

АНАЛІТИЧНИЙ ОПИС ЛІНІЙ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ В СИСТЕМІ Ti – Mo

Потажевська О.А.¹, Наумчук В.М.², Бондар А.А.¹, Гриців В.І.²
¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України
²Житомирський державний університет імені Івана Франка

Тверді розчини на основі β -Ti та Mo використовуються як матеріали для атомної енергетики, тому не пропадає науковий інтерес до дослідження їхніх властивостей. В даній роботі проаналізовано зміну мольного об'єму сплавів системи β -Ti-Mo в залежності від складу з метою використання одержаної інформації для прогнозу технологічних умов одержання матеріалів з контрольованими властивостями і термодинамічного аналізу діаграми стану. Параметр кристалічної ґратки твердого розчину β -Ti в залежності від вмісту Молибдену за даними [1, с. 460] наведено нижче (табл. 1):

Таблиця 1.

Параметр кристалічної ґратки a твердих розчинів системи β -Ti-Mo за даними [1, с. 460]

<i>a, нм</i>	0,33065	0,3256	0,3238	0,3196	0,3163	0,3149	0,3147
Mo, ат. %	0	10	20	40	60	80	100

Звертає на себе увагу різний характер зміни параметру ґратки у розчинах збагачених Титаном і розчинах, збагачених Молибденом. Так, при введенні 10 ат. % Mo в β -Ti параметр ґратки змінюється на $0.33065 - 0.32560 = 0,00505$ нм; тоді коли при введенні 20 ат.% β -Ti в Mo параметр ґратки змінюється всього на $0.3149 - 0.3147 = 0,0002$ нм. Таку різку відмінність не можна пояснити лише на основі різного розміру атомів [2, с. 285]. Різниця в розмірах атомів складає $0,146 - 0,139 = 0,007$ нм, тоді коли різниця в параметрах кристалічної ґратки $0,33065 - 0,3147 = 0,01595$ нм, тобто відрізняється більше ніж у 2 рази. Слід зауважити, що есесмент про зміну параметра ґратки у твердих розчинах β -Ti-Mo виконано недостатньо, зокрема по наступних пунктах:

1. Не проаналізована наукова інформація про діаграму стану та характер твердих розчинів, що наведена в довідниках Хансена, Елліота, Шанка, Масальського, Лякишева та ASM.
2. Не зроблено літературного пошуку і в пошукових системах Інтернету та в Реферативних журналах „Химия” та Chemical Abstracts.
3. Не досліджено стану вивчення цієї проблеми в науковій монографічній літературі та періодичній науковій пресі.
4. Не проведено консультації з ученими, які признані світовою наукою ведучими дослідниками в цій галузі.

Мольний об'єм розраховувався з використанням програми, написаної мовою TB Basic, яка мала вигляд:

```
cls"Ti-Mo
OPEN "o",1,"1.doc"
Na=6.02296*10^23
DATA 0,0.33064, 0.1,0.3256, 0.2,0.3238, 0.4,0.3196
FOR I% = 1 to 7
READ X,Y
Vm=y^3*Na/2/10^21
PRINT USING "#####.#####"; X,Y,Vm
NEXT I%
END
```

Розрахунки, одержані за цією програмою представлені в табл. 2.

Таблиця 2.

Мольний об'єм твердих розчинів системи Ti-Mo, розрахований на основі значень параметра кристалічної ґратки за даними [1996Луа3, с. 460].

N_2	<i>a, нм</i>	<i>M</i>	$V_{заг}, см^3$
0,00	0,33065	47,8670	10,88643
0,10	0,32560	52,6743	10,39521
0,20	0,32380	57,4816	10,22376
0,40	0,31960	67,0962	9,83106
0,60	0,31630	76,7108	9,52966
0,80	0,31490	86,3254	9,40368
1,00	0,31470	95,9400	9,38578

Вияснимо з якою точністю (скільки знаків після коми) можна розраховувати мольний об'єм, а для цього порахуємо мольні об'єми Титану при значеннях параметра ґратки $a=0,33065$ та $a=0,33064$. При $a=0,33065$ $V_{заг} = 10,88643 \text{ см}^3$; при $a=0,33064$ $V_{заг} = 10,88544 \text{ см}^3$. Отже 5 знаків після коми у виразі для мольного об'єму достатньо для того, щоб результат не округлювався при розрахунках.

На основі електронної періодичної системи Mendelejev.2.2.exe мольні об'єми чистих компонентів [3]:

$$V_{Ti} = \frac{M_{Ti}}{\rho} = 47,867 : 4,51 = 10,6135 \text{ см}^3$$

Титану

$$V_{Mo} = \frac{M}{\rho} = 95,94 : 10,2 = 9,4059 \text{ см}^3$$

Молибдену

Слід відмітити, що при розрахунках з густиною краще працювати ніж із мольним об'ємом, тому що в даному випадку густина змінюється значно сильніше ніж мольний об'єм. Згідно номенклатури IUPAC будемо розрізняти 2 значення густини:

ρ - густина (маса, ділена на об'єм; переважно для твердих тіл), рентгенографічна густина;
 d - відносна густина (відношення густини даної речовини до густини речовини, взятої за еталон, переважно для густини рідин, визначена пікнометричним методом), пікнометрична густина. Який метод закладений у визначення густини, що наводиться в [3] нам встановити не вдалося.

Одержані двома способами значення мольних об'ємів наведені в табл. 3.

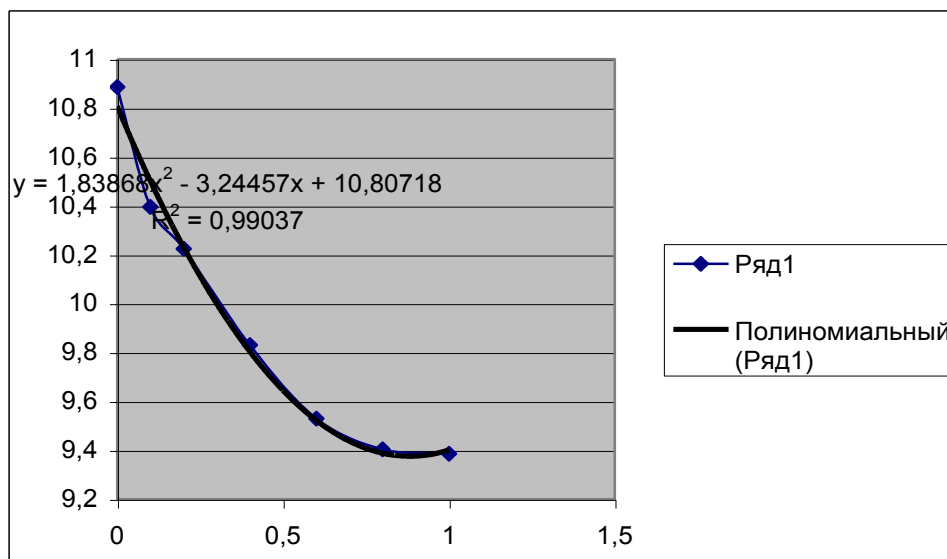
Таблиця 3.

Порівняння мольних об'ємів чистих компонентів (Ti і Mo), розрахованих на основі значень параметра кристалічної ґратки та густини.

	M	a , нМ	Літ.	Густина	Літ	$V_{заг}$, см^3	$V_{заг}$, см^3
1	2	3	4	5	6	рентгеногр.	[3]
Ti	47,8670	0,33065	[1, с. 460]	4,51	[3]	10,88643	10,6135
Mo	95,9400	0,31470	[1, с. 460]	10,2	[3]	9,38578	9,4059

Порівняння значень мольного об'єму, визначеного із вимірювань параметра ґратки [1, с. 460] із значеннями мольного об'єму, одержаного із вимірювань густини [3] показує, що між ними існує значне відхилення. Причини існування цього відхилення стануть предметом окремого дослідження.

Для знаходження рівняння залежності мольного об'єму від складу розчину використано програму Microsoft Excel (мал).



Мал. Залежність мольного об'єму розчинів системи Ti-Mo від складу.

В результаті використання програми Microsoft Excel одержано рівняння:

$$V_{заг} = 1,839N_2^2 - 3,245N_2 + 10,807 \quad (1)$$

$$R^2 = 0,990$$

або більш точноше як цього вимагає вимога щоб результат не округлювався при обчисленні:

$$V_{заг} = 1,83868N_2^2 - 3,24457N_2 + 10,80718 \quad (2)$$

$$R^2 = 0,99037$$

Аналіз малюнка показує наступне:

1. Точка $N_2 = 0,1$ із значенням параметра ґратки $a=0,3256$ нм та $V_{заг}, см^3=10,3952$ за даними [1, с. 460] значно занижена.

2. Поліном другого степеня дуже гарно цю точку „підганяє” під експериментальну тенденцію, проте в той же час не проходить через контрольні точки, через які він повинен проходити строго.

N_2	$a, \text{нм}$	M	$V_{заг}, \text{см}^3, \text{експ}$	$V_{заг}, \text{см}^3, (2)$	$\Delta V = V_{заг.екс} - V_{розрах.(2)}$
0.00	0,33065	47,8670	10,88643	10,80718	0,07925
1.00	0,31470	95,9400	9,38578	9,40129	-0,01551

3. Поліном (2) має точку мінімуму, місце знаходження якої можна встановити на основі першої похідної:

$$dV_{заг} / dN_2 = (1,83868N_2^2 - 3,24457N_2 + 10,80718)' = 2 \times 1,83868N_2 - 3,24457 = 0 \quad (3)$$

Звідки

$$N_2 = \frac{3,24457}{2 \times 1,83868} = \frac{3,24457}{3,67736} = 0,8823$$

Тобто мінімум полінома знаходиться при $N_2 = 0,8823$ тобто в тій області, що нас цікавить, а це **означає що поліном, записаний у такому виді як рівняння (2) в принципі не може служити для опису даної задачі**. Ми не знаємо як далі цю задачу розв'язати. Але той факт, що поліном (2) дуже добре справляється з підтягування значення в дефектній точці $N_2 = 0,1$ вселяє надію, що поліноми можна використати для аналізу відхилення властивостей твердих реальних розчинів від ідеальних розчинів.

Для системи твердих розчинів $\beta-Ti-Mo$ параметр кристалічної ґратки, густина та мольний об'єм проявляють від'ємне відхилення від універсального закону адитивності, окремим випадком якого стосовно параметра кристалічної ґратки є закон Вегарда.

Список використаної літератури.

1. Лякишев Н.П., Банних О.А., Рохлин Л.Л. и др. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3 Т. Под общей ред. Лякишева Н.П. -М.: Машиностроение, -2001. -Т. 3. Кн. 1. -872 с.
2. Бокій Г.Б. Кристаллохимия. Изд. 3-е, перераб. и доп. -М.: Наука, -1971. -400 с.
3. Periodic table of the element. Mendeleev.2.2.exe, 1,88 Mb. <http://shdo.net/>