

О РАВНОВЕСНЫХ КОЭФФИЦИЕНТАХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ У ЭЛЕМЕНТОВ IV-VI ГРУПП ПСЭ

А.Д. Осипов

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

г.Харьков, Украина, тел.:(057)335-62-93

Рассмотрены связи между равновесными коэффициентами распределения примесей $K_{0\text{lim}B}^A$ в ряде систем элементов IV-VI группы ПСЭ и параметрами P_b , содержащими энергии ионизации, зарядовые числа атомов и другие величины. Показано, что использование параметров P_b позволяет определить значения $K_{0\text{lim}B}^A$ для многих примесей в металлах-растворителях W, V, Zr выражениями, аналогичными известным, но без введения температур плавления элементов.

При изучении растворимости примесей в металлах установлены различные корреляционные соотношения, зависимости, включающие энергии кристаллической решетки, атомизации, атомные размеры, валентности, зарядовые числа, температуры плавления элементов и др. [1,2].

Важными характеристиками растворимости примесей B в металле A являются равновесные коэффициенты распределения примесей K_{OB}^A , которые определяются выражением [2]:

$$K_{OB}^A = C_{SB}/C_{LB}, \quad (A)$$

где C_{SB} , C_{LB} – концентрации примесей в твердой и жидкой фазах соответственно.

Для ряда систем металл-примесь показано, что величину K_{OB}^A или предельные равновесные коэффициенты распределения примесей $K_{0\text{lim}B}^A$ можно оценить из выражения [2]:

$$K_{0\text{lim}B}^A = C_{1A} \exp(C_{2A} T_{MB}^{\text{ошк}}), \quad (1)$$

где C_{1A} , C_{2A} – постоянные для данного металл-растворителя A ; $T_{MB}^{\text{ошк}}$ – температуры плавления элементов примеси B для данной кристаллической решетки. Для некоторых примесей используются гипотетические температуры плавления T_{MB}^A [2]. У различных систем существенно различаются постоянные в (1), отличаются от действительных температур плавления элементов гипотетические температуры.

Для многих систем металл-растворитель-примесь зависимости, аналогичные (1), трудно использовать, или они неизвестны [2].

Представляет интерес определить основные связи с отмеченными величинами, выделить наиболее существенные из них у данных систем металл-примесь.

Для различных характеристик металлов и их соединений известен ряд зависимостей от атомно-электронных параметров, которые могут определять также рассматриваемые свойства материалов [1,2,4].

Целью данной работы является установление связей между равновесными коэффициентами распределения примесей у ряда систем элементов

IV-VI групп ПСЭ и параметрами, включающими энергии, ионизации атомов, их валентности, зарядовые числа и другие величины.

Используются параметры P_b , аналогичные введенным ранее [4], содержащие комплекс аппроксимирующих функций атомно-электронных величин.

Выделяя наиболее существенные факторы, выражение, определяющее расчетные равновесные коэффициенты распределения примесей B в металле-растворителе A $K_{0\text{lim}B}^A$ для многих систем А-В, можно представить в виде [2]:

$$K_{0\text{lim}B}^A = K_{0e} \exp[C_1 P_{b1} - C_2 P_A], \quad (2)$$

где K_{0e} – постоянная; C_1 , C_2 – коэффициенты, учитывающие вклад параметров P_{b1} , P_A , (P_b), соответственно; $P_{b1} \approx P_b = C_b (Z_b + Z^n) E_{vi}/E_{v0} d_0/d_b \cdot F_v$; Z_b – числа электронов связи; Z – зарядовые числа; $E_{vi} \approx E_i$, E_i – i -я энергия ионизации атомов, эВ [5], $E_{v0} = 1$ эВ; d_b – кратчайшее межатомное расстояние элемента примеси В, нм, $d_0 = 0,1$ нм, $n \approx 0,7$.

При вычислениях принималось:

$$K_{0e} = 1, C_b = 3,6, C_2 = 1, F_v = 1;$$

далее указаны индексы “ i ” при E_i .

На рис.1-3 показаны связи экспериментальных равновесных коэффициентов распределения примесей $K_{0\text{lim}B}^A$ по данным [2,3] и их расчетных значений ${}^P K_{0\text{lim}B}^A$ у ряда систем элементов IV-VI групп ПСЭ.

На рис.1 приведены расчетные коэффициенты для примесей в вольфраме, вычисленные по формуле (1) из работы [2], (точки 1) и по формуле (2) (точки 2).

При вычислениях коэффициентов распределения примесей в W принимались следующие значения величин в формуле (2):

$$C_1 = 7,7 \cdot 10^{-4}; P_A = 2,6; i = 7,$$

Z_b равны в основном номеру группы элементов N_T в ПСЭ, у Cr $Z_b = 3$.

Отклонения от экспериментальных коэффициентов расчетных значений, вычисленных по формуле (2), для большинства элементов примесей близко к вычисленным по формуле (1) (см. рис.1). При использовании соотношений аналогичных (1) для ряда систем металл-примесь наблюдаются значительные отклонения от экспериментальных данных или такие соотношения неизвестны.

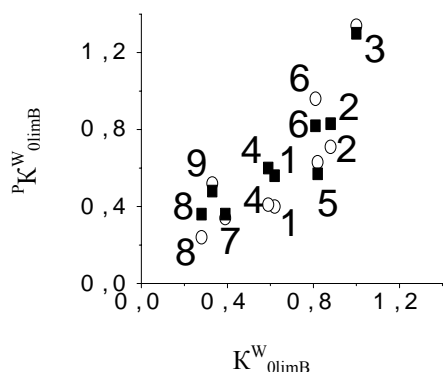


Рис. 1. Связь расчетных и экспериментальных равновесных коэффициентов распределения примесей в W:

1 – Cr; 2 – Mo; 3 – W; 4 – V; 5 – Nb; 6 – Ta; 7 – Ti; 8 – Zr; 9 – Hf. (Точки 1 – \circ , точки 2 – \blacksquare)

В связи с этим в данной работе для этих систем приведены вычисления коэффициентов только по формуле (2).

На рис.2 показана связь с экспериментальными данными [2,3] расчетных равновесных коэффициентов распределения примесей в ванадии, вычисленных по формуле (2).

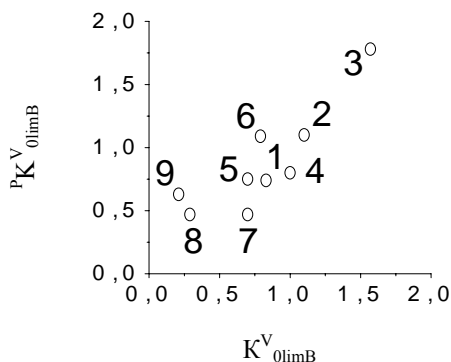


Рис. 2. Связь расчетных и экспериментальных равновесных коэффициентов распределения примесей в V:

1 – Cr; 2 – Mo; 3 – W; 4 – V; 5 – Nb; 6 – Ta; 7 – Ti; 8 – Zr; 9 – Hf

При расчетах принимались следующие значения величин в (2):

$$C_l = 8 \cdot 10^{-4}; P_A = 2,4; i = 7,$$

Z_b равны таким же значениям, как и при вычислениях для металла-растворителя вольфрама.

На рис.3 приведены зависимости для циркония.

Относительно близкое соответствие экспериментальным данным [2,3] для Zr получено при следующих значениях величин в формуле (2):

$C_l = 10^{-3}$; $P_A = 2,3$; Z_b равно 4 для всех элементов, кроме Cr, у которого $Z_b = 3$; для примесей Ti, Zr, Hf - $i = 7$; Nb, Ta - $i = 6$; Cr, Mo, W, V - $i = 5$. Приведенные значения величин в формуле (2) характерны в основном также и для металла-растворителя Hf.

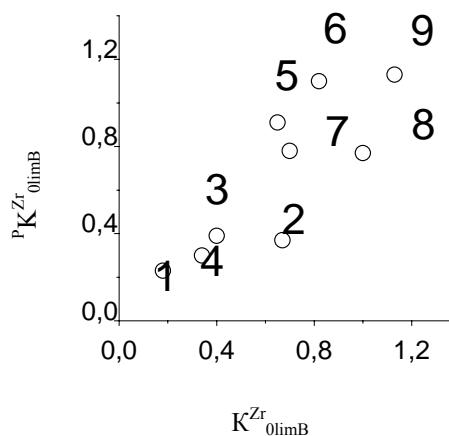


Рис. 3 Связь расчетных и экспериментальных равновесных коэффициентов распределения примесей в Zr:

1 – Cr; 2 – Mo; 3 – W; 4 – V; 5 – Nb; 6 – Ta; 7 – Ti; 8 – Zr; 9 – Hf

Как видно из рис.1-3, имеются определенные соответствия экспериментальным данным коэффициентов, вычисленных по формуле (2) при использованных значениях величин, у ряда систем элементов IV-VI групп ПСЭ.

При изучении растворимости примесей в цирконии и других металлах в условиях термомеханических, радиационных и других воздействий возможно влияние многих факторов, в частности, связанных с фазовыми превращениями, образованием различных дефектов, вакансий. При этом нужно учитывать изменения межатомных расстояний, электроотрицательности атомов, энергии образования вакансий и др. [1,2,6,7]. Использование функций, аналогичных содержащимся в выражении (2), позволяет определить некоторые из отмеченных характеристик, установить связи для них.

У циркония, его соединений имеются особенности, сложные зависимости характеристик, связанных с растворимостью примесей и др. [1,6,7].

При больших изменениях скорости охлаждения у циркония наблюдаются кинетические ступени полиморфных превращений в интервале температур $\sim 800 \dots 1130$ K [7].

Расчетные температуры полиморфных превращений T_m^p у ряда металлов можно оценить из выражения:

$$T_m^p = T_{no} (C_{vi} P_{b1}^n - C_{v2} F_v^n), \quad (3)$$

где E_{fv}^p - постоянная, $C_{v2} F_v^n$ - малая величина, C_{vi} - коэффициент, $P_{b1}^n \approx P_b$.

При использовании функций, аналогичных применяемым в формуле (2), значений E_{vi} , величины T_{mn}^p , вычисленные по (3), близки к известным экспериментальным данным для циркония [7].

Расчетные энергии образования вакансий E_{fv}^p для металлов IV-VI групп ПСЭ при использовании функций параметра P_b можно определить из выражения:

$$E_{fv}^p = E_{v0} \cdot F_{fv}, \quad (4)$$

где E_{v0} - постоянная, $F_{fv} \approx P_b$.

Значения E_{fv}^p , вычисленные по (4) при $E_{vi} = E_7$ в P_b , близки к экспериментальным величинам E_{iv} для циркония [6].

Функции, аналогичные приведенным в (2), определяют также электроотрицательность χ ряда элементов.

Расчетные значения χ^p для металлов IV-VI групп вычисляем из выражения:

$$\chi^p = \chi_o F_\chi + \chi_z, \quad (5)$$

где χ_o - постоянная, χ_z - малое слагаемое, $F_\chi \sim E_{vi}^{-\alpha}$, $\alpha \approx 0,5$.

Для циркония значения χ^p , близкие к известным χ , получены при $E_{vi} = E_7$.

Для расчетных кратчайших межатомных расстояний d^p выполняются аналогичные связи, определяемые выражением:

$$d^p = d_c F_d + d_z, \quad (6)$$

где d_c - постоянная, d_z - малое слагаемое, $F_d \approx E_{vi}^{-\alpha}$.

Для циркония d^p близко к экспериментальной величине d [5] при $E_{vi} = E_7$.

ВЫВОДЫ

Таким образом, равновесные коэффициенты распределения примесей $K_{0\text{limB}}^A$ у многих элементов IV-VI групп ПСЭ в металлах-растворителях W, V,

Zr и некоторые другие характеристики в значительной мере определяются функциями, содержащими энергии ионизации, зарядовые числа атомов и другие величины.

Полученные зависимости для равновесных коэффициентов распределения примесей аналогичны известным, но при этом не используются температуры плавления элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Марч, В. Кон, П. Вашишта и др. *Теория неоднородного электронного газа* / Под ред. С. Лундквиста и Н. Марча / Пер. с англ. М.: «Мир», 1987, 400 с.
2. М. Бартел, Э. Буринг, К. Хайн, Л.М. Кухарж. *Кристаллизация из расплавов*: Справ. изд. / Пер. с нем. М.: «Металлургия», 1987, 320 с.
3. Я. Драпала, Л. Кухарж, Г.С. Бурханов. Периодическая зависимость коэффициентов распределения примесей от атомного номера примеси // *Неорганические материалы*. 1998; т.34, №2, с.165-178.
4. А.Д. Осипов Хрупкопластичный переход у силицидов тугоплавких металлов // *Порошковая металлургия*. 1992, № 9, с.88-91.
5. *Свойства элементов. В двух частях. Ч.1. Физические свойства*: Справочник. 2-е изд. М.: «Металлургия», 1976, 600 с.
6. В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов, Т.П. Черняева *Радиационные дефекты и набухание металлов*. Киев: «Наук. думка», 1988, 294 с.
7. Д.А. Мирзаев, В.М. Счастливец, В.Г. Ульянов и др. Влияние ускоренного охлаждения на полиморфное превращение в цирконии // *ФММ*. 2004, т.98, № 1, с.69-75.

ПРО РІВНОВАЖНІ КОЕФІЦІЄНТИ РОЗПОДІЛУ ДОМІШОК У ЕЛЕМЕНТІВ ІV-VI ГРУП ПСЕ

О.Д. Осипов

Розглянуто зв'язки між рівноважними коефіцієнтами розподілу домішок $K_{0\text{limB}}^A$ у ряді систем елементів IV-VI групи ПСЕ і параметрами P_b , що містять енергії іонізації, зарядні числа атомів і інші величини. Показано, що використання параметрів P_b дозволяє визначити значення $K_{0\text{limB}}^A$ для багатьох домішок в металах-розчинниках W, V, Zr виразами, аналогічними відомим, але без введення температур плавлення елементів.

ABOUT EQUILIBRIUM DISTRIBUTION COEFFICIENTS OF IMPURITIES AT ELEMENTS OF THE IV-VI GROUPS IN PERIODIC TABLE

A.D. Osipov

Communications between the equilibrium distribution coefficients OF impurities $K_{0\text{limB}}^A$ in some elements of the IV-VI group in periodic table and the R_b parameters, containing energies of ionization, charge numbers of atoms and other data, are considered. It is shown, that the use of the R_b parameters allows to define the values $K_{0\text{limB}}^A$ for many impurities in the metals-solvents W, V, Zr by known expressions, but without introduction of temperatures of melting of elements.