



УДК 539.2

Д. А. Закарян, В. В. Каргузов, А. В. Хачатрян

Эмпирические расчетные формулы для определения характерных параметров эвтектики в квазибинарных металлокерамических системах

(Представлено академиком НАН Украины В. В. Скороходом)

Для квазибинарных боридных и металлокерамических систем получены расчетно-эмпирические формулы для определения концентрации и температуры в точке эвтектики в зависимости от разности температуры плавления компонент на основе результатов вычислительного эксперимента из первых принципов.

Поскольку экспериментальное определение эвтектической концентрации для тугоплавких соединений является довольно трудоемким, неоднократно предпринимались попытки выразить ее через другие характеристики исследуемых систем. Эмпирические соотношения, обзор которых приведен в монографии [1], связывают эвтектическую концентрацию с температурой в точке эвтектики и температурами плавления компонент. Общий недостаток этих соотношений заключается в том, что они получены для простых эвтектических систем и для двух неизвестных параметров (концентрация и температура эвтектики) имеется только одно соотношение, что математически не корректно для однозначного определения концентрации эвтектики в общем случае. Исключение составляют эмпирические соотношения, полученные для эвтектических систем переходных металлов и тугоплавких карбидов в работе [2]. В ней эмпирические соотношения получены как для концентрации, так и для температуры в точке эвтектики. Для квазибинарных эвтектических систем металл — карбид в работах А. К. Шурина и Г. П. Дмитриевой [2] предложена зависимость эвтектической концентрации и температуры эвтектической точки для карбида от разности температур плавления составляющих системы в виде

$$C_E = 0,25 \exp(-8,5 \cdot 10^{-4} \Delta T), \quad (1)$$

$$\Delta T_E = 0,19 T_M \exp(-7 \cdot 10^{-4} \Delta T). \quad (2)$$

Здесь T_E — температура; C_E — концентрация карбида в точке эвтектики; $\Delta T_E = T_M - T_E$, $\Delta T = T_B - T_M$ (T_B — температура плавления карбида; T_M — температура плавления металла). При близких значениях температур плавления компонент состав эвтектического

© Д. А. Закарян, В. В. Каргузов, А. В. Хачатрян, 2015

сплава сильно смещен в сторону металла. Надо отметить, что найденная зависимость (1) концентрации в точке эвтектики от разности температур плавления более близка к экспериментальным результатам, чем приведенная зависимость (2) для температуры эвтектики. В этом случае экспериментальные точки находятся в полосе, образованной двумя функциями $\Delta T_E = 0,16 \cdot T_M \exp(-7 \cdot 10^{-4} \Delta T)$ и $\Delta T_E = 0,23 \cdot T_M \exp(-7 \cdot 10^{-4} \Delta T)$, что более адекватно имеющимся экспериментальным данным.

Задача данной работы — на основе выполненных из первых принципов теоретических расчетов значений концентрации и температуры в точке эвтектики для боридных и металлокерамических эвтектических систем, найти расчетно-эмпирические соотношения, описывающие зависимости характерных параметров эвтектики от разницы температур плавления компонент. Такие эмпирические формулы помогли бы сузить область поиска характерных параметров эвтектики в системах, для которых предварительные теоретические расчеты отсутствуют.

При постоянном давлении и объеме двухкомпонентную систему в точке фазового перехода “жидкость–твердое тело” можно описать с помощью термодинамического потенциала Гельмгольца

$$F = U - TS, \quad (3)$$

где S — энтропия; U — внутренняя энергия данной фазы; T — абсолютная температура. В точке эвтектики разность термодинамических потенциалов жидкости и твердого сплава равна нулю $\Delta F(C, T) = 0$. В приближении модели реальных кристаллов U можно представить в виде [1]

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

где U_{AA} ; U_{BB} ; U_{AB} — соответственно энергии взаимодействия между молекулами $A-A$ ($\text{LaB}_6\text{--LaB}_6$), $B-B$ ($\text{MeB}_2\text{--MeB}_2$), $A-B$ ($\text{LaB}_6\text{--MeB}_2$), вычисленные с помощью априорного псевдопотенциала [3, 4]. Из условия фазового равновесия для жидкости и твердого тела вычисляем концентрацию и температуру в точке эвтектики [5].

Результаты вычислительного эксперимента, базирующегося на расчетах из первых принципов, показали, что концентрация в точке эвтектики для системы $\text{LaB}_6\text{--MeB}_2$ является убывающей функцией от разности температур плавления компонент, а температура эвтектики — растущая функция того же аргумента. Эти зависимости можно представить аналитически, с помощью аппроксимирующих функций:

в виде полиномиальных

$$C_B = 0,523 + 0,0973 \frac{\Delta T}{T_0} + 0,01465 \left(\frac{\Delta T}{T_0} \right)^2, \quad (5)$$

$$\frac{T_E}{T_A} = 0,90255 + 0,0315 \left(\frac{\Delta T}{T_0} \right) + 0,001218 \left(\frac{\Delta T}{T_0} \right)^2 \quad (6)$$

или экспоненциальных

$$C_B = 0,982 - 0,4616 \exp\left(0,2106 \frac{\Delta T}{T_0}\right), \quad (7)$$

$$\frac{T_E}{T_A} = 0,419 + 0,48 \exp\left(0,0654 \frac{\Delta T}{T_0}\right). \quad (8)$$

Здесь T_E — температура в точке эвтектики, $T_0 = 273$ К. Когда разность температур плавления компонент $\Delta T \approx 0$, концентрации компонент почти одинаковые [6]. Попытки распространять полученные аналитические представления (5)–(8) на другие квазибинарные системы не увенчались успехом.

Таким образом, найденные зависимости характерны только для систем $\text{LaB}_6\text{—MeB}_2$, где максимальное отклонение характерных параметров, рассчитанных по формулам (7) и (8), от тех же значений, полученных расчетами из первых принципов, составляет не более 6–9%.

Результаты поиска универсальных расчетно-эмпирических функций, с помощью которых на основе только разности температур плавлений компонент можно определить состав и температуру эвтектики не только борид-боридных, но и для достаточно широкого набора представлены ниже. Рассмотрим следующие эмпирические функции:

для концентрации в точке эвтектики

$$C_E^* = 1 - 0,5 \exp\left(0,217 \frac{\Delta T}{T_0}\right), \quad (9)$$

для температуры эвтектики

$$T_E^* = T_A(0,38 + 0,5 \exp\left(0,07 \frac{\Delta T}{T_0}\right)). \quad (10)$$

Экспериментальные значения температуры плавления T_A компоненты A (матрица) составляют 2800; 3030 и 2720 К соответственно для LaB_6 ; SiC и B_4C [6–9]. При $\Delta T \approx 0$ температура образования эвтектики составляет 0,88 от температуры плавления T_A , а концентрации компонент в композите равны. Эти факты подтверждены как экспериментально [9], так и в теоретических расчетах [4, 10]. Близкие концентрации имеют компоненты в системе $\text{LaB}_6\text{—VB}_2$. В данном случае LaB_6 и VB_2 выступают как равноправные конкурирующие компоненты.

Расчетные значения концентрации второго компонента и температуры эвтектики в рассматриваемых системах по предложенным эмпирическим формулам (9), (10) представлены в табл. 1. Здесь так же представлены расчетные значения концентрации и температуры эвтектики методом априорного псевдопотенциала [3]. Экспериментальные значения разности температур плавления компонент взяты из работ С. С. Орданяна, Ю. Б. Падерно и др. [7–9, 11].

Наблюдается хорошая корреляция расчетных значений концентрации и температуры в точке эвтектики из первых принципов и с помощью эмпирических формул (9) и (10). Максимальная погрешность для концентрации составляет 9% (в случае $\text{LaB}_6\text{—CrB}_2$) и для

Таблица 1. Расчетные значения температуры и концентрации армирующего компонента борид-боридных систем в точке эвтектики

$\text{LaB}_6\text{—MeB}_2$	C_E , (B)	T_E , К	C_E^* (B (9))	T_E^* , К (10)	ΔT , К (экспер.)
CrB_2	0,62	2460	0,61	2410	–320
VB_2	0,54	2550	0,49	2540	50
ZrB_2	0,31	2690	0,31	2675	410
TiB_2	0,25	2730	0,26	2705	480
HfB_2	0,22	2770	0,24	2720	520
SiC—TiB_2	0,32	2650	0,39	2640	250
$\text{B}_4\text{C—TiB}_2$	0,30	2540	0,24	2500	530
$\text{B}_4\text{C—SiC}$	0,31	2550	0,36	2425	310

температуры эвтектики 5% (в случае V_4C-SiC). Предпочтительность формул (9) и (10) по сравнению с (5)–(8) заключается в их универсальности и более простой форме, при этом отклонение полученных результатов от расчетных из первых принципов почти одинаковые.

Полученные соотношения (9), (10) отличаются от соответствующих соотношений (1), (2) для металл–карбид квазибинарных эвтектических систем. В случае борид–боридных, или борид–карбидных систем две компоненты при одинаковых температурах плавления могут образовать эвтектическую систему с равной концентрацией, чего нельзя сказать для случая металл–карбид. В эвтектических системах металл–карбид в таком случае металлическая фаза составляет 75%.

Проведенный анализ полученных результатов (характерных параметров) для эвтектических квазибинарных металлокерамических систем позволил выявить четкую зависимость концентрации и температуры в точке эвтектики от разности температур плавления компонент.

1. Сомов Д. И., Тихоновский М. А. Эвтектические композиции. – Москва: Металлургия, 1975. – 303 с.
2. Шурип А. К., Дмитриева Г. П. Фазовые равновесия в сплавах переходных металлов с тугоплавкими карбидами // Металлофизика. – 1974. – № 53. – С. 91–97.
3. Закарян Д. А. Априорный модельный псевдопотенциал в теории кубических кристаллов. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Киев: ИПМ НАНУ, 1987. – 110 с.
4. Zakarian D., Kartuzov V., Kartuzov E., Khachatryan A., Sayir A. Calculation of composition in LaB_6-TiB_2 , LaB_6-ZrB_2 eutectics by means of pseudopotential method // J. Eur. Ceramic Soc. – 2011. – **31**, No 7. – P. 1305–1308.
5. Закарян Д. А. Исследование фазового равновесия в системе жидкость – твердое тело квазибинарных эвтектических композитов из первых принципов // Доп. НАН України. – 2012. – № 6. – С. 95–100.
6. Закарян Д. А., Картузов В. В., Хачатрян А. В. Определение характерных параметров эвтектики в системах $LaB_6-Me^{IV-VI}B_2$ // 4-я Междунар. конф. “HighMatTech”, 7 ноября 2013 г.: тез. докл. – Киев, 2013. – А – **334**.
7. Орданьян С. С., Падерно Ю. Б., Николаева Е. Е., Хорошилова И. К. Взаимодействие в системе LaB_6-ZrB_2 // Порошк. металлургия. – 1983. – № 11. – С. 87–90; 1984. – № 2. – С. 79–81.
8. Орданьян С. С., Падерно Ю. Б., Николаева Е. Е., Хорошилова И. К. Взаимодействие в системе LaB_6-TiB_2 // Неорган. материалы. – 1984. – **20**, № 5. – С. 850–851.
9. Орданьян С. С. О закономерностях взаимодействия в системах $LaB_6-Me^{IV-VI}B_2$ // Неорган. материалы. – 1988. – **24**, № 2. – С. 235–238.
10. Закарян Д. А., Картузов В. В., Хачатрян А. В. Вычисление термодинамических потенциалов для систем V_4C-TiB_2 , TiB_2-SiC , V_4C-SiC с помощью метода псевдопотенциала // Порошк. металлургия. – 2009. – № 9–10. – С. 124–132.
11. Орданьян С. С., Падерно Ю. Б., Николаева Е. Е., Хорошилова И. К. Взаимодействие в системе LaB_6-HfB_2 // Порошк. металлургия. – 1984. – № 5. – С. 66–68.

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

Поступило в редакцию 06.06.2014

Д. А. Закарян, В. В. Картузов, А. В. Хачатрян

Емпіричні розрахункові формули для визначення характерних параметрів евтектики в квазібінарних металлокерамічних системах

Для квазібінарних боридних і металлокерамічних систем отримано розрахунково-емпіричні формули для визначення концентрації і температури в точці евтектики залежно від різниці температури плавлення компонент на основі результатів обчислювального експерименту з перших принципів.

D. A. Zakarian, V. V. Kartuzov, A. V. Khachatryan

Empirical formulas for determining the characteristic parameters of the eutectics in quasibinary cermet systems

For quasibinary boride and cermet systems, the calculation-empirical formula are obtained to determine the concentration and the temperature at an eutectic point, depending on the temperature difference between the melting components based on the results of computer simulation from the first principles.