	0	300	500	750	1000	1500	1750	2000	2500	2750
$\Omega(\text{LaB}_6)$	483,77	490,04	500,57	502,84	504,74	508,36	510,08	511,42	513,15	515,88
$\Omega(\text{TiB}_2)$	173,24	174,23	175,10	175,69	176,06	177,64	178,17	179,63	180,60	182,12

Виходячи з формул (7.9, 7.19), відправною точкою при обчисленні максимальної міцності композиту є визначення максимальної деформації  $\text{MeB}_2$  при температурах  $0 \leq T \leq 2750\text{K}$ . При  $T = 0\text{K}$   $\varepsilon_B = \varepsilon_{\max} = 0.097$  для компоненти  $\text{TiB}_2$  (рис.7.7); для компоненти  $\text{ZrB}_2$   $\varepsilon_{\max} = 0.0996$ . Що стосується області границі контакту двох компонент, то функція  $\sigma_{AB}$ , що описує її має максимальну деформацію  $\varepsilon_{AB} = \varepsilon_{AB \max} = 0.154$ , близьку до максимальної деформації  $\text{LaB}_6$  -  $\varepsilon_A = \varepsilon_{A \max} = 0.158$ .

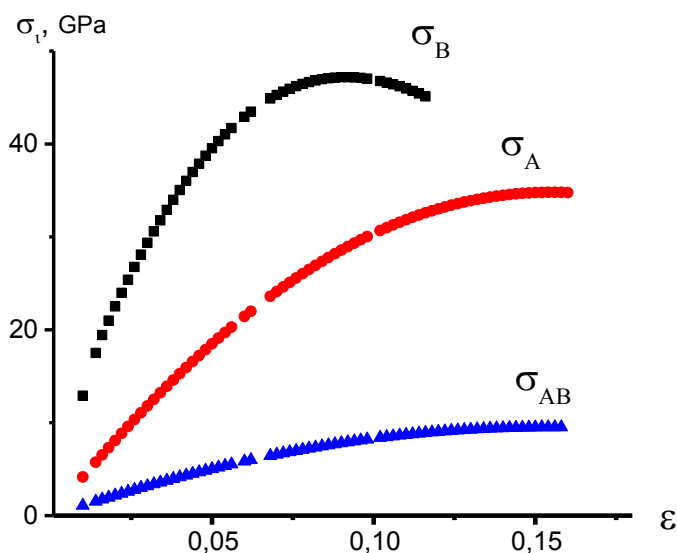


Рис.7.7. Діаграма напруга – деформація компонент ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{LaB}_6$ ) і контакту двох фаз

У табл.7.7 представлені розрахункові значення теоретичної міцності  $\sigma_B$  для  $\text{TiB}_2$  і тимчасового опору  $\sigma_A^{tr}$   $\text{LaB}_6$  при максимальній деформації  $\text{TiB}_2$ , міцність композиту без урахування  $\sigma_c$  і з урахуванням впливу контакту фаз  $\sigma_c^*$  в залежності від температури розраховані за формулою (7.21).

Таблиця 7. 7.

Температурні залежності теоретичної міцності  $\text{TiB}_2$ , тимчасового опору  $\text{LaB}_6$  і максимальної міцності композиту (в ГПа)

T,	0	300	500	750	1000	1500	2000	2500	2750
$\sigma_B$	47,185	46,756	46,644	45,981	45,696	44,466	42,908	42,147	41,058
$\sigma_A^{tr}$	30,170	29,978	29,748	29,194	28,706	27,928	27,570	26,496	26,181
$\sigma_c$	31,995	31,596	31,316	30,986	30,518	29,829	29,211	28,173	27,771
$\sigma_c^*$	37,204	36,749	36,452	36,148	35,685	34,941	34,405	33,379	33,011

Якщо вважати, що у матриці максимальна міцність в чистому вигляді становить  $\sim 34$  ГПа, то видно, що у композиту з урахуванням міжфазної взаємодії міцність більша, ніж максимальна міцність чистого компонента  $A$ .

При обчисленні ефективної міцності  $\sigma_B^*$  додатковий член призводить до збільшення максимальної деформації (при  $T = 0$  К  $\varepsilon_{B_{\max}}^* = 0.11$  для  $\text{TiB}_2$  і  $\varepsilon_{B_{\max}}^* = 0.1161$  в разі  $\text{ZrB}_2$ ). Збільшення максимальної деформації зміцнювача – результат взаємодій компонент (фаз), що тягне за собою збільшення тимчасового опору матриці, а в цілому призводить до збільшення міцності композиту.

Температурні залежності максимальної деформації в евтектичному композиті  $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$  з урахуванням взаємодії фаз представлені на рис.7.8. До температури  $\sim 1100$  К максимальна деформація в залежності від температури змінюється синусоїдально  $\varepsilon = A_0 \sin(B_0 T)$  ( $A_0$  і  $B_0$  – деякі постійні).

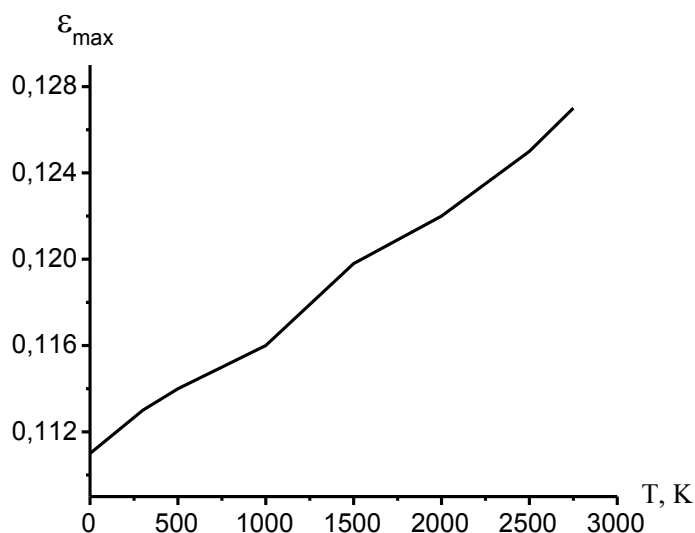


Рис.7.8. Температурна залежність максимальної деформації в композиті  $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$

Поблизу температури 1100 К зростання деформації композиту від температури не помітне. У цій ділянці температури комплекс  $\text{B}_6$  ще не бере участі в процесі розширення матеріалу. Поблизу температури 1500 К спостерігається стрибок деформації, після чого спостерігається її поступове збільшення. Як відомо [146], при певному інтервалі температур у  $\text{LaB}_6$ , спостерігається стрибкоподібне збільшення ЛКТР, що пов'язано з затримкою розширення сильно пов'язаного комплексу  $\text{B}_6$  в каркасі  $\text{La}$ , після чого  $\text{LaB}_6$  розширюється як єдине ціле.

Характерна експоненціальна залежність міцності від температури порушується в інтервалі температур (1300 К – 2200 К) в разі  $\text{LaB}_6$ , підвищення температур призводить до підвищення теоретичної міцності. Така ж залежність спостерігається і для систем  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  (Me-Ti, Zr, Hf), де в евтектичних системах  $\text{LaB}_6$  становить основну частину.

Залежність механічних властивостей (мікротвердість, міцність на вигин) від температури в інтервалі від 25 до 1600 ° С, вивчена в роботах [25, 31] для  $\text{LaB}_6$ ,  $\text{TiB}_2$  і системи  $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$ , де передбачається, що міцність на вигин в



направлено армованому композиті  $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$  при високих температурах, в основному залежить від рівня пластичності  $\text{TiB}_2$  і матриці  $\text{LaB}_6$ , що є досить очевидним фактом. Це наслідок формули, яка визначає міцність системи за допомогою правила сумішей, де визначальну роль відіграє максимальна деформація дибориду.

Подібний хід зміни міцності від температури отримано для евтектичних композитів  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [178], и  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{ZrO}_2$  [179], їх механічні властивості не змінюються аж до температури 1600 К і 1900 К відповідно. Як показують експерименти, така поведінка міцності не характерна для всіх евтектичних систем. При підвищенні температури у різних композитів механічні властивості змінюються за різними законами. Так, при підвищенні температури евтектичного композиту  $\text{B}_4\text{C} - \text{TiB}_2$  до 800 °С міцність на вигин зменшується, а в інтервалі 1000-1400 °С міцність на вигин збільшується [180] (причину цього автори пов'язують з різними коефіцієнтами термічного розширення і пластичністю компонентів). У евтектичної системи, на основі  $\text{Al-Si-Cu-Fe-Mn}$ , гранична міцність на розтяг при кімнатній температурі і при 300 °С помітно зменшується (майже у 2,5 рази) [181].

### **7.7. Розрахунки модуля пружності композитів $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$ (Me-Ti, Zr, Hf) при високих температурах**

Механічні характеристики композиту обчислені в рамках методу апріорного псевдопотенціалу. Вважається, що компоненти являють собою монокристали з ідеальною структурою, а границя стикування між ними квазікогерентна. При обчисленні енергії системи, враховані негармонійні ефекти, пов'язані з тепловими коливаннями атомів за допомогою застосування квазігармонійного наближення. Для рівнодеформованих станів отримано вид залежності напружень-деформацій. Обчислені модулі пружності, максимальна деформація і відповідна максимальна міцність композиту  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  з

евтектичним складом з урахуванням впливу границь компонент, а також їх температурна залежність. Спостерігається експоненціальна залежність модуля пружності композиту від температури, а в залежності співвідношення модуля пружності і максимальної міцності від температури виділяється ділянка, де спостерігається зміцнення композиту при високих температурах. Неоднакова зміна міцності і модуля пружності залежить від співвідношень пружної і повної деформації композиту при високих температурах.

Облік міжфазної взаємодії призводить до збільшення максимальної міцності композиту у всьому інтервалі температур, що і забезпечує збільшення модуля пружності. Показано, що до температури евтектики композит зберігає свої високі значення механічних характеристик. Квазібінарний евтектичний композит являє собою систему з двох компонентів при відсутності їх взаємної розчинності. У евтектичних системах межа контакту між компонентами може бути когерентною, напівкогерентною або аморфною, в залежності від типів структур і співвідношення параметрів їх кристалічних ґраток.

Якщо відомий загальний принцип обчислення теоретичної міцності при одноосьових розтяганнях через енергії системи для чистих компонентів, то завдання її обчислення для композитів є досить неоднозначним і складним, що пов'язано з урахуванням впливу границі стикування компонент.

У даній роботі розглядаються фізичні характеристики, такі як напруги – деформація, модуль пружності, максимальна міцність композиту і деформація в залежності від температури. Всі перераховані характеристики визначаються через енергії взаємодії між елементами компонент. Об'єктом дослідження є бінарні евтектичні композити  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  (Me-Ti, Zr, Hf). Взаємна нерозчинність компонент цих систем підтверджена за допомогою квантово-механічних розрахунків.

В роботі розглядається рівнодеформований стан, при якому допустима деформація композиту при розтягуванні збігається з максимальною деформацією зміцнюючого волокна.

В однодеформованому стані, за правилом сумішей, без урахування впливу границь стикування двох компонент, максимальна міцність квазібінарних системи буде

$$(\sigma_C)_{\max} = \delta\Omega_A \cdot \sigma_A + \delta\Omega_B \cdot \sigma_B^{\max}. \quad (7.22)$$

Тут  $\delta\Omega_A$ ,  $\delta\Omega_B$  – об'ємні частки  $\text{LaB}_6$  і  $\text{MeB}_2$ ,  $\sigma_B^{\max}$  – максимальна міцність  $\text{MeB}_2$ ,  $\sigma_A$  – міцність  $\text{LaB}_6$  або опір матриці при максимальній деформації зміцнювача (тобто при деформації  $\varepsilon = \varepsilon_{\max}$ ), який називають «тимчасовим опором».

З урахуванням впливу границі стикування маємо

$$(\sigma_C^*)_{\max} = \delta\Omega_A \cdot \sigma_A^* + \delta\Omega_B \cdot \sigma_B^{*(\max)}. \quad (7.23)$$

Для пружною області, тобто при малих деформаціях на діаграмі напруга – деформація можна записати

$$\sigma_c = \delta_{AA} \sigma_A + \delta_B \sigma_B = E_A \varepsilon_A \delta_A + E_B \varepsilon_B \delta_B, \quad (7.24)$$

а з урахуванням фазової взаємодії

$$\sigma_c^* = \delta_A \sigma_A^* + \delta_B \sigma_B^* = E_A^* \varepsilon_A \delta_A + E_B^* \varepsilon_B \delta_B, \quad (7.25)$$

де  $E_i$ ,  $E_i^*$  – модулі пружності (без і з урахуванням міжфазної взаємодії) компонент.

У рівнодеформованому стані ( $\varepsilon_c = \varepsilon_A = \varepsilon_B$ ) маємо

$$E_c = \sigma_c / \varepsilon_c; \quad E_c^* = \sigma_c^* / \varepsilon_c. \quad (7.26)$$

Результати обчислення модуля пружності композиту  $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$  при  $T=0$  представлені в табл. 7.8.

При використанні квазігармонійного наближення отримуємо залежність енергії електрон-іонної системи від температури через об'єм елементарної комірки

$$U_{i,j}(T) = U_{i,j}(\Omega_{i,j}(T)). \quad (7.27)$$

Таблиця 7.8.

Розраховані значення напруг і середній модуль пружності (в ГПа) композиту  $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$  без урахування і з урахуванням міжфазної взаємодії

$\varepsilon_c$	$\sigma_c$	$\sigma_c^*$	$\bar{E}_c$	$\bar{E}_c^*$
0,004	2,041	2,121	510	530
0,006	3,063	3,185		
0,008	4,081	4,252		
0,010	5,101	5,312		

Остаточні формули для обчислення теоретичної міцності при одноосьових розтяганнях в залежності від температури представляються у вигляді:

$$\sigma_A^*(T) = \sigma_A(T) + \frac{1-C}{C} \sigma_{AB}(T); \quad \sigma_B^*(T) = \sigma_B(T) + \frac{1-C}{C} \sigma_{AB}(T). \quad (7.28)$$

У боридів з високим вмістом бору, атоми бору утворюють стійкі структурні комплекси ( $\text{B}_6$ ), їх вплив на фізико-механічні характеристики матеріалу спостерігається при високих температурах, що призводить до появи піків або стрибкоподібних змін фізико-механічних характеристик.

При одноосьових деформаціях в інтервалі температур від 0 до 2750 К отримана характерна експоненціальна залежність міцності від температури, яка порушується в інтервалі температур  $\approx (1300 - 2200\text{K})$  в разі  $\text{LaB}_6$ . У цьому інтервалі підвищення температур призводить до підвищення теоретичної

міцності. Така ж залежність спостерігається і для евтектичних систем  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  (Me – Ti, Zr, Hf), в яких  $\text{LaB}_6$  становить основну частину.

Результати обчислення представлені в табл. 7.9.

Таблиця 7. 9.

Залежність теоретичної міцності і модуля Юнга (ГПа)  $\text{LaB}_6$ ,  $\text{TiB}_2$  а також композиту  $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$  від температури

T, K	$E_A$	$E_B$	$E_K$
0	495,05	600,06	506,28
300	487,50	593,3	498,86
500	478,19	580,2	489,11
750	466,25	571,09	477,41
1000	450,76	548,67	461,24
1500	430,09	530,29	440,81
2000	400,15	500,07	410,84
2500	360,23	476,13	372,63
2750	330,18	440,06	341,94

При відносно малих деформаціях, в області яких і визначаються модулі пружності, поява аномалії на графіку залежності модуль пружності – температура не спостерігається (рис. 7.9)

На рис.7.10 наведена залежність відношення модуля пружності і максимальної міцності композиту від температури. В інтервалі температур 1000-2500 К виділяється область з характерним зміцненням композиту.

Облік взаємодії компонент в композитах на границі стикування призводить до збільшення значення модуля пружності композиту.

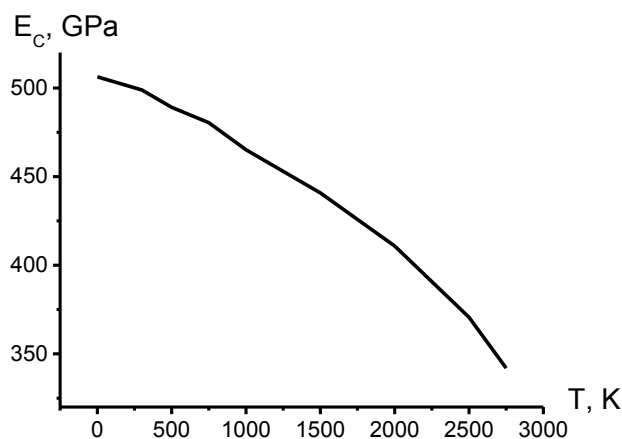


Рис.7. 9. Температурна залежність модуля пружності композиту з евтектичним складом  $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$

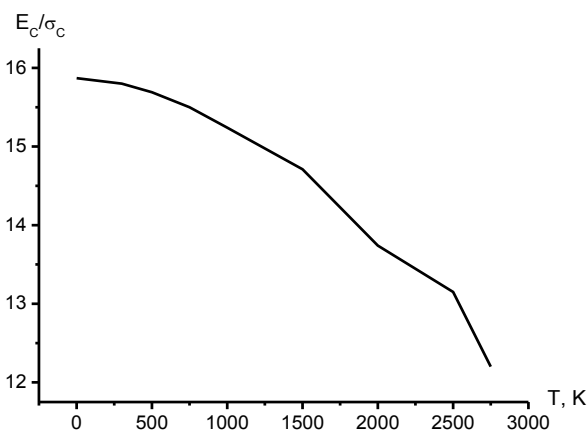


Рис.7.10 Температурна залежність відношення модуля пружності та граничної міцності композиту  $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$  з евтектичним складом

На рис. 7.11 представлені майже однакові залежності відносних значень модулів пружності від температури для  $\text{LaB}_6$  і  $\text{TiB}_2$ , які можна апроксимувати функцією у вигляді:

$$E(T)/E_0 = 1 - 0,2 \cdot T/T_{\max} - 0,25 \cdot (T/T_{\max})^2 . \quad (7.29)$$

Інтервал зміни температури  $0 \leq T \leq 2750 \text{ K}$ ;  $E(T=0)$  і  $E(T=0)$  – значення модулів пружності і міцності при абсолютном нулі температур.

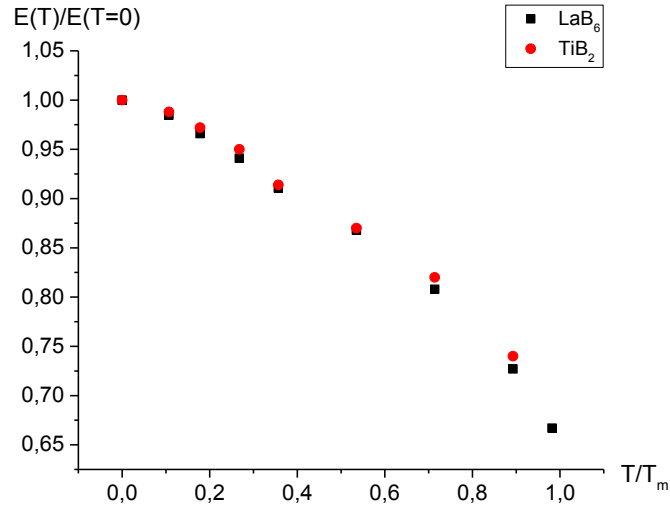


Рис.7.11. Залежність модулів пружності від температури LaB<sub>6</sub> и TiB<sub>2</sub>

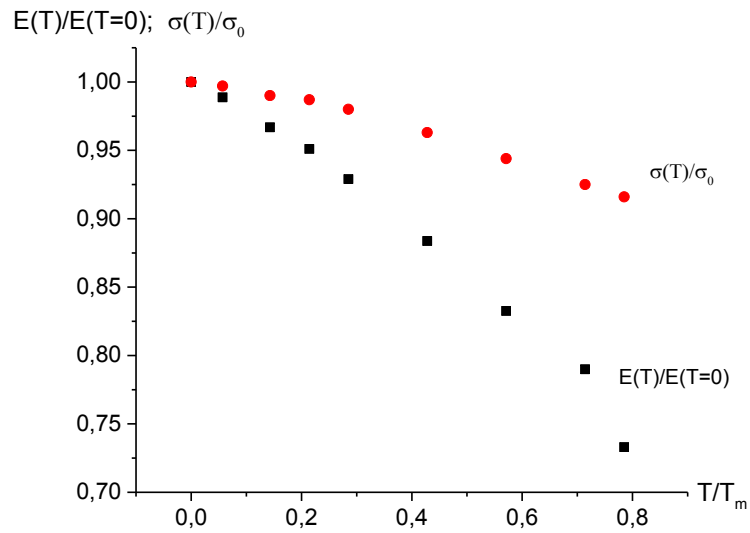


Рис. 7.12. Залежність модуля пружності і міцності від температури для TiB<sub>2</sub>

Також представлені залежності відносних значень модулів пружності ( $E(T)/E(T=0)$ ) і теоретичної міцності ( $\sigma(T)/\sigma(T=0)$ ) від температури для LaB<sub>6</sub>. При підвищенні температури монокристал LaB<sub>6</sub> втрачає свої пружні властивості швидше, ніж міцність (рис.7.12)

Існують дослідження впливу температури на пружні модулі, які демонструють нелінійний характер температурної залежності [182, 183]

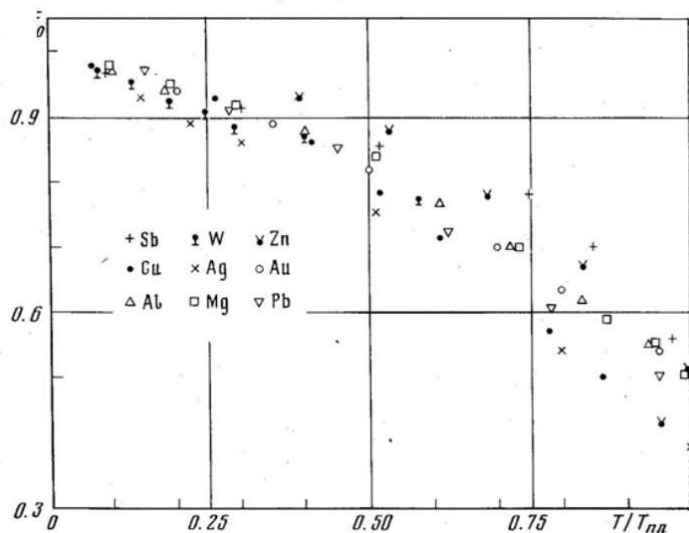


Рис.7.13. Залежність відносної зміни модуля Юнга металів від гомологічної температури [182].

Частина експериментальних результатів, узагальнених в роботі [183], представлена на рис.7.13 для різних металів з [182]. Як видно з малюнка, в області низьких температур модуль Юнга  $E$  практично лінійно знижується з підвищенням температури, а в області високих температур залежність  $E(T)/E(T = 0)$  від  $T/T_{max}$  можна апроксимувати поліномом другого ступеня (7.29), який був отриманий теоретично для боридів.

Границя двох фаз в композиті служить зоною перерозподілу властивостей, в результаті збільшуючи теоретичну міцність і модуль пружності композиту в цілому. Аж до температури плавлення композити  $LaB_6 - MeB_2$  мають високу міцність і модуль пружності.



## 7.8. Роль міжфазної взаємодії при обчисленні механічних характеристик бінарних композитів в залежності від концентрації

Обчислена теоретична міцність композитів за правилом сумішей, без урахування впливу границь стикування двох компонент і з урахуванням впливу границь стикування. При обчисленні міцності композитів враховується те, що об'ємні частки компонентів евтектичного складу в системі  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  відповідно рівні 0,837 і 0,163 [1]. Результати обчислення наведені в табличному вигляді (табл. 7.10).

Таблиця 7.10.

Значення максимальної деформації і граничної міцності (в ГПа) для компонентів і композиту ( $\epsilon_{\max}$ ,  $\sigma_{\max}$ ) без урахування контакту компонент і з урахуванням ( $\epsilon^*_{\max}$ ,  $\sigma^*_{\max}$ )

Кристалл	$\epsilon_{\max}$	$\sigma_{\max}$	$\sigma(\epsilon_{\max})_B$	$\epsilon^*_{\max}$	$\sigma^*_{\max}$
$\text{ZrB}_2$	0,099	39,060	–	0,116	43,170
$\text{LaB}_6$	0,160	31,589	27,150	–	–
$\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$	0,099	29,075	–	0,116	32,209

Тут  $\sigma(\delta_{\max})_B$  – міцність матриці при максимальній деформації  $\text{ZrB}_2$ , а  $\sigma(\delta^*_{\max})_B$  – з урахуванням впливу границь. Вибір максимальної деформації проводиться виходячи з діаграми напруження-деформація для кожного компонента.

Максимальна деформація ( $\epsilon_{\max}$ ) становить 0,099 для  $\text{ZrB}_2$  і 0,16 –  $\text{LaB}_6$  для компонент, а також в композиті, якщо останній представляє механічну суміш компонент. З урахуванням впливу границь стикування двох компонент в композиті значення максимальної деформації збільшується до 0,1161, в разі  $\text{ZrB}_2$ , і зменшується для  $\text{LaB}_6$ . Якщо вважати, що у матриці максимальна

міцність в чистому вигляді становить 31,589 ГПа, то у композиту з урахуванням впливу границь контакту міцність більше і становить 32,209 ГПа.

В роботі була обчислена теоретична міцність композиту і відповідна деформація як функції від концентрації  $C$  в системах  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  і  $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$  для доєвтектичного, евтектичного і заєвтектичного складів з урахуванням міжфазної взаємодії. Результати обчислень за допомогою формул (7.11, 7.15) наведені у табл. 7.11.

Таблиця 7.11.

Залежність максимальної деформації і міцності композиту (ГПа) від концентрації компонент ( $C_B = 1 - C$  – концентрація  $\text{ZrB}_2$ )

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

Зі збільшенням концентрації  $\text{MeB}_2$  максимальна деформація композиту зменшується, при цьому збільшується міцність. При  $C_B = 0,3$  міцність композиту максимальна в області  $0 < C_B < 0,33$  для  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$ ; а для  $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$  максимум міцності досягається в точці  $C_B = 0,25$  в області  $0 < C_B < 0,28$ . Подальше збільшення концентрації  $\text{MeB}_2$  призводить до поступового збільшення міцності композиту і максимальне значення досягається при  $C_B = 1$ , що, природно, впливає з властивостей  $\text{MeB}_2$ .

Наявність локального максимуму міцності для композиту в точці евтектики є підтвердженням того, що для евтектики характерні не тільки мінімальна температура утворення, а й перевага механічних властивостей.

## 7.9. Висновки до розділу VII

- Аналітично отримане модифіковане правило сумішей уможливило врахування міжкомпонентної взаємодії в композитах при обчисленні їх

фізичних характеристик, а з застосуванням квазігармонійного наближення і обчислення фізичних характеристик при високих температурах.

- У боридів, що мають структуру типу  $\text{CaB}_6$ , атоми бору утворюють стійкі структурні комплекси ( $\text{B}_6$ ), їх вплив на фізико-механічні характеристики матеріалу спостерігаються при високих температурах, що призводить до появи піків або стрибкоподібних змін фізико-механічних характеристик.

- Облік взаємодії фаз (в композитах) на границі стикування в обчислювальному експерименті призводить до збільшення розрахункових значень максимальної деформації тугоплавкого компонента і граничної міцності композиту. Такий підхід дозволяє більш реалістично описати фізико-механічні властивості евтектичних композитів.

- Модуль Юнга при підвищенні температури зменшується швидше, ніж міцність.

- Характерна залежність міцності від температури порушується в інтервалі температур (1300 К – 2200 К) в разі  $\text{LaB}_6$ , при цьому підвищення температур призводить до підвищення теоретичної міцності. Така ж залежність спостерігається і для систем  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  (Me – Ti, Zr, Hf), де в евтектичних системах  $\text{LaB}_6$  становить 0,7 мол. частин. Спостережуване відхилення в залежності теоретична міцність – температура є наслідком нестандартної зміни коефіцієнта термічного розширення  $\text{LaB}_6$ .

- На основі результатів обчислювального експерименту запропонована модель утворення міжфазних границь в квазібінарних евтектичних системах. Квазібінарна евтектика – це система, що складається з двох майже нерозчинних компонент, пов'язаних між собою через границі стикування за допомогою загальних атомів або з'єднань утворених з атомів компонент.

- Отриманий локальний максимум міцності для композиту в точці евтектики це підтвердження того, що евтектика не просто механічна суміш і для неї характерні не тільки мінімальна температура утворення, а й перевага механічних властивостей.

## ВИСНОВКИ

1. Розроблена методика побудови термодинамічного потенціалу двокомпонентних композитів в рамках єдиної теорії (метод псевдопотенціалу) стала основою для отримання нового представлення вільної енергії (потенціалу Гельмгольца) у вигляді суми енергії взаємодії представницьких елементів компонент, замість звичної внутрішньої енергії взаємодіючих атомів. З умов екстремуму термодинамічного потенціалу твердої фази визначено характерні параметри евтектики (концентрація і температура).
2. Аналітично отримано узагальнені формули, що описують залежності концентрації і температури в точці евтектики від різниці температур плавлення компонент для двокомпонентних композитів типу борид - борид, борид - карбід, карбід-карбід, метал - метал, метал - карбід.
3. Отримано аналітичні формули для розрахунку фізичних характеристик композитів з урахуванням міжкомпонентної взаємодії - модифіковане правило сумішей, замість загальноприйнятого правила сумішей, яке не відображало особливостей характеристики композитів з евтектичним складом.
4. Дана методика оцінки концентрації і температури для будь-якої двокомпонентної евтектики в залежності від розмірів композита у вигляді універсальної аналітичної формули.
5. Отримано точні оцінки впливу міжкомпонентної взаємодії на фізичні характеристики композитів (склад і температура плавлення в точці евтектики, модуль пружності, теоретична або гранична міцність).
6. Зміна стехіометричного складу  $B_4C$  ( $B_{12}C_3 - B_{13}C_2$ ) створює умови для утворення евтектики в системі  $B_4C - SiC$  з мінімальними спотвореннями границі стикування двох компонент.
7. На основі методу псевдопотенціалу в рамках гармонійного наближення отримана температурна залежність енергії електрон-іонної системи через об'єм кристалічних ґраток, що послужило основою отримання температурної залежності фізичних характеристик компонент і композита.

8. Виявлена та обґрунтована аномальна зміна ЛКТР  $\text{LaB}_6$  при високих температурах, пов'язана з особливим енергетичним станом комплексу  $\text{B}_6$ , що пов'язано з наявністю більш глибокого мінімуму енергії комплексу  $\text{B}_6$ , ніж енергія взаємодії між атомами La і B або атомами La - La. Тому, в початковій стадії підвищення температури до 950 К з положення рівноваги зміщуються атоми La. При більш високих температурах починає брати участь в розширенні і об'ємний комплекс  $\text{B}_6$ , що призводить до стрибка значення коефіцієнта термічного розширення.

9. Залежність відносного значення модулів пружності ( $E(T)/E(T=0)$ ) (або теоретичної міцності) від температури ( $T/T_{\text{max}}$ ) описується одним і тим же законом (отриманим аналітично) для боридів та металів (має універсальний характер).

10. Теоретична міцність алмазоподібних матеріалів в певному кристалографічному напрямку залежить від взаємного розташування взаємодіючих площин. Щільно упаковані атомні площини, які зміщені один щодо одного, більш стійкі при навантаженнях, ніж не зміщені площини. Міцність в першому випадку на порядок більше, ніж у другому.

11. Отримана залежність міцності  $\sigma(d)$  від розміру (модельного) зразка  $d$  має універсальний характер для будь-якого матеріалу і представляється у вигляді  $\sigma(d)/\sigma_0 = 1 - K \cdot d^{-1}$  з коефіцієнтом  $K$ , який визначений через параметри кристалічної ґратки (теоретична міцність  $\sigma_0$  відноситься до об'ємних матеріалів).

**СПИСОК ВИКОРОСТВАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Магомедов М.Н. О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла / М.Н. Магомедов // Физика Твёрдого Тела. 2004. Т. 46, № 5. С. 924 – 937.
2. Юров В.Н. Оценка предела текучести наночастиц некоторых металлов/ В.Н. Юров, В.Ч. Лауринас, Л.С. Мукашево, С.А. Гученко // Ж. Успехи современного естествознания.-2016, №1.-с.48-50.
3. Смирнов Б.М. Кластеры с плотной упаковкой // УФН, 1992. – т. 162, № 1. – с.119-162.
4. Сомов А. И. Эвтектические композиции/ А. И. Сомов, М. А Тихоновский. - М.: Металлургия. - 975. – 304 с.
5. Пинес Б.Я. Очерки по металлофизике/ Б.Я. Пинес. - Харьков. Изд.ХГУ.- 1961. –с. 311.
6. Каменецкая Д.С. Проблемы металловедения и физика металлов/ Д.С. Каменецкая. -М.: Металлургия.-1949.-с..119.
7. Бочвар А.А. Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа/ А.А. Бочвар. - М.-Л. -1935.-с.83.
8. Таран Ю.Н. Структура эвтектических сплавов/ Ю.Н. Таран, В.И. Мазур.- М.: Металлургия.-1978.-с.311.
9. Кахраманов К.Ш. Исследование природы межфазного взаимодействия в эвтектике/ К.Ш. Кахраманов, В.В. Дидык// Металлофизика.- 1981.- Т.3,№ 3.- с. 31-39.
10. Дутчак Я.И. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры некоторых простых эвтектических сплавов/ Я.И. Дутчак, И.В. Кавич, П.И. Шевчук //Укр. Физ. жур.- 1977. -т.-22, №5.- с.822-826.
- 11.Падерно В.Н. Структурный аспект формирования волокновой вязкой керамики на основе боридов / В.Н. Падерно, Ю.Б. Падерно, А.Н.

- Мартыненко, В.Б. Филиппов //Электронная микроскопия и прочность материалов.- 1995. - С. 95-112.
12. Залкин В.М. О двух теориях начальной стадии контактного плавления/ В.М. Залкин //Расплавы.- 2004.-2.-ISSN: 0235 – 0106.
13. Hogen L.H., Kroft R. –Advance. Mater/ Research, 1971.v.5.-P.83-90.
14. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений/ А.Г. Хачатурян. –М.: Наукаю-1974.-с.280.
15. Лебедев Т.А. Некоторые вопросы общей теории сплавов/ Т.А. Лебедев..- Л. : Лениздат, 1951.-с.135.
- 16.Ахкубеков А.А. О механизме и кинетике начальной стадии контактного плавления/ А.А. Ахкубеков, М.М. Байсултанов, С.И. Ахкубекова// Расплавы, 2001, №1, с. 45-53.
- 17.Залкин В.М. О природе эвтектик. - Журнал физ. химии, 1966, 40, №10, с. 2655-2658.
- 18.ЗалкинВ.М. О механизме контактного плавления. - Журнал физ. химии, 1969, 43, № 2, с. 299-304.
- 19.Залкин В.М. Контактное плавление веществ, образующих эвтектические системы с промежуточной фазой. - Журнал физ. химии, 1983, 57, № 2, с. 499-502.
- 20.. Залкин В.М. Природа эвтектик и эффект контактного плавления. - М.: Metallurgia, 1987. - 152 с.
- 21.Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в эпитаксиальных пленках. - М.: Metallurgia, 1985. - 160 с.
- 22.Кахраманов К.Ш. Электронное строение эвтектических сплавов/ К.Ш. Кахраманов, Р.М.Рошаль, В.В. Дидык // Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 1983, 19, №10, с. 1613-1617.
- 23.Сергеев Г.В. Нанохимия. М.: Изд.-МГУ, 203.-с.204-207.
24. Курц В. Направленная кристаллизация эвтектических материалов / В. Курц, П.Р. Зам .- М.: Metallurgia. -1980. – 272 с.

- 25.Орданьян С.С. Взаимодействие в системе  $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$  / С.С. Орданьян., Ю.Б. Падерно, Е.Е. Николаева, И.К. Хорошилова // Неорганические материалы. – 1984. – Т. 20, № 5. – С. 850-851.
- 26.Орданьян С.С. Взаимодействие в системе  $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$  / С.С. Орданьян., Ю.Б. Падерно, Е.Е. Николаева, И.К. Хорошилова // Порошковая металлургия. – 1983. - №11. – С. 87-90.
- 27.Орданьян С.С. Взаимодействие в системе  $\text{LaB}_6 - \text{HfB}_2$  / С.С. Орданьян., Ю.Б. Падерно, Е.Е. Николаева, И.К. Хорошилова // Порошковая металлургия. – 1984. - № 2 . – С. 79- 81.
- 28.Орданьян С.С. Взаимодействие в системе  $\text{LaB}_6 - \text{CrB}_2$  / С.С. Орданьян., Ю.Б. Падерно, Е.Е. Николаева, И.К. Хорошилова // Порошковая металлургия. – 1984. - № 5. – С. 66- 68.
29. Орданьян С.С. Взаимодействие в системе  $\text{V}_4\text{C}-\text{TiB}_2$  / С.С. Орданьян, Е.К. Степаненко, А.И. Дмитриев, М.В. Шемелева //Сверхтвердые материалы.- 1986.-№5.-С.27-29.
- 30.Орданьян С.С. Система  $\text{SiC}- \text{TiB}_2$  - основа высокотвердых износостойких материалов / С.С. Орданьян, А.И. Дмитриев, Е.К. Степаненко, Н.Ю. Аулова, Н.Е. Семенов // Порошковая металлургия.-1987.-№5.-С.32-34.
- 31.Орданьян С.С. Перспективы создания новой керамики для машиностроения/ С.С. Орданьян //Химический журнал Армении.- 2009. - **62**, №5. – С.547-556.
- 32.Pastor J.Y. Fracture toughness and strength of  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}-\text{ZrO}_2$  directionally solidified eutectic oxides up to 1900K / J.Y. Pastor, J. L. Lorca, A. Martín , J.I. Peña, P.B. Oliete // Journal of the European Ceramic Society.-2008.- V. 28, Is. 12.- P. 2345-2351.
- 33.Mesa M. C. Mechanical properties up to 1900K of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$  eutectic ceramics grown by the laser floating zone method / M. C. Mesa, P. B. Oliete, J. Y. Pastor, A. Martín, J. L. Lorca // Journal of the European Ceramic Society. -2014. - V- 34, Is.- 9. P. 2081-2087.



34. Bogomol Iurii «Room and high temperature toughening in directionally solidified B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> eutectic composites by Si doping»/ . Iurii Bogomol, Petre Badica, Yiqiang Shen, Toshiyuki Nishimura, Petro Loboda, Oleg Vasylykiv // Journal of Alloys and Compounds.-2013.-V.- 570.- P. 94-99.
35. Wang E.R. Eutectic Al–Si–Cu–Fe–Mn alloys with enhanced mechanical properties at room and elevated temperature / E.R. Wang, X.D. Hui, G.L. Chen // Materials & Design-2011.- V.-32, Is. 8-9.- P.4333-4340.
36. Panda K. B. Thermoelastic properties of ScB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, YB<sub>4</sub> and HoB<sub>4</sub>. Experimental and theoretical studies /Panda K. B., Ravi Chandran K. S. // Acta Materialia.- 2011. -Volume: 59, Issue: 12, Pages: 4886-4894.-ISSN:13596454.- ISBN:1359-6454.- DOI:10.1016/j.actamat.2011.04.030
37. Panda K. B. Determination of elastic constants of titanium diboride (TiB<sub>2</sub>) from first principles using FLAPW implementation of the density functional theory / Panda K. B., Ravi Chandran K. S. //Computational Materials Science. – 2006.- Volume: 35, Issue: 2, Pages: 134-150.- ISSN:09270256.- DOI:10.1016/j.commatsci.2005.03.012
38. Wang S.Q. Theoretical studies of solid – solid interfaces/ S.Q. Wang, H.Q. Ye // Current Opinion in Solid State. Materials Science.- 2006.- № 10. –P. 26-32.
39. Arya A. Structure, bonding, and adhesion at the ZrC(100)/ Fe(110) interface from first principles/ A . Arya, EA. Carter // Surf Sci.-2004.-560; 103-20.
40. Wang XG. Si/Cu interface structure and adhesion/ XG Wang, JR Smith //Phys. Rev. Lett. – 2005; 95: 156102.
41. Осипов К.А. Вопросы теории жаропрочности металлов и сплавов/ К.А. Осипов.- М.:АН СССР. 1960. –с.265.
42. Петров Ю.В. Квантовая аналогия в механике разрушения твердых тел / Ю.В. Петров // ФТТ. 1996. - 38, № 11 - С.3385-3393.
43. Внук М.П. Модель когезионной зоны с учетом параметра трехосности / М.П. Внук // Мезомеханика. 2001.- 4, №4 – с.9-192.

44. Barenblatt G.I. Mathematical theory of equilibrium cracks in brittle fracture / G.I. Barenblatt // *Advances in Applied Mechanics* – Academic Press, 1962.- v. 7. – p.55-79.
45. Uemura V. Atomistic simulation of the behavior of diamond under compressive stress / V. Uemura // *Phys. Rev. B.* – 1995.- **51**, № 10. – p. 6704-6706.
46. Изотов А.Д. Адиабатическая модель и характер разрушения хрупких и пластических материалов / А.Д. Изотов // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.*- 1990. – **26**, №10. – С. 2202-2208.
47. Макмиллан Н. Идеальная прочность твердых тел. – в кн. *Механика. Новое в зарубежной науке.* N 40. Атомистика Разрушения.–Москва: Мир, 1987.- 245 с.
48. Закарян Д.А. Исследование прочностных характеристик титана на основе вычис. энергии взаимодействия между плотноупак. атомными плоскост. / Д.А. Закарян, В.В. Каргузов // *Матем. модели и вычисл. эксп. в материаловедении*- 2003.- №6. – С. 59-66.
49. Telling R. H. Theoretical strength and cleavage of diamond / R. H. Telling, C. J. Pickard, M.S. Payne // *Physical review Letters.* – 2000.- **84**, № 22.- p. 5160-5169.
50. Weixue Li. Elasticity, stability, and ideal strength of  $\beta$ -SiC in plane – wave – based ab initio calculations / Li Weixue, Wang Truchinag // *Physical review B.* 1999.- **59**, № 6.- p. 3993-4001.
51. Rondy D. Ideal strength of diamond, *Si* and *Ge* / D. Rondy, M. L. Cohen // *Physical review B.* 2001.- **64**, № 6.- p. 212103/1-212103/3.
52. Гусев А.М. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях/ А.М. Гусев // *УФН.*- 1998.- т.168.- №2.-с.55-82.
53. Столяров В.В. Методические особенности определения механических свойств ультрамелкозернистых материалов/В.В. Столяров, Х. Ш.

- Саламгарив // Физика металлов и металловедения . – 2005, т. 100.- № 3.- с. 109-114.
54. Нагаев Э.Л. Малые металлические частицы / Э.Л. Нагаев // УФН 1992. – т. –162, -№ 9.- с. 49-121.
55. Vamard A.S. A model for the phase stability of arbitrary nanoparticles as a function of size and shape / A.S. Vamard, P. Zapol // J. Of Chemical Physics, 2004.- v.121, № 9.- p. 4276-4283.
56. Смирнов Б.М. Кластеры с плотной упаковкой / Б.М. Смирнов // УФН, 1992. – т. 162, № 1. – с.119-162.
57. Андриевский Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений/ Р.А. Андриевский //Успехи Химии , 994.–Т. 63, № 5.– с. 431-448.
58. Кривцов А.М. О механических характеристик наноразмерных объектов / А.М. Кривцов, Н.Ф. Морозов // ФТТ, 2002.-Т. 44, №12.-с.2158-2163
59. Лобода О.С. Влияние масштабного фактора на модули упругости трехмерного нанокристалла / О.С., Лобода, А.М. Кривцов //Мех. Твердого Тела, 2005.- №4.-с.27-41.
60. Петров Ю.И. Физика малых частиц. - Москва- Наука, 1982 г.- с. 358.
61. Gao H. “Materials become insensitive to flaws at nanoscale: Lessons from nature” / H. Gao , B. Ji, I. L. Jager et al. // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2003. V. 100, № 10. P. 5597-5600.
62. Cartion C.E. What is behind the inverse Hall-Petch effect in nanocrystalline materials / C. E. Carlton, P. J.Ferreira // Acta Materialia. 2007. V.55. P.3749-3756
63. Малыгин Г.А. Пластичность и прочность микро- и нанокристаллических материалов (Обзор) // ФТТ-2007. Т.49, вып.6.-с.961-982.
64. Wollmershauser J.A. An extended hardness limit in bulk nanoceramics / James A. Wollmershauser, Boris N. Feigelson, Edward P. Gorzkowski, Chase T.

- Ellis, Ramasis Goswami, Syed B. Qadri, Joseph G. Tischler, Fritz J. Kub, Richard K. Everett /// *Acta Materialia* -2014. V.69,-May-2014,PP. 9–16.,
65. Юркова А.И. Механические свойства наноструктурного железа, полученного интенсивной пластической деформацией трением / А.И. Юркова, А.В. Белокий, А.В. Бякова, Ю.В. Мильман // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*.-2009.- Т. 7.-№2.-с. 619-632.
66. Болеста А.В. Моделирование поведения поликристаллической меди в условиях квазистатического нагружения методом молекулярной динамики/ А.В. Болеста, В.М.Фомин // *Математика и Механика*.-DOI 10.14258/izvasu(2014)1.1-03.
67. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов/У.Харрисон – М.;Мир,1968.
68. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала./ В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр - М.: Мир, 1973. — 557 с. 69.
69. Пилянкевич А. Н. Модельный нелокальный псевдопотенциал. 1. Простые металлы/ Пилянкевич А. Н., Закарян Д. А. // *Укр. физ. журн.*- 1985.- **30**, № 12. – С. 1861-1865.
70. Penn D. Dielectric function of semiconductors / D. Penn // *Phys.Rev.* – 1962. –128, N5 – P. 2093–2097.
71. Schulze K.K. The linear dielectric response of a semiconductor. A new analytic form for the dielectric function / K.K. Schulze , K. Unger // *Phys. states solid*. В. – 1974. – 6, N2. – P. 491–498.
72. Пилянкевич А. Н. Модельный нелокальный псевдопотенциал. 2. Алмаз и BN / Пилянкевич А. Н., Закарян Д. А. // *Укр. физ. журн.* 1986.- **31**, № 1. – С. 93-96.
73. Закарян Д.А. Вычисление псевдопотенциала диэлектриков и исследование их электронной структуры с учетом величины зарядов на связях / Д.А. Закарян // В сб. *Некоторые модели в математической физике и методы их исследования*.- Киев-1977.-с.44-56.

74. Закарян Д.А. Вычисление силовых тензоров и дисперсионных кривых металлов с кубической структурой / Д.А. Закарян // Матем. модели и вычисл. эксп. в материаловедении- 2001.- №5. – С. 57-64.
75. Пилянкевич А. Н. Модельный нелокальный псевдопотенциал. 3. Переходные металлы/ Пилянкевич А. Н., Закарян Д. А. // Укр. физ. Журн. - 1986.- 31, № 4. – С. 609-615.
76. Moore С.Е. Atomic energy levels as derived from the analyses of optical spectra/ С.Е. Moore. –Washington: NBS, 1949. – 309 p.
77. Бете Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами / Г. Бете, Э.Солпитер. – М.: Физматгиз, 1960. – 562 с.
78. Закарян Д.А. Вычисление матричных элементов нелокального псевдопотенциала//Деп. ВИНТИ 07.09.89 - №5730-В89. –с.11).
79. Закарян Д.А. Моделирование межмолекулярного взаимодействия в системе  $\text{LaB}_6$  -  $\text{MeB}_2$  в рамках метода псевдопотенциалов / Д.А. Закарян, А.В. Хачатрян // Доповіді НАНУ. - 2013. - №1. - С. 77-82.
80. Закарян Д.А. Вычислительный эксп. по исслед. влияния высоких давлений на ковалентне и ионно-ковал. кристал. с куб. структурой / Д.А. Закарян // Некоторые модели в математ. физике и методы их исследования -. Сборник научных трудов ИПМ-1997. –с.56-65.
81. Закарян Д.А. Расчет концентрации компонентов и температуры в точке эвтектике для систем  $\text{B}_4\text{C} - \text{TiB}_2$ ,  $\text{TiB}_2 - \text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C} - \text{SiC}$  с помощью метода псевдопотенциалов / Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян // Порош. Мет. . 2009. № 9/10. С.124-133. (Zakarian D., Kartuzov V., Khachatrian A. Pseudopotential method for calculating the eutectic temperature and concentration of the components of the  $\text{B}_4\text{C} - \text{TiB}_2$ ,  $\text{TiB}_2 - \text{SiC}$ , and  $\text{B}_4\text{C} - \text{SiC}$  systems// Powder Metallurgy and Metal Ceramics. - 2009.- Vol. 48, № 9-10 . – P. . 588-594).

82. Закарян Д.А., Картузов В.В., Макара В.А., Хачатрян А. В. Комп'ютерне моделювання умов утворення евтектики в системі Hf – HfB / // Доповіді НАНУ. 2010. № 10.- с. 95-100.
83. Zakarian D. Calculation of composition in LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub> and LaB<sub>6</sub>-ZrB<sub>2</sub> eutectics by means of pseudopotential method / D. Zakarian, V. Kartuzov, E. Kartuzov, A. Khachatryan' and A. Sayir //Journal of the European Ceramic Society doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.023.
84. Закарян Д.А. Псевдопотенциальный расчет характерных параметров эвтектики металлокерамических композиционных материалов/ Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян // Металлофизика и новейшие технологии. - 2011. - **33**, спец. вып. - С. 503-507.
85. Закарян Д.А. Побудова на базі методу псевдопотенціалу термодинамічних потенціалів евтектичних сплавів LaB<sub>6</sub> - MeB<sub>2</sub> (Me – Ti, Zr) / Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. – 2007. – Выпуск 9. – С. 8–12.
86. Закарян Д.А. Обчислення характерних параметрів сплавів LaB<sub>6</sub> - MeB<sub>2</sub> на основі методу псевдопотенціалів / Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении.– 2008. – Выпуск 10. – С. 21–27.
87. Закарян Д.А. Визначення на базі методу псевдопотенціалу характерних параметрів (температура , концентрація) евтектики в системі Hf –HfB / Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А.В.Хачатрян//Математические модели и вычислит. эксперимент в материаловедении. – 2009. – Выпуск 11. – С. 3–6.
88. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д.. Высокотемпературные бориды / Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев - Монография, М., Металлургия, 1991, 367 с.
89. Закарян Д.А. Вычисление из первых принципов максимального уровня насыщения водородом титана /Д. Закарян, В. Картузов, Е. Купрянова //

- Матем. модели и вычисл. эксп. в материаловедении.- 2010.- №12. – С. 64-68.
90. Закарян Д.А. Априорный модельный псевдопотенциал в теории кубических кристаллов: автореф. дис. на получения науч. степень канд. физ.-мат.наук: спец.04.07.01»физика твердого тела».-К., -1987.-20 с.
91. Закарян Д.А. Побудова на базі методу псевдопотенціалу термодинамічних потенціалів евтектичних сплавів  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  (Me – Ti, Zr) / Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. – 2007. – Выпуск 9. – С. 8–12.
92. Закарян Д.А. Исследование борид-боридных композиционных материалов на базе первопринципного компьютерного моделирования/ Д. Закарян, А. Хачатрян / Международная конференция по порошковой металлургии.- 22 - 25.04.2014 ПМ-2014: Киев. : тез. докл.-5. 312.
93. Закарян Д.А. Исследование борид-боридных композиционных материалов на базе первопринципного компьютерного моделирования / Д. А. Закарян, А. В. Хачатрян//5 Международная конференция по порошковой металлургии.- 22 - 25.04.2014 ИПМ-2014: Киев. : тез. докл.-5. 312.
94. Закарян Д.А. Частичная квазибинарная эвтектика в системе  $\text{B}_4\text{C} - \text{SiC}$  // Доповіді НАНУ. 2015.- №12. - С. 64-69.
95. Zakarian D. Features Composite  $\text{B}_4\text{C} - \text{SiC}$  with the eutectic composition/ D. Zakarian, A. Khachatrian//Inter. Conf. on Composite Materials-ICCM21.-20-25 thAugust –Xi'an, China.-2017.
96. Курц В., Зам П.Р. Направленная кристаллизация эвтектических материалов/ В. Курц, П.Р. Зам.- М. –“Металлургия”- 1980.-С. 271.
97. Shaffer P.T. The  $\text{SiC}$  phase in the system  $\text{SiC-B}_4\text{C-C}$  / P.T. Shaffer // Mater. Res. Bull.-1969.- 4., № 3. - P.213-220.

98. Hong J.D. Directional solidification of SiC- B<sub>4</sub>C eutectic: Growth and some properties / J.D. Hong, K.E. Spear, V.S. Stubican // Mater. Res. Bull.-1979.-**14.**, № 6. – P. 775-783.
99. Gunjshima I. Characterization of directionally solidified B<sub>4</sub>C – SiC composites prepared by a floating zone method / I. Gunjshima, T. Akashi, T. Goto // Materials Transactions. – 2002. – **43.** - № 9.- P. 3309-2315.
100. Кислый П.С. Карбид бора / П.С. Кислый, М.А. Кузенкова, Н.И. Боднарук, Б.Л. Грабчук - Киев: Наукова думка.-1988.-с.216.
101. Закарян Д.А. Роль межфазного взаимодействия в теории квазибинарных эвтектик / Д.А. Закарян // Доповіді НАНУ.-2016.- №12. - С. 50-56.
102. Chang Y.A."Phase Diagram Calculation: Past, Present and Future"/Chang Y.A., Chen S., Zhang F...//Progress in Materials Science.-2004.-Vol.-49.-P/313-345.
103. Кузнецов Ф.А. Термодинамический анализ сложных газотранспортных систем. Возможность и общая методика /Кузнецов Ф.А., Коковин г.А., Буждан Я.М. //Изв. СО АН СССР. Сер. Хим.науки.-1975.-№2.-вып. 1.-С.5-24.
104. Закарян Д.А. Исследование фазового равновесия в системе жидкость – твердое тело квазибинарных эвтектических композитов из первых принципов.// Доповіді НАНУ. 2012. № 7.- с. 82-87.
105. Закарян Д.А. Эмпирические расчётные формулы для определения характерных параметров эвтектики в квазибинарных металлокерамических системах/ Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян // Доповіді НАНУ. - 2015.- №1. - С. 72-75.
106. Закарян Д.А. Определение характерных параметров эвтектики в системах LaB<sub>6</sub> – MeIV - VI B<sub>2</sub> с помощью температур плавления компонент Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян// 4-я междунар. конф. «HighMatTech», 7-11 октября 2013г.: тез. докл. – К.: - 2013. - А- 334.



107. Закарян Д.А. Визначення на базі методу псевдопотенціалу характерних параметрів (температура, концентрація) евтектики в системі Hf - HfV / Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. – 2009. – Выпуск 11. – С. 3 - 9.
108. Закарян Д.А. Псевдопотенциальный расчет характерных параметров эвтектики металлокерамических композиционных материалов/ Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян // Металлофизика и новейшие технологии. - 2011. - **33**, спец. вып. - С. 503-507.
109. Закарян Д.А. Побудова на базі методу псевдопотенціалу термодинамічних потенціалів евтектичних сплавів LaB<sub>6</sub> - MeB<sub>2</sub> (Me – Ti, Zr) / Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. – 2007. – Выпуск 9. – С. 8–12.
110. Шурин А.К. Фазовые равновесия в сплавах переходных металлов с тугоплавкими карбидами / А.К. Шурин, Г.П. Дмитриева // Металлофизика. 1974. №53. С. 91-97.
111. Орданьян С.С. О закономерностях взаимодействия в системах LaB<sub>6</sub> – Me<sup>IV-VI</sup>B<sub>2</sub> / Орданьян С.С. // Неорган. Материалы.- 1988.-24, № 2.-С.235-238.
112. Закарян Д.А. Расчет теоретической прочности алмазоподобных материалов, исходя из энергии взаимодействия атомных плоскостей/ Д.А. Закарян, В.В. Картузов // Доп. НАНУ. – 2006. - №7. – С. 94-99.
113. Закарян Д.А. Ab initio вычисление теоретической прочности дихалькогенидов MoS<sub>2</sub> в зависимости от количества интеркалированного водорода/ Д.А. Закарян // Матем. модели и вычисл. эксп. в материаловедении.- 2012.- №14. – С.79- 82.

114. Закарян Д.А. Моделирование влияния масштабного фактора на теоретическую прочность наночастицы с алмазоподобной структурой/ Д.А. Закарян, В.В. Картузов // Доп. НАНУ. – 2008. - №2. – С.101-108.
115. Закарян Д.А. Наночастицы с алмазоподобной структурой и обратный закон Холла-Петча// Доповіді НАНУ. - 2014. - №10. - С. 82-86.
116. Zakarian D. Hall-Petch law for nanoparticles with diamond-like structure Theoretical studies and modeling / D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian// International research and practice conference nanotechnology and nanomaterials NANO " -2014.- Lvov. P. -318.
117. Закарян Д.А. Теоретическая прочность наночастиц дихалькогенидов в зависимости от их размера/ Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян// 4-я междунар. конф. «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии», 19-22 ноября 2013 г.: тез. докл. – К.: - 2013. - С.- 535.
118. Zakarian D. Modeling of the structure of boron nanocrystal. Equilibrium parameters and strength/ D. Zakarian, A. Khachatrian// NANO-2017.- 23-26 th August, Chernivtsi.
119. Zakarian D. Strength dependence of crystal from the “first principles”/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian// 3<sup>rd</sup> International Conference “Nanotechnologies”- October 20-24, 2014.-Tbilisi, Georgia, Nano-2014. P. -62.
120. Zakarian D. Strength of nano ceramics with diamond like structure /D. Zakarian, V. Kartuzov, A.Khachatrian//Conference NANO2015, Lviv-2015, August 26-29, P.238.
121. Zakarian D. Ultimate strength of nano-ceramics having diamond-like structure/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian// 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology.
122. Закарян Д.А. Вычисление прочности нанокерамики с алмазоподобной структурой /Д.А. Закарян, А.В. Хачатрян//Математические модели и вычислит. эксперимент в материаловедении. –2016.–Выпуск 18. – С. 49-55.

123. Zakarian D. Ultimate strength of crystals, nanoparticles and nano-ceramics having diamond-like structure/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian // AIMS Materials Science, 2016, 3(4): 1696-1703. doi: 10.3934/materci.2016.4.1696.
124. Картузов В.В. Компьютерне моделювання інтеркаляції воднем шаруватих структур діхалькогенідів -перехідних металів/ В.В. Картузов, Д.А. Закарян, К.О. Єфімова, Л.М. Куліков Л.М., А.О. Семенов-Кобзар // Металлофизика и новейшие технологии .- 2005.- т.27, №10.-С. 1361-1368.
125. Zakarian D. AB initio strength calculation of MoS<sub>2</sub> dichalcogenide nanoparticles intercalated with hydrogen/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian //4th International research and practice conference nanotechnology and nanomaterials NANO-2016, August 24 - 27, 2016, Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine.
126. Zakarian D. Isoalation the Influence of the Size Factor on the Eutectic Temperature and the Concentracion of binary Composites//JOJ Materials Science-2017.-V.2.-Is. 3. P. 13-14.
127. Zakarian D. AB Initio Investigation of the dependence of the strength on Deformation in Refractory Eutectic Nano composites LaB<sub>6</sub> - MeB<sub>2</sub> (Me – Ti, Zr, Hf)/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian//Inter. Conf. on Composite Materials-ICCM19.- July 28 to August 2 –Montreal, Canada.-2013.
128. Изотов А.Д., Лазарев В.Б. Теоретическая прочность керамических материалов / А.Д. Изотов, В.Б. Лазарев // Неоргонические материалы. - 1985. – 21, №5. – С. 706–711.
129. Изотов А.Д. Адиабатическая модель и характер разрушения хрупких и пластичных материалов/ А.Д. Изотов // Неоргонические материалы. - 1990. - 26, №10. – С. 220-209.
130. Макмиллан Н. Идеальная прочность твердых тел / Н. Макмиллан. - Сер. Механика. В сб. Атомистика разрушения.- М.: «Мир», 1987.-С. 35 - 103.

131. Сухов Р.В, /Р.В. Сухов, А.А. Миненков, А.П. Крышталь // Вісник ХНУ, № 915, серія «Фізика», вип. 14, 2010. с.88-90.
131. Эванс А. Трещиностойкость керамик / А. Эванс, А. Хьюр, Д. Портер . -В кн. Механика разрушения. № 17. Разрушение материалов. Изд. Мир. Москва 1979г. с. 238.
- 132.Грузков А.А. Энергоемкость разрушения материалов в условиях импульсного нагружения микросекундной длительности / А.А. Грузков, С.И. Кривошеев, Ю.В. Петров // ФТТ. - **45**, № 5 - С. 842-845.
- 133.Футергендлер С.И. Структура и механические свойства монокристаллов кубического нитрида бора при отжиге в вакууме/ С.И. Футергендлер, М.С. Друй // Сверхтвердые материалы. 1983. - № 4. –С. 13-16.
134. Новиков Н.В. Микротвердость и трещиностойкость монокристаллов кубического нитрида бора / Н.В. Новиков, С.Н. Дуб, В.И. Мальнев // Сверхтвердые материалы. – 1983. - № 5. – С. 16-20.
135. Голубев А.С. Нитрид бора / А.С. Голубев, А.В. Курдюмов, А.Н. Пилянкевич.- Киев: Наук. думка, 1987. - 198 с.
- 136.<http://www.webelement.com/>. ; <http://periodictable.com/Properties/A/...html>.
137. [chem21.info/info/78604/](http://chem21.info/info/78604/).
138. Самсонов Г.Б., Дроздова С.В. Сульфиды. – Москва. – Металлургия - 1972. –с.303.
- 139.Закарян Д.А. Априорный модельный псевдопотенциал в теории кубических кристаллов // Автореферат диссерт. Киев.- 1987. С.-19.
- 140.Закарян Д.А. Модель квазигармонического приближения в теории псевдопотенциалов / Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян // Доповіді НАНУ.-2016.- №4. - С. 55-61.
141. Закарян Д.А. Вычисление поверхностной энергии контакта компонент в квазибинарных эвтектических системах// Доповіді НАНУ. - 2014. - №11. - С. 82-87.

142. Zakarian D. AB – initio calculation of mechanical characteristics  $LaB_6$  and  $MeB_2$  (Me – Ti, Zr, Hf) // D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian // Directionally solidified 4, Eutectic ceramics, 2012; - abstracts. -Washington, USA – 2012.-P. 24.
143. Zakarian D. Ab initio calculations of the temperature dependence of the eutectic alloys systems mechanical characteristics  $LaB_6$  –  $MeB_2$  (Me - Ti, Zr, Hf) / D. Zakarian, A. Khachatrian // Directionally solidified 5, Eutectic ceramics, 2016; - abstracts. -Warsaw Poland– 2016.-P. 24.
144. Закарян Д.А. Моделирование зависимости теоретической прочности от деформации и температуры в квазибинарных эвтектических системах  $LaB_6$  -  $MeB_2$  из “первых принципов” / Д. А. Закарян, А.В. Хачатрян//55 Международная конфер. «Актуальные проблемы прочности».- 9-13 июня, 2014.: тез. докл - Харьков., с. -116.
145. Zakarian D. The coefficient of thermal expansion of  $LaB_6$  –  $MeB_2$  composites / D. Zakarian, A. Khachatrian// European Advanced Materials Congress-2017.- 22-24th August, Stockhol-Helsinki, Sweden - DOI:10. 5185/eamc-2017.
146. Zakarian D. Ab-initio calculation of the coefficients of thermal expansion for  $MeB_2$  (Me–Ti, Zr) and  $LaB_6$  borides and  $LaB_6$ – $MeB_2$  eutectic composites/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. Springer. - 2012.- Vol. 51, № 5-6 . – P. 301-306.
147. Zakarian D. Influence of interfacial interactions and quasi-coherent boundaries on the structure formation of eutectic systems// European Advanced Materials Congress-2017.- 22-24th August, SStockhol-Helsinki, Sweden - DOI:10. 5185/eamc-2017.
148. Zakarian D. Calculation of the energy of components interface in quasi boride eutectic systems/ D. Zakarian, A. Khachatrian // the 4th World Congress on Engineering and Technology (CET 2014) which will be held on October 26-28, 2014 in Wuhan, China.

149. Закарян Д.А. Расчет теоретической прочности алмаза при всестороннем растяжении и сжатии/ Д. А. Закарян// Матем. модели и вычисл. эксп. в материаловедении- 2005.- №7. – С. 32-34.
150. Изотов А.Д., Лазарев В.Б. Теоретическая прочность керамических материалов / А.Д. Изотов, В.Б. Лазарев // Неорганические материалы. - 1985. – 21, №5. – С. 706–711.
151. Изотов А.Д. Адиабатическая модель и характер разрушения хрупких и пластичных материалов/ А.Д. Изотов // Неорганические материалы. - 1990. - 26, №10. – С. 220-209.
152. Макмиллан Н. Идеальная прочность твердых тел / Н. Макмиллан. - Сер. Механика. В сб. Атомистика разрушения.- М.: «Мир», 1987.-С. 35 - 103.
153. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978, -.791 с.
154. Верещагин Л.Ф. Избранные труды Твердое тело при высоких давлениях / Л.Ф. Верещагин . – М Наука, 1981. – 286 с.
155. Закарян Д.А. Учет ангармонических эффектов в рамках метода псевдопотенциалов/ Д.А. Закарян, А.В. Хачатрян // Математические модели и вычислительный экспер. в материаловедении. – 2015. – Вып.17. – С. 54-61.
156. Белан-Гайко Л.В., Богданов В.И., Фукс Д.Л. Расчет упругих и тепловых свойств щелочных металлов методом псевдопотенциала // Изв. Вузов.- 1979. -№ 2. –с. 25-38.
157. Иванова Т.А., Маврин Б.А. Температурная зависимость теплового расширения и частотного сдвига оптических фононов в алмазе из первых принципов// ФТТ.- 2013.-Т.55, вып.-1.-С. 143-146.
158. Журавлева Ю.Н., Коробельников Д.В., Олейникова М.В. Расчеты ab Initio термодинамических параметров в оксидов лития, натрия, калия под давлением //ФТТ. -2012.-т. 54, вып. 7.- С. 1427-1434.

159. Бодряков В.Ю., Повзнер А.А., Зелюкова О.Г. Влияние теплового расширения на упругие модули и температуру Дебая парамагнитного лютеция //ФТТ.- 1988.-том. 40, №9.-С. 1581-1583.
160. Жернов А.П. Влияние изотопического состава на линейный коэффициент теплового расширения кристаллической решетки германия //ЖЭТФ.- 1998.- т.114, вып. 2(8).-С. 654-668.
161. Жарков В.Н. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах.-М.: Наука.1968.-с. 314.
162. Ковалев Ю.М., Белик А.В. Определение тепловой составляющей уравнения состояния молекулярных кристаллов Вестник Челябинского Гос. Университета. Физика. - 2013 .- Вып. 16, № 9(300). – С.5-10.
163. Несмелов Д.Д., Орданьян С.С. Катодные материалы для термоэлектронной эмиссии на основе эвтектических систем, содержащих гексаборид лантана/ Д.Д. Несмелов, С.С. Орданьян//В книге «Актуальные проблемы технологии производства современных керамических материалов: сборник трудов научного семинара» .-2015.-Р/194-206.
164. Сирота Н.Н. Температурная зависимость теплоемкости и постоянной решетки гексаборидов лантана и самария / Н.Н. Сирота, В.В. Новиков, В.А. Винокуров, Ю.Б. Падерно // Физика твердого тела.— 1998.— Т.40, №11.— С.2051–2053.
165. Munro R.G. Material properties of titanium diboride // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology.— 2000.—V.105,Is. 5.— P.709–720.
166. Zakarian D. Ab Initio calculations of the elastic modulus of composites  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  (Me - Ti, Zr, Hf) from the temperature dependences / D. Zakarian, A. Khachatrian// European Advanced Materials Congress-2017.- .- 22-24th August, Stockholm-Helsinki, Sweden -DOI:10. 5185/eamc-2017.
167. Zakarian D. First principles simulation of temperature dependence of the strength in the quasi binary systems  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  with taking into account

- interfacial interaction/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian// Metal Powder Report, Elsevier. - 72 2017.- V. 72. - P.- 195-199.
168. Zakarian D. Modulus of Elasticity of  $\text{LaB}_6$  – $\text{MeB}_2$  (Me- Ti,Zr,Hf) Compozite at High Temperatures based on the Interfacial interaction / D. Zakarian, A. Khachatrian // J. Global (GISFR). – 2017.- Volume 17.- Issue 1. P. 27-30.
169. Закарян Д.А. Теоретическая прочность боридов и квазибинарных боридных эвтектик при высоких температурах / Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян // Порошковая металлургия.- 2015.- №3/4. –С.94-100.  
(Zakarian D. Theoretical Strength of Borides and Quasibinary Boride Eutectics at High Temperatures/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian // Powder Metallurgy and Metal Ceramics.- Springer. -2015.- Vol. 54, Issue 3 . –P. 210-214).
170. Закарян Д.А. Механические характеристики квазибинарных эвтектических композитов с учетом влияния межкомпонентного взаимодействия на границе раздела// Доповіді НАНУ. - 2014. - №12. - С. 86-90.
171. Zakarian D. Prediction of the Mechanical Properties of  $\text{LaB}_6$  – $\text{ZrB}_2$  Materials in View of the Effect of Their Intercomponent Boundaries/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian // Strength of Materials. Springer. -2016.-48(2). – p. 290-293.
172. Zakarian D. Temperature and Concentration Dependence of the Mechanical Properties of Boride Composites with the Influence of the Interactions between the Constituent Parts/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian // EuroPM 2015. Congress Reims, France 4-7 October -2015. Powder Metallurgy and Metal Ceramics ISSN:1068-1302 *Publication-Date:2015-11*.
173. Zakarian D. The temperature dependences of elastic modulus of composites  $\text{LaB}_6$  -  $\text{MeB}_2$  / D. Zakarian, A. Khachatrian // JOJ Materials Science-2017.-V.2.- Issue 3. P. 11-15.
174. Закарян Д.А. Моделирование из первых принципов температурной зависимости прочности в системах  $\text{LaB}_6$  -  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{LaB}_6$  -  $\text{ZrB}_2$  с учетом



- интерфейса/ Д. А. Закарян, А.В. Хачатрян //Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. – 2016. – Выпуск 18. – С. 49-55.
175. Закарян Д.А. Теоретическая прочность боридов и квазибинарных боридных эвтектик при высоких температурах / Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян // Порошковая металлургия.- 2015.- №3/4. –С.94-100.  
(Zakarian D., Kartuzov V., Khachatryan A. Theoretical Strength of Borides and Quasibinary Boride Eutectics at High Temperatures// Powder Metallurgy and Metal Ceramics.- Springer. -2015.- Vol. 54, Issue 3 . –P. 210-214).
176. Орданьян С.С. Перспективы создания новой керамики для машиностроения/ С.С. Орданьян //Химический журнал Армении.- 2009. - 62, №5. – С.547-556.
177. Закарян Д.А. Обчислення теоретичної міцності в композитах  $\text{LaB}_6$  -  $\text{MeB}_2$  (Me - Ti, Zr, Hf) евтектичного складу/ Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян // Труды ИПМ НАНУ. Серия “Моделирование в материаловедении”, “ Математ. Модели в вычис. Эксперимент в матер”. Киев -2011. – Выпуск 13. С. 3 – 8.
178. Pastor J.Y. Fracture toughness and strength of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – $\text{ZrO}_2$  directionally solidified eutectic oxides up to 1900K / J.Y., Pastor, J. L Lorca., A. A. Martín, J.I. Peña, P.B. Oliete // Journal of the European Ceramic Society.-2008.- V. 28, Is. 12.- P. 2345-2351.
179. Mesa M. C. Mechanical properties up to 1900K of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ / $\text{ZrO}_2$  eutectic ceramics grown by the laser floating zone method / M. C. Mesa, P. B. Oliete, J. Y. Pastor, A. Martín, J. L. Lorca // Journal of the European Ceramic Society. -2014. - V- 34, Is.- 9. P. 2081-2087.
180. Bogomol Iurii. Room and high temperature toughening in directionally solidified  $\text{B}_4\text{C}$ - $\text{TiB}_2$  eutectic composites by Si doping / Iurii Bogomol, Petre Badica, Yiqiang Shen, Toshiyuki Nishimura, Petro Loboda, Oleg Vasykiv . // Journal of Alloys and Compounds.-2013.-V.- 570.- P. 94-99.

181. Wang E.R., Hui X.D., Chen G.L. Eutectic Al–Si–Cu–Fe–Mn alloys with enhanced mechanical properties at room and elevated temperature / E.R. Wang, X.D. Hui, G.L. Chen // *Materials & Design*-2011.- V.-32, Is. 8-9.- P.4333-4340.
182. Фирстов С.А. О температурной зависимости коэффициента диффузии /С.А. Фирстов, Г.Ф. Саржа// *Электронная микроскопия и прочность материалов. Сер. ф изическое материаловедение, структура и свойства материалов* - 2014.-Вып.20.-С.71- 76.
183. Повзнер А.А.Влияние фононного и магнитного ангармонизма на тепловые и упругие свойства почти магнитного - плутония/А.А. Повзнер, А.ШГ. Волков, А.Н. Финалович// *Физика Твёрдого Тела ю*-2011.- **53**, вып.9.-С.1672-1675.

## ДОДАТОК

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Закарян Д.А. Расчет теоретической прочности алмазоподобных материалов, исходя из энергии взаимодействия атомных плоскостей/ Д.А. Закарян, В.В. Картузов // Доп. НАНУ. – 2006. - №7. – С. 94-99.
2. Закарян Д.А. Комп'ютерне моделювання умов утворення евтектики в системі Hf-HfB / Д.А Закарян, В.В. Картузов, В.А. Макара, А.В. Хачатрян // Доповіді НАНУ. - 2010. - №5. - С. 95-100.
3. Закарян Д.А. Моделирование влияния масштабного фактора на теоретическую прочность наночастицы с алмазоподобной структурой/ Д.А. Закарян, В.В. Картузов // Доп. НАНУ. – 2008. - №2. – С.101-108.
4. Zakarian D. Calculation of composition in LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub> and LaB<sub>6</sub>-ZrB<sub>2</sub> eutectics by means of pseudopotential method / D. Zakarian, V. Kartuzov, E. Kartuzov, A. Khachatrian and A. Sayir //Journal of the European Ceramic Society. - 2011. - V.31, №7 –P. 1305-1308.
5. Закарян Д.А. Псевдопотенциальный расчет характерных параметров эвтектики керамических композиционных материалов/ Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян // Металлофизика и новейшие технологии. - 2011. - 33. - С. 503-507.
6. Закарян Д.А. Исследование фазового равновесия в системе жидкость – твердое тело квазибинарных эвтектических композитов из первых принципов.// Доповіді НАНУ.- 2012.- № 7. - С. 82-87.
7. Zakarian D. Pseudopotential method for calculating the eutectic temperature and concentration of the components of the B<sub>4</sub>C – TiB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub> - SiC, and B<sub>4</sub>C – SiC systems/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian// Powder Metallurgy and Metal Ceramics. Springer - 2009. - Vol. 48, № 9-10 . – P.588-594.

8. Закарян Д.А. Моделирование межмолекулярного взаимодействия в системе  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  в рамках метода псевдопотенциалов / Д.А. Закарян, А.В. Хачатрян // Доповіді НАНУ. - 2013. - №1. - С. 77-82.
9. Zakarian D. Ab-initio calculation of the coefficients of thermal expansion for  $\text{MeB}_2$  (Me–Ti, Zr) and  $\text{LaB}_6$  borides and  $\text{LaB}_6$ – $\text{MeB}_2$  eutectic composites/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatryan // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. Springer. - 2012.- Vol. 51, № 5 - 6 . – P. 301-306
10. Закарян Д.А. Механические характеристики квазибинарных эвтектических композитов с учетом влияния межкомпонентного взаимодействия на границе раздела // Доповіді НАНУ. - 2014. - №12. - С. 86-90.
11. Закарян Д.А. Вычисление поверхностной энергии контакта компонент в квазибинарных эвтектических системах // Доповіді НАНУ. - 2014. - №11. - С. 82-87.
12. Закарян Д.А. Модель квазигармонического приближения в теории псевдопотенциалов / Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян // Доповіді НАНУ. - 2016. - №4. - С. 55-61.
13. Закарян Д.А. Наночастицы с алмазоподобной структурой и обратный закон Холла-Петча // Доповіді НАНУ. - 2014. - №10. - С. 82-86.
14. Zakarian D. First principles simulation of temperature dependence of the strength in the quasi binary systems  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  with taking into account interfacial interaction / D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatryan // Metal Powder Report, Elsevier. - 2017.- V. 72. - P.- 195-199.
15. Закарян Д.А. Эмпирические расчётные формулы для определения характерных параметров эвтектики в квазибинарных металлокерамических системах/ Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян // Доповіді НАНУ. - 2015.- №1. - С. 72-75.
16. Zakarian D. Phase Boundaries and Interfacial Energy in Quasibinary Boride and Metal Ceramic Eutectic Systems/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A.

- Khachatrian // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Springer. - 2015.- Vol. 54, № 7. – P. 497-502. DOI: 10.1007/s11106-015-9741-4.
17. Zakarian D. Theoretical Strength of Borides and Quasibinary Boride Eutectics at High Temperatures / D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian // Powder Metallurgy and Metal Ceramics Springer. - 2015.- Vol. 54, Issue 3. - P.210-214.
18. Закарян Д.А. Частичная квазибинарная эвтектика в системе  $B_4C - SiC$  // Доповіді НАНУ. 2015.- №12. - С. 64-69.
19. Zakarian D. Prediction of the Mechanical Properties of  $LaB_6 - ZrB_2$  Materials in View of the Effect of Their Intercomponent Boundaries/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian // Strength of Materials. Springer. - 2016. - 48(2). – P. 290-293, (EBSCO -2017).
20. Закарян Д.А. Роль межфазного взаимодействия в теории квазибинарных эвтектик // Доповіді НАНУ. - 2016.- №12. - С. 50-56.
21. Закарян Д.А. Модель квазигармонического приближения в теории псевдопотенциалов / Д.А. Закарян, В.В. Картузов, А. В. Хачатрян // Доповіді НАНУ.-2016.- №4. - С. 55-61.
22. Картузов В.В. Компьютерное моделирование интеркаляции воднем шаруватих структур дихалькогенидов - переходных металлов / В.В. Картузов, Д.А. Закарян, К.О. Єфімова, Л.М. Куліков Л.М., А.О. Семенов-Кобзар // Металлофизика и новейшие технологии .- 2005. – Т.27, №10. - С. 1361-1368.
23. Zakarian D. Ultimate strength of crystals, nanoparticles and nano-ceramics having diamond-like structure/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian // AIMS Materials Science. - 2016, 3(4): 1696-1703. doi: 10.3934/matrsoci.2016.4.1696.
24. Zakarian D. Modulus of Elasticity of  $LaB_6 - MeB_2$  (Me- Ti,Zr,Hf) Composite at High Temperatures based on the Interfacial interaction / D. Zakarian, A. Khachatrian // J. Global (GISFR). – 2017. - Volume 17, Issue, 1.- P. 27-30.

25. Zakarian D. The temperature dependences of elastic modulus of composites  $\text{LaB}_6$  -  $\text{MeB}_2$  / D. Zakarian, A. Khachatryan // JOJ Materials Science - 2017.- V.2, Issue 1. - P. 1-5.
26. Zakarian D. Isoalation the Influence of the Size Factor on the Eutectic Temperature and the Concentracion of binary Composites // JOJ Materials Science - 2017.-V.2, -Issue 3. - P. 1-3.
27. Закарян Д.А. Исследовчание прочностных характеристик титана на основе вычис. энергии взаимодей. между плотноупакованными атомными плоскостями / Д.А. Закарян, В.В. Картузов // Матем. модели и вычис. эксп. в материаловедении. - 2003.- Выпуск 6. – С. 59-66
28. Закарян Д.А. Расчет теоретической прочности алмаза при всестороннем растяжении и сжатии/ Д. А. Закарян // Матем. модели и вычис. эксп. в материаловедении. - 2005.- Выпуск 7. – С. 32-34.
29. Закарян Д.А. Вычисление силовых тензоров и дисперсионных кривых металлов с кубической структурой / Д.А. Закарян // Матем. модели и вычис. эксп. в материаловедении. - 2001.- Выпуск 5. – С. 57-64.
30. Закарян Д.А. Вычисление псевдопотенциала диэлектриков и исследование их электронной структуры с учетом величины зарядов на связях // Некоторые модели в математ. физике. Сборник научных трудов ИПМ-1997. – С. 44-56.
31. Закарян Д.А. Вычисление из первых принципов максимального уровня насыщения водородом титана / Д. Закарян, В. Картузов, Е. Купрянова // Матем. модели и вычисл. эксп. в материаловедении. - 2010. - Выпуск 12. – С. 64-68.
32. Закарян Д.А. Ab initio вычисление теоретической прочности дихалькогенидов  $\text{MoS}_2$  в зависимости от количества интеркалированного водорода/ Д.А. Закарян //Матем. модели и вычисл. эксп. в материаловедении. - 2012.- Выпуск 14. – С. 79- 82.

33. Закарян Д.А. Прочностные характеристики материалов в системе  $\text{LaB}_6$  -  $\text{MeB}_2$  (Me – Ti, Zr, Hf) / Д.А. Закарян, А. В. Хачатрян // Матем. модели и вычис. эксп. в материаловедении. – 2013. – Выпуск 15. – С. 46-49.
34. Закарян Д.А. Моделирование из первых принципов температурной зависимости прочности в системах  $\text{LaB}_6$  -  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{LaB}_6$  -  $\text{ZrB}_2$  с учетом интерфейса // Матем. модели и вычис. эксп. в материаловедении. – 2016. – Выпуск 18. – С. 56- 63.
35. Zakarian D. Temperature and Concentration Dependence of the Mechanical Properties of Boride Composites with the Influence of the Interactions between the Constituent Parts / D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian // EPMA. - Powder Metallurgy and Metal Ceramics ISSN:1068-1302 Publication-Date:2015-11, (ProQuest).
36. Zakarian D. Calculation of characteristic parameters of composite nonoxide eutectics being based on the method of pseudopotential / D. Zakarian, V. Kartuzov, E. Kartuzov, A. Khachatrian, and A. Sair // Directionally solidified 3, Eutectic ceramics, November 2009; - abstracts. -Sevilla, Spain. – 2009. - P. 32.
37. Zakarian D. Strength dependence of crystal from the “first principles”/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian // 3<sup>rd</sup> International Conference “Nanotechnologies”- October 20-24, 2014.-Tbilisi, Georgia, Nano-2014. P. - 62.
38. Zakarian D. Strength of nano ceramics with diamond like structure / D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian // Conference NANO2015, Lviv-2015, 08. 26-29, P.-238.
39. Закарян Д.А. Моделирование зависимости теоретической прочности от деформации и температуры в квазибинарных эвтектических системах  $\text{LaB}_6$  -  $\text{MeB}_2$  из “первых принципов” / Д. А. Закарян, А.В. Хачатрян // 55 Международная конфер. «Актуальные проблемы прочности». Харьков - 2014. 06. 9-13.-С. -116.

40. Zakarian D. Hall-Petch law for nanoparticles with diamond-like structure  
Theoretical studies and modeling / D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian // NANO " -2014.- Lvov.- P. -318.
41. Zakarian D. Ab Initio calculation of the elastic modulus of composites  $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$  (Me – Ti, Zr, Hf) from the temperature dependences / D. Zakarian, A. Khachatrian // European Advanced Materials Congress-2017.- 22-24th August, Stockhol-Helsinki, Sweden - DOI:10. 5185/eamc-2017.
42. Zakarian D. Influence of interfacial interactions and quasi-coherent boundaries on the structure formation of eutectic systems // European Advanced Materials Congress-2017.- 22-24th August, Stockhol-Helsinki, Sweden - DOI:10. 5185/eamc-2017.
43. Zakarian D. Features Composite  $\text{B}_4\text{C} - \text{SiC}$  with the eutectic composition / D. Zakarian, A. Khachatrian // ICCM21.-Xi'an, China.-2017.
44. Zakarian D. Modeling of the structure of boron nanocrystal. Equilibrium parameters and strength/ D. Zakarian, A. Khachatrian// NANO-2017.- 23-26 th August, Chernivtsi.
- 45.** Zakarian D. Modeling of structure and computation of mechanical properties of cramic nanoparticles with a diamond-like structure / D. Zakarian, A. Khachatrian, KartuzovV.V., KartuzovI.V. // 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, May 21 -26, 2017, Hawaii, USA. – 2017.