

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І.М. Францевича**

ЗАКАРЯН ДОРА АРАМАІСІВНА

УДК 539.2

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

Спеціальність 01. 04. 07 – фізика твердого тіла

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича Національної академії наук України.

Науковий консультант: академік НАН України, доктор фізико - математичних наук, професор **Фірстов Сергій Олексійович**, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, заступник директора.

Офіційні опоненти: доктор фізико - математичних наук, професор **Котречко Сергій Олексійович**, Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, завідувач відділу;

доктор фізико - математичних наук, професор **Прилуцький Юрій Іванович**, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, професор кафедри;

доктор фізико - математичних наук, професор **Яновський Володимир Володимирович**, Інститут монокристалів НАН України, завідувач відділу.

Захист відбудеться « » травня 2018 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою 03680, Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ, за адресою 03680, Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розісланий « » квітня 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01
кандидат технічних наук

Н. П. Коржова

Підписано до друку 28.03.2018 Формат 60x90/16

Ум. Друк арк. 0,9. Обл.-вид. арк. 0,9

Тираж 100 прим. Замовлення № 130

Дільниця оперативної поліграфії Інституту проблем матеріалознавства

Ім. І.М. Францевича НАН України

03680, м. Київ -142, вул. Кржижановського, 3

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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, нанокompозити, 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 B_4C-CaB_6-Si , LaB_6-MeB_2 , $B_4C-AlN-TiSi_2$, 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 LaB_6-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 $\text{SiC} - \text{B}_4\text{C}$, виявлення стрибкоподібної зміни лінійного коефіцієнту термічного розширення (ЛКТР) в LaB_6 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 ($\text{LaV}_6 - \text{MeV}_2$) у вигляді енергії взаємодії між «представницькими елементами» компонент LaV_6 , MeV_2 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 симпозиумах: Directionally solidified 3, Eutectic ceramics, November 2009; 2-а міжнародна конференція «Наноструктурні матеріали 2010» 2010р., м. Київ; Directionally solidified 4, Eutectic ceramics, 2012; The 19th 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; 3rd 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 6th 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, SStockhol-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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі дана коротка характеристика дисертаційної роботи. Представлено сучасний стан проблеми, обґрунтовано актуальність обраної тематики досліджень, показаний прямий зв'язок дисертаційної роботи з науковими тематичними планами інституту, відзначена наукова новизна результатів отриманих автором, вказана апробація роботи.

У першому розділі аналізуються роботи в області теоретичних і експериментальних досліджень, що стосуються дослідження керамічних матеріалів, наночастинок, боридних і керамічних евтектичних систем, їх структури і властивостей. Фізична наука приділяє велику увагу проблемі створення композиційних матеріалів, що мають високі значення механічних характеристик і стійкість до абразивного зносу. Відомості про фізико-механічні властивості боридів і евтектичних композитів на їх основі обмежені, в основному цьому присвячені роботи С. Орданяна. Пошуки і початкові спроби розуміння природи евтектики порушені в дослідженнях М. Залкіна. Для тугоплавких композитів відсутні дані таких важливих характеристик, як модулі пружності.

Що стосується робіт обчислювальної фізики, то тут в основному зустрічаються роботи, які стосуються характеристик чистих компонентів. Труднощі в цій області пояснюються двома причинами: по перше - в теоретичних розрахунках єдиним способом обчислення характеристик композитів є «правило сумішей», що в підсумку не відображає неадитивну природу зв'язку характеристик композитів від складу. Друга - пов'язана зі складністю обчислення характеристик при високих температурах.

Моделювання фізичних процесів для нанорозмірних систем ускладнюється рядом причин. Це стосується як нанокристалів, так і композитів, які мають малі розміри. З одного боку, звичайні методи квантової фізики виявляються в деякій мірі сумнівними для застосування в описі 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. Вважається, що поверхнева енергія наночастинок відіграє основну роль у зміні її міцності. У масивних зразків частка поверхневої енергії мала в порівнянні з об'ємною і нею можна знехтувати, а для досить малих часток ці значення співмірні. Серед робіт останніх років особливе місце займають публікації, присвячені визначенню поверхневої енергії в залежності від форми і розміру часток з використанням елементів теорій макро- і мікро- рівнів. 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.

У розділі 2 розглядається метод псевдопотенціалів, який є одним із способів вирішення рівняння Шредінгера. Представлено ті фундаментальні основи, на яких спирається метод. У розрахунках використано метод «априорного» псевдопотенціалу (розроблений автором). У міру постановки нових завдань з'явилася потреба розширювати сферу застосування цього методу - поширити для ГПУ і більш складних структур. На основі цього псевдопотенціалу були обчислені нові характеристики, такі як: одновісні деформації, лінійний коефіцієнт термічного розширення (ЛКТР), фононний спектр, ступінь іонності, коефіцієнт тріщиностійкості, частота коливання атомів, енергія поверхні кристала, силові постійні і т.д. Для цих цілей були органічно додані нові підпрограми, що враховують особливості досліджуваних матеріалів, при цьому ядро основної програми залишається незмінним. Якщо представницькими елементами в кристалі є групи атомів, які мають досить відмінні атомні об'єми, то бажано внутрішню енергію представити у вигляді енергії, що припадає на групу атомів. Назвемо цю групу атомів «представницьким елементом». Кристал LaB_6 має досить складну структуру і саме тому він був обраний як модельний для дослідження «міжмолекулярної» взаємодії. Підхід, відпрацьований на цій модельній системі, може бути поширений на досить широкий клас матеріалів. «Молекула» за своєю структурою - це набір іонів і електронів. Для кристала типу LaB_6 або 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, як прийнято в теорії псевдопотенціалу, а на одну елементарну комірку. Тоді псевдопотенціал можна побудувати не для одного атома, а для «молекули» в цілому.

Якщо в структурах (LaB_6 або 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 $|\vec{\delta}_j|$ від початку координат, і тоді псевдопотенціал «молекули» можна представити у вигляді

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

де Ω_1 , V_1 і Ω_2 , V_2 - об'єми і псевдопотенціали атомів, що входять до складу з'єднання; Ω - об'єм елементарної комірки; $\vec{\delta}_j$ - радіус-вектори атомів бору відносно початку координат; n - число атомів бору в елементарній комірці.

Таблиця 1

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

Кристал	Розрахунок			Експеримент*		
	a (нм)	c (нм)	B (ГПа)	a (нм)	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 ₂	0,2936	0,3195	305,91	0,2999	0,3060	286,9
TiB ₂	0,305	0,3242	437,91	0,3030	0,3210	417

*[https://periodictable.com/Properties/A/Bulk Modulus.html](https://periodictable.com/Properties/A/Bulk%20Modulus.html), <http://www.webelements.com/>; **D. Roundy, L. Cohen -Phil. Mag.1999, ***Wexue Li, T. Wang. Phys. Rev.B.,1998.

Проведений аналіз показує, що повна енергія «молекули», що залежить від типу кристалічної ґратки, представляє алгебраїчну суму енергій парних взаємодій всіх атомів молекули. Розроблені методи і моделі є універсальними (при використанні феноменологічного підходу в методі псевдопотенціалу), тобто не залежить від виду псевдопотенціалу.

Для апріобації методу апріорного псевдопотенціалу були обчислені основні фізичні характеристики (параметри ґратки та об'ємні модулі пружності) для різних монокристалів.

У табл. 1 в дужках наведені розрахункові значення отримані за допомогою наближення локального функціонала щільності і методу псевдопотенціалу з перших принципів.

Отримані з розрахунку параметри ґратки узгоджуються з експериментальними даними, різниця становить менше 2-3%. За допомогою другої похідної повної енергії електрон-іонної системи по параметру ґратки були обчислені об'ємні модулі пружності B (табл.1). Максимальна різниця експериментальних і розрахункових даних становить менше 5%, що є ознакою досить адекватного вибору псевдопотенціалу і в цілому достовірності обраного методу обчислення фізичних характеристик. Висока точність значень параметрів, отриманих з цим псевдопотенціалом, обумовлена наступними двома факторами: 1) адекватність виду даного псевдопотенціалу і правильного вибору методу його побудови; 2) практично аналітичне обчислення матричних елементів псевдопотенціалу.

Розділ 3 складається з двох частин. Перша частина присвячена побудові термодинамічних потенціалів бінарних систем за допомогою методів псевдопотенціалу. Згідно термодинамічним законам в будь-якій стійкій системі, що знаходиться при постійній температурі і тиску, термодинамічний потенціал повинен мати мінімальне значення. Використовується термодинамічна функція $F = U - T S$ (U - внутрішня енергія, T - температура, S - ентропія). 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 температурі $T = 0$ термодинамічний потенціал представляє енергію електрон-іонної системи кристала, а рівноважний стан має мінімальну енергію (при певному параметрі ґратки). Це для випадку, коли є монокристали з одного типу атомів або хімічних сполук. При наявності в сплаві різних типів 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 маємо залежність енергії системи від концентрації у вигляді парних потенціалів. Завдання полягає у визначенні концентрації компонент, коли система має найсприятливіший енергетичний стан.

Використовуємо феноменологічний підхід при обчисленні повної енергії двокомпонентної системи (А - В), приписуючи кожному вузлу кристалічної ґратки системи (А - В) представницький елемент компонента замість звичайного атома, отримуємо енергію електрон-іонної системи в рамках методу псевдопотенціалів.

Якщо C - концентрація компонента А, то маємо

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

де U_{AA} , U_{BB} , U_{AB} - енергія взаємодії між елементами А - А, В - В, А - В, відповідно. Якщо середній атомний об'єм залишається постійним, то частина енергії, яка не залежить від структури, 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 $U_0 = C \cdot U_{0A} + (1-C) \cdot U_{0B}$.

Друга частина присвячена моделюванню міжкомпонентних границь. 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.

Метод псевдопотенціалу дозволяє обчислити структурну частину енергії, що залежить від розташування атомів і вибрати структуру з мінімальною енергією, що є основою для конструювання границі стикування компонент. На прикладі Ag-Si показано, як вибирається кристалічна структура системи; обчислюється повна енергія системи; розробляється метод визначення параметрів евтектики; вибирається найкраща межа стикування двох компонент для забезпечення мінімальної енергії системи.

Аналіз на основі обчислювального експерименту показує, що при певних значеннях концентрації енергія системи в твердому стані при нульовій температурі має максимум. Дослідження фазової рівноваги рідина - тверде тіло показує, що це та концентрація, при якій рідка фаза має мінімальне значення термодинамічного потенціалу. Відрізок між мінімумом потенціалу рідкої фази і максимумом твердої фази 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. В роботі показано, що якщо система не евтектична, то термодинамічний потенціал твердого стану при нульовій температурі не має екстремуму. Склад сплавів в системі А - В, а також температура в точці евтектики визначаються з умови екстремуму термодинамічного потенціалу $F = U-TS$ по концентрації і температурі

$$\frac{\partial F}{\partial C} = 0; \quad \frac{\partial F}{\partial T} = 0. \quad (3)$$

В результаті отримуємо систему рівнянь з двома невідомими:

$$F_1(C, T) = 0; \quad F_2(C, T) = 0. \quad (4)$$

Вирішуючи її, отримуємо концентрацію C_E і температуру T_E в точці евтектики. Критерієм утворення евтектики є енергія змішування, яка подається у вигляді

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

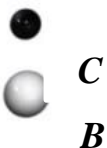
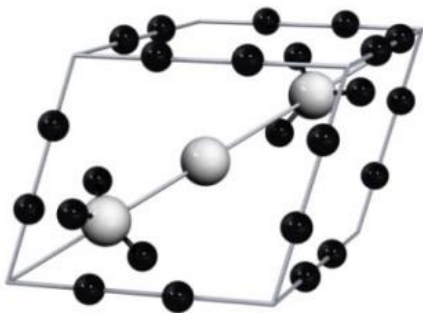
Компоненти утворюють евтектики, якщо їм властива обмежена розчинність $\Delta U > 0$ (або її відсутність).

Система Cu - Ag є яскравим прикладом того як 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 не можуть утворити сплав типу заміщення. і утворюється евтектичний сплав.

Оцінюємо повну енергію електрон-іонної системи і її залежність від розташування атомів по лінії стикування при заданому об'ємі і знаходимо енергетично найвигідніше розташування атомів, виходячи з мінімуму повної енергії. На прикладі системи $V_4C - SiC$ показана важливість утворення квазікогерентних границь в евтектичних системах. Експеримент підтверджує утворення системи $V_4C - SiC$ евтектичного типу, але з виділенням вуглецю. У теоретичних розрахунках система рівнянь (4) для визначення параметрів евтектики (концентрація і температура) не вирішується. Так як в розрахунках відсутні підгінні параметри, то єдиною зовнішньою інформацією, яку можна змінювати, щоб вирішувати систему рівнянь (4), - є сума концентрацій

компонентів $C_A + C_B = 1$. За допомогою обчислювального експерименту були обрані значення сумарної концентрації менше одиниці ($C_A + C_B \approx 0,95$), при якій в системі (4) з'являється однозначне рішення.

Взаємне орієнтування евтектичних фаз пов'язують з умовою забезпечення мінімальної міжкомпонентної енергії, тобто енергії поверхні розділу компонент. При складі $V_{12}C_3$, в елементарній комірці (рис.1), атом вуглецю, який знаходиться в центрі на тригональній



діагоналі ромбоєдра, не може бути загальним через різницю відстані між атомами в двох компонентах.

Рис. 1. Кристалічна ґратка B_4C

Енергетично вигідніше, якщо центральний атом вуглецю замінений бором, тобто $B_{12}C_3$ переходить у $B_{13}C_2$. В такому випадку буде забезпечена квазікогерентність границь стикування. У новому складі є зайві атоми вуглецю, концентрація яких складає 4,95%.

На основі результатів, отриманих з обчислювального експерименту, стикування компонент здійснюється поєднанням певних кристалографічних напрямків двох компонент для утворення квазікогерентних границь. При утворенні таких меж обидві компоненти є неповними (рис.2, 3). На рис.2 та рис.3 представлено стикування двох компонент, що мають спільні атоми.

Границя між компонентами має структуру, яка складається з неповних (відрізаних частин) елементарних осередків двох компонент з різним кристалографічним орієнтуванням, для забезпечення мінімальної енергії двокомпонентної системи. Число розташувань атомів того чи іншого компонента на границі стикування визначається концентраційним співвідношенням, необхідним для утворення евтектики.

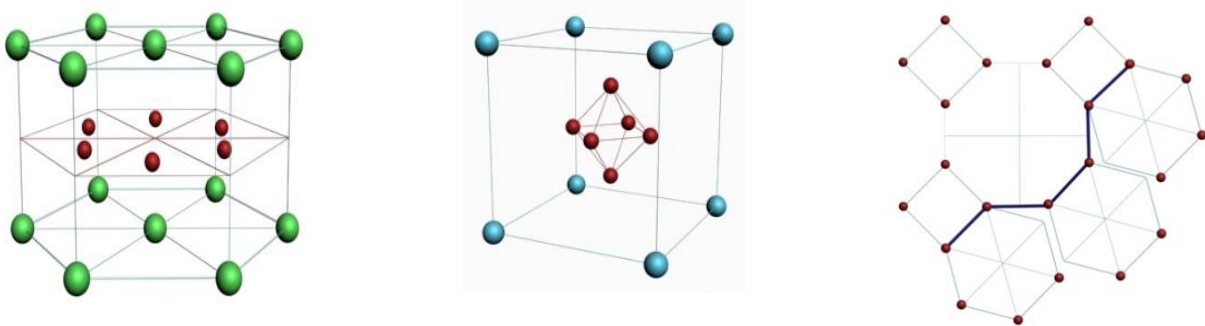


Рис. 2. Стикування двох компонент, TiB_2 з гексагональною ґраткою і LaB_6 з кубічною. Стикування здійснюється по атомних площинах, заселених атомами бору.



Рис. 3. Стикування утворюється загальними атомами Hf і HfB

Коли компоненти не мають загальних атомів, зв'язок між ними утворюється за допомогою загальних кристалічних вузлів (заселених різними атомами, які належать обом компонентам) по лінії стикування двох структур.

З підвищенням температури міжкомпонентна 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.

Розділ 4 присвячений обчисленню характерних параметрів різних евтектичних систем. Попередньо обчислені значення енергії взаємодії між елементами компонент в досліджуваних системах представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Енергія взаємодії компонент в розрахунку на одну молекулу (в атомних одиницях (а. о.) $h = e = m = c = 1$) в системах: $V_4C - TiB_2$; $V_4C - SiC$; $TiB_2 - SiC$; $Hf - HfB$; $LaB_6 - MeB_2$ ($Me - Ti, Zr, Hf$)

Система	Компонента	$-U_{AA}$	$-U_{BB}$	$-U_{AB}$
$V_4C - TiB_2$	V_4C (A)	1,37		
	TiB_2 (B)		2,08	0,807
$V_4C - SiC$	SiC (B)		1,81	0,77
$SiC - TiB_2$	SiC (A)	1,81		
	TiB_2 (B)		2,08	1,58
$Hf - HfB$	Hf (A)	0,35		
	HfB (B)		0,87	0,047
$LaB_6 - TiB_2$	LaB_6 (A)	0,8414		0,23
	TiB_2 (B)		2,08	
$LaB_6 - ZrB_2$	LaB_6 (A)	0,8414		0,2076
	ZrB_2 (B)		1,6979	
$LaB_6 - HfB_2$	LaB_6 (A)	0,8414		0,24
	HfB_2 (B)		2,15	

Таблиця 3

Характеристики евтектичних композиційних матеріалів в системі $LaB_6 - MeB_2$

MeB_2	C_E , розрахунок (в частках)		C_E , експеримент (в частках)	T_E , К	
	Атом.	Об'єм.	Об'єм.	Розрахунок	Експеримент*
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

NbV ₂	0,393	0,1977	0,202	2720	2710
TaV ₂	0,285	0,1298	0,131	2740	2730

(* - експериментальні дані взяті з робіт С.С. Орданьяна, Ю.Б. Падерно та ін.)

Для всіх досліджуваних матеріалів енергія змішування ΔU має позитивний знак, що є підтвердженням встановленого експериментального факту про повну взаємну нерозчинність компонентів. Характерні параметри евтектики - концентрація компонент C_E і температура плавлення системи T_E в точці евтектики визначаються з системи рівнянь (4) (табл. 3, 4). З табл. 3, 4 видно, що є гарне узгодження теоретично розрахованих і експериментальних результатів. В роботі була обчислена концентрація евтектики при $T = 0$ К для LaV₆-TiV₂ і LaV₆-ZrV₂, в яких зміцнюючий компонент (за об'ємом) становить $C(\text{TiV}_2) = 0,1095$ і $C(\text{ZrV}_2) = 0,17223$. Порівнюючи ці значення концентрації (при нульових температурах) з результатами, наведеними в табл.4, можна помітити, що при нульовій температурі концентрація зміцнюючого компонента трохи збільшена в порівнянні з експериментом. Ближче до експерименту виходять значення концентрації евтектики при врахуванні теплової частини термодинамічного потенціалу.

При $T = 0$ з умови (4) отримуємо

$$C_E = \frac{U_{BB} - U_{AB}}{U_{AA} + U_{BB} - 2U_{AB}}, \quad (5)$$

На основі проведеного обчислювального експерименту знайдено співвідношення для визначення температури композиту в точці евтектики при відомих значеннях складу композиту (концентрація компонентів) і температури плавлення компонент. Отримана формула має досить простий вигляд

$$T_E = R_E \sqrt{C_A C_B T_A T_B}, \quad (6)$$

де C_A , T_A і C_B , T_B концентрація і температура плавлення компонент А і В. R_E - деяка постійна, яку визначаємо виходячи з наступного:

- $R_E = 2$, якщо обидва компонента композиційного матеріалу належать до однотипного класу, наприклад, металевого (LaV₆ - MeV₂; HfV - Hf) або керамічного (SiC - V₄C);

- $R_E = 1.8$ у протилежному випадку (SiC - TiV₂; V₄C - TiV₂).

- Значення температур в точці евтектики, розраховані за формулою (6) для різних композитів, представлені в табл. 5.

Результати розрахунків (табл.5) для досліджуваних композитів досить добре узгоджуються зі своїми експериментальними значеннями.

Таблиця 4

Концентрація і температура в точці евтектики для систем

Система	Концентрація (в атомних частках)		Температура, К	
	Розрахунок	Експеримент	Розрахунок	Експеримент*
Ag-Ge	0,253 (Ge)	0,255	897	900
Cu-Ag	0,39 (Cu)	0,398- 0,409	1049	1053
W-ZrC	0,248 (ZrC)	0,25	2954	3060
Hf - HfV	0,77 (Hf)	-	2173	-

B ₄ C-TiB ₂	0,7 (B ₄ C)	0,75 (B ₄ C)	2495	2473 ± 40
B ₄ C-SiC	0,64(B ₄ C);0,31 (SiC)	0,62-0,7 (B ₄ C)	2550	2518-2573
SiC - TiB ₂	0,64 (SiC)	0,68	2490	2470

(* - експериментальні дані взяті з робіт С.С. Орданьяна)

Універсальні розрахунково апроксимуючі функції, за допомогою яких на основі тільки різниці температур плавлення компонент можна визначити склад і температуру евтектики не тільки борид - боридних систем, але і для досить широкого набору евтектичних систем, представлені нижче: для концентрації в точці евтектики: $C_E^* = 1 - 0,5 \cdot \exp(0,217\Delta T/T_0)$,

для температури евтектики: $T_E^* = T_A \cdot (0,38 + 0,5 \cdot \exp(0,07\Delta T/T_0))$.

Таблиця 5

Характерні параметри бінарних евтектичних композитів (концентрація і температура в точці евтектики), обчислені за формулами (5, 6), T_{ev}^* -експериментальні значення

Композит A - B	C _A	C _B	T _{ev} , K	T _{ev} [*] , K
LaB ₆ - TiB ₂	0,75	0,25	2635	2680
LaB ₆ - ZrB ₂	0,70	0,30	2795	2740
LaB ₆ - HfB ₂	0,74	0,26	2754	2750
HfB - Hf	0,727	0,273	2080	-
SiC - TiB ₂	0,68	0,32	2650	2470
B ₄ C - SiC - C	0,634	0,31	2541	2518 - 2573
B ₄ C- TiB ₂	0,694	0,306	2485	2473 ± 40

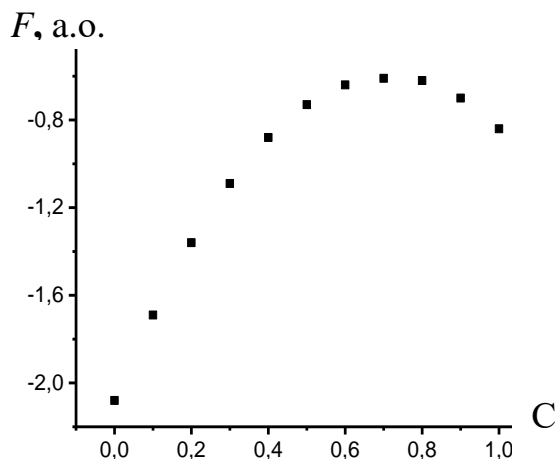


Рис.4. Залежність енергії системи від концентрації без урахування міжкомпонентної взаємодії.

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, так і в теоретичних розрахунках. Близькі концентрації мають компоненти в системі $\text{LaB}_6 - \text{VB}_2$. В даному випадку LaB_6 і VB_2 виступають як рівноправні конкуруючі компоненти.

Був обчислений термодинамічний потенціал системи $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$ в залежності від їх концентрацій без урахування енергії міжкомпонентної взаємодії. Результати обчислення представлені на рис.4. При концентрації $C = 0,71$ (LaB_6) функція F має екстремум. З урахуванням енергії взаємодії між різнотипними компонентами концентрація LaB_6 змінюється на $C = 0,75$.

Якщо оцінити температуру плавлення в точці евтектики за формулою (6), то при $C_B = 0,29$, $C_A = 0,71$ отримуємо, що $T_E = 2730$ К, яка на 130 К більше, ніж отримана при врахуванні міжкомпонентної взаємодії. Тобто розгляд евтектики без міжкомпонентних взаємодій призвів до отримання більш високого значення температури плавлення евтектики і концентрації зміцнюючої фази (в порівнянні з експериментальними даними).

У розділі 5 представлені результати теоретичної розробки, які дозволяють оцінити вплив розмірного фактора на характерні параметри двокомпонентних композитів. При переході від об'ємних кристалів до нанокристалів в першу чергу необхідно оцінити частку енергії зовнішньої поверхні нанокристалів в порівнянні з об'ємною. Наявність зовнішньої поверхні призводить до збільшення повної енергії електрон-іонної системи кристалів. Для оцінки енергії зовнішніх поверхонь використовуємо модельні нанокристали: нескінченні нанопластили, нанобруси та обмежені нанобруси. Розглядаються моделі з щільноупакованими атомними площинами (Hf , SiC , BN , C ; останні три з кубічною структурою) і без щільноупакованих площин, наприклад LaB_6 . Розроблено метод обчислення енергії взаємодії щільноупакованих атомних площин (Φ_0) в шаруватих кристалах за допомогою псевдопотенціалу. В основі методу лежать парні взаємодії атомів, що знаходяться на паралельних площинах.

У разі модельних наночастинок у вигляді нанопластили або нанобруса (при наявності в кристалічній структурі щільноупакованих атомних площин) вважається, що зовнішні поверхні наночастинок мають половину енергії взаємодії з відсутньою атомною площиною - $\Phi_0/2$ (поверхня наночастилки має позитивну енергію). Вплив зовнішньої поверхні на внутрішні стани іонів і електронів оцінено за допомогою усереднення енергії сусідніх шарів. У підсумку отримано співвідношення, яке можна використовувати для обчислення енергії міжшарової взаємодії, як для масивних зразків, так і для нанопластин. Середнє значення енергії нанопластили з товщиною d представляється у вигляді

$$\bar{\Phi}_p = \Phi_0 (1 - K_p^* \cdot d^{-1}), \quad (7)$$

де Φ_0 – енергія взаємодії щільноупакованих атомних площин об'ємного алмазоподібного кристала, коефіцієнт $K_p = c/6$ залежить тільки від параметра c . У разі нескінченного нанобруса маємо

$$\Phi_s = \Phi_0 (1 - K_s^* \cdot d^{-1}), \quad (8)$$

де $K_s \approx 6a^4\sqrt{3}$ залежить від параметрів кристалічної ґратки на базисній площині. У разі наночастинки

$$\bar{\Phi}_\Omega = \Phi_0 (1 - K_\Omega^* \cdot d^{-1}), \quad (9)$$

$K_\Omega \approx c/6 + 6a^4\sqrt{3}$. Формули (7 - 9) представляють залежність енергії взаємодії щільноупакованих атомних площин від форми і розміру нанокристалів.

У разі нанокристалів LaB_2 і MeB_2 , енергію зовнішньої поверхні можна визначити, виходячи із значення повної енергії електрон-іонної системи елементарної комірки, яка для гексабориду лантану представляє куб, в центрі якого знаходиться октаедр B_6 , а для дибориду - гексагональну решітку. Розподіляємо повну енергію електрон-іонної системи, що припадає на одну елементарну комірку, рівномірно по гранях. Для дибориду повна площа граней буде $S = 4 \cdot a \cdot c + 2a^2 \cdot \sqrt{3}$.

Тоді для щільності енергії по поверхні ґратки

$$\rho_B = U_{BB}^0 / (4 \cdot a \cdot c + 2a^2 \cdot \sqrt{3}).$$

Тут U_{BB}^0 - енергія електрон-іонної системи однієї комірки MeB_2 , a та c - параметри гексагональної ґратки. Поверхнева енергія, що припадає на базисну площину, буде $\Phi_B = a^2 \sqrt{3} \cdot \rho_B$.

У разі LaB_6 повна площа граней буде $6a_0^2$, тоді енергія, що припадає на площу однієї грані, буде

$$\Phi_A = a_0^2 \cdot \rho_A, \quad \rho_A = U_{AA}^0 / (6 \cdot a_0^2).$$

Щоб оцінити енергію нанокристалів (LaB_6 , MeB_2) використовується методика усереднення для кристалів, що мають щільноупаковні атомні площини, тільки з тією різницею, що усереднення енергії здійснюється по двом сусіднім коміркам, а не по атомним площинам. У підсумку виходить розподіл поверхневої енергії по коміркам в залежності від відстані зовнішньої поверхні (неявно вираженого в номері комірки). В результаті середнє значення енергії електрон-іонної системи нанопластики з товщиною d буде $\bar{U}_p = U_0 (1 - K_p \cdot d^{-1})$, де U_0 - енергія електрон-іонної системи об'ємного кристала, K_p - деякий коефіцієнт, який визначається параметрами ґратки. 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) для композитів обмежених розмірів $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$ необхідно оцінити енергію міжкомпонентної взаємодії з урахуванням наявності зовнішньої поверхні. Для цього необхідно побудувати віртуальну комірку вздовж границі стикування двох компонент (нанопластин), 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, Ω_A , Ω_B . Якщо приписати віртуальній ґратці кубічну структуру з параметром A , то можна записати

$$\Omega_{AB} = A^3;$$

$$A = [0,5(a^3 C_E + (1 - C_E)a^2 c \sqrt{3})]^{1/3}.$$

Після визначення енергії площі однієї грані отримуємо остаточні формули для енергії взаємодії представницьких елементів з урахуванням розмірного фактора:

$$\bar{U}_{AA} = U_{AA}^0 (1 - K_{AA} \cdot d^{-1}); \quad \bar{U}_{BB} = U_{BB}^0 (1 - K_{BB} \cdot d^{-1}); \quad \bar{U}_{AB} = U_{AB}^0 (1 - K_{AB} \cdot d^{-1}), \quad (10)$$

де коефіцієнти $K_{AA} = a_0/12$; $K_{BB} = 0,162 c$; $K_{AB} = 0,072 A$.

Метод обчислення евтектичної концентрації і температури для нанокompозитів такий же, як і для об'ємних матеріалів, але тільки з новими значеннями енергії взаємодії між представницькими елементами компонент (10). На рис. 5 представлені залежності евтектичної концентрації і температури від товщини ($0,5 \leq d \leq 35$ нм) композита для системи $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$ (Me - Ti, Zr, Hf). Зменшення розміру композита призводить до збільшення концентраційної частки зміцнюючої фази і до зменшення температури евтектики. Хід відносної зміни евтектичної концентрації і температури від розміру композита однаковий для різних систем з двох компонентів. На основі результатів обчислень (рис.5) за допомогою апроксимуючої функції виведені співвідношення, що описують зв'язок концентрації і температури евтектики від розміру пластини двокомпонентних композитів:

$$C_E(d)/C_E^0 = 1 - 0,05 \exp(-0,01d/r_B); \quad (11)$$

$$T_E(d)/T_E^0 = 1 - 0,26 \exp(-0,01d/r_B). \quad (12)$$

Тут $r_B = 0,0529$ нм (Боровський радіус), $C_E(d)$, $T_E(d)$ - евтектична концентрація і температура для композита з товщиною d , а C_E^0 , T_E^0 - відповідні значення для об'ємних композитів.

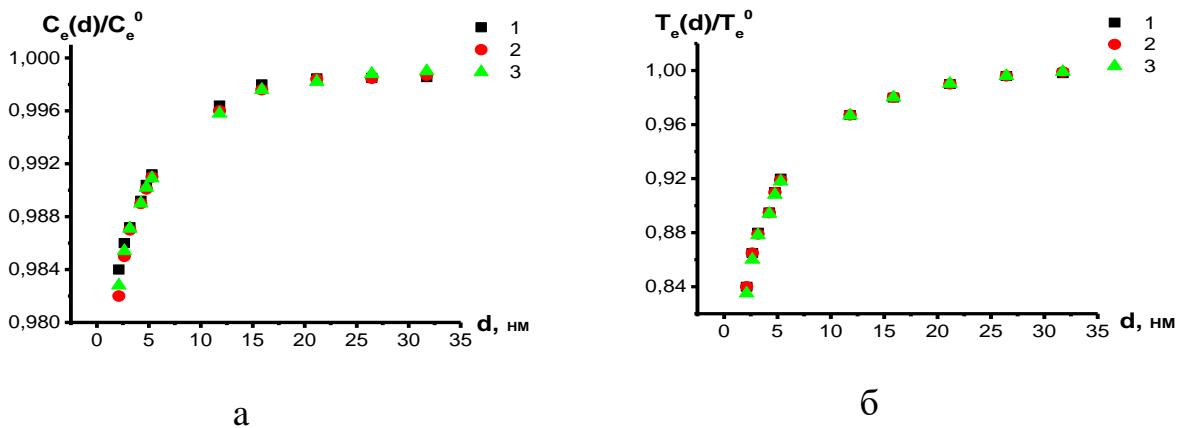


Рис. 5. Залежність евтектичної концентрації (а) і температури (б) від товщини пластини для 1) $\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$; 2) $\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$; 3) $\text{LaB}_6 - \text{HfB}_2$

Співвідношення (11, 12) дають можливість оцінити евтектичну температуру і концентрацію з урахуванням розмірного фактора. При $d = 4$ нм температура плавлення системи $\text{Au} - \text{Ge}$ евтектичного складу $T_E(d) \approx 306$ °С, що добре узгоджується з експериментом (Р. В. Сухов та ін. Вісник ХНУ, №915, с. «фізика» 14, 2010р.).

При відомих значеннях енергії взаємодії шарів (Φ_0), напруги в напрямку деформації визначаються зі співвідношення

$$\sigma_z = \frac{1}{h} \frac{\partial \Phi_0(h, \bar{\rho})}{\partial e_z}, \quad (11)$$

де e_z - відносна деформація. В крихких матеріалах, що мають кубічну структуру і зазнали одноосьового розтягування у напрямку [111], мікротріщини, в першу чергу, виникають між атомними площинами {111}. Структура алмазу і алмазоподібних матеріалів в гексагональних осях буде описуватися тришаровим чергуванням площин (001). Відстань між двома щільно упакованими атомними площинами дорівнюватиме $c/4$ і $c/12$. У першому випадку атоми в сусідніх площинах знаходяться в ідентичному положенні, в другому випадку має місце зміщення. Теоретична міцність всередині шарів (енергія взаємодії $\Phi(c/12, \rho)$, ρ – зміщення атомів в сусідніх площинах) в п'ять разів більша, ніж міцність між шарами (енергія взаємодії $\Phi_0(c/4, 0)$). Матеріал, найімовірніше, руйнується на шари, що складаються з двох атомних площин, віддалених один від одного на відстань $c/12$. Розраховані значення теоретичної міцності для відповідної їй деформації при стисканні і розтягуванні наведені в табл.б.

Таблиця 6

Значення теоретичної міцності (σ_1^{\max} , σ_2^{\max}) і відповідної їй деформації ($-e^*_{111}$, e^{**}_{111}) при стисненні і розтягуванні

Кристал	Стиснення		Розтягування	
	σ_1^{\max} (ГПа)	$-e^*_{111}$	σ_2^{\max} (ГПа)	e^{**}_{111}
C	204,40	0,0975	139,07	0,1456
BN	175,40	0,0978	119,24	0,1458
SiC	147,56	0,0984	103,12	0,1459

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 LaB_6 або MeB_2 - це об'єм елементарної комірки. При одноосьових деформаціях (уздовж осі z) міцність оцінюється за допомогою співвідношення

$$\sigma_z = \frac{1}{S \cdot c} \frac{\partial U}{\partial e_z}, \quad (12)$$

де e_z - відносна деформація, S - площа атомної площини в елементарній комірці, що знаходиться перпендикулярно до осі деформації, c - параметр ґратки або його проекція, паралельна осі деформації.

Таблиця 7

Параметри рівноважного стану кристала, модуль Юнга і теоретична міцність при одновісній деформації

Кристал	Параметри ґраток (a ; c) нм		σ , ГПа	E, ГПа (T=298 K)
	Розрахунок	Експеримент*		Розрахунок (експеримент**)
LaB_6	0,4177	0,4204	30,083	495,64 (487,73)
TiB_2	0,3018; ,3245	0,302; 0,3247	47,180	587,0 8 (550-540)

(*експериментальні дані взяті з робіт С.С. Орданьяна ; ;** chem21.info/info/78604/)

У табл. 7 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%.

У разі нанокристалів з урахуванням формули (7) середнє значення міцності нанопластины з товщиною d буде

$$\bar{\sigma}_p = \sigma_0 (1 - K_p \cdot d^{-1}), \quad (13)$$

де σ_0 - теоретична міцність об'ємного алмазоподібного кристала у напрямку [111], коефіцієнт $K_p = c/3$ залежить тільки від параметра c . У разі нескінченного нанобруса маємо

$$\sigma_s = \sigma_0 (1 - K_s \cdot d^{-1}), \quad (14)$$

де $K_s \approx 6a^4\sqrt{3}$ залежить від параметра кристалічної ґратки на базисній площині. У разі наночастинки

$$\bar{\sigma}_\Omega = \sigma_0 (1 - K_\Omega \cdot d^{-1}), \quad (15)$$

де $K_\Omega \approx c/3 + 6a^4\sqrt{3}$. Формули (13 - 15) представляють залежність міцності від форми і розміру нанокристалів. На відстані від поверхні $h_1 \geq 14 a^*$ значення міцності нанопластины не змінюється і збігається зі значенням теоретичної міцності масивних зразків (a^* - параметр кубічної ґратки). Обчислювальний експеримент проведений для $\text{VN}_{\text{сф}}$. На рис. 6 представлені залежності міцності від характерного розміру кристала.

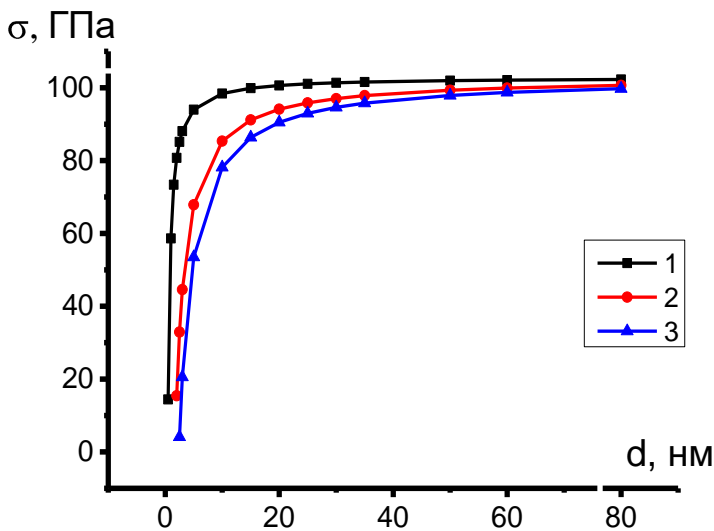


Рис. 6. Залежності міцності $\text{VN}_{\text{сф}}$ у вигляді: 1) нескінченної нанопластины, 2) нескінченного нанобруса (віскер) і 3) наночастинки, від їх розміру.

У разі нанокристалів LaB_6 і MeB_2 , середнє значення міцності нанопластины з товщиною d буде

$$\bar{\sigma}_p = \sigma_0 (1 - K_p^* \cdot d^{-1});$$

$$K_p^* = a/12 (\text{LaB}_6); \quad (16)$$

$$K_p^* = 0,162c (\text{MeB}_2),$$

де σ_0 – теоретична міцність об'ємного кристала у напрямку Z , а K_p^* - коефіцієнти. Отримана формула (16) ідентична формулі (13), різниця в методі отримання теоретичної міцності безмежних монокристалів (σ_0): а) через зміну енергії взаємодії атомних площин,

або б) через зміну повної енергії електрон-іонної системи при одноосьових деформаціях.

Розділ 6 присвячений обчисленню фізичних характеристик компонент (силові тензори, об'ємні модулі пружності) і композитів (лінійний коефіцієнт термічного розширення (ЛКТР), енергія поверхні стикування компонент). Досліджено особливості термічного розширення компонент і композита. Для дослідження температурної залежності фізичних властивостей компонент і бінарних систем на їх основі знадобилося створити нові моделі, які дозволяють у рамках методу псевдопотенціалів враховувати теплові ефекти і розширення матеріалу при високих температурах. В першу чергу такі проблеми виникають при обчисленні коефіцієнта термічного розширення компонент. При обчисленні енергії електрон - іонної системи в другому порядку теорії збурень по псевдопотенціалу використовуємо гармонійне наближення. У той же час відомо, що обчислення коливальної частини відповідних термодинамічних функцій з урахуванням ангармонізму виявляється безнадійно складним. Тому запропоновано метод для обліку ефектів ангармонізму не виходячи за рамки методу псевдопотенціалів, сутність якого полягає в наступному: Повну енергію кристалічного матеріалу представити як суму енергій електрон-іонної системи, при $T = 0$ (T – абсолютна температура) та енергії теплових коливань іонів при температурі $T \neq 0$. Для обчислення енергії електрон-іонної системи при $T = 0$ можна використовувати метод псевдопотенціалу. Енергію теплових коливань для досліджуваних матеріалів обчислені в рамках моделі Ейнштейна, де вважається, що атоми в кристалічній ґратці коливаються з однаковою частотою, значення якої пропорційне жорсткості матеріалу $\bar{\omega} = \sqrt{2\alpha^* / M}$, де M – маса елемента (LaB_6 , MeB_2 і т.д.) що припадає на одну елементарну комірку, α^* - силова постійна, яка в моделі Ейнштейна визначена через другу похідну енергії (U) міжатомної взаємодії по просторовій змінній (r), яка обчислюється за допомогою методу псевдопотенціалів $\alpha^* = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)$.

Всі отримані фізичні характеристики (енергія, об'єм, силові постійні, частота коливань) визначені при температурі $T_0 = 0$. Для обчислення енергії теплових коливань при $T = T_1$ (передбачається, що значення T_1 досить близьке 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 . Доданий член (енергія теплових коливань) 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, яку схематично можна представити в наступному вигляді:

- По мінімуму енергії електрон-іонної системи $U(a, c)$ визначаються параметри решітки (a_0, c_0) і силові постійні в рівноважному стані кристала.

- Обчислюється повна енергія системи $U^* = U_0 + U_T$ при температурі $T \neq 0$.

- З рівняння $U_{\min}^*(a_0, c_0, T) = U(a_1, c_1)$ визначаються нові значення параметрів кристалічної ґратки.

- При нових значеннях параметрів решітки, обчислюються нові значення силових постійних. У підсумку, отримуємо залежність параметрів решітки від температури.

У розробленій моделі так званого "квазігармонійного" наближення облік зміни місця розташування іона (елемента) в кристалі зв'язується з його частотою коливань. Мета завдання - знайти залежність об'єму елементарної комірки від температури. На рис.7 представлена температурна залежність об'єму елементарної ґратки 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 $\text{Ti} - \text{Ti}$, при підвищенні температури слабне зв'язок $\text{Ti} - \text{B}$, а при більш високих температурах слабшає і зв'язок $\text{B} - \text{B}$.

За допомогою "квазігармонійного" методу був обчислений коефіцієнт лінійного термічного розширення α_i для LaB_6 та MeB_2 . Коефіцієнт лінійного термічного розширення визначається зі співвідношення

$$\alpha_i = \frac{\Delta a_i}{a_i} \cdot \frac{1}{T},$$

де a_i параметр ґратки, а Δa_i - зміна параметра ґратки при температурі T .

На відміну від LaB_6 , що має кубічну кристалічну структуру, диборидам перехідних металів властива гексагональна структура, тому ставиться питання про обчислення коефіцієнта термічного розширення і по напрямку перпендикулярному до базисних площин (напрямок c).

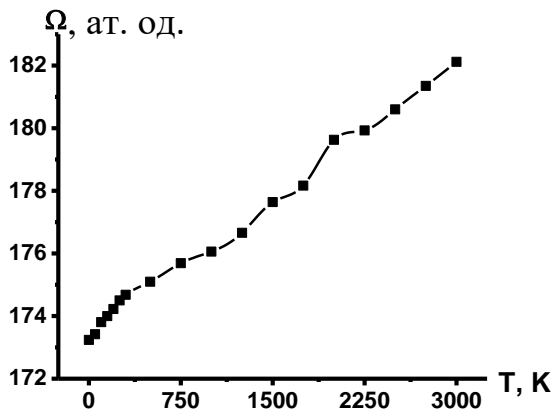


Рис.7. Температурна залежність об'єму елементарної ґратки TiB_2

При відомих значеннях коефіцієнтів термічних розширень компонент ЛКТР композита у напрямку a обчислювалося за формулою $\alpha_c = \alpha_A \cdot \delta_A + \alpha_B \cdot \delta_B$, де α_A , α_B лінійні коефіцієнти (по напрямку a), а δ_A , δ_B об'ємні доли компонентів.

З урахуванням анізотропії ЛКТР з'єднань з гексагональною кристалічною решіткою температурні залежності композита можна представити у вигляді узагальнених кривих

$$\bar{\alpha}_c = \alpha_A \cdot \delta_A + \bar{\alpha}_B \cdot \delta_B ; \quad \bar{\alpha}_B = \frac{2\alpha_a + \alpha_c}{3}. \quad (17)$$

На рис.8 представлені лінійні коефіцієнти термічного розширення LaB_6 , ZrB_2 .

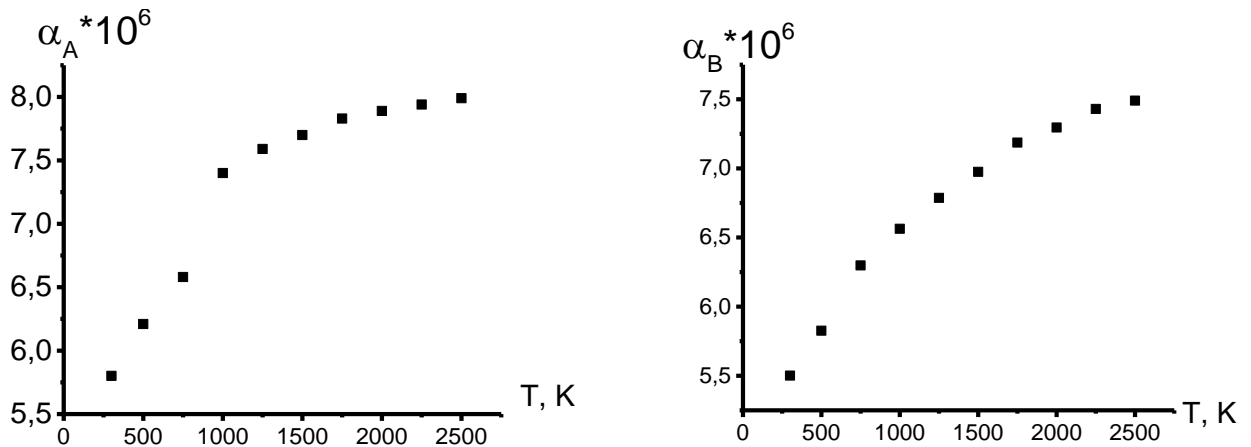


Рис.8. Температурна залежність лінійного коефіцієнта термічного розширення LaV₆, ZrB₂).

У LaV₆ значення ЛКТР має стрибок при температурі 1000 К (рис.8). За результатами обчислень енергія взаємодії атомів бору (комплекс B₆) в структурі LaV₆ має більш глибокий мінімум, ніж енергія взаємодії між атомами La і B або атомами La - La. Тому, в початковій стадії підвищення температури до 1000 К з положення рівноваги зміщуються атоми La. При більш високих температурах починає брати участь в розширенні і об'ємний комплекс B₆, що призводить до стрибка значення ЛКТР.

На основі результатів, отриманих з квантово-механічних розрахунків, особливості термічного розширення компонентів і композита використовуються при моделюванні температурної залежності фізичних характеристик.

Остання частина присвячена обчисленню енергії поверхні розділу компонент в композиті. В системі LaV₆ – MeV₂ на границі стикування двох компонент зв'язок здійснюється за допомогою атомів бору, які належать двом компонентам. У композиті LaV₆ – TiV₂ евтектичного складу на границі присутня 0,75 частина елемента LaV₆ і 0,25 частина елемента TiV₂. Для всієї цієї системи в цілому число атомів бору становить 5, які і є загальними для двох компонент на границі. За рахунок загальних атомів границя є досить міцною. Поверхнева енергія, пов'язана з межею поділу двох компонент, являє надлишок внутрішньої енергії композита в порівнянні з енергією компонент

$$\Delta U = U_1 - U_2 = -2 \cdot C \cdot (1 - C) \cdot U_{AB}. \quad (18)$$

Для обчислення енергії взаємодії різнотипних елементів в роботі використовується поняття «віртуального кристала». У системах LaV₆ – MeV₂ (Me - Ti, Zr, Hf) евтектичного складу вміст дибориду становить малий відсоток. Віртуальному кристалу приписуємо кубічну решітку. Така елементарна ґратка містить один елемент, який складається з двох частин - елемент компоненти А з концентрацією С і компоненти В з концентрацією (1 - С).

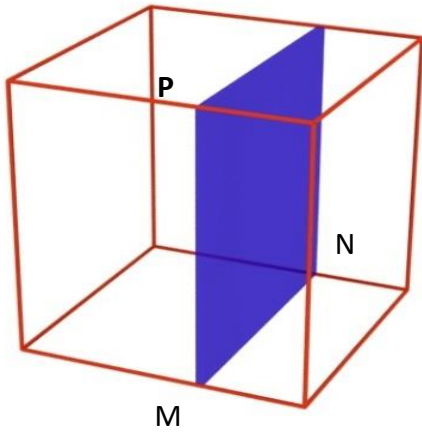


Рис.9. Поверхні розділу двох компонент MNPQ в елементарній комірці віртуального кристала

На рис. 9 представлений куб (елементарна ґратка віртуального кристала) і поверхня стикування двох компонент. Середнє значення площі поверхні контакту в віртуальній ґратці можна визначити як $\Omega = A^3$ (параметр віртуальної ґратки $A = MQ$), і тоді площа поверхні стикування

$$S = S_{MNPQ} = A^2.$$

Поверхнева енергія межі стикування двох компонент (табл.8), яка припадає на одиницю площі контакту, буде $\gamma = -U_{AB}/S$.

На границі стикування двох компонент в моделі «віртуального» кристала елементарна комірка представляється як усереднена. Однак, через усереднення об'єму елементарних ґраток, формально збільшується значення поверхні контакту двох компонент. Треба зауважити, що в евтектичних системах дві фази або дві компоненти (при їх нерозчинності) мають різні кристалічні ґратки, а також різні розміри атомів. Облік цих ефектів при обчисленні енергії поверхні контакту двох компонент в рамках квантово-механічних розрахунків представляється досить складним завданням. Для вирішення даного завдання пропонуємо при визначенні поверхні контакту враховувати кристалічну структуру компонент.

Таблиця 8

Розраховані значення об'єму (Ω), поверхні контакту (S), енергії взаємодії компонент (U_{AB}) і енергії стикування (γ)

Система	Ω , а.е.	S , а.е.	U_{AB} , а.е.	γ , Дж/м ²
LaB ₆ – TiB ₂	406,107	54,84	0,12165	3,454
LaB ₆ – ZrB ₂	400,980	54,12	0,12420	3,582
LaB ₆ – HfB ₂	410,786	55,26	0,11965	3,388
LaB ₆ – VB ₂	290,155	43,83	0,22886	8,131
LaB ₆ – CrB ₂	338,530	48,57	0,22516	7,219
B ₄ C – TiB ₂	576,077	69,24	0,80700	18,149
B ₄ C – SiC	517,210	64,50	0,77800	18,783
TiB ₂ – SiC	151,326	28,97	1,58000	40,050

На рис.2 представлено стикування двох структур (LaB₆ і MeB₂), яке відповідає мінімальній енергії системи (А - В). В системі LaB₆ - MeB₂ евтектичного складу зв'язок між двома компонентами здійснюється за допомогою атомів бору. Базисна площина MeB₂ і основа куба (площина (001)) LaB₆ знаходяться на одній і тій же площині. При такому стикуванні двох компонент межа є квазікогерентною.

Максимальна площа стикування оцінюється з геометрії квазікогерентної границі. Для обчислення енергії взаємодії між різнотипними елементами ($\Phi_{AB}(R)$) використовуємо апроксимацію для потенціалу взаємодії аналогічно представленому для атомів

$$\Phi_{AB}(R) \approx \left[18\pi Z_A Z_B \frac{V_A(2k_F) V_B(2k_F)}{k_F^2} \right] \frac{\cos(2k_F R)}{(2k_F R)^3}. \quad (20)$$

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.9.

Для представлених композитів, енергії взаємодії двох компонент, розраховані з урахуванням їх кристалічної ґратки, близькі до енергії розрахованої в наближенні віртуального кристала. При цьому, у всіх розглянутих випадках, спостерігається енергетично більш стійкий стан системи з чіткою розділеною границею стикування (кожен компонент кристалізується окремо). Цей результат є підтвердженням експериментального факту, що показує, що компоненти системи не розчиняються і мають чітку межу розділу між собою.

Таблиця 9

Розраховані значення параметрів об'єму ґраток, що містить молекулу композита (a ; c), площа поверхні контакту (S), енергія взаємодії (U_{AB}) і енергія контакту (γ) в евтектичних системах

Система	a ; c , <i>a.e.</i>	S , <i>a.e.</i>	U_{AB} , <i>a.e.</i>	γ , Дж/м ²
LaB ₆ – TiB ₂	7,40; 7,41	38,77	0,12209	4,900
LaB ₆ – ZrB ₂	7,35; 7,40	38,50	0,12710	5,023
LaB ₆ – HfB ₂	7,38; 7,44	39,15	0,12016	4,759

В роботі була обчислена поверхнева енергія стикування в інтервалі залежності температур від нуля до евтектичної (табл.10). Для кожного значення температури отримана енергія взаємодії компонент і об'єм, який припадає на одну усереднену молекулу.

Таблиця 10

Розраховані значення середнього об'єму і енергії поверхні контакту при різних температурах для наближення віртуального кристала

T, K	γ , Дж/м ²	γ , Дж/м ²
	LaB ₆ – TiB ₂	LaB ₆ – ZrB ₂
0	3,454	3,582
300	3,407	3,535
500	3,371	3,497
750	3,331	3,457
1000	3,290	3,416
1500	3,214	3,336
2000	3,139	3,271
2500	3,056	3,109

При підвищенні температури енергія поверхні контакту зменшується, але при цьому система зберігає властиві їй фізичні властивості аж до температур плавлення (температури евтектики).

Розділ 7. У розділі досліджується температурна залежність граничної міцності і модулів пружності монокристалів і бінарних евтектичних систем на їх основі. Визначальним для фізичних властивостей характеристик матеріалу при високих температурах є енергія міжатомного зв'язку і температура плавлення сполук. Для виявлення залежності міцності від температури необхідно вміти обчислювати значення енергії електрон-іонної системи розглянутих матеріалів при різних температурах. В рамках методу псевдопотенціалів це означає знайти зміну об'єму елементарних ґраток 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.

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 деформації зміцнюючого волокна.

У рівнодеформованому стані обчислені модулі Юнга компонент у напрямку перпендикулярному до базисної площини MeB_2 і площини (100) у разі LaB_6 .

Обчислені модулі Юнга для монокристалів і евтектичних систем, останні за допомогою правила сумішей, результати представлені в табл. 11 при температурі 298 К, а також їх експериментальні значення при їх наявності. Отримані значення модуля Юнга знаходяться в допустимих межах (максимальна відносна різниця розрахункових і експериментальних даних менше 7-9%).

Таблиця 11

Модулі Юнга для компонент і системи $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$ евтектичного складу при температурі 298 К

Компоненти	E, ГПа		Система	E _{ком} , ГПа	
	Розрахунок	Експеримент*		Розрахунок	Експеримент
LaB_6	495,64	487, 73			
ZrB_2	523,86	495-430	$\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$	506,56	430 – 450
TiB_2	587,08	550-540	$\text{LaB}_6 - \text{TiB}_2$	509,53	
HfB_2	520,87	479,71	$\text{LaB}_6 - \text{HfB}_2$	501,82	
NbB_2	547,56	540-450	$\text{LaB}_6 - \text{NbB}_2$	516,04	
TaB_2	695,08	686,7	$\text{LaB}_6 - \text{TaB}_2$	552,48	
VB_2	355,93	340	$\text{LaB}_6 - \text{VB}_2$	427,18	
CrB_2	476,87	450	$\text{LaB}_6 - \text{CrB}_2$	484,19	

(* - експериментальні дані взяті з монографії Серебрякова Т.И. та ін.)

Значення міцності для композита розраховані за допомогою правила «сумішей», де гранична міцність системи представляється сумою міцностей компонент, з урахуванням їх об'ємних часток:

$$\sigma_k(T) = \delta_A \cdot \sigma_A(T) + \delta_B \cdot \sigma_B^{\max}(T), \quad (21)$$

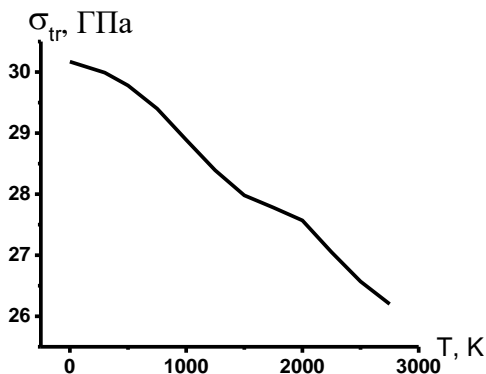


Рис.10. Температурна залежність теоретичної міцності при одноосьовому розтяганні LaV_6

де $\sigma_B^{\max}(T)$ - максимальна міцність MeV_2 , $\sigma_A(T)$ - міцність LaV_6 при максимальній деформації MeV_2 . Теоретична міцність LaV_6 змінюється плавно від температури, крім інтервалу температур $1300\text{K} < T < 2200\text{K}$, де спостерігається аномальна ділянка. У разі TiV_2 (MeV_2) такий інтервал відсутній. Поява аномалій на графіку залежності теоретичної міцності від температури характерна для LaV_6 , що і впливає на таку ж залежність у композита $\text{LaV}_6 - \text{TiV}_2$, де вміст LaV_6 становить 75%.

Якщо піддавати кристал деформації і

одночасно підвищувати температуру,

то паралельно з деформацією буде діяти і механізм теплового розширення.

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 $T > 1300\text{K}$ розширення комплексу V_6 на площині $[200]$ протидіє одновісній деформації (розтягу) комплексу по перпендикулярному напрямку, в результаті чого і з'являється горб на графіку залежності теоретична міцність - температура (рис. 10).

Облік міжкомпонентної взаємодії. При постійному об'ємі і тиску співвідношення

$$U = U_{AA}C^2 + U_{BB}(1-C)^2 + 2C(1-C)U_{AB} \quad (22)$$

можна представити у вигляді

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

$$\text{де } U_{AA}^* = U_{AA} + U_{AB} \frac{1-C}{C}, \quad U_{BB}^* = U_{BB} + U_{AB} \frac{C}{1-C}.$$

Граничну міцність компонентів з урахуванням міжкомпонентних взаємодій можна представити співвідношеннями

$$\sigma_A^* = \sigma_A + \frac{1-C}{C} \sigma_{AB}, \quad \sigma_B^* = \sigma_B + \frac{C}{1-C} \sigma_{AB}.$$

Для обчислення міцності бінарного композита з урахуванням міжкомпонентної взаємодії застосовуємо формулу правила сумішей, тільки замість σ_A , σ_B використовується значення міцності компонент σ_A^* , σ_B^* . У підсумку отримуємо «модифіковане» правило сумішей

$$\sigma_c^* = \delta_A \sigma_A^* + \delta_B \sigma_B^*.$$

На рис. 11, 12 представлені результати обчислень міцності LaV_6 без та з урахуванням впливу міжкомпонентних взаємодій в залежності від деформації при нульовій температурі, та діаграма напруга – деформація для компонент і контакту. При збільшенні значення деформації різниця опору матриці (з урахуванням та без урахування міжкомпонентної взаємодії) зростає (рис.11).

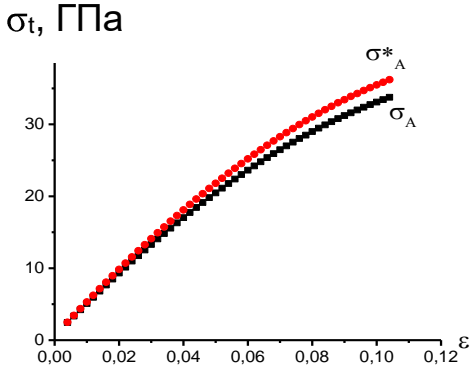


Рис.11. Залежність міцності LaV_6 від деформації з урахуванням (σ_A^*) і без урахування (σ_A) міжкомпонентної взаємодії

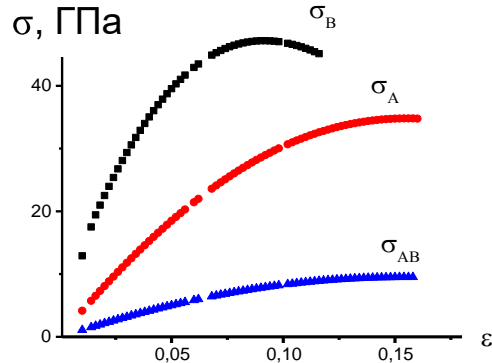


Рис.12. Діаграма напруга – деформація для компонент (TiB_2 , LaV_6) і контакту двох компонент σ_{AB}

Зі збільшенням ступеня деформації вплив міжкомпонентної взаємодії збільшується, що пов'язано з відмінностями в міцності і фізичних характеристиках пружно - пластичності двох компонент.

Остаточні формули для теоретичної міцності при одноосьових деформаціях в залежності від температури представляються у вигляді

$$\sigma_A^*(T) = \sigma_A(T) + \frac{1-C}{C} \sigma_{AB}(T); \quad \sigma_B^*(T) = \sigma_B(T) + \frac{1-C}{C} \sigma_{AB}(T) .$$

Відправною точкою при обчисленні максимальної міцності композита є визначення максимальної деформації MeV_2 при температурах $0 \leq T \leq 2750\text{K}$.

У табл. 12 представлені розрахункові значення теоретичної міцності σ_B для TiB_2 і тимчасового опору σ_A^{tr} LaV_6 при максимальній деформації TiB_2 , міцність композита σ_c без урахування і з урахуванням впливу взаємодії компонент σ_c^* в залежності від температури. При обчисленні ефективної міцності σ_B^* додатковий член призводить до збільшення максимальної деформації (при $T = 0\text{K}$ $\varepsilon_{B\max}^* = 0.11$ для TiB_2 і $\varepsilon_{B\max}^* = 0.1161$ в разі ZrB_2). Збільшення максимальної деформації зміцнювача - результат взаємодії компонент, що тягне за собою збільшення опору матриці і в цілому приводить до збільшення міцності композиту (рис.12).

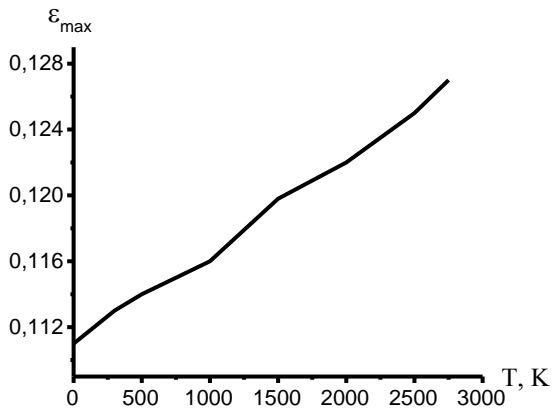


Рис.13. Температурна залежність максимальної деформації в композиті LaB₆ - TiB₂

Температурні залежності максимальної деформації в евтектичному композиті LaB₆ - TiB₂ з урахуванням взаємодії фаз представлені на рис. 13. До температури ~ 1100 К максимальна деформація в залежності від температури зростає плавно.

Поблизу температури 1100 К зростання деформації композита від температури не помітне. На цій ділянці температури комплекс B₆ ще не бере участі в процесі розширення матеріалу. Поблизу температури 1500 К спостерігається стрибок деформації, після чого починається її поступове збільшення.

Таблиця 12

Температурні залежності теоретичної міцності σ_B TiB₂, опору σ_A^{tr} LaB₆ максимальної міцності композита σ_c (σ_c^*) (в ГПа)

T, K	0	300	500	750	1000	1500	2000	2500	2750
σ_B	47,185	46,756	46,644	45,981	45,696	44,466	42,908	42,147	41,058
σ_A^{tr}	30,170	29,978	29,748	29,194	28,706	27,928	27,570	26,496	26,181
σ_c	31,995	31,596	31,316	30,986	30,518	29,829	29,211	28,173	27,771
σ_c^*	37,204	36,749	36,452	36,148	35,685	34,941	34,405	33,379	33,011

Для пружної області, тобто при малих деформаціях в рівнодеформованому стані для модуля пружності без урахування і з урахуванням міжкомпонентної взаємодії можна записати $E_c = \sigma_c / \varepsilon_c$: $E_c^* = \sigma_c^* / \varepsilon_c$.

Таблиця 13

Розраховані значення напруг і середній модуль пружності (в ГПа) композита LaB₆ - TiB₂ з урахуванням і без урахування міжкомпонентної взаємодії

ε_c	σ_c	σ_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		

У табл. 13 при малих значеннях деформації представлені розрахункові значення напруги і модуля пружності композита LaB₆ - TiB₂ (при нульовій температурі). Облік взаємодії компонент в композитах на границі стикування приводить до збільшення значення модуля пружності композита.

На рис.14 наведена залежність модуля пружності і максимальної міцності композита від температури. В інтервалі температур 1000-2500 К виділяється область з характерним зміцненням композита.

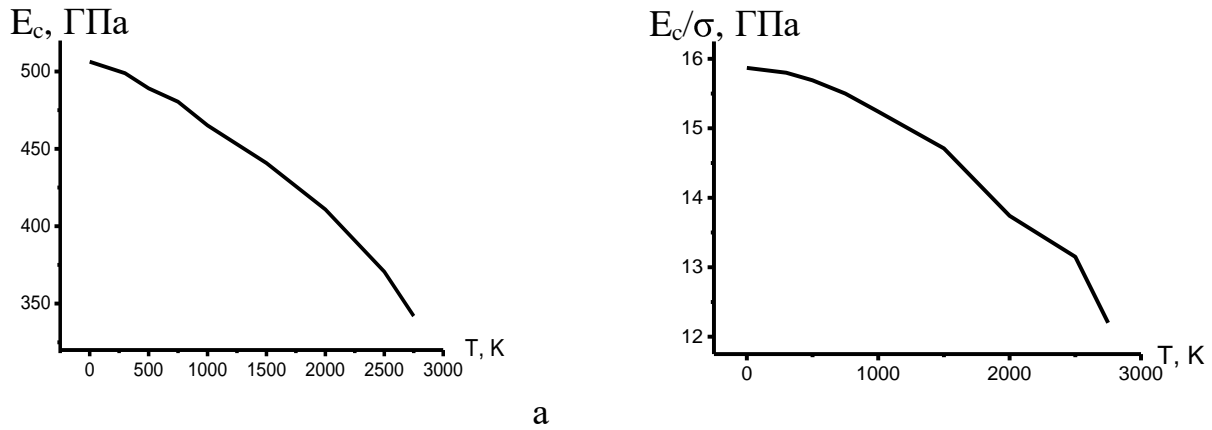


Рис.14. Температурна залежність: модуля пружності (а), та відношення модуля пружності до граничної міцності в системі LaB₆ – TiB₂ (б)

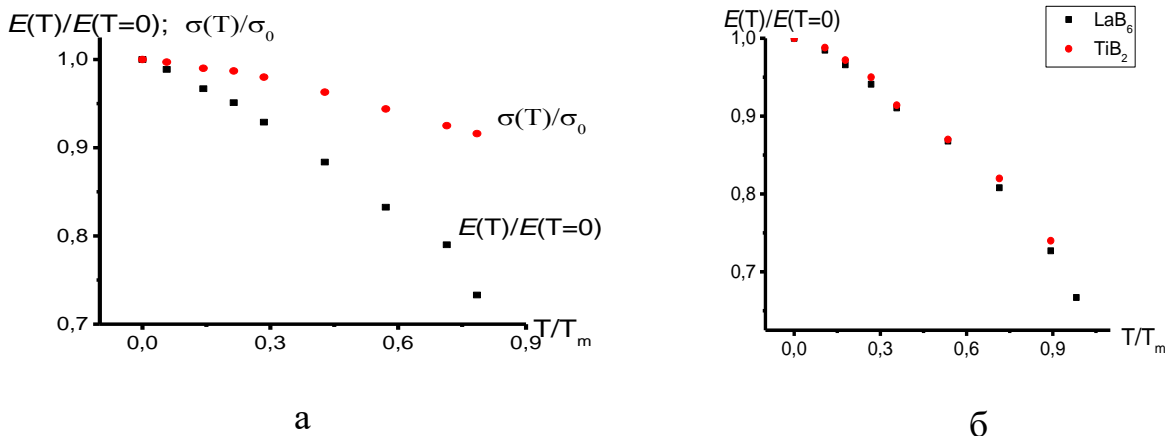


Рис. 15. Залежності відносного модуля пружності і міцності TiB₂ (а); модуля пружності LaB₆ і TiB₂ від гомологічної температури (б)

На рис. 15 представлені майже однакові залежності відносних значень модулів пружності від температури для LaB₆ і TiB₂, яку можна апроксимувати функцією у вигляді

$$E(T)/E_0 = 1 - 0,16 \cdot T/T_{\max} - 0,19 \cdot (T/T_{\max})^2 .$$

Інтервал зміни температури $0 \leq T \leq 2750 \text{ K}$; $E(T=0)$ і $\sigma(T=0)$ – значення модулів пружності і міцності при абсолютному нулі температур.

Також представлені залежності відносних значень модулів пружності ($E(T)/E(T=0)$) і теоретичної міцності ($\sigma(T)/\sigma(T=0)$) від температури для LaB₆. При підвищенні температури монокристал LaB₆ втрачає свої пружні властивості швидше, ніж міцність (рис.15).

Розглянуто вплив міжкомпонентної взаємодії на значення характеристик міцності двокомпонентних систем в залежності від концентрації компонент. Була обчислена теоретична міцність композита і відповідна деформація як функції від концентрації C в системах LaB₆ - ZrB₂ та LaB₆ - TiB₂ з урахуванням

міжкомпонентної взаємодії. Зі збільшенням концентрації MeB_2 максимальна деформація композита зменшується, при цьому збільшується міцність (табл.14).

Таблиця 14

Залежність максимальної деформації і міцності композиту (ГПа) від концентрації компонент ($C_B = 1 - C$ - концентрація ZrB_2)

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

При $C_B = 0,3$ міцність композита 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 MeB_2 приводить до поступового збільшення міцності композиту і максимальне значення досягається при $C_B = 1$, що, природно впливає з властивостей MeB_2 .

Представлена максимальна деформація та міцність компонентів в композиті без і з урахуванням міжкомпонентної взаємодії (табл.15).

Таблиця 15.

Значення максимальної деформації і граничної міцності (в ГПа) для компонентів (в композиті) і композита (ϵ_{\max} , σ_{\max}) без і з урахуванням міжкомпонентної взаємодії (ϵ_{\max}^* , σ_{\max}^*)

Кристал	ϵ_{\max}	σ_{\max}	$\sigma(\epsilon_{\max})_B$	ϵ_{\max}^*	σ_{\max}^*
ZrB_2	0,099	39,060	—	0,116	43,170
LaB_6	0,160	31,589	27,150	—	—
$\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$	0,099	29,075	—	0,116	32,209

Тут $\sigma(\epsilon_{\max})_B$ - міцність матриці (LaB_6) при максимальній деформації ZrB_2 , а σ_{\max}^* - міцність, з урахуванням впливу границь. Вибір максимальної деформації проводиться виходячи з діаграми напруження-деформація для кожного компонента. Максимальна деформація (ϵ_{\max}) становить, для компонент: 0,099 (ZrB_2) і 0,16 (LaB_6), і так само в композиті, якщо останній представляє механічну суміш компонент. З урахуванням впливу границь стикування двох компонент в композиті значення максимальної деформації збільшується до 0,1161 для ZrB_2 і зменшується для LaB_6 . Якщо вважати, що у матриці максимальна міцність в чистому вигляді становить 31,589 ГПа, то у композиту з урахуванням вплив границь контакту міцність більше і становить 32,209 ГПа.

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 V_4C ($V_{12}C_3 - V_{13}C_2$) створює умови для утворення евтектики в системі $V_4C - SiC$ 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 LaV_6 при високих температурах, пов'язана з особливим енергетичним станом комплексу V_6 , що пов'язано з наявністю більш глибокого мінімуму енергії комплексу V_6 , ніж енергія взаємодії між атомами La і V або атомами La - La. Тому, в початковій стадії підвищення температури до 950 K з положення рівноваги зміщуються атоми La. При більш високих температурах починає брати участь в розширенні і об'ємний комплекс V_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_{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

$\sigma(d)/\sigma_0 = 1 - K \cdot d^1$ с коефіцієнтом K , який визначений через параметри кристалічної ґратки (теоретична міцність σ_0 відноситься до об'ємних матеріалів).

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 LaB₆-TiB₂ and LaB₆-ZrB₂ 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 B₄C – TiB₂, TiB₂ - SiC, and B₄C – 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 LaB₆ - MeB₂ 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 MeB₂ (Me–Ti, Zr) and LaB₆ borides and LaB₆-MeB₂ eutectic composites/ D. Zakarian, V. Kartuzov, A. Khachatrian // 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. Наночастиці с алмазоподобної структурою і зворотний 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 LaB_6 - 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. Емпирические 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. Khachatryan // 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. Khachatryan // 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. 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 // 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. Khachatryan // AIMS Materials Science. - 2016, 3(4): 1696-1703. doi: 10.3934/matricsci.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. Khachatryan // J. Global (GISFR). – 2017. - Volume 17, Issue, 1.- P. 27-30.
25. Zakarian D. The temperature dependences of elastic modulus of composites LaB_6 - MeB_2 / D. Zakarian, A. Khachatryan // JOJ Materials Science - 2017.-V.2, Issue 1. - P. 1-5.
26. Zakarian D. Isolation the Influence of the Size Factor on the Eutectic Temperature and the Concentration of binary Composites // JOJ Materials Science - 2017.-V.2, - Issue 3. - P. 1-3.

27. Закарян Д.А. Исследование прочностных характеристик титана на основе вычисл. энергии взаимодей. между плотноупакованными атомными плоскостями / Д.А. Закарян, В.В. Картузов // Матем. модели и вычисл. эксп. в материаловедении. - 003.- Выпуск 6. – С. 59-66
28. Закарян Д.А. Расчет теоретической прочности алмаза при всестороннем растяжении и сжатии/ Д. А. Закарян // Матем. модели и вычисл. 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 вычисл. 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 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 $\text{LaB}_6 - \text{MeB}_2$ ($\text{Me} - \text{Ti, Zr, Hf}$) / Д.А. Закарян, А. В. Хачатрян // Матем. модели и вычисл. 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 вычисл. 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. Khachatryan // 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. Khachatryan, 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. Khachatryan // 3rd 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. Khachatryan // 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 ceramic nanoparticles with a diamond-like structure / D. Zakarian, A. Khachatrian, Kartuzov V.V., Kartuzov I.V. // 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, May 21 -26, 2017, Hawaii, USA. – 2017.

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 2018.

Розроблено метод для обчислення фізичних характеристик при одновісних деформаціях тугоплавких кристалів, що мають щільноупаковані атомні площини, а також модель, за допомогою якої можливо оцінити поверхневу енергію наночастинки. На основі створених методів і моделей оцінена міцність нанокристалів в залежності від розмірного фактора і форми. За допомогою квантово-механічних методів (метод псевдопотенціалу) побудований термодинамічний потенціал бінарних систем. Характерні параметри евтектики (концентрація і температура) обчислені за допомогою системи рівнянь, які отримані з умови екстремуму термодинамічного потенціалу. За допомогою побудованого методу «квaziгармонійного наближення» були досліджені температурні залежності деяких фізичних характеристик боридів і композитів на їх основі. Виявлено, що для лінійного коефіцієнта термічного розширення LaB_6 характерна стрибкоподібна зміна при високих температурах, що пов'язано з енергетичним станом комплексу B_6 . Розроблено метод для врахування міжкомпонентної взаємодії в композитах, оцінена її роль при утворенні евтектики, досліджені міцнісні характеристики бінарних композитів при високих температурах. Показано, що міжкомпонентна взаємодія утворюється за допомогою загальних атомів, які належать обом компонентам або загальними

кристалічними вузлами (заселеними різними атомами, що належать двом компонентам) по лінії стикування двох структур.

Ключові слова: *метод псевдопотенціалів, наночастинки, розмірний фактор, модуль пружності, теоретична міцність, квазігармонійне наближення, коефіцієнт термічного розширення.*

Аннотация

Закарян Д.А. Первопринципные методы расчета физических характеристик тугоплавких бинарных эвтектических композитов.- Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико– математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. - Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2018.

Разработанная методика построения термодинамического потенциала двухкомпонентных композитов в рамках единой теории (метод псевдопотенциалов) послужила основой для получения нового представления свободной энергии (потенциала Гельмгольца) в виде суммы энергии взаимодействия представительных элементов компонент вместо привычной внутренней энергии взаимодействующих атомов. Показано, что для определения состава и температуры в точке эвтектики достаточно построить термодинамический потенциал для системы в твердом состоянии. Из условий экстремума термодинамического потенциала получена система уравнений, решение которых и определяет состав и температуру плавления системы в точке эвтектики. Предложенный метод оказался достаточно точным, о чем свидетельствует отсутствие решения системы уравнений для $\text{SiC} - \text{B}_4\text{C}$, которая, согласно эксперименту, может образовать эвтектическую систему только при наличии чистого углерода. Граница стыковки двух компонент должна иметь минимальную энергию, т.е. быть квазикогерентной, для этого необходимо изменение стехиометрического состава B_4C ($\text{B}_{12}\text{C}_3 - \text{B}_{13}\text{C}_2$), в итоге чего и появляется лишний углерод. Аналитически получены обобщенные формулы, описывающие зависимости концентрации и температуры в точке эвтектики от разности температур плавления компонент для двухкомпонентных композитов типа борид - борид, борид – карбид, карбид – карбид, металл – металл, металл – карбид.

Дана методика оценки концентрации и температуры для любой двухкомпонентной эвтектики в зависимости от размеров композита в виде универсальной аналитической формулы. Для тугоплавких материалов (компонентов) разработан метод, с помощью которого были вычислены упругие характеристики и теоретическая прочность при одноосных деформациях (с применением метода «априорного псевдопотенциала», разработанного автором).

Разработана модель для оценки прочности нанокристаллов в зависимости от их размера и формы. Полученная зависимость прочности $\sigma(d)$ от размера модельного образца d имеет универсальный характер для любого материала и представляется в виде $\sigma(d)/\sigma_0 = 1 - K \cdot d^{-1}$ с коэффициентом K , который определен через параметры

кристаллической решетки (теоретическая прочность σ_0 относится к объемным материалам).

Для исследования температурной зависимости физических свойств бинарных эвтектических систем сконструирована модель «квазигармонического приближения» на основе метода псевдопотенциалов. Эта модель допускает учет негармонических эффектов, связанных с тепловым расширением материалов, в рамках гармонического приближения. Показано, что появление скачкообразного изменения ЛКТР связано с энергетическим состоянием комплекса B_6 . Комплекс B_6 проявляет себя как энергетически устойчивая система и при относительно низких температурах (по сравнению с температурой плавления LaB_6) не участвует в процессе расширения материала.

Получены аналитические формулы для расчета физических характеристик композитов с учетом межкомпонентного взаимодействия – модифицированное правило смесей, вместо общепринятого правила смесей, которое не отражало особенности характеристики композитов с эвтектическим составом. Получены точные оценки влияния межкомпонентного взаимодействия на физические характеристики композитов (состав и температура плавления в точке эвтектики, модуль упругости, теоретическая или предельная прочность). Зависимость относительного значения модулей упругости ($E(T)/E(T=0)$) (или теоретической прочности) от температуры (T/T_{max}) описывается одним и тем же законом (полученным аналитически) для боридов и металлов (данный факт подтвержден экспериментально для металлов).

В процессе образования двухкомпонентного сплава, атомы на границе стыковки, которые могут быть общими, отвечают за связь между компонентами, как например $LaB_6 - Me^{III-VI} B_2$ (Me^{III-VI}) или B_4C-SiC . В случае отсутствия общих атомов (TiB_2-SiC , $Cu - Ag$ и т.д.) связь осуществляется общими атомными узлами, принадлежащими двум компонентам. В этих взаимодействиях заложены такие атомные характеристики, как: число и состояние внешних электронов, занимаемый объем атома, тип кристаллической структуры, расстояния между атомами вдоль линии контакта для двух компонентов (они должны быть близки для образования квазикогерентной границы).

Ключевые слова: *метод псевдопотенциалов, размерный фактор, модуль упругости, межкомпонентное взаимодействие, теоретическая прочность, коэффициент термического расширения.*

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.

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