

## О РАВНОВЕСНЫХ КОЭФФИЦИЕНТАХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В Ti, Zr, Hf

А.Д. Осипов

ННЦ «Харьковский физико-технический институт»,  
г. Харьков, Украина

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

Для характеристик растворимости примесей в металлах установлены различные зависимости, корреляционные соотношения, связи с энергией кристаллической решетки, атомными размерами, валентностью, температурами плавления элементов и др. [1,2]. Важными характеристиками растворимости примесей  $B$  в металле  $A$  являются равновесные коэффициенты распределения примесей  $K_{OB}^A$ , которые определяются отношением концентраций примесей  $C_{SB}$ ,  $C_{LB}$  в твердой и жидкой фазах соответственно [2].

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

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

где  $C_{1A}$ ,  $C_{2A}$  – постоянные для данного металла-растворителя  $A$ ;  $T_{MB}^{\text{пл}}$  – температуры плавления элементов примеси  $B$  для данной кристаллической решетки. Для некоторых примесей используются гипотетические температуры плавления  $T_{MB}^{\text{гип}}$  [2].

Для многих систем металл-растворитель-примесь зависимости аналогичные (1) трудно использовать или они неизвестны [2]. Отмечаются значительные отклонения расчетных характеристик растворимости примесей от экспериментальных данных, их разброс, трудности учета влияния многих факторов в ряде систем [2, 3].

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 в металлах-растворителях Ti, Zr, Hf и параметрами, включающими энергии ионизации атомов, зарядовые числа и другие величины. Используются параметры  $P_b$ , аналогичные введенным ранее [4], содержащие комплекс функций атомно-электронных величин.

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

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

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

При вычислениях принимается:

$K_{OB} = 1$ ;  $C_b = 3,6$ ;  $C_2 = 1$ ;  $F_v = 1$ ; далее указаны индексы “ $i$ ” при  $E_i$ .

На рис. 1-3 показаны связи с экспериментальными равновесными коэффициентами распределения примесей  $K_{0\text{limB}}^A$  [2, 3] их расчетных значений  ${}^P K_{0\text{limB}}^A$  для титана, циркония, гафния. На рис. 1 приведена связь для металла-растворителя титана.

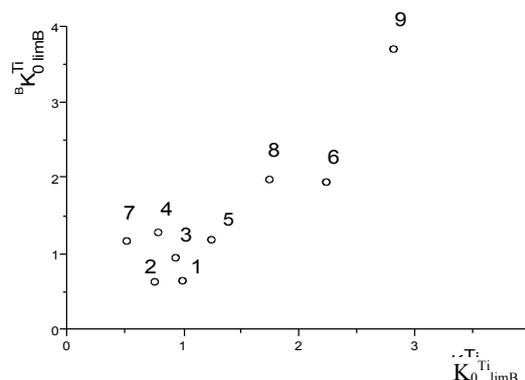


Рис. 1. Связь расчетных и экспериментальных равновесных коэффициентов распределения примесей в Ti:

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

При вычислениях для  $Ti$  принимались следующие значения величин в формуле (2):  $C_1=10,5$ ;  $P_A=2,6$ . Для примесей  $Z_b$  равны в основном 4, для  $Cr$   $Z_i=3$ ,  $i=7$ .

На рис. 2 показана связь с экспериментальными данными [2, 3] расчетных равновесных коэффициентов распределения примесей в  $Zr$ .

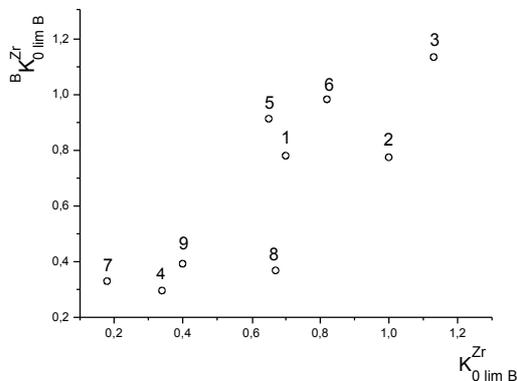


Рис. 2. Связь расчетных и экспериментальных равновесных коэффициентов распределения примесей в  $Zr$ :  
1 -  $Ti$ ; 2 -  $Zr$ ; 3 -  $Hf$ ; 4 -  $V$ ; 5 -  $Nb$ ; 6 -  $Ta$ ; 7 -  $Cr$ ;  
8 -  $Mo$ ; 9 -  $W$

Относительно близкие к экспериментальным данным [2, 3] расчетные значения получены при следующих величинах в (2):

$C_1 = 10^3$ ;  $P_A = 2,3$ ;  $Z_b$  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  $Hf$ .

На рис. 3 приведены зависимости для гафния.

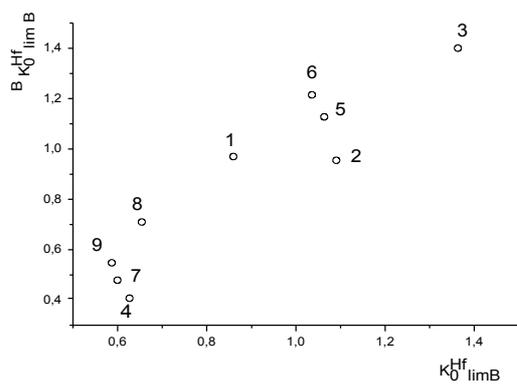


Рис. 3. Связь расчетных и экспериментальных равновесных коэффициентов распределения примесей в  $Hf$ :  
1 -  $Ti$ ; 2 -  $Zr$ ; 3 -  $Hf$ ; 4 -  $V$ ; 5 -  $Nb$ ; 6 -  $Ta$ ; 7 -  $Cr$ ;  
8 -  $Mo$ ; 9 -  $W$

При вычислениях коэффициентов распределения для  $Hf$  в формуле (2) использовались такие же значения величин, как и для  $Zr$ .

Как видно из рис. 1-3, имеются определенные соответствия экспериментальным данным [2, 3]

расчетных коэффициентов, вычисленных по формуле (2) при использованных значениях величин у ряда примесей для металлов-растворителей  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $Hf$ .

При изучении характеристик растворимости примесей в металлах необходимо учитывать много факторов, в частности, определяющих энергии связи атомов, образования соединений, межатомные расстояния, длины связей, электроотрицательности и др. [1, 2].

Функции величин, содержащихся в параметрах  $P_b$  выражения (2), в значительной мере определяют характеристики энергий взаимодействий у многих систем элементов.

Используя функции, аналогичные применяемым в (2), энтальпии образования ряда соединений, в частности,  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $Hf$  можно оценить из упрощенного выражения, имеющего вид:

$$\Delta H^P = (C_1 H_1 - C_2 H_2 \pm C_3 H_3)(m + n). \quad (3)$$

Для ряда соединений  $A_m B_n$  металлов  $A$  с хлором  $B$  принимается следующее:

$$C_1 H_1 = H_0 (H_1^A \cdot H_1^B)^{0,5} \cdot F_{Z1}^A, \quad H_1 = F_E^A \cdot F_d^A,$$

$$H_0 = 1,5 \text{ кДж/моль}, \quad H_1^B = 170; \quad F_{Z1}^A = Z_{b1} + C_{Z1} (Z^a)^A,$$

$$Z_{b1} = 1, \quad C_{Z1} = 5 \cdot 10^{-2}, \quad C_2 H_2, \quad C_3 H_3 \quad - \text{ малые составляющие.}$$

Индексы  $A$  и  $B$  относятся к атомам  $A$  и  $B$ . Функции

$F_E^A, F_d^A$  и другие в (3) такие же, как и в выражении (2) для атомов  $A$  и  $B$ .

Для ряда соединений металлов с хлором величины  $-\Delta H^P$ , вычисленные по (3), отличаются от экспериментальных данных [6, 7], в основном, в пределах  $\sim 20\%$  при значениях  $E_{vi}^A = E_7$  для  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $Hf$ . Расчетное значение  $d_b - d_b^P$  для ряда элементов можно оценить из выражения:

$$d^P = d_1 (F_E)^{-\beta} + d, \quad (4)$$

где  $d_1 = 2,8$  нм;  $d_2$  - малая величина;  $\beta = 0,5$ .

Функции  $F_E$  связаны с электроотрицательностью  $\chi$  элементов. Расчетные значения электроотрицательности  $\chi^P$  для рассматриваемых элементов можно оценить из выражения:

$$\chi^P = \chi_o (F_E)^{\beta} + \chi_1, \quad (5)$$

где  $\chi_o = 0,1$ ;  $\chi_1$  - малая величина.

Значения  $d^P$  и  $\chi^P$ , вычисленные по (4) и (5), отличаются от известных величин [6] в пределах  $15\%$  при  $E_{vi} = E_7$  для  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $Hf$ .

## ВЫВОДЫ

Таким образом, показано, что равновесные коэффициенты распределения примесей  $K_{0limB}^A$  многих элементов в металлах-растворителях  $Ti$ ,  $Zr$ ,

Hf и некоторые другие их 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.*Кристаллизация из расплавов*: Справ. изд. /Пер. с нем. М. Бартел, Э. Буринг, К. Хайн, Л.М. Кухарж. 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 2 ч. Ч. 1. Физические свойства: Справочник. 2-е изд. М.: «Металлургия», 1976, 600 с.

6.К. Дж. Смитлз. *Металлы*: Справ. изд. /Пер. с англ. 1980, 447с.

7.К.С. Краснов, Н.В. Филипенко, В.А. Бобкова и др. *Молекулярные постоянные неорганических соединений*: Справочник /Под ред. докт. хим. наук К.С. Краснова. Л.: «Химия», 1979, 448 с.

### ПРО РІВНОВАЖНІ КОЕФІЦІЄНТИ РОЗПОДІЛУ ДОМІШОК У Ti, Zr, Hf

*О.Д. Осипов*

Розглянуто зв'язки між рівноважними коефіцієнтами розподілу домішок  $K_{0\text{limB}}^A$  у ряді систем елементів і параметрами  $P_b$ , які містять енергії іонізації, зарядові числа атомів та інші величини. Показано, що використання параметрів  $P_b$  дозволяє визначити величину  $K_{0\text{limB}}^A$  для ряду домішок в металах-розчинниках Ti, Zr, Hf виразами, аналогічними відомим, але без введення температур плавлення елементів.

### ABOUT EQUILIBRIUM COEFFICIENTS OF IMPURITY DISTRIBUTIONS IN Ti, Zr, Hf

*A.D. Osipov*

The paper deals with the relationship between equilibrium coefficients of impurity distributions  $K_{0\text{limB}}^A$  in metals and parameters  $P_{bi}$  that include charge number atom ionization energies and other quantities. It is shown that with the parameters  $P_b$  it appears to determine the  $K_{0\text{limB}}^A$  values for a number of impurities comprised in metals solvents Ti, Zr, Hf using the expressions similar to the known ones, but without introducing the melting temperatures of elements.