

## ГЕОМЕТРИЧНА ФОРМА ЛІКВІДУСА В БІНАРНИХ СИСТЕМАХ З СПОЛУКАМИ, ЩО ПРОЯВЛЯЮТЬ КОНГРУЕНТНИЙ ХАРАКТЕР ТОПЛЕННЯ

Пащенко В.Ю.<sup>1</sup>, Гвоздівський Є.Є.<sup>1</sup>, Денисюк Р.О.<sup>1</sup>,  
Бондар А.А.<sup>2</sup>, Гриців В.І.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Житомирський державний університет імені Івана Франка

<sup>2</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України

Аналітичний опис лінії ліквідуса бінарних систем є актуальною задачею теорії діаграм стану. Діаграма стану в графічній формі відображає характер фазових рівноваг, проте не дозволяє без змін передавати інформацію від одного користувача до іншого як в даний час так і з покоління в покоління. Збереження інформації про характер фазових рівноваг в графічній формі наближене і недостатньо точне. Геометричний образ діаграми стану лише якісно показує характер фазових рівноваг. Для виконання операцій обчислення необхідно мати аналітичні рівняння основних ліній фазових рівноваг.

Мета даної роботи полягає у виявленні геометричної форми лінії ліквідуса в бінарних системах з сполуками, що проявляють конгруентний характер топлення. В роботі приведені результати аналітичної обробки частини лінії ліквідуса системи, утвореної елементом IIIA групи Бором та елементом IVB групи Титаном.

Алгоритм процесу переведення лінії із графічного вигляду в аналітичний складається із декількох кроків.

1. Збір, аналіз, узагальнення та критичний науково-обґрунтований відбір правильних результатів з масиву відомих. На даний час експериментально досліджена досить значна кількість діаграм стану. Тепер стає актуальною задача не лише дослідження нових діаграм стану, а кваліфікована обробка результатів попередніх досліджень так званої есесмент (від англ. *assessment*). Есесмент, як метод критичного аналізу, дає можливість систематизувати розрізнені експериментальні дані і скласти цілісну картину про явища, що протікають в системі. Використання методів хімічної термодинаміки до фазових рівноваг і розгляд в єдності термодинамічних і “фазових” параметрів допоможе створити цілісну картину про характер фізико-хімічної взаємодії.

2. Візуальний аналіз лінії ліквідуса для виявлення її образу з метою встановити форму кривої ліквідуса (гладка, лінійна, ввігнута, опукла), оцінити швидкість зміни температури із складом та встановити наявність перегинів. Це дає можливість створити уяву про те, яка за характером лінія буде піддаватися аналітичному опису.

3. Переведення графічного образу лінії у цифровий, тобто процес „оцифрування” лінії. Результати оцифрування лінії представляються в табличній формі. Оцифрування лінії бажано виконувати як мінімум двома експериментаторами.

4. Переведення результатів вимірювання представлених в цифровій формі у аналітичну форму.

5. Останнім етапом є перевірка адекватності аналітичного рівняння геометричному образу лінії, метою якої є виявити наскільки точно аналітичне рівняння описує табличні результати, оцінити відхилення розрахованих значень від експериментальних та виявити розбіжності між ними.

Оцифрування лінії проводилося комп’ютерною програмою Grafula, переведення табличної форми в аналітичну програмою Microsoft Excel, а перевірка адекватності аналітичного рівняння - програмою ТВ Basic.

Для аналізу вибрана частина діаграми стану системи В-Ті, що наводиться в довіднику Масальського [1, с. 392]. В цій системі при вмісті Бору 66,67 ат. утворюється хімічна сполука складу  $TiB_2$ , що топиться конгруентно при 3225 С. Вздовж лінії ліквідуса системи В-Ті в області 66,67-39,50 ат. В температурному інтервалі 3225-2200 С проходить первинна кристалізація сполуки  $TiB_2$  з розплаву.

Температури ліквідуса при різному вмісті в розплаві Бору, наведені в таблиці. Оцифрування лінії виконано двома експериментаторами. Порівняння результатів одержаних різними експериментаторами показує, вони узгоджуються у достатній степені. Ці значення піддавалися аналізу, усувалися неузгодження, одержувалися найбільш достовірні значення температур і складів, що використовувалися для виведення аналітичного рівняння лінії ліквідуса.

Оцифрована лінія не проходить через контрольні точки (39,50; 2200 та 66,67; 3225 та точно), тому для даної системи суть аналізу полягала в наступному. Щоб продемонструвати методичні прийоми при роботі з лінією ліквідуса та відповідальність цієї роботи, опишемо її детально з тією метою, щоб у майбутньому цю роботу алгоритмізувати.

1. Виявилось, що у даному конкретному випадку, результати двох незалежних вимірів співпали у першій контрольній точці. В принципі вони співпали не випадково а завдяки тому, що перша контрольна точка (39,50; 2200 точно) була вибрана як початкова точка в процедурі роботи програми Grafula.

2. Друга контрольна точка одночасно є і вершиною купола, тому було цікаво в’ясувати наскільки узгоджуються результати на куполі з сторони Ті. Виявилось, що у даному випадку результати двох незалежних вимірів добре узгоджуються і на куполі. Проте в даному випадку необхідно прийняти до уваги те, що координати купола є дуже важливими, тому що через них повинна строго проходити лінія, що описується аналітичним рівнянням. Згідно табличних даних такими координатами є 66,67; 3225. Проте у

двох незалежних вимірах не вдалося одержати значення абсциси  $x=66,67$ , що, як виявилось згодом, вказує не на помилку вимірювання, а на недостатню точність графічної інформації, наведеної в [1, с. 392]. Тому виникає питання, які слід використати експериментальні процедури щоб аналітично правильно описати купол.

До геометричного положення купола ставляться наступні вимоги: вершина купола повинна мати координати 66,6667; 3225,0000, що відповідають складу і температурі топлення хімічної сполуки, тоді коли виміряні координати 66,3656; 3225,4545. Звичайно, можна цифру 3225,4545 виправити на 3225,0000 і це буде обгрунтовано неточністю програми Grafula. Проте виправляти 66,3656; на 66,6667 ні в якому випадку не можна, тому що ця відмінність обумовлена деформацією малюнка або помилкою його графічної побудови, тому різницю  $66,6667-66,3656=0,3011$  треба розкидати на весь інтервал концентрацій  $66,3656-39,0000=27,3656$ . Схема процесу, наприклад в точці 2, матиме послідовність:  $41,7330-39,0000=2,733$ .

$$\frac{0,3011}{27,3656} = \frac{k_2}{2,733} \quad \text{або} \quad k_2 = 2,733 \times \frac{0,3011}{27,3656} = 0,0301 \quad \text{або} \quad N_B = 41,7330 + 0,0301 = 41,7631$$

Перевірка правильності розрахунку складу в точці 66,3656 дає результат 66,6667, тобто всі процедури обчислення виконані правильно.

3. Можна рекомендувати температуру записувати у форматі #####.##### а округлення приводити в остаточному варіанті, тому що значення температури в деяких довідниках наводяться в форматі #####.###. Зауважимо також, що це наша „пристрілочна” робота, тому що для виведення рівняння використано вторинні дані [1], що одержані обробкою експериментальних результатів інших авторів. Цілком зрозуміло, що вторинні дані вже зазнали впливу, тому для одержання більш об’єктивної інформації слід використовувати перші результати, одержані авторами експериментально.

Одержані таким чином значення температур ліквідуса в системи В-Ті в області 39,5-66,67 ат.% В наведені в табл.

Таблиця .

Результати оцифрування та аналітичного опису лінії ліквідуса в області 39,0-66,67 ат. % В

	В, ат. % (Graf)	t,C (Graf)	В, ат. % (випр)	$N_B$	T, K
	1	2	3	4	5
1.	39,0000	2200,0000	39,0000	0,390000	2473,15
2.	41,7330	2341,8182	41,7631	0,417631	2614,9682
3.	42,8495	2407,2727	42,8919	0,428919	2680,4227
4.	44,5242	2502,7273	44,5850	0,445850	2775,8773
5.	45,4314	2554,5455	45,5022	0,455022	2827,6955
6.	46,0594	2595,4545	46,1371	0,461371	2868,6045
7.	46,7572	2630,9091	46,8425	0,468425	2904,0591
8.	48,2226	2707,2727	48,3241	0,483241	2980,4227
9.	48,7809	2734,5455	48,8885	0,488885	3007,6955
10.	49,8276	2786,3636	49,9467	0,499467	3059,5136
11.	50,8743	2843,6364	51,0050	0,510050	3116,7864
12.	52,6188	2917,2727	52,7686	0,527686	3190,4227
13.	53,4562	2952,7273	53,6153	0,536153	3225,8773
14.	54,5029	2993,6364	54,6735	0,546735	3266,7864
15.	55,3403	3023,6364	55,5201	0,555201	3296,7864
16.	56,3172	3056,3636	56,5077	0,565077	3329,5136
17.	57,0848	3080,9091	57,2838	0,572838	3354,0591
18.	58,4106	3119,0909	58,6242	0,586242	3392,2409
19.	59,5969	3149,0909	59,8235	0,598235	3422,2409
20.	60,8529	3173,6364	61,0933	0,610933	3446,7864
21.	61,7601	3190,0000	62,0105	0,620105	3463,1500
22.	62,9464	3206,3636	63,2099	0,632099	3479,5136
23.	64,0629	3217,2727	64,3387	0,643387	3490,4227
24.	65,1096	3222,7273	65,3969	0,653969	3495,8773
25.	66,3656	3225,4545	66,6667	0,666667	3498,1500

Після певних процедур, опис яких опущено, були оптимізовані температури ліквідуса, математична обробка яких програмою Microsoft Excel привела до знаходження аналітичного рівняння:

$$T = -549915,5186 N_B^5 + 1550105,9963 N_B^4 - 1756038,1584 N_B^3 + 985421,7544 N_B^2 - 266725,6640 N_B + 29880,7188$$

При дослідженні цього рівняння виявлено, що перша похідна лінії ліквідуса на куполі  $dT/dN = 0$ , чого в принципі не повинно бути, тому що ентальпія топлення сполуки не дорівнює нулю, немає плоского купола а є сингулярна точка. Надання лінії ліквідуса об’єктивного аналітичного вигляду це складна задача,

яка включає у себе ряд процедур, алгоритм виконання яких в області фізико-хімічного аналізу залишається не розробленим.

Таким чином, використання термодинамічного аналізу до лінії ліквідуса дало можливість виявити недбале відношення експериментаторів до відтворення форми купола, який ніколи не може бути плоским, оскільки при  $dT/dN=0$  ентальпія топлення теж є нульовою величиною. Всі діаграми стану з плоским куполом повинні бути переглянуті. А при побудові купол не повинен малюватися згладженим тобто побудованим під одну сторону креслярського інструменту лекало; при побудові, навпаки, слід випучувати купол: на лінії ліквідуса в точці топлення сполуки (вершина купола) повинен спостерігатися не згин а злом. У випадку системи В-Ті купол на тій діаграмі, що наводиться в [1] лінія ліквідуса і купол „відлекалені” тобто проведені з великою неточністю. На діаграмі, системи В-Ті, що наведена в [1] точки з'єднані лінією із тенденцією (характером) напису букви „о”, тоді коли в околі хімічної сполуки  $TiB_2$  лінія ліквідуса повинна проводитися із характером силуету букви „лямбда”.

1. Massalski T.B. Binary alloy phase diagrams. American Society for Metals, Metals Park. -1986. -V. I. - P.1100.