

КОНЦЕНТРАЦІЙНА ЗАЛЕЖНІСТЬ МОЛЬНОГО ОБ'ЄМУ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ та ЇЇ АНАЛІТИЧНИЙ ОПИС

*Потажевська О.А.¹, Наумчук В.М.², Денисюк Р.О.,³ Бондар А.А.¹,
Гриців В.І.³*

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН
України

²Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України

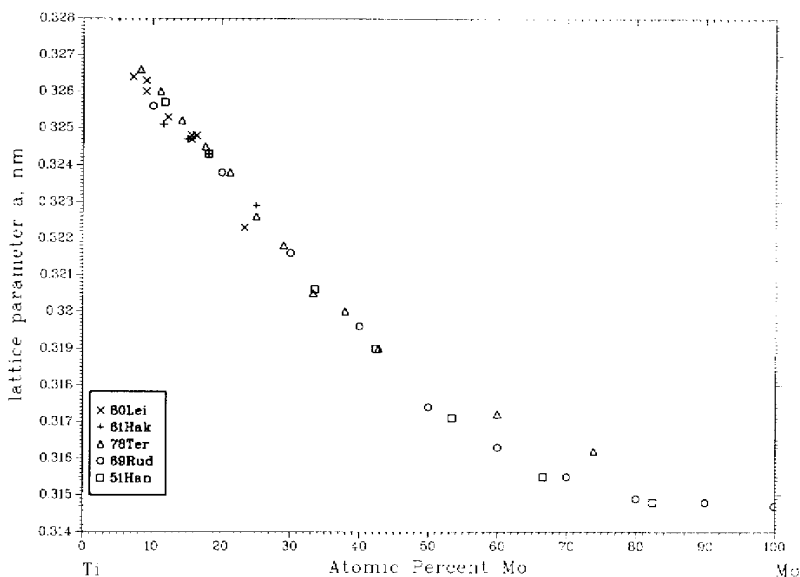
³Житомирський державний університет імені Івана Франка

У роботі [2010Pot] було показано, що поліноми можна використовувати для аналітичного опису залежності мольного об'єму твердих розчинів від складу. Відзначалося, що в процесі переведення набору табличних значень в аналітичну форму виникає ряд методичних проблем. Головна з них у тому, що поліноми дають точки мінімуму або максимуму, які відсутні на гладких експериментальних залежностях.

В даній роботі повторно досліджено використання поліномів для представлення табульованої інформації в аналітичному вигляді. Це дає змогу їй компактно зберігати та використовувати для подальшої обробки у комп'ютерних програмах. Розрахунки виконано на прикладі системи Ti-Mo, в якій утворюються безперервні тверді

розчини, що є перспективними матеріалами для використання в атомній енергетиці.

Значення параметрів кристалічної ґратки твердих розчинів на основі *bTi* в системі Ti-Mo узагальнені в роботах [1987Mur] та [2001Lya_3]. Результати обох узагальнень перебувають у доброму узгодженні. У роботі [1987Mur] результати наводяться в графічній формі, а в [2001Lya_3, с. 461] - у табличній. В табл. 1 представлено експериментальні значення (a_e) параметрів кристалічної ґратки твердих розчинів на основі *bTi*, одержані з роботи [1987Mur] аналізом графічної залежності (мал. 1). Наведені в табл. 1 значення відносяться до температури 900 °С, при якій, згідно [1990Lam], для чистого *bTi* $a_e = 0,329$ нм.



Мал. 1. Значення параметру ґратки твердих розчинів системи Ti-Mo [1987Mur].

Таблиця 1.

Параметр ґратки твердого розчину bTi в залежності від вмісту Мо при 900 °С [1987Mur] та мольний об'єм твердих розчинів системи Ti-Мо.

Мо, ат. %	a_e , нм [1987Mur]	a_t , нм	$\Delta a = a_e - a_t$	N_2	M	$V_{заг}$, см ³
0	0,3290*	0,3290	0	0	47,8670	10,72427
10	0,3262	0,32757	-0,00137	0,10	52,6743	10,45278
20	0,3238	0,32614	-0,00234	0,20	57,4816	10,22376
30	0,3216	0,32471	-0,00311	0,30	62,2889	10,01678
40	0,3194	0,32328	-0,00388	0,40	67,0962	9,81262
50	0,3175	0,32185	-0,00435	0,50	71,9035	9,63854
60	0,3163	0,32042	-0,00412	0,60	76,7108	9,52966
70	0,3154	0,31899	-0,00359	0,70	81,5181	9,44855
80	0,3149	0,31756	-0,00266	0,80	86,3254	9,40368
90	0,31473	0,31613	-0,00140	0,90	91,1327	9,38846
100	0,3147	0,3147	0	1,00	95,9400	9,38578

* значення [1990Lam].

В табл. 1 також наведені теоретичні значення параметра ґратки (a_t), які спостерігались би у випадку дотримання закону Вегарда.

Величина $\Delta a = a_e - a_t$ показує відхилення експериментального значення параметра ґратки від теоретичного. Як бачимо з табл. 1, це відхилення досить таки істотне, що має місце у випадку малих коефіцієнтів активності компонентів в твердому розчині. Значне від'ємне відхилення від закону Вегарда означає, що експериментальний ліквідус і солідус лежать при нижчих температурах, ніж це впливає із ідеальної моделі.

Звертає на себе увагу також той факт, що для сплаву, який містить 80 ат. % Мо+20 ат. % Ti, різниця між атомними радіусами твердого розчину і чистого Мо становить

$$\Delta a_e = 0,3149 - 0,3147 = 0,0002 \text{ нм.}$$

Ця ж різниця, розрахована на основі закону Вегарда, дорівнюватиме

$$\Delta a_e = 0,3176 - 0,3147 = 0,0029 \text{ нм}$$

Наведені значення показують: якщо в чистий Мо вводити 20 ат. % Ті, то параметр ґратки зростає лише на 0,0002, тоді коли згідно закону Вегарда зміна параметра ґратки повинна відбутися на 0,0029 нм, що в 14,5 рази перевищує експериментальне значення. Це означає, що атоми Ті, хоча мають більший розмір ніж атом Мо (0,146 і 0,139 нм, відповідно [1971Вок, с. 285]), розчиняються у кристалічній ґратці Мо, не збільшуючи істотно її параметру.

Мольний об'єм розраховується як відношення мольної (атомної) маси компонентів M до густини r : $V = M / r$.

Для того, щоб з'ясувати, скільки атомів припадає на одну комірку в кристалі bTi з об'ємноцентрованою кубічною структурою, виконаємо просторову уявну побудову. Кожен атом Ті, що знаходиться у вершині куба, належить до восьми суміжних комірок. Отже, його частка в одній комірці складає одну восьму. Оскільки таких атомів вісім, то внесок усіх в елементарну комірку дорівнює $\frac{1}{8} \times 8 = 1$. Той атом Ті, що знаходиться в об'ємі комірки (об'ємоцетрований атом), повністю належить елементарній комірці. Таким чином, на одну елементарну комірку Ті припадає 2 атоми. Параметр кристалічної ґратки, густина та розмір (діаметр) атома пов'язані між собою такими відношеннями:

$$r = \frac{M}{N_A \times \frac{a^3}{2}} \quad \text{та} \quad a = \sqrt[3]{\frac{2M}{N_A r}} \quad (1)$$

В об'ємнокубічній структурі bTi найближчі атоми розміщені у вузлах та в центрі, тобто половина діагоналі куба дорівнює сумі радіусів атомів або діаметру атома:

$$d = \frac{a\sqrt{3}}{2}.$$

(2)

Мольний об'єм твердих розчинів системи Ti-Mo, розрахований на основі значень параметра кристалічної ґратки за даними [1987Mur], наведено в табл. 1.

Використовуючи спеціально розроблену для цього процедуру згладжування та оптимізації, одержано аналітичне рівняння залежності мольного об'єму твердих розчинів системи Ti-Mo від атомної частки Молибдену (N_2):

$$V_{\text{заг}} = f(N_2) = -0,56775N_2^3 + 2,47402N_2^2 - 3,24479N_2 + 10,72427$$

(3)

Завданням процедури оптимізації було: а) провести лінію через мольні об'єми чистих компонентів (точно); б) провести лінію через усереднені експериментальні значення; в) усунути мінімуми і точки перегинів, які неодмінно появляються при використанні поліномів; г) домогтися, щоб похідна набувала нульового значення в точці $N_2=1$,

тобто дотримувалася умова $(dV_{\text{заг}} / dN_2)_{N_2=1} = 0$ (дивись табл. 2). Використання процедури оптимізації забезпечило плавний хід лінії в області $0 \leq N_2 \leq 1$ і не допустило утворення „хвиль” (складок) у цій області.

Поліном (3) в першому наближенні можна використати для одержання параметрів, що характеризують міжатомну взаємодію компонентів сплаву Ti-Mo.

Цікаво дослідити, як формально зміняться коефіцієнти рівняння (3), якщо аналітичну залежність загального об'єму від складу виразити як функцію $V_{\text{заг}} = f(N_1)$:

$$V_{\text{заг}} = f(N_1) = +0,56772N_1^3 + 0,77082N_1^2 - 0,00002N_1 + 9,38575$$

(4)

Таблиця 2.

Результати аналітичного опису залежності загального об'єму від вмісту компонентів у твердому розчині Ti-Mo.

N_2	$V_{\text{заг}}, \text{ см}^3(3)$	$\frac{dV_{\text{заг}}}{dN_2}$	$\frac{d^2V_{\text{заг}}}{dN_2^2}$	N_1	$V_{\text{заг}}, \text{ см}^3$ (4)	$\frac{dV_{\text{заг}}}{dN_1}$	$\frac{d^2V_{\text{заг}}}{dN_1^2}$
1	2	3	4	5	6	7	8
0,00	10,72427	-3,24479	4,94804	1,00	10,72427	3,24478	4,94796
0,10	10,42396	-2,76702	4,60739	0,90	10,42396	2,76702	4,60733
0,20	10,16973	-2,32331	4,26674	0,80	10,16973	2,32331	4,26670
0,30	9,95817	-1,91367	3,92609	0,70	9,95817	1,91368	3,92606
0,40	9,78586	-1,53809	3,58544	0,60	9,78586	1,53810	3,58543
0,50	9,64941	-1,19658	3,24479	0,50	9,64941	1,19659	3,24480
0,60	9,54541	-0,88914	2,90414	0,40	9,54541	0,88914	2,90417
0,70	9,47045	-0,61575	2,56349	0,30	9,47045	0,61576	2,56354
0,80	9,42112	-0,37644	2,22284	0,20	9,42112	0,37643	2,22290
0,90	9,39402	-0,17119	1,88219	0,10	9,39402	0,17118	1,88227
1,00	9,38575	0,00000	1,54154	0,00	9,38575	-0,00002	1,54164

Порівнюючи колонки 3 та 7 табл. 2, знаходимо що

$$dV / dN_2 = -dV / dN_1$$

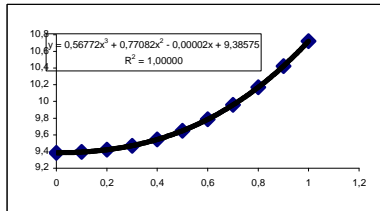
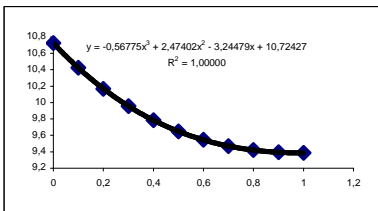
(5)

Порівняння інших пар значень показує, що

$$\frac{d^2V_{\text{заг}}}{dN_2^2} = \frac{d^2V_{\text{заг}}}{dN_1^2} \quad (6)$$

та

$$V_{\text{заг}} = f(N_1) = f(N_2) \quad (7)$$



а)

б)

Мал. 2 Графіки функції $V_{zag} = f(N_2)$ (а) та $V_{zag} = f(N_1)$ (б) для системи Ti-Mo.

Підсумовуючи одержаний матеріал, відмітимо, що аналітична залежність, яка виражається рівнянням (3), та значення V_{zag} в колонці 2, одержані з цього рівняння (табл. 2), можуть служити вихідними параметрами для аналізу характеру взаємодії між атомами Титану та Молибдену у кристалічній ґратці. Порівняння результатів, наведених в колонках 3 та 7, показує, що існує закономірне систематичне відхилення, обумовлене недосконалою методикою проведення лінії між експериментальними точками. Це відхилення не може в істотній мірі вплинути на результати аналізу.

Література

1971Vok. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. Изд. 3-е, перераб. и доп. -М.: Наука, 1971. -400 с.

1987Mur169. Murray J.L. The Mo-Ti (Molybdenum-Titanium) System//1987. -P. 169-175.

1990Lam. Lampman S. Wrought Titanium and Titanium alloys//In: Specific metals and alloys. -ASM International. -P. 592-633.

2001Lya872_3_1. Лякишев Н.П., Банных О.А., Рохлин Л.Л. и др. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 Т. Под общей редакцией Лякишева Н.П. -М.: Машиностроение, 2001. -Т. 3. Кн. 1. -872 с.

2010Pot. Потажевська О.А., Наумчук В.М., Бондар А.А., Гриців В.І. Аналітичний опис ліній фазових рівноваг в системі Ti-Mo// Матеріали другої регіональної науково-практичної конференції «Житомирські хімічні читання-2010». 21 квітня-2010 р. –Житомир: Житомир. держ. ун-т., 2010. -С. 20-24.