

О зависимостях характеристик поверхностной энергии у некоторых материалов, содержащих элементы IV – VI групп / А.Д. ОСИПОВ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53 (1095). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 173 – 178. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

Показано, що величини поверхневої енергії у низки матеріалів, що містять елементи IV-VI груп в значній мірі визначаються комплектами функцій, що включають характерні атомно-електронні величини.

Ключові слова: поверхнева енергія, матеріали, що містять елементи IV – VI груп, залежності ефективних потенціалів.

UDC 536.548

About dependancies characteristics of surface energy in some materials, which include elements IV – VI group / A.D. OSIPOV // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 53 (1095). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 173 – 178. – Bibliogr.: 6 names. – ISSN 2079-0821.

It is demonstrated that the characteristics of surface energy in some materials, which include elements of the IV-VI groups are significantly determined by the complete series of functions of effective potentials including characteristic values of atomic and electronic quantities.

Keywords: surface energy, elements of the IV – VI groups, effective potentials.

УДК 536.548

А.Д. ОСИПОВ, науч. сотруд., ННЦ ХФТИ, г. Харьков

О ЗАВИСИМОСТЯХ ТЕМПЕРАТУР ИЗМЕНЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЙ ТЕЧЕНИЯ У НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ И ДРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Предложены выражения для определения температур сильного изменения напряжений течения, плавления у некоторых элементов IV группы. Показано, что использованные зависимости функций эффективных потенциалов, характерных атомно-электронных величин в значительной мере определяют отмеченные свойства, особенности у элементов IV группы, а также энтальпии образования некоторых их соединений.

Ключевые слова: температуры изменения напряжений течения, плавления, элементы IV группы, эффективные потенциалы.

Введение. При изучении характеристик хрупко-вязкого перехода (ХВП) у тугоплавких и других материалов, температур перехода T_x , сильного изменения напряжений течения T_t , твердости T_μ , связанных с ХВП, температур полиморфных превращений T_p элементов, изменения энергий связи в различных системах и других свойств материалов используется много методов,

потенциалов межатомных взаимодействий. Проведенные исследования показали, что для некоторых силицидов металлов V – VI групп как и других материалов имеются связи T_T с параметрами, содержащими температуры плавления T_m , энергии межатомных взаимодействий [1 – 6].

При этом в ряде случаев установлены соотношения:

$$T_T = f_T T_m,$$

где $f_T = 0,5 \pm 0,2$.

Такие же зависимости наблюдаются также для T_{μ} , пластических свойств, в частности у Si, C (алмаз), прочности у Mo, W, Hf в области повышенных температур, начала адгезии. Аналогичные соотношения выполняются для T_p у Ti, Zr, Sn, La и других материалов [3, 8 и др.].

Изучение отмеченных свойств в ряде случаев встречает значительные трудности и необходимо выяснение наиболее существенных факторов, степеней их влияния, зависимостей от фундаментальных величин.

© А.Д. Осипов, 2014

В работе [7] и других при определении температур ХВП у некоторых силицидов металлов V, VI групп использованы зависимости, содержащие комплексы функций характерных величин зарядов, потенциалов ионизации атомов.

Зависимости, аналогичные применяемым в работе [7] и других, можно использовать также для определения ряда свойств в приближенном методе эффективных потенциалов (ЭП). В методе ЭП учитывается модельное программирование, определяющее наиболее вероятные или характерные значения величин, степени их влияния. Во многих случаях выделяются, как основные, факторы зарядовые, энергоимпульсные, наноструктурные и другие, определяющие необходимое приближение. При использовании метода ЭП обнаружены новые зависимости для ряда свойств материалов.

Целями данной работы являются определение связей температур сильного изменения напряжений течения, плавления у некоторых элементов IV группы, энтальпий образования их соединений при использовании эффективных потенциалов, их составляющих U_1 , включающих модельные зависимости, характерные значения атомно-электронных величин.

При вычислениях T_m^t и других свойств учитываются электронные конфигурации атомов, характерные значения величин, энергетических состоя-

ний, составляющих ЭП.

Математическая модель. Используя зависимости, аналогичные применяемым в работе [7] и других, выделяя наиболее существенные факторы, расчетные температуры плавления T_m^t для многих элементов можно оценить из упрощенного выражения:

$$T_m^t = \sum_e T_{me} U_{me} \pm \Delta T_m \approx T_{m1} \cdot U_{m1}, \quad (1)$$

где T_{m1} – постоянная, К. $U_{m1} = V_d \cdot V_z \cdot V_p \cdot V_v \cdot V_e$, $V_d = d_0/d_e$, d – межатомные расстояния, нм [8, 9], $d_0 = 0,1$ нм. $V_z = (f_a Z_a^\alpha + f_b Z_b + f_z)$, Z_a, Z_b – зарядовые числа и числа электронов связи атомов; f_a, f_b – функции, учитывающие степени влияния Z_a, Z_b , $\alpha \approx 0,7$. $V_p = \sum_e f_{pe} P_e$, $P_e \approx f_{p1} I_{vi}/I_{ki}$, $I_{vi} \approx I_i + I_v$, I_i – i -ый потенциал ионизации атомов, eV [8], I_v, I_{ki} – величины, аналогичные I_i ; f_{p1} – функции, аналогичные f_b и, в частности, матричные элементы; $\Delta T_m, V_e, f_z, I_v$ – дополнительные составляющие; f_z – величина, малая для многих элементов.

Результаты вычислений. В таблице 1 приведены вычисленные по формуле (1) расчетные T_m^t и известные температуры плавления T_m для ряда элементов IV группы, температуры изменения напряжений течения – T_T^t, T_T , средние характеристические температуры, Θ_D^t, Θ_D [3, 8, 10].

Таблица 1 – Расчетные (1) и известные [3,8,10] температуры изменения напряжений течения (T_T^t, T_T), плавления (T_m^t, T_m), характеристические температуры (Θ_D^t, Θ_D) у некоторых элементов, К

Свойства	Материал					
	Ti	Zr	Hf	C	Si	Ge
T_T^t	–	–	1200	2070	1070	840
T_T	–	–	900 – 1020	1800 – 1900	950 – 1100	800 – 900
T_m^t	2100	2090	2400	4100	2130	1690
T_m	1941	2128	2222	4020	1688	1210
Θ_D^t	440	320	230	1500	700	390
Θ_D	440с	270	220	1860	670	370

При определении T_m^t использованы значения величин, аналогичные

применяемым в работе [7] и других с учетом электронных конфигураций атомов.

$$f_a = f_b = f_{p1} = 1; \quad V_v = V_e = 1, \quad T_{m1} \approx 25\text{K}, \quad I_v - \text{малая величина.}$$

При использовании зависимостей выражения (1) определены такие отношения T_m^t/T_m и T_T^t/T_T у некоторых других элементов.

$$T_m^t/T_m = 80/87 \text{ у Ar; } 120/115 - \text{Kr; } 140/161 - \text{Xe; } 200/202 - \text{Rn.}$$

Отношение расчетных T_T^t к известным T_T [8] следующие:

$$T_T^t/T_T = 40/(53 - 65) \text{ у Ar; } 60/(75 - 90) - \text{Kr; } 70/(103 - 124) - \text{Xe.}$$

При определении T_T^t , или температур изменения твердости, в частности, у алмаза, предела текучести у Hf, в выражении (1) использованы $f_{p1} = 0,5$.

Такие же значения величин определяют температуры полиморфных превращений T_p^t у Ti, Zr. Отношение $T_p^t/T_p = 1050/1158$ у Ti, $1050/1135$ у Zr. Близкие соотношения выполняются также для Sn, La, Sn, Gd, Co и других элементов. Значения T_T отличаются по данным различных источников, но в то же время наблюдаются особенности изменения ряда свойств в отмеченных интервалах температур.

Комплекты зависимостей, величин использованным в (1), определяют также характеристические температуры Θ_D . Расчетные Θ_D^t у ряда элементов определяются выражением: $\Theta_D^t = \Theta_{D1}(U_{mD})^{0,5}$, где $\Theta_{D1} = 16 T_{m1}$, $U_{mD} = U_{m1}/M$, M – атомная масса элементов.

При определении T_T^t , или температур изменения твердости, в частности, у алмаза, предела текучести у Hf, в выражении (1) использованы $f_{p1} = 0,5$.

Такие же значения величин определяют температуры полиморфных превращений T_p^t у Ti, Zr. Отношение $T_p^t/T_p = 1050/1158$ у Ti, $1050/1135$ у Zr. Близкие соотношения выполняются также для Sn, La, Sn, Gd, Co и других элементов.

Значения T_T отличаются по данным различных источников, но в то же время наблюдаются особенности изменения ряда свойств в отмеченных интервалах температур.

Комплекты зависимостей, величин использованным в (1), определяют также характеристические температуры Θ_D . Расчетные Θ_D^t у ряда элементов определяются выражением: $\Theta_D^t = \Theta_{D1}(U_{mD})^{0,5}$, где $\Theta_{D1} = 16 T_{m1}$, $U_{mD} = U_{m1}/M$, M –

атомная масса элементов. Расчетные межатомные расстояния d^t у ряда элементов можно оценить из упрощенного выражения:

$$d^t = d_1(I_{ki}/I_{vi})^{0,5} + d_2Z_b + d_3x_d \quad (2)$$

где d_1, d_2, d_3 – постоянные, нм.

Для вычисления d^t у ряда элементов используются следующие значения величин: $d_1 = 2,8$ нм, $d_2 = 5 \cdot 10^{-5}$ нм, d_3x_d – малая величина; $I_{ki} = I_eV$, $I_{vi} = I_i$; I_i имеет такие же или близкие значения к тем, которые использованы при вычислениях T_m^t . При этом получены следующие значения для средних величин d у элементов: $d^t/d = 2,56/2,92$ для Ti, $2,8/3,2$ – Zr; $3,0/3,16$ – Hf; $2,37/2,35$ – Si. Комплекты зависимостей, величин ЭП, определяют также энергии связей, энтальпии образования у ряда соединений, другие свойства.

Выделяя наиболее существенные факторы, расчетные энтальпий образования $-\Delta H_f^t$ у многих соединений A_mB_n можно оценить из упрощенного выражения:

$$-\Delta H_f^t = H_{f1}U_{f1} - H_{f2}U_{f2} \pm H_f \quad (3)$$

где H_{f1}, H_{f2} – постоянные, кJ/mol; H_f – дополнительное составляющее.

Основной вклад в ΔH_f^t определяется зависимостями U_{f1} , аналогичными U_{m1} значениями величин, использованным в (1) для атомов А и В с учетом корректирующих факторов. Для некоторых силицидов при $H_{f1} = 2$ кJ/mol отношение средних расчетных $-\Delta H_f^t$ к известным $-\Delta H_{f298}$ кJ/mol [5,9] следующие: $\Delta H_f^t/\Delta H_{f298} = 600/560$ для Ti_5Si_3 ; $650/613$ – Zr_5Si_3 ; $650/563$ – Hf_5Si_3 .

Аналогичные зависимости выполняются также для ряда других соединений, в частности содержащих Ti, Zr, Hf, Si, Cl, F.

Выводы.

Из приведенных данных видно, что имеются определенные соответствия расчетных и известных данных. Это может свидетельствовать о том, что предложенные комплекты зависимостей эффективных потенциалов, в частности включающих характерные значения величин зарядовых, связанных с потенциалами ионизации атомов, наноструктурных и других, в значительной мере определяют рассмотренные свойства, их связи у исследованных материалов.

Список литературы: 1. *Трефилов В.И.* Физические основы прочности тугоплавких металлов / *В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов.* – К.: «Наукова думка», 1975. – 316 с. 2. *Марч Н.* Теория неоднородного электронного газа / [*Н. Марч, В. Кон, П. Вашишта, и др.*]; под ред. *С. Лундквиста, Н. Марча.* – [Пер. с англ.]. – М.: Мир, 1987. – 399 с. 3. *Шпатковская Г.В.* Квазиклассическая модель строения вещества / *Г.В. Шпатковская* // УФН. – 2012. – Т. 182, № 5, – С. 457 – 494. 4. *Собко А.А.* Термодинамическое обоснование эвристических выражений для теплоты перехода фазовых превращений первого рода / *А.А. Собко* // ДАН. – 2007. – Т. 417, № 3. – С. 326 – 327. 5. *Самсонов Г.В.* Силициды / *Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь.* – М.: «Металлургия», 1979. – 272 с. 6. *Магомедов М.Н.* О новом «поверхностном» критерии плавления / *М.Н. Магомедов* // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83, Вып. 6. – С. 155 – 158. 7. *Осипов А.Д.* Хрупкопластичный переход у силицидов тугоплавких металлов / *А.Д. Осипов* // Порошковая металлургия. – 1992. – № 9. – С. 88 – 91. 8. *Андреева Т.В.* Свойства элементов: справочник в 2 ч. / [*Т.В. Андреева, А.С. Болгар, М.В. Власова и др.*]; под ред. *Г.В. Самсонова.* – [2-е изд.]. – М.: «Металлургия», 1976. – Ч. 1: Физические свойства. – 600 с. 9. *Верятин У.Д.* Термодинамические свойства неорганических веществ: справочник / [*У.Д. Верятин, В.П. Машеров, Н.Г. Рябцев и др.*]. – М.: Атомиздат, 1968. – 460 с. 10. *Краснов К.С.* Молекулярные постоянные неорганических соединений: справочник / [*К.С. Краснов, Н.В. Филиппенко, В.А. Бабкова и др.*]; под ред. *К.С. Краснова.* – Л.: Химия, 1979. – 448 с. 11. *Красовский А.И.* Фторидный процесс получения вольфрама. Физико-химические основы. Свойства металла. / [*А.И. Красовский, Р.К. Чужко, В.А. Трегулов и др.*]. – М.: Наука, 1981. – 260 с.

References: 1. *Trefilov V.I.* The Physical Basics of Strength in Refractory Metals / *V.I. Trefilov, Yu.V. Milman, S.A. Firstov.* – Kiev: Naukova dumka, 1975. – 316 p. 2. *March H.* The Theory of Heterogenic Electronic Gas / [*H. March, V. Kohn, P. Vashishta et all.*]; ed. by *S. Lundqvist & N. March.* – N.-Y. – London: Plenum Press, 1983. – 399 p. 3. *Shpatkovskaia G.V.* Semiclassical model of the structure of matter / *G.V. Shpatkovskaia* // PHYSICS-USPEKHI. – 2012. – Vol. 55, № 5. – P. 429 – 464. 4. *Sobko A.A.* Thermodynamic justification heuristic expressions for heat transfer of phase transformation of the first kind / *A.A. Sobko* // Doklady Akademii Nauk. – 2007. – Vol. 417, № 3. – P. 326 – 327. 5. *Samsonov G.V.* Silicides / *G.V. Samsonov, LA. Dvorina, B.M. Rud'.* – Moscow: Metallurgiiia, 1979. – 272 с. 6. *Magomedov M.N.* About of new «surface» criteries of melting / *M.N. Magomedov* // Journal of technical physics. – 2013. – Vol. 83, Iss. 6. – P. 155 – 158. 7. *Osipov A.D.* Britte-ductile transition in silicides of refractory metals / *A.D. Osipov* // Powder Metallurgy. – 1992. – № 9. – P. 88 – 91. 8. *Andreeva T.V.* Svoistva elementov: reference book in 2 ch. / [*T.V. Andreeva, A.S. Bolgar, M.V. Vlasova et all.*]; ed. by *G.V. Samsonov.* – [2 ed.]. – Moscow: Metallurgy, 1976. – Ch. 1: Physical properties. – 600 p. 9. *Veriatin U.D.* Thermodynamic Properties of Inorganic Substances / [*U.D. Veriatin, V.P. Mashirev, RG. Riabtsev et all.*]. – Moscow: Atomlzdlat, 1965. – 460 p. 10. *Krasnov K.S.* Molecular Constants of Inorganic Compounds / [*K.S. Krasnov, N.V. Filippenko, V.A. Babkova et all.*]; ed. by *K.S. Krasnov.* – Leningrad: Khimiia, 1979. – 448 p. 11. *Krasovskii A.I.* A Fluoiride-Specific Process of Tungsten Winning. Physics and Chemistry Basics. The Metal Properties. / [*A.I. Krasovskii, R.K. Chuzhko, V.R. Tregulov et all.*]. – Moscow: Nauka, 1981. – 261 p.

Поступила в редколлегию (*Received by the editorial board*) 26.11.14

УДК 536.548

Про залежності температур зміни напружень течії у деяких елементів IV групи та інших характеристик. / О.Д. ОСІПОВ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. XXX – XXX. – Бібліогр.: 11 назв.

Пропоновані вирази для визначення температур сильної зміни напружень течії, плавлення у ряду елементів. Показано, що використання залежностей ефективних потенціалів, їх характерних величин в значній мірі визначають відмічені властивості у елементів IV групи, а також ентальпії утворення у деяких їх сполук.

Ключові слова: температури зміни напружень течії, плавлення, елементи IV групи, ефективні потенціали.

UDC 536.548

Of dependancies of flow stress temperature in several elements of the IV group and other features. / A.D. OSIPOV // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. XXX – XXX. – Bibliogr.: 11 names.

Expressions for determining strong change of flow stress and melting temperatures in a number of elements of the IV group were proposed. It was shown that the employed dependencies of effective potentials and their characteristic atomic-electron values significantly defined the marked properties of several elements of the IV group as well as the enthalpies of formation in several their compounds.

Keywords: strong change of flow stress temperature, elements of the IV group, effective potentials.

Зміст