

## 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;  $P_{b1} \approx P_b = C_b (Z_b + Z^n) E_{vi}/E_{v0} d_0/d_b F_v$ ;  $Z_b$  – 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.

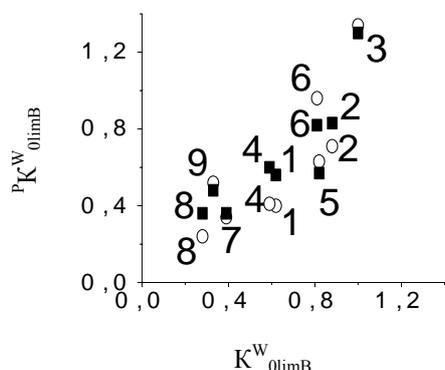


Рис. 1. Связь расчетных и экспериментальных равновесных коэффициентов распределения примесей в W:

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).

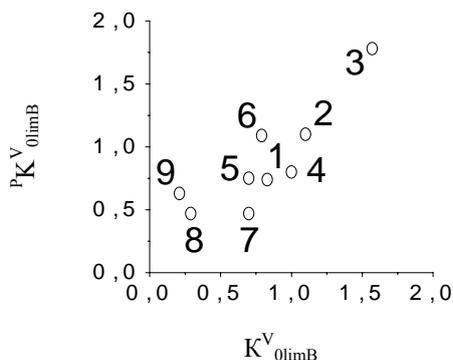


Рис. 2. Связь расчетных и экспериментальных равновесных коэффициентов распределения примесей в V:

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.

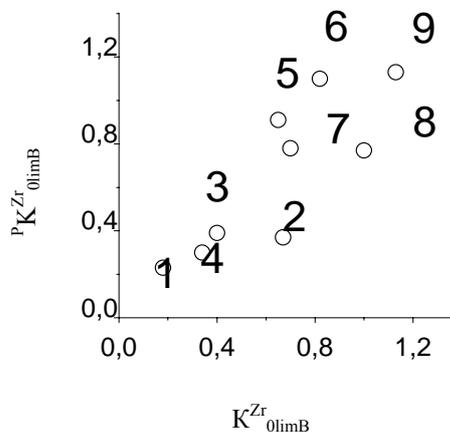


Рис. 3 Связь расчетных и экспериментальных равновесных коэффициентов распределения примесей в Zr:

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  $\chi$  ряда элементов.

Расчетные значения  $\chi^p$  для металлов IV-VI групп вычисляем из выражения:

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

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

Для циркония значения  $\chi^p$ , близкие к известным  $\chi$ , 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  $K_{0limB}^A$  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 распухание 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  $K_{0limB}^A$  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  $K_{0limB}^A$  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  $K_{0limB}^A$  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  $K_{0limB}^A$  for many impurities in the metals-solvents W, V, Zr by known expressions, but without introduction of temperatures of melting of elements.