

УДК 691.735

## ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

**В.Е. Семененко, С.А. Козионов**

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Институт высоких технологий*

*61108, г. Харьков, пр. Курчатова, 31*

*e-mail: [sergejsage@gmail.com](mailto:sergejsage@gmail.com)*

Received August 29, 2013

Рассмотрен механизм образования электронных соединений – структурных составляющих конструкционных материалов новой техники. Проведен анализ влияния плотности квантовых состояний на формирование структуры фаз в системе медь-цинк в широком диапазоне концентраций и физико-механические свойства сплавов. Установлена корреляция экспериментальных и теоретических данных.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** электронные соединения, плотность квантовых состояний, диффузия, фазовая диаграмма, зоны Бриллюэна

### FORMATION FEATURES OF ELECTRON COMPOUNDS IN COMPOSITE MATERIALS

**V.E. Semenenko, S.A. Kozionov**

*V.N. Karazin Kharkov National University., High Technology Institute*

*31 Kurchatov St., 61108, Kharkov, Ukraine*

The article contains observation on the formation of electron compounds of structural composite materials of the new technology. Investigated in copper-zinc influence of quantum states density on the formation of the phase structure and mechanical properties of alloys in a wide range of concentrations. Found the correlation of theoretical and experimental data.

**KEYWORDS:** electron compounds, quantum states density, diffusion, phase diagram, Brillouin zone

### ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ЕЛЕКТРОННИХ СПОЛУК У КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛАХ

**В.Є. Семененко, С.А. Козионов**

*Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Інститут високих технологій*

*61108, м. Харків, пр. Курчатова, 31*

Розглянуто механізм утворення електронних сполук – структурних складових матеріалів нової техніки. Проведено аналіз впливу щільності квантових станів на формування структури фаз у системі мідь-цинк у широкому діапазоні концентрацій і фізико-механічні властивості сплавів. Проведено кореляцію експериментальних та теоретичних даних.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** електронні сполуки, щільність квантових станів, дифузія, фазова діаграма, зони Бріллюэна

Современные конструкционные материалы гетерофазны, среди них заметное место занимают электронные соединения, существенно влияющие на физико-механические свойства сплавов [1, 2].

В настоящее время нельзя однозначно определить состав сплавов с заданными свойствами, но реальные подходы уже существуют [3]. Диаграммы состояния и состав-свойства – основной теоретический фундамент для выбора оптимальных составов соединений с заданными физико-механическими свойствами. Теоретические методы исследования диаграмм состояния применяют как для сокращения объема экспериментальных работ, так и для сопоставления теоретических и экспериментальных данных. Теоретический анализ диаграмм состояния в основном проводят термодинамическими методами. Для расчета свойств сплавов используется электронная теория металлов и методы квантовой механики, а экспериментальная проверка осуществляется методом просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа [4, 5].

Металлические соединения и фазы, среди которых заметное место занимают электронные соединения, образуются во многих металлических сплавах. Они имеют индивидуальные кристаллические структуры (как правило сложные) и по своим химическим и физическим свойствам отличаются как от чистых металлов, так и от твердых растворов. Химические соединения металлов отличаются от соединений ковалентного типа благодаря преобладанию металлической связи между атомами и характерными металлическими свойствами (электропроводностью, температурным коэффициентом электросопротивления, теплопроводностью и, в определенных условиях, способностью к пластической деформации). Последнее определяет возможность термомеханической обработки сплавов и расширение областей их практического использования [6].

Электронные соединения – кристаллические структуры, образуемые во многих металлических системах при определенных концентрациях валентных электронов на атом и не подчиняются правилу валентности. Во многих литературных источниках электронные соединения определяются теоретической формулой, определяющей существование различных фаз в зависимости от электронной концентрации [7]. При этом дается наибольшее содержание второго компонента (с более высокой валентностью), т.к. данная электронная концентрация является предельно допустимой. В таком случае, при повышении содержания второго компонента сверх предельно допустимого должна была бы появиться следующая фаза, что означает переход на

диаграмме равновесия из области промежуточной фазы в смежную двухфазную область. Однако на реальных диаграммах однофазная область в ряде случаев простирается в обе стороны от состава с определенным отношением количества валентных электронов на атом. Таким образом, исследование влияния электронных концентраций на формирование фаз необходимо для уточнения границ однофазных областей.

Атомы растворителя в металлических кристаллах отдают все свои валентные электроны в общее облако свободных электронов. Изучение распределения валентных электронов в разбавленных растворах меди показывает, что при этом все растворенные атомы (как и атомы растворителя) отдают один электрон в электронное облако. Анализ электрического сопротивления сплавов показывает, что избыточный заряд, остающийся на растворенном атоме, мал. Это означает, что большинство оставшихся валентных электронов локализованы вблизи растворенного атома и находятся в электронных состояниях, энергия которых меньше энергии Ферми [4].

Сплавы медь-цинк легируют, вводя в них алюминий, железо для повышения механических и антикоррозионных свойств. Содержание *Pb* и *Be* в  $\alpha$ -латуни ограничивают тысячными долями процента во избежание разрушения при горячей обработке давлением. Образцы легкоплавких включений в сплавах *Cu* – *Zn* не оказывают вредного воздействия на пластичность так как при приближении  $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$  (40% *Zn*) они располагаются не по границам зерен, а внутри кристаллов  $\alpha$ -фазы, кристаллизующейся на включениях свинца как зародышах [7].

Целью данной работы является изучение влияния электронной структуры на формирование фазового состава медных сплавов, механизмов идентификации фазовых переходов с помощью кривых квантовых состояний.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных материалов использовалась медь высокой чистоты (99,999%) и цинк (99,98%), аналогично [8]. Образцы меди с определенным содержанием цинка подвергались плавке в вакууме  $< 10^{-4}$  Па. В ряде случаев проводился термический отжиг. Химическое травление образцов осуществлялось в водных растворах *HCl* (10%) и *FeCl<sub>3</sub>* (3%). Идентификация фаз осуществлялась методами металлографического (МИМ-8) и рентгеноструктурного (ДРОН-4) анализа. По интенсивности лучей, имеющих данную частоту, определялась плотность квантовых состояний в полосе проводимости. При изучении спектра мягких рентгеновских лучей, исследуемый металл (медь) является антикатодом рентгеновской трубки и бомбардируется электронами. В результате из внутренних оболочек некоторых атомов выбиваются электроны, а другие электроны из полосы проводимости заполняют промежутки, образовавшиеся во внутренних оболочках. Энергия, освободившаяся при перемещении электронов на внутренние оболочки, выделяется в виде рентгеновских лучей, энергия которых измеряется.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что для описания природы электро- и теплопроводности удобно считать электроны в металле как газ невзаимодействующих частиц. В рамках модели почти свободных электронов рассмотрим свойства исследуемых сплавов исходя из его электронной структуры, плотности квантовых состояний металла.

Число занятых квантовых состояний на единицу объема с энергиями от  $E$  до  $E + dE$  определяется [4]:

$$dN(E) = \frac{2\pi}{h^3} (2m_e)^{3/2} \sqrt{E} dE, \quad (1)$$

где  $h$  – постоянная планка,  $m_e$  – масса электрона. Продифференцировав выражение (1) по энергии, получим плотность квантовых состояний  $n(E)$  на каждом энергетическом уровне  $E$ :

$$n(E) = \frac{2\pi}{h^3} (2m_e)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (2)$$

В случае свободных электронов кривая  $n(E)$  имеет вид ветки параболы, для кристаллов эта зависимость изменяется в связи с наличием зон Бриллюэна [3].

Если электроны заполняют более одной зоны Бриллюэна, то в зависимости от минимальной энергии заполнения последующей зоны и максимальной энергии текущей возможно перекрытие зон, либо же зоны не перекрываются (рис.1).

Если кривые не перекрываются, то между ними наблюдается разрыв, а плотность состояний между точками  $E_1$  и  $E_2$  равна нулю (рис. 1а). Таким образом, в интервале энергий от  $E_1$  до  $E_2$  электронные состояния отсутствуют. Заштрихованная область во второй зоне указывает на то, что количества электронов вполне достаточно для того, чтобы заполнить не всю зону, а только её часть. При перекрытии зон общая кривая  $n(E)$  получается при наложении отдельных  $n(E_i)$ -кривых каждой из зон (рис. 1б) [9].

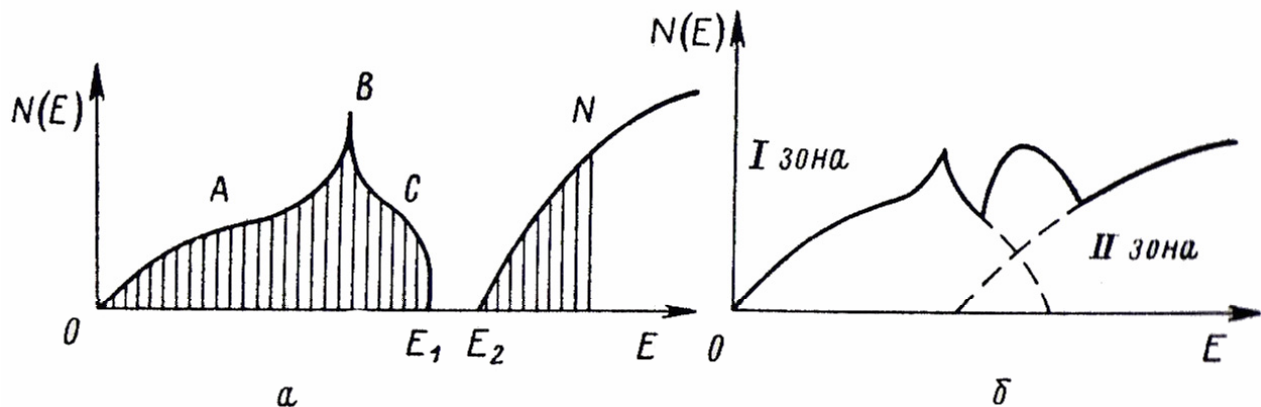


Рис 1. Кривые плотности квантовых состояний.  
а – зоны не перекрываются; б – зоны перекрываются.

Заполняемость квантовых состояний в зонах электронами определяется количеством коллективизированных электронов в объеме металла. Так как рассматриваемые зоны Бриллюэна отвечают S-состояниям, то согласно принципу запрета Паули каждое состояние может содержать по два электрона с противоположно ориентированными спинами. Если количество коллективизированных электронов недостаточно для заполнения всех квантовых состояний, то в первую очередь заполненными окажутся состояния, отвечающие наименьшей энергии. В случае одновалентных металлов (медь) наблюдается заполнение половины квантовых состояний с наименьшей энергией. Для элементов с более высокой валентностью (цинк) заполняемость зон Бриллюэна зависит от степени перекрытия зон. В случае перекрытия заполнение второй зоны не происходит, пока не будет полностью заполнена первая.

Исследование  $n(E)$  кривых актуально при изучении областей гомогенности фаз сплавов конструкционных материалов [9]. Поскольку площадь под кривой  $n(E)$  постоянна, то заштрихованная площадь занятых электронами квантовых состояний пропорциональна числу электронов (рис.2). В результате при постоянном числе коллективизированных электронов повышение энергии занятых квантовых состояний приводит к снижению высоты  $n(E)$  - кривых при постоянстве площади фигур, заключенных внутри области. При рассмотрении кристаллических структур с одним и тем же количеством коллективизированных электронов структура, описываемая более высокой кривой (рис. 2а), более стабильна [10].

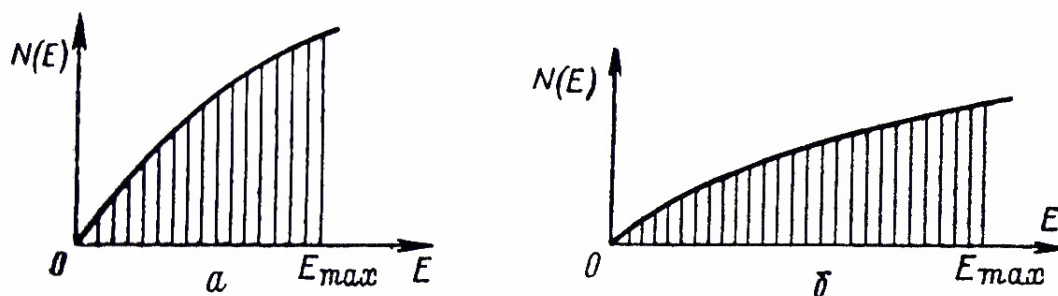


Рис 2. Кривые плотности квантовых состояний кристаллов  
а – стабильное состояние кристалла; б – нестабильное

Рассмотрим первичный одновалентный металл (медь), который имеет гранцентрированную кубическую решетку (ГЦК), отвечающую  $\alpha$ -фазе. Добавление в медь двухвалентного металла цинка приведет к повышению электронной концентрации. В случае чистой меди зона Бриллюэна заполнена на половину электронами, при растворении цинка в меди концентрация электронов повышается: происходит заполнение свободных квантовых состояний с более высокой энергией. Первоначально заполняются квантовые состояния, отвечающие первой зоне В-Е1 (рис. 3). В точке В существование  $\alpha$  и  $\beta$  фазы равновероятно [11].

Однако за точкой А кривая  $\alpha$  фазы поднимается и дает пик в точке В, что соответствует концентрации электронов, при которой граница зоны Бриллюэна касается поверхности Ферми. Для  $\beta$ -фазы кривая следует по параболе, при приближении к концентрации электронов близких к точке С наблюдается подъем. Максимум в точке С отвечает предельной электронной концентрации  $\beta$ -фазы и касанию границей  $\beta$ -фазы зоны Бриллюэна поверхности Ферми.

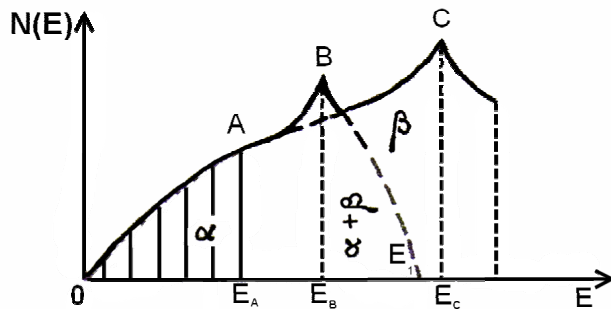


Рис. 3. Вид кривых плотности квантовых состояний для  $\alpha$  -  $\beta$ -фаз медно-цинковых сплавов.

электронов.

Установлена связь, между длиной волной электронов  $\lambda''_{\min}$  и количеством атомов в объеме  $V$ . Так как первая  $\alpha$ -фаза имеет ГЦК-решетку, то наиболее удаленными друг от друга плоскостями являются плоскости [111]. Согласно уравнению Вульфа-Брегга на расстоянии  $d$  между этими плоскостями наблюдается отражение электронной волны:

$$n\lambda = 2d \sin \alpha, \quad (4)$$

где  $\alpha$  — угол отражения,  $n$  — порядок дифракционного максимума. Для отражения первого порядка  $\lambda''$  будет равно  $\lambda''_{\min} = \lambda'' = 2d$  и соответствует точке B (рис. 3).

Обозначим параметр решетки через  $a$ , тогда

$$d = a/\sqrt{3} \Rightarrow \lambda''_{\min} = 2a/\sqrt{3}. \quad (5)$$

Объем элементарной ячейки ГЦК решетки равен  $V_{el} = a^3$  и содержит 4 атома, а в объеме  $V$  содержится  $N_a$  атомов, следовательно:

$$\frac{a^3}{4} = \frac{V}{N_a} \Rightarrow a = \left( \frac{4V}{N_a} \right)^{1/3}. \quad (6)$$

После подстановки величины  $a$  в уравнения (5) и приравнивания длин волн, получаем отношение валентных электронов к числу атомов в  $\alpha$ -фазе, соответствующее стабильному состоянию:

$$\frac{N_e}{N_a} = \pi \frac{\sqrt{3}}{4} \approx 1,36. \quad (7)$$

Аналогично для  $\beta$ -фазы с объемно центрированной решеткой (ОЦК) соотношение валентных электронов к числу атомов равно

$$\frac{N_e}{N_a} = \pi \frac{\sqrt{2}}{3} \approx 1,48. \quad (8)$$

Таким образом, на области стабильности фаз влияет не только отношение валентных электронов к числу атомов, но и разность атомных объемов.

На рис. 4(а) представлена диаграмма состояния системы медь-цинк и структура, полученная в результате диффузии на границе меди и цинка при  $400^\circ\text{C}$  в течении 55 часов (рис. 4б). Горизонтальная линия, проведенная на диаграмме равновесия при  $400^\circ\text{C}$ , указывает определенную экспериментально последовательность в расположении фаз по длине составного образца, в котором происходит диффузия. В образце имеются слои, соответствующие всем однофазным областям, полученные при пересечении диаграммы равновесия изотермой ( $T=400^\circ\text{C}$ ):  $\beta$  ( $\text{CuZn}$  - ОЦК решетка),  $\gamma$  ( $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  - сложная кубическая решетка),  $\varepsilon$  ( $\text{CuZn}_3$  - гексагональная плотноупакованная решетка),  $\alpha$  и  $\eta$  — твердые растворы на основы меди и цинка соответственно.

Однако двухфазные слои, соответствующие двухфазным областям диаграммы, не наблюдаются. Этим областям соответствуют поверхности раздела однофазных слоев. Отсутствие двухфазных слоев при изотермической диффузии объясняется тем, что для протекания диффузии необходим градиент концентраций, который может поддерживаться в двухфазном слое. В результате диффузия идет только через поверхность двух фаз, но не через двухфазную структуру.

Определены критические значения электронных концентраций, отвечающие пределу стабильности фаз [9]. Минимальная длина волны электрона с энергией, соответствующей поверхности Ферми:

$$\lambda'_{\min} = 2(\pi V / 3N_e)^{1/3} \quad (3)$$

где  $N_e$  - число коллективизированных электронов в объеме металла  $V$ . Полученное уравнение связывает минимальную длину волны электронов, обладающих максимальной энергией, с количеством коллективизированных



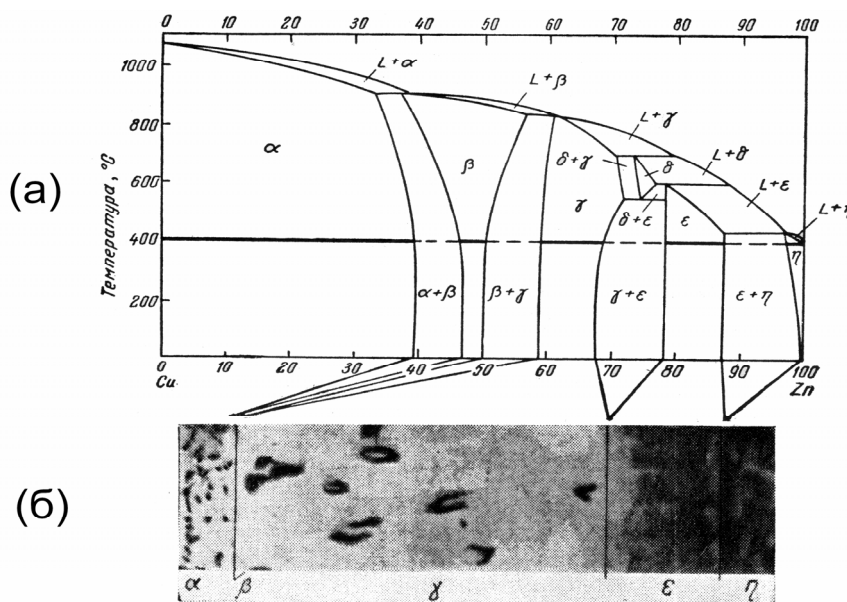


Рис. 4. Диаграмма равновесия и микроструктура слоев сплава  
 (а) - диаграмма равновесия системы  $Cu-Zn$   
 (б) - микроструктура однофазных слоев, образующихся при диффузии  $Cu$  и  $Zn$ ;  
 x150, МИМ-8.

Таким образом, на каждой поверхности раздела имеется скачок концентраций. Определено, что при продолжительной изотермической диффузии ( $\tau > 50$  часов), когда возможно установление равновесного состояния, в зависимости от среднего состава образца образуется однослойная (однофазная) либо двухфазная структура. Действительно, при составе 52% цинка и 48% меди (рис.4б), образец состоит только из зерен  $\beta$  фазы, для образцов  $Cu$  (25%) и  $Zn$  (75%) – из слоя  $\gamma$  фазы и граничащего с ней слоя  $\epsilon$  фазы. По данным металлографического анализа, в слое  $\gamma$  фазы наблюдались овальные поры, образованные из-за различной скорости диффузии цинка и меди. [12-14]. Наблюдаемая более высокая скорость диффузии цинка приводит к тому, что образуются вакансии, которые сливаются в поры, что является следствием наблюдаемого эффекта Киркендалла.

Обнаруженная в слитке фаза  $\beta'$  с большим содержанием цинка, обусловлена упорядочением фазы, которое не удается полностью предотвратить даже при очень быстром охлаждении от температуры выше температуры Курнакова ( $T > 0,6T_{m1}$ ), при этом сплав хрупок [9]. Установлено, что при повышении содержания цинка от 30% до 45% (рис. 5), прочность увеличивается, а пластичность резко уменьшается, особенно в связи с появлением  $\beta'$  фазы [10].

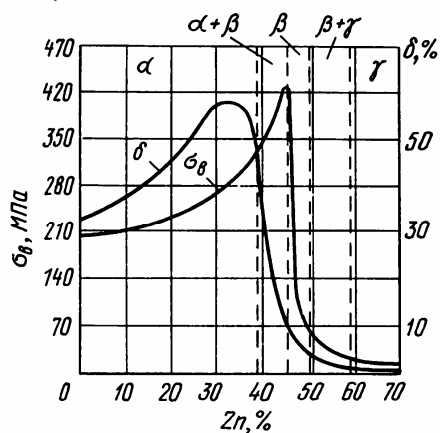


Рис. 5. Влияние содержания цинка на прочность  $\sigma_y$  и пластичность  $\delta$  сплава  $Cu-Zn$

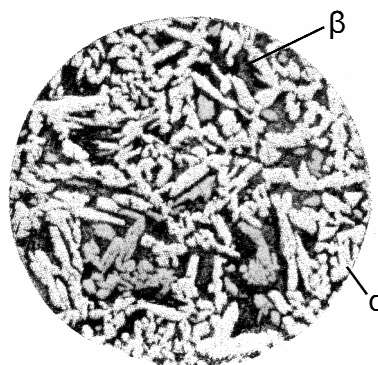


Рис 6. Микроструктура  $\alpha + \beta$  сплава  $Cu+41\%Zn$ :  $\alpha$  -фаза светлая,  $\beta$  – темная; x100, МИМ-8.

Как отмечалось ранее, содержание в меди свинца и висмута в  $\alpha$ -латуни составляет тысячные доли процента [8]. Последнее позволяет избежать разрушения сплава при горячей обработке давлением. В сплаве  $Cu-Zn$  (40%  $Zn$ ), легированном свинцом 1%, приводящим к улучшению обрабатываемости сплава,

наблюдались в структуре слитка легкоплавкие включения.

При фазовом превращении свинец располагается не по границам зёрен, а внутри кристаллов  $\alpha$ -фазы, кристаллизующихся на включениях свинца как на зародышах (рис. 6).

Обнаружено, что в сплавах  $Cu-Zn$  слабо выражена дендритная ликвация в виду малого расстояния между линиями ликвидус и солидус (рис. 4а). Последнее обуславливает склонность сплавов к образованию усадочной раковины при кристаллизации. При этом сплавы с  $\alpha$ -фазой хрупки в интервале  $300^{\circ}C - 700^{\circ}C$ , что обуславливает возможность обработки давлением при температуре ниже  $300^{\circ}C$  или выше  $700^{\circ}C$ . В результате проведенных исследований установлено, что целесообразно осуществлять нагрев сплава  $\alpha + \beta$  до температуры однофазного  $\beta$  состояния для проведения его горячей обработки.

### ВЫВОДЫ

Определено, что при растворении цинка в меди концентрация валентных электронов повышается в результате заполнения свободных квантовых состояний с более высокой энергией. При увеличении концентрации цинка образуется  $\alpha + \beta$ -фаза, благодаря последовательному заполнению зон Бриллюэна.

Проведен анализ и расчет критических значений концентраций валентных электронов в области гомогенности фаз. На ширину области стабильности фазы влияет не только величина средней концентрации валентных электронов на атом  $\frac{N_e}{N_a}$ , но и разность атомных объемов.

Установлено, что при продолжительной изотермической диффузии  $Cu$  и  $Zn$ , в зависимости от среднего состава образца, образуется однослойная (однофазная), либо двухслойная (двухфазная) структура. В процессе изотермического отжига происходит последовательное расположение фаз по длине составного образца.

Хрупкость сплава с большим содержанием цинка (от 40%) обусловлена упорядочением фазы  $CuZn$ . Обнаружено увеличение пластичности сплава, легированного свинцом при фазовом превращении  $\beta \rightarrow \beta'$ , что обусловлено расположением свинца не по границам зёрен, а внутри кристаллов  $\alpha$ -фазы кристаллизующейся на включениях свинца как на зародышах.

Приведенные расчеты представляют интерес при определении областей гомогенности и стабильности электронных соединений в различных сплавах конструкционных материалов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lisheng Zhong et.al. In situ fabrication of titanium carbide particulates-reinforced iron matrix composites // Materials&Design – 2011. – Vol. 32. – Iss.7. – P.3790-3795.
2. Azarenkov N.A., Semenenko V.E, Leonovich A.V. Termicheskaya i razmernaya stabil'nost' struktury tugoplavkikh karbidnykh mikrokompozitov // Problemy prochnosti. - 2013. - № 4. - С.88-96.
3. Kosevich A.M. The crystal lattice: Phonons, Solution, Dislocation, Superlattices. - Willey-Vergand: Weinheim, 2005. - P.241-244.
4. Kottrell A.Kh. Stroenie metallov i splavov. – М.: Metallurgizdat, 1961. – 288 s.
5. Kan R.U., Khaazen P. Fizicheskoe materialovedenie v trekh tomakh, T. 2 / Per. s angl. – М.: Metallurgiya, 1987. - С.58-61.
6. Novikov I.I. Teoriya termicheskoi obrabotki metallov. – М.: Metallurgiya, 1978. – 392 s.
7. Mal'tseva L.A. et al. Influence of impurity on mechanical properties of copper // Metal science and Heat Treatment. – 2010. - Vol.52. - № 1-2. - P.39-45.
8. Semenenko V.E., Lysan D.V., Kovalenko T.A. Osobennosti rekristallizatsii medi vysokoi stepeni chistoty // The Journal of Kharkiv National University, physical series “Nuclei, Particles, Fields”. – 2011. - №946. – Iss.1(49). - S.70-74.
9. Azarenkov N.A., Semenenko V.E., Litovchenko S.V. Fazovye равновесия i diagrammy sostoyaniya / Uchebnoe posobie. – Kh.: KhNU, 2006. – 101s.
10. Patterson J., Bailey B. Metals, Alloys and the Fermi Surface // Solid-State Physics. - 2010. – Iss. 22. – P.827.
11. Engel N. Copper, copper alloys and the electron concentration concept // Acta Metallurgica. - 2011. – Vol. 15, № 3. – P. 557–563.
12. Merer Kh. Diffuziya v tverdykh telakh. / Per. s nem. – Dolgoprudnyi: Intellekt, 2011. – 535 s.
13. Shinyayev A.Ya. Diffuzionnye protsessy v splavakh. – М.: Nauka, 1975. – 225 s.
14. Azarenkov N.A., Semenenko V.E, Stervoedov N.G., Kasilov A.A. Vliyanie diffuzionnykh protsessov na strukturnuyu stabil'nost' i iznosostoikost' estestvennykh mikrokompozitov // VANT. Seriya: FRPRM. - 2011. - Vyp. 97. - С.149-154.