

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СИСТЕМ С НЕОГРАНИЧЕННЫМИ ТВЕРДЫМИ РАСТВОРАМИ В СИСТЕМАХ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ VIIIA И IB ПЕРИОДОВ ТАБЛИЦЫ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

**А.И. Потекаев¹, С.Ф. Киселева², А.А. Клопотов^{1,2}, С.А. Поробова³,
Т.Н. Маркова², А.Н. Цветков², В.Д. Клопотов³**

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»,
Россия, Томск, пр. Ленина, 36;

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2;

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
E-mail: klopotovaa@tsuab.ru

GENERAL FORMATION REGULARITIES OF SYSTEMS WITH UNLIMITED SOLID SOLUTIONS IN SYSTEMS OF VIIIA AND IB PERIODS OF D.I. MENDELEEV'S PERIODIC TABLE

**A.I. Potekaev¹, S.F. Kiseleva², A.A. Klopotov^{1,2}, S.A. Porobova³,
T.N. Markova², A.N. Tsvetkov², V.D. Klopotov³**

¹Federal State Budget-funded Institution of Higher Education “National Research Tomsk State University”,
36 Lenina str., Tomsk, Russia;

²Federal State Budget-funded Institution of Higher Education “Tomsk State University of Architecture and Building”,
2 Solyanaya Sq., Tomsk, Russia;

³Federal State Budget-funded Institution of Higher Education “National Research Tomsk Polytechnic University”,
30 Lenina str., Tomsk, Russia
E-mail: klopotovaa@tsuab.ru

В данной работе приведены данные поиска общих закономерностей вида диаграмм состояния бинарных систем из элементов VIIIA и IB периодов таблицы Д.И. Менделеева от значений кристаллометрических и кристаллохимических параметров. Показано, что применение статистического графика в координатах $n_T - n_0$ (температурный n_T и n_0 – объемный факторы) позволяет установить, что в системах непрерывный ряд твердых растворов может происходить, только при определенном соотношении между n_T и n_0 факторами.

The paper brings the search data on general regularities in form of phase diagrams of binary systems of VIIIA and IB periods of D.I. Mendeleev's periodic table based on crystals' geometrical and chemical parameters. It has been shown that the use of $n_T - n_0$ statistic graph (n_T for temperature factor and n_0 for volume factor) allowed determining the occurrence of continuous rows of solid solutions only with a certain correlation between n_T and n_0 factors.

Повышенный интерес к диаграммам состояния бинарных систем из элементов VIIIA и IB периодов таблицы Д.И. Менделеева обусловлен наличием в этих системах твердых растворов и интерметаллических соединений, имеющих уникальные сочетания физико-механических свойств, важные магнитные и оптические характеристики.

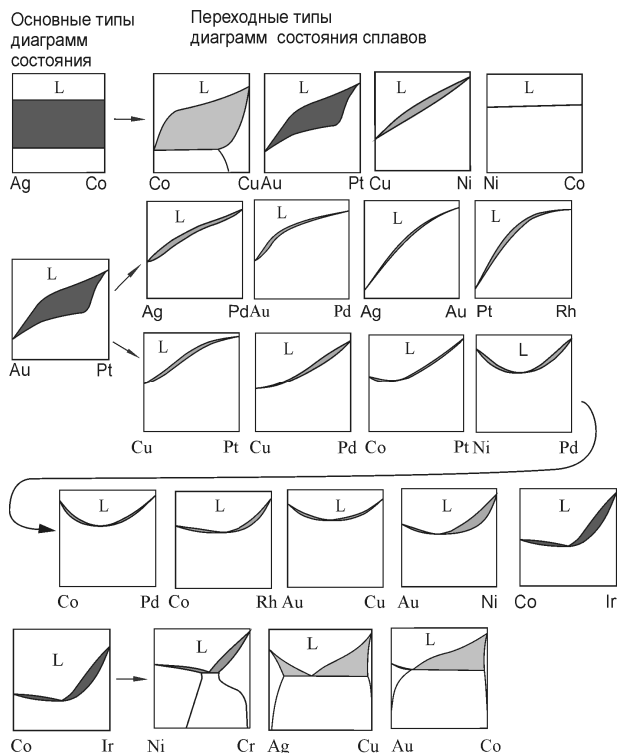


Рис. 1 - Схема эволюции диаграмм состояний, образованных из элементов VIII и IV периодов таблицы Д.И. Менделеева на основе классификации Т. А. Лебедева [2]

Цель данной работы - провести поиск общих закономерностей и корреляций между строением диаграмм состояния систем бинарных систем из элементов VIII и IV периодов таблицы Д.И. Менделеева и значениями кристаллометрическими и кристаллохимическими параметрами

Как известно из литературы в системах с неограниченными твердыми растворами в основном наблюдают существование трех типов кривых плавкости: 1) с максимумом; 2) монотонно повышающихся, типа «сигара»; 3) с минимумом (рис. 1) [1].

Согласно предложенной классификации Т.А Лебедевым [2], в нашей работе (рис. 1) построена схема эволюции диаграмм состояния кривых ликвидуса и солидуса.

Поскольку у металлических элементов, их твердых растворов и интерметаллических соединений обычно имеют место два типа связи: металлическая и ковалентная. Согласно литературным данным [1], считают, что переход от металлической связи к ковалентной происходит постепенно. Это отражает ситуацию, что в большинстве случаев при взаимодействии металлических компонентов одновременно присутствуют два типа связи.

При таком изменении вкладов в межатомные взаимодействия закономерным образом изменяются и физические свойства соединений. Это хорошо прослеживается на температурах плавления и теплоте образования соединений. Эти свойства как раз и характеризуют прочность межатомной связи. Теплота образования, по-видимому, может в определенной степени характеризовать также тип связи. Установлено, что наименьшую теплоту образования имеют соединения с чисто металлической связью, более высокую – соединения с ковалентной связью и максимальную – соединения с ионной связью.

Исходя из этих представлений в [1] для такой оценки предложено использовать энтропийный фактор, который определяется как отношение энтропии плавления компонентов: $n_S = S_A/S_B$. Здесь S_A и S_B энтропии плавления элементов А и В соответственно. Отношение подсчитывается при $S_A > S_B$. Конкретные пороговые значения n_S , определяющие возможность того или иного типа взаимодействия определены при помощи статистического анализа всех известных бинарных фазовых диаграмм [1].

Эти пороговые значения образования неограниченных твердых растворов для бинарных систем представлено в виде: $n_S \leq 1.10$.

На рис. 2,а представлена гистограмма распределения энтропийного фактора n_S в бинарных системах, образованных из элементов VIII и IV Периодической таблицы. Видно, что в основном в этих бинарных системах энтропийный фактор имеет значения от 1 до 1.05. «Хвост» гистограммы со стороны наименьших значений обрывается на значении 1.0

энтропийного фактора. Таким образом, для рассматриваемых нами систем условие образования неограниченных твердых растворов удовлетворяет критерию по энтропийному фактору.

На рис. 2, б, в приведены гистограммы распределения размерных факторов (отношения радиусов $n_R=R_A/R_B$ и атомных объемов элементов $n_\Omega=\Omega_A/\Omega_B$) в системах, образованных из элементов VIIA и IB Периодической таблицы от соотношения радиусов атомов и от соотношения атомных объемов. Видно, что распределения от соотношения размеров атомов, независимо от того, что эти соотношения имеют линейный или объемный характер (n_R и n_Ω), практически равномерным образом распределены в интервалах значений от 1.0 до 1.16 и от 1.0 до 1.58 для соотношений R_A/R_B и Ω_A/Ω_B , соответственно.

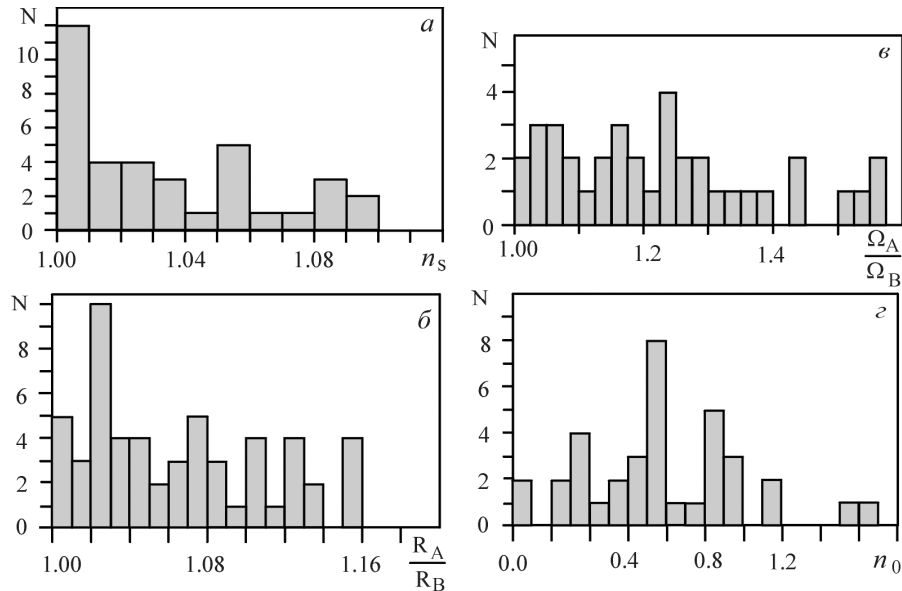


Рис. 2 - Гистограммы распределения факторов в системах, образованных из элементов VIIA и IB периодов таблицы Д.И. Менделеева: а – энтропийного n_s ; б – соотношения радиусов атомов n_R ; в – соотношения атомных объемов n_Ω ; г – объемного n_0

В [1] показано, что для анализа критерия образования твердых растворов в бинарных диаграммах состояния необходимо использовать объемный параметр n_0 , который содержит одновременно два вида размерных параметров n_R и n_Ω . Этот полный объемный фактор n_0 подсчитывается как сумма трех слагаемых:

$$n_0 = n_\Omega + b_{\text{ЭФ}} = [(n_R)^3 - 1] + [n_\Omega - 1] + b_{\text{ЭФ}}, \quad (1)$$

$$b_{\text{ЭФ}} = b_{\text{MAX}} [1 - n_\Omega], \quad (2)$$

$$b_{\text{MAX}} = 0,75 \times (U_{\text{ЭФ}A} - U_{\text{ЭФ}B}) = 0,75 \times \Delta U_{\text{ЭФ}}. \quad (3)$$

Здесь $U_{\text{ЭФ}A}$ и $U_{\text{ЭФ}B}$ – эффективные ионизационные потенциалы элементов сорта А и сорта В соответственно.

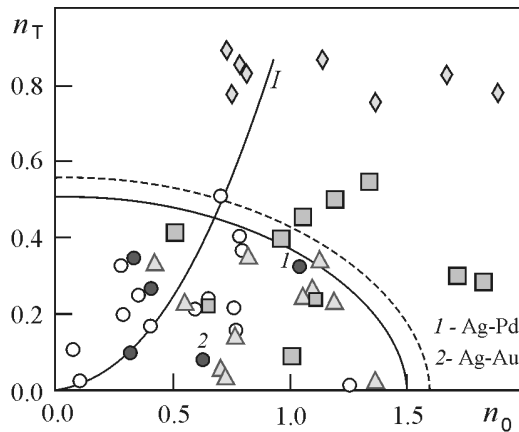
Гистограмма распределения объемного параметра n_0 в системах, образованных из элементов VIIA и IB периодов таблицы Д.И. Менделеева, показывает, что существует интервал наиболее благоприятных значений параметра n_0 (рис. 2, г). Этот интервал приходится на значения от 0.2 до 1.2.

Таким образом, объемный фактор n_0 , в отличие от размерных факторов n_R и n_Ω , которые «размазаны» равномерным образом на всем интервале возможных значений, распределение показывает существование интервала наиболее вероятных значений параметра n_0 (рис. 2, г).

Для дальнейшего анализа используем статистический график в координатах $n_T - n_0$ (рис. 3). Здесь температурный фактор n_T , определяемый выражением: $n_T = 1 - T_A/T_B$. Где T_A и T_B температуры плавления элементов сорта А и В, соответственно и всегда подсчитывается при $T_A < T_B$ и, следовательно, всегда $0 < n_T < 1.0$.

На графике в координатах $n_T - n_0$ (рис. 3) каждая система обозначается соответствующей точкой для систем, образованных из элементов VIIA и IB периодов таблицы Д.И. Менделеева. Экспериментальные точки расположены внутри области, ограниченной осями координат и дугой эллипса. Пунктиром ограничена дополнительная область протяженностью 0,05 ед., в которую точки могут попасть за счет неточности значений физико-химических величин.

При благоприятном n_T ограничение растворимости может быть ограничено величиной искажений кристаллической решетки компонентов за счет разных размеров атомов разного сорта.



- Диаграммы с линиями солидус-ликвидус «сигарообразного» вида
- △ Диаграммы с линиями солидус-ликвидус с минимумом
- Диаграммы с ограниченными твердыми растворами
- ◇ Системы на основе Ga-Me

Рис. 3 - Статистический график для систем, образованных из элементов VIIIA и IB Периодической таблицы и систем с Ga

зависимости $n_T = n_0^2$ (кривая I на рис. 3). Для сравнения приведены данные, полученные для и систем Ga с элементами VIIIA и IB Периодической таблицы, в которых области твердых растворов значительно ограничены.

Поэтому, образование в системах непрерывных рядов твердых растворов может происходить, только при определенном соотношении между n_T и n_0 факторами. Для рассматриваемых систем, в которых образуется непрерывный ряд твердых растворов, экспериментальные точки находятся внутри области, ограниченной дугой эллипса, на диаграмме в координатах $n_T - n_0$ (рис. 3). Системы, в которых существуют разрывы растворимости, находятся в основном за дугой этого эллипса.

Параболическая зависимость $n_T = n_0^2$ (кривая I на рис. 3) является границей между двумя типами формы линий солидус-ликвидус. Слева от этой параболической зависимости находятся точки от диаграмм, в которых наблюдается «сигарообразные» линии солидус-ликвидус.

Диаграммы, которые имеют минимумы на линиях солидус-ликвидус, находятся справа от параболической

Список использованных источников:

1. *Воздвиженский В.М.* Прогноз двойных диаграмм состояния. По статистическим критериям. – М.: Металлургия. 1972. 326 с.
2. *Лебедев Т.А.* Некоторые вопросы общей теории сплавов. – Ленинград: Газетно-журнальная книга. 1951. 136 с.