

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
(НИТУ «МИСиС»)

ИНСТИТУТ  
КАФЕДРА

Новых материалов и нанотехнологий  
Функциональных наносистем и высокотемпературных  
материалов

НАПРАВЛЕНИЕ  
ПРОФИЛЬ

22.03.01 – Материаловедение и технологии материалов  
Физико-химия процессов и материалов

## НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА

за 7 семестр 2022/2023 уч. года

на тему:

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РАСЧЕТА ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ  
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ С УЧЕТОМ ИХ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГРУППЫ  
СИММЕТРИИ

Обучающийся  
(ак.группы)

БМТМ-19-3

аббревиатура

подпись

дата

В.В. Петрова  
И.О. Фамилия

Руководитель

доцент, к.ф.-м.н.

Д.Ю. Карпенков

Допуск к защите

дата

подпись руководителя

Оценка с учетом защиты

оценка

дата

Председатель  
комиссии

подпись

И.О.Фамилия

Руководитель

подпись

И.О.Фамилия

Член комиссии

подпись

И.О.Фамилия

Москва 2022

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
(ННТУ «МИСиС»)

ИНСТИТУТ  
КАФЕДРА

Новых материалов и нанотехнологий  
Функциональных наносистем и высокотемпературных  
материалов

НАПРАВЛЕНИЕ  
ПРОФИЛЬ

22.03.01 – Материаловедение и технологии материалов  
Высокотемпературные и сверхтвердые материалы

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

должность

ФНСИВТМ

аббревиатура

Д.В. Кузнецов

И.О. Фамилия

подпись

дата

ЗАДАНИЕ  
НА ВЫПОЛНЕНИЕ  
научно-исследовательской работы  
БАКАЛАВРА

Студенту группы БМТМ-19-3 Петровой Виктории Владиславовне

1 Тема: Разработка методики расчета энтальпии многокомпонентных интерметаллических соединений с учетом их пространственной группы симметрии

2 Цели: Разработка методики расчета энтальпии многокомпонентных интерметаллических соединений с учетом особенности кристаллической решетки соединения

3 Исходные данные: Научно-исследовательские публикации в предметной области исследования, программа Spectrum для расчета энтальпии

4 Основная литература, в том числе:

4.1. Монографии, учебники и т.п.

4.2. Отчеты по НИР, диссертации, дипломные проекты и т.п.

4.3. Периодическая Miedema Calculator: A thermodynamic platform for predicting formation enthalpies of alloys within framework of Miedema's Theory / Zhang R. F., Zhang R. F., He Z. J. e.a. // Computer Physics Communications. – 2016. – P. 58-69.

5 Перечень основных этапов исследования и форма промежуточной отчетности по каждому этапу 1. Анализ литературы о расчете энтальпии с особенностями кристаллической решетки. 2. Написание итоговой программы на языке программирования Python с использованием базовых библиотек языка

6 Аппаратура и методики, которые должны быть использованы в работе при проведении исследований Персональный компьютер

7 Использование информационных технологий при проведении исследований Написание методики расчета в программе Python, расчеты энтальпии в программе Spectrum

8 Руководитель      доцент, к.ф.-м.н., Карпенков Дмитрий Юрьевич

должность, ученая степень, ученое звание

подпись

*ФИО – полностью*

9 Срок сдачи НИР руководителю      «    »      2022 г.

Дата выдачи задания      «    »      2022 г.

**Задание принял к исполнению студент**

\_\_\_\_\_ «    »  
подпись

2022 г.  
дата

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
1 Методика расчета энтальпии образования многокомпонентных интерметаллических соединений с учетом их пространственной группы .....	6
1.1 Основная идея метода .....	6
1.2 Энтальпия смешения бинарных соединений .....	7
1.3 Методика расчета.....	10
2 Методы исследования энтальпии .....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
ВЫВОДЫ .....	11
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	12

## ВВЕДЕНИЕ

Во всем мире растет спрос на сведения к минимуму зависимости от ископаемого топлива из-за проблем устойчивого развития, а также стремление сократить выбросы углекислого газа путем поощрения использования энергии ветра и электрических транспортных средств. Это привело к феноменальному увеличению спроса на высокоэффективные постоянные магниты. В стремлении сократить потребление редкоземельных элементов возродился интерес к соединениям с кристаллической структурой типа  $\text{ThMn}_{12}$ .

Потенциал фазы  $\text{ThMn}_{12}$  для разработки постоянных магнитов был признан давно.  $\text{ThMn}_{12}$  представляет один из нескольких типов структур, полученных из кристаллической гексагональной структуры  $\text{CaCu}_5$  ( $P6/mmm$ ) путем замены части его крупных атомов парами более мелких. Когда замена происходит случайным образом, это происходит как в твердом растворе (получается твердый раствор типа  $\text{TbCu}_7$ ). Дополнительное упорядочение пар замещающих атомов приводит к образованию следующих структур: ромбоэдрическая  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  и тетрагональная  $\text{ThMn}_{12}$ . Недостатком самого известного на данный момент постоянного магнита  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  является относительно низкая температура Кюри ( $315^\circ\text{C}$ ), которая ограничивает диапазон рабочих температур и приводит к большей зависимости магнитных величин от температуры [1]. Соединения с кристаллической структурой  $\text{ThMn}_{12}$  позволяют получить постоянные магниты с более высокими температурами Кюри и также уменьшить содержание редкоземельных металлов. Известно, что возможно стабилизировать подобные соединения с помощью циркония. Для этого необходимо определить область существования фазы для  $(\text{Nd}_{1-x}\text{Zr}_x)(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)_{12}$ .

Для прогнозирования устойчивости соединений производятся расчеты энтальпии образования интерметаллических соединений и твердых растворов. DFT-анализ, который также подходит для определения энтальпии образования соединений, не используется в расчетах соединений с локализованными магнитными моментами (4f-элементами). Поэтому для расчетов используются полуэмпирические методы, к которым относят метод Миедемы. Данный метод не учитывает особенности кристаллической решетки соединения. Предложен метод расчета энтальпии образования многокомпонентных интерметаллических соединений с учетом их пространственной группы симметрии на основе метода Миедемы для бинарных соединений.

# 1 Методика расчета энтальпии образования многокомпонентных интерметаллических соединений с учетом их пространственной группы

## 1.1 Основная идея метода

В методе используются межатомные потенциалы взаимодействия атомов и определение глубины потенциальной ямы их взаимодействия.

Вводится простейший обобщенный потенциал Леннарда-Джонса (рисунок 1), который рассчитывается по следующей формуле:

$$U(r) = 4U_0 \left[ \left( \frac{b}{r} \right)^{12} - \left( \frac{b}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где  $U(r)$  – потенциал Леннарда-Джонса, Дж;

$r$  – расстояние между атомами, м;

$U_0$  – глубина потенциальной ямы, Дж;

$b$  – расстояние, при котором потенциал Леннарда-Джонса минимален, м.

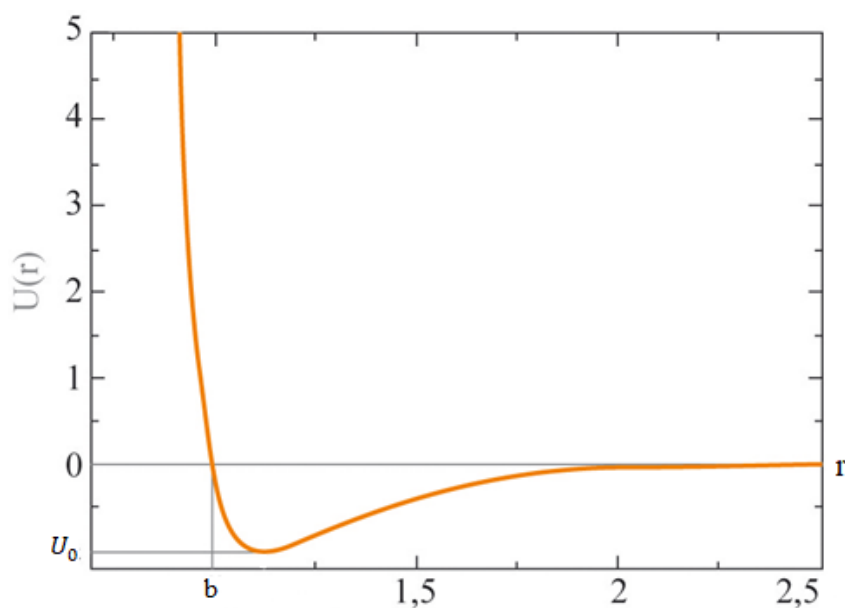


Рисунок 1 – Характерный вид потенциала Леннарда-Джонса

Считается, что глубина потенциальной ямы  $U_0$  не зависит от сорта взаимодействующих атомов и условно принимается равной 1 эВ. В реальности энергия парного взаимодействия на порядок меньше и зависит от сортов атомов.

Глубина потенциальной ямы вычисляется по формуле:

$$U_{\text{см}} = \frac{\Delta H_{\text{см}}}{96,5 \cdot Z \cdot c_A \cdot c_B}, \quad (2)$$

где  $U_{\text{см}}$  – энергия смешения бинарного соединения, эВ/ат;

$\Delta H_{\text{см}}$  – энтальпия смешения бинарного соединения, Дж/моль;

$Z$  – координационное число;

$c_A$  – вероятность оккупации атомов сорта А;

$c_B$  – вероятность оккупации атомов сорта В.

Множитель 96,5 в знаменателе формулы расчета глубины потенциальной ямы введен в связи с переходом от единицы измерения в Дж в эВ/ат. Значение энтальпии смешения бинарного соединения в этом уравнении рассчитывается полуэмпирическим методом Миедемы, описанным далее.

## 1.2 Энтальпия смешения бинарных соединений

Предложенный Миедемой (Miedema) полуэмпирический метод позволяет делать оценки некоторых важных термодинамических характеристик сплавов бинарных систем и на основе этих оценок прогнозировать возможность образования твердых растворов или соединений. Ключевой величиной, определяемой в модели Миедемы, является энтальпия смешения  $\Delta H_{\text{см}}$ , т.е. изменение энтальпии при образовании бесконечно разбавленного твердого раствора компонента А в компоненте В [2].

Твердый раствор в модели Миедемы состоит из ячеек Вигнера-Зейтца компонентов, подстроившихся друг под друга. Если ячейки имели одинаковый размер, то они сохраняют его и в твердом растворе. При разных размерах ячеек в процессе адаптации они деформируются, что приводит к их искажению. Если рассматривается растворение в матрице из В атомов атома сорта А, то изменение энтальпии будет пропорционально площади поверхности раздела А-В, т.е. площади поверхности атома А. Площадь поверхности для одного моля атомов А можно определить как  $V_A^{2/3}$ , где  $V_A$  – молярный объем компонента А, а величина  $V_A^{2/3}$  является первым параметром данной модели.

Вторым параметром, играющим роль в изменении энтальпии при сплавлении является работа выхода электрона  $\Phi$  (в Вольтах). При приведении в контакт двух незаряженных металлов с различными работами выхода  $\Phi_A$  и  $\Phi_B$  электроны переходят из металла А в металл В, при этом оба металла заряжаются. Изменение потенциальной

энергии системы при этом  $-(\Phi_A - \Phi_B)^2$ . Знак минус связан с тем, что этот процесс идет самопроизвольно.

В модели также вводится величина  $n_{ws}$  – плотность электронов проводимости на границе ячеек Вигнера-Зейтца. Выравнивание межузловых расстояний связано с переходом электронов на более высокий энергетический уровень, что приводит к положительному вкладу в изменение энергии системы.

Энтальпия межфазного взаимодействия для растворения одного моля металла А в избытке металла В выражается через следующую формулу [3]:

$$\Delta H_{cm} = \frac{2 \cdot P \cdot f(C_A^S, C_B^S) \cdot (C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3})}{(n_{B-3}^A)^{-1/3} + (n_{B-3}^B)^{-1/3}} \cdot \left( -(\Delta \Phi^*)^2 + \frac{Q}{P} \left( \Delta n_{B-3}^{\frac{1}{3}} \right)^2 - \frac{R}{P} \right) \cdot S_c, \quad (3)$$

где  $\Delta H_{cm}$  – энтальпия смешения бинарного соединения, Дж/моль;

$P, Q, R$  – эмпирические константы;

$f(C_A^S, C_B^S)$  – функция состава, учитывающая особенности распределения разноименных и одноименных атомов компонентов в сплаве;

$C_A^S$  – поверхностные концентрации для границ ячеек Вигнера – Зейтца атомов А в сплаве;

$C_B^S$  – поверхностные концентрации для границ ячеек Вигнера – Зейтца атомов В в сплаве;

$C_A$  – атомная доля компонента А;

$C_B$  – атомная доля компонента В;

$V_A$  – молярный объем атомов А, см<sup>3</sup>;

$V_B$  – молярный объем атомов В, см<sup>3</sup>;

$n_{B-3}^A$  – плотность электронов проводимости атомов А;

$n_{B-3}^B$  – плотность электронов проводимости атомов В;

$\Delta \Phi^*$  – разность работ выхода, В;

$S_c$  – фактор Вингера-Зейтца.

Значения молярных объемов, плотность электронов проводимости и работ выхода для разных элементов приведены в справочных данных.

Константа  $P$  принимает значения 14,2, 10,7 и 12,35 для сплавов двух переходных металлов, двух непереходных металлов и сплава переходного металла с непереходным соответственно.



Если сплав состоит из двух переходных металлов или из двух непереходных металлов, то для константы  $R$  принимается значение 0. Если же сплав состоит из переходного и непереходного металлов, то значение  $R$  может быть вычислено умножением двух значений: одного из таблицы констант для переходного металла, другого – из значений непереходных металлов.

Поверхностные концентрации  $C_A^S$ ,  $C_B^S$  определяются по следующим формулам:

$$C_A^S = \frac{C_A V_A^{2/3}}{C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3}}, \quad C_B^S = \frac{C_B V_B^{2/3}}{C_A V_A^{2/3} + C_B V_B^{2/3}}, \quad (4)$$

где  $C_A$  – атомная доля компонента А;

$C_B$  – атомная доля компонента В;

$V_A$  – молярный объем атомов А, см<sup>3</sup>;

$V_B$  – молярный объем атомов В, см<sup>3</sup>.

Для учета статистического отклонения исходной модели Миедемы от эксперимента был введен фактор  $S_C$ , который приводит к уменьшению площади контакта между двумя разнородными ячейками Вигнера-Зейтца и к уменьшению энергии связи между двумя разнородными атомами.

Фактор  $S_C$  зависит от выбора растворенного металла и может быть вычислен как:

$$S_C = 1 - \frac{C_B^S (V_A^{2/3} - V_B^{2/3})}{(C_A^S V_A^{2/3} + C_B^S V_B^{2/3})^2}, \quad (5)$$

где  $C_A^S$  – поверхностные концентрации атомов А в сплаве;

$C_B^S$  – поверхностные концентрации атомов В в сплаве;

$V_A$  – молярный объем атомов А, см<sup>3</sup>;

$V_B$  – молярный объем атомов В, см<sup>3</sup>.

Функция состава  $f$ , учитывающая особенности распределения разноименных и одноименных атомов компонентов в сплаве, рассчитывается по следующей формуле:

$$f = C_A^S \cdot C_B^S \cdot (1 + 5 \cdot (C_A^S \cdot C_B^S)^2), \quad (6)$$

где  $C_A^S$  – поверхностные концентрации атомов А в сплаве;

$C_B^S$  – поверхностные концентрации атомов В в сплаве.

### 1.3 Методика расчета

С учетом глубины потенциальной ямы и энтальпии смешения бинарного сплава получена следующая формула, позволяющая рассчитать значение энтальпии образования многокомпонентного интерметаллического соединения, учитывающая пространственную группу симметрии:

$$\Delta H = -\frac{96,5}{2} \cdot \frac{N_{\text{Авогадро}}}{N_{\text{общ}}} \cdot \sum_{i \geq j} N_i \sum_k Z_i^k \sum_{A,B} p_{iA} p_{iB} H(A,B) \cdot \varphi \left( \frac{d_{AB}}{r_A + r_B} \right), \quad (7)$$

Где  $\Delta H$  – энтальпия образования, Дж/моль;

$N_{\text{Авогадро}}$  – число Авогадро, моль<sup>-1</sup>;

$N_{\text{общ}}$  – общее число атомов в ячейке;

$N_i$  – кратность  $i$ -той ПСТ;

$Z_i^k$  –  $k$ -тое координационное число вокруг узла  $i$ -той ПСТ по узлам  $j$ -той ПСТ;

$p_{iA}, p_{iB}$  – вероятность оккупации  $i$ -той ПСТ атомами сорта А и В;

$U_{\text{см}}$  – энергия смешения бинарного соединения, Дж;

$\varphi$  – глубина потенциальной ямы, В;

$d_{AB}$  – расстояние между атомами А и В, м;

$r_A, r_B$  – атомные радиусы А и В, м.

Была написана программа с использованием программного обеспечения Python и базовых библиотек Pyxtal, Numpy, Pandas, Ase и Ovito.

Программа реализует построение координационных полиэдров, поэтапное определение значений множителей для расчета энтальпии образования многокомпонентного интерметаллического соединения. Входными данными являются значения координат каждого сорта атомов соединения, программа определяет группу симметрии, тип решетки, расстояние между атомами, атомные радиусы и другие необходимые данные. На выходе получается значение энтальпии с данными поэтапной реализации метода.

## **ВЫВОДЫ**

В ходе данной работы была получена методика измерения энтальпии многокомпонентных интерметаллических соединений с учетом их пространственной группы симметрии на основе программного обеспечения Spectrum. Были исследованы полуэмпирические методы определения энтальпии образования двухкомпонентных сплавов, такие как метод Миедемы. Также были изучены методы определения энергии смещения с помощью межатомных потенциалов взаимодействия атомов и определения глубины потенциальной ямы.

Написана программа на языке программирования Python с использованием пакетов Pyxtal, Numpy, Pandas, Ase и Ovito, позволяющая определить искомую энтальпию многокомпонентного интерметаллического соединения с учетом пространственной группы симметрии.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Coey, J. Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets // Engineering. – 2020. – V. 6 – P. 119-131.
- 2 Miedema Calculator: A thermodynamic platform for predicting formation enthalpies of alloys within framework of Miedema's Theory / Zhang R. F., Zhang R. F., He Z. J. e.a. // Computer Physics Communications. – 2016. – P. 58-69.
- 3 Скаков Ю.А. Физика конденсированных сред. – М.: МИСИС, 2001. – 168 с.
- 4 Ebeid E., Zakaria M. State of the art and definitions of various thermal analysis techniques // Thermal Analysis. – 2022. – P. 1-39.
- 5 Физико-химические методы исследования металлургических процессов: Учебник для вузов / Арсентьев П.П., Яковлев В.В., Крашенинников М.Г. и др. – М: Металлургия, 1988. – 511 с.
- 6 Кирьянов К.В. Калориметрические методы исследования. – Нижний Новгород: НГУ им. Н.И. Лобачевского, 2007. – 78 с.