

О. С. ИВАНОВ, А. Л. УДОВСКИЙ, Ю. В. ВАМБЕРСКИЙ
**РАСЧЕТ КРИВОЙ РАСПАДА γ -ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
УРАН — МОЛИБДЕН**

(Представлено академиком Н. В. Агеевым 1 VI 1971)

Первые работы (^{1, 2}) по расчету кривых распада твердых растворов базировались на локально-конфигурационных моделях, которые рассматривали лишь системы с положительной энергией смещения. Развитие Б. Я. Пинесом, Д. С. Каменецкой, И. Л. Аптекарем физической модели Беккера существенно расширило класс рассматриваемых систем. Однако, как неоднократно указывалось этими авторами, существенный прогресс при расчете диаграмм состояния состоял бы в применении, с одной стороны, физики твердого тела, с другой — машинновычислительной техники.

Первые шаги в рассмотрении твердых растворов с позиций физики твердого тела были предприняты (³) для расчета кривой расслоения в системе Au — Pt. Существенное развитие метода нашло свое воплощение в многочисленных расчетах Кауфмана (см., например, (⁴)). Однако во всех расчетах диаграмм состояния всегда в той или иной мере использовались экспериментальные точки рассчитываемых диаграмм. В настоящей работе проведен расчет на ЭВМ кривой расслоения твердых растворов в системе уран — молибден в температурном диапазоне 900—1400° К без использования какой-либо экспериментальной точки диаграммы сосуществования.

Выражение для свободной энергии твердого раствора, рассматриваемого как твердое тело, которое меняет свои физические свойства во всем диапазоне концентраций непрерывно от одного чистого компонента к другому, запишем в виде:

$$F(x, T, a) = N_A z \left[x(1-x) E_{см}^0 + \frac{E_{AA}^0}{2} (1-x) + \frac{E_{BB}^0}{2} x \right] + \\ + N_A k T [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + N_A k T \left\{ 3 \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\theta(x)}{T} \right) \right] - \right. \\ \left. - D \left[\frac{\theta(x)}{T} \right] \right\} - \frac{\gamma(x) T^2}{2} + E_{упр}(x, T, a), \quad (1)$$

где z — координационное число; x — концентрация компонента В (молибден); $E_{см}^0 = E_{AB}^0 - (E_{AA}^0 + E_{BB}^0)/2$ — энергия смещения при 0° К; E_{ij}^0 — энергии парного взаимодействия атомов сорта i и j при 0° К, взятые с обратным знаком; $\gamma(x) = \partial C_p(x) / \partial T$ — для линейного участка температурного хода $C_p(x)$; $\theta(x)$ — температура Дебая твердого раствора; a — параметр ближнего порядка; $D(\theta/T)$ — интеграл Дебая (⁵).

Первый и второй члены в (1) обозначают соответственно выражения для квазихимической составляющей энтальпии и конфигурационной составляющей свободной энергии твердого раствора; третий член — фоновая часть свободной энергии в дебаевском приближении; четвертый — электронный вклад в свободную энергию при высоких температурах; пятый член учитывает энергию упругих искажений решетки твердого раствора, возникающих вследствие различия в размерах атомов компонентов, образующих раствор. Этот член является функцией концентрации, температуры и параметра ближнего порядка. В рамках применимости закона

Вегарда для параметра решетки твердого раствора он имеет вид:

$$E_{\text{упр}}(x, T, \alpha) = \frac{3\pi}{16} N_{\text{Аз}} E(x, T) d_{\text{АА}} (\Delta d)^2 x(1-x)(1+\alpha), \quad (2)$$

где $\Delta d = d_{\text{АА}} - d_{\text{ВВ}}$; $d_{\text{АА}}$ и $d_{\text{ВВ}}$ — кратчайшие расстояния между атомами в решетках чистых компонентов; $E(x, T)$ — модуль Юнга твердого раствора, зависящий от концентрации и температуры. Уравнение (2) отличается от приведенного в (6) температурной зависимостью $E_{\text{упр}}$ и концентрационной — модуля Юнга.

В настоящей работе ввиду скудности экспериментального материала были приняты следующие зависимости:

$$\theta(x) = \theta(0) + x\Delta\theta; \quad (3)$$

$$\gamma(x) = \begin{cases} P_8(x), & 0 \leq x \leq 0,7; \\ \gamma(0,7) + \frac{x-0,7}{1-0,7} [\gamma(1) - \gamma(0,7)], & 0,7 \leq x \leq 1; \end{cases} \quad (4)$$

$$E(x, T) = E(x) [1 - \beta(x)T]; \quad (5)$$

$$E(x) = E(0) + x\Delta E; \quad (6)$$

$$\beta(x) = \beta(0) + x\Delta\beta; \quad (7)$$

где $\Delta\theta = \theta(1) - \theta(0)$; $\Delta E = E(1) - E(0)$; $\Delta\beta = \beta(1) - \beta(0)$; $P_8(x)$ — полином Лагранжа 8-го порядка, аппроксимирующий концентрационную зависимость γ в указанном интервале. Аппроксимация была проведена на ЭВМ «Минск-22». Экспериментально известны

$$\gamma(0,217) = 37 \cdot 10^{-4} \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{град}^{-2} \quad (7);$$

$$\gamma(1) = 24,8 \cdot 10^{-4} \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{град}^{-2} \quad (8);$$

$$E(0, 0) \simeq E(0,293) = 2,08 \cdot 10^4 \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2} \quad (9);$$

$$E(1, 0) \simeq E(1,293) = 3,2 \cdot 10^4 \text{ кг} \cdot \text{мм}^{-2} \quad (10);$$

$$\beta(0) = 0,524 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1} \quad (11);$$

$$\beta(1) = 0,158 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1} \quad (10);$$

$$d(0) = d_{\text{V-U}}^{1103^\circ \text{K}} = 3,534 \text{ \AA} \quad (11);$$

$$d(1) = d_{\text{Mo}}^{300^\circ \text{K}} = 3,147 \text{ \AA} \quad (12);$$

Коэффициент термического расширения Мо равен $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ (13);

$$\alpha(0, 3, 1100) = -0,07 \quad (14);$$

$$\theta_{\alpha-U} = 162^\circ \text{K} \quad (15);$$

Энтродия урана при 1100°K равна $25 \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ (15);

Энтродия молибдена при 1100°K равна $15 \text{ кал} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ (16).

Величины $\gamma(0)$, $\theta(0)$ и $\theta(1)$ при 1100°K были оценены, исходя из рассмотрения энтропии чистых компонентов как суммы вибрационной и электронной составляющих. Кроме того, учитывалась связь дебаевской температуры с модулем Юнга и параметром решетки (5).

Для проверки правильности выражения (4) были рассчитаны концентрационные зависимости избыточной энтропии и энтальпии смешения для твердых растворов в системе уран — молибден при 1100°K и полученные зависимости сопоставлены с найденными экспериментально методом электродвижущих сил. При расчете энтальпии смешения в зависимости от концентрации для определения $E_{\text{см}}^0$ было использовано экспериментальное

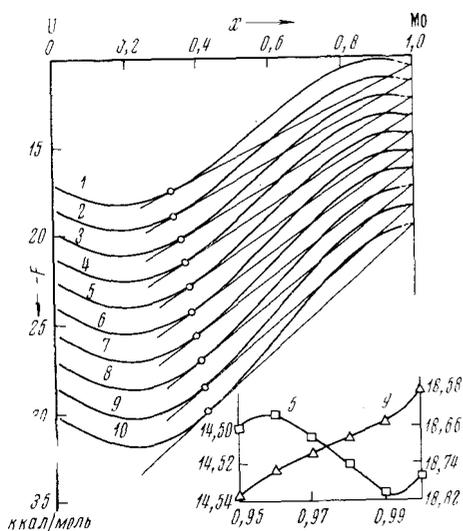


Рис. 1

Рис. 1. Концентрационные зависимости свободной энергии сплавов уран — молибден в температурном диапазоне: 1 — 950; 2 — 1000; 3 — 1050; 4 — 1100; 5 — 1150; 6 — 1200; 7 — 1250; 8 — 1300; 9 — 1350; 10 — 1400° К. Кружками отмечены точки соприкосновения общей касательной. Крупным масштабом показаны расчетные значения F^* для $x = 0,95 \div 1$ при 1150° К (5 — левая шкала) и 1350° К (9 — правая шкала)

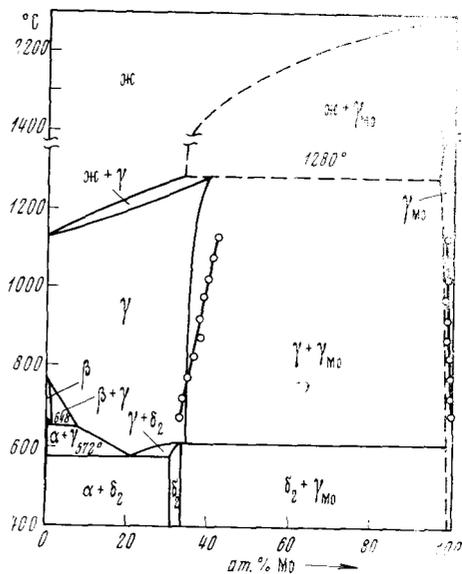


Рис. 2

Рис. 2. Сравнение расчетной (кружки) и экспериментальной кривых распада γ -твердых растворов уран — молибден

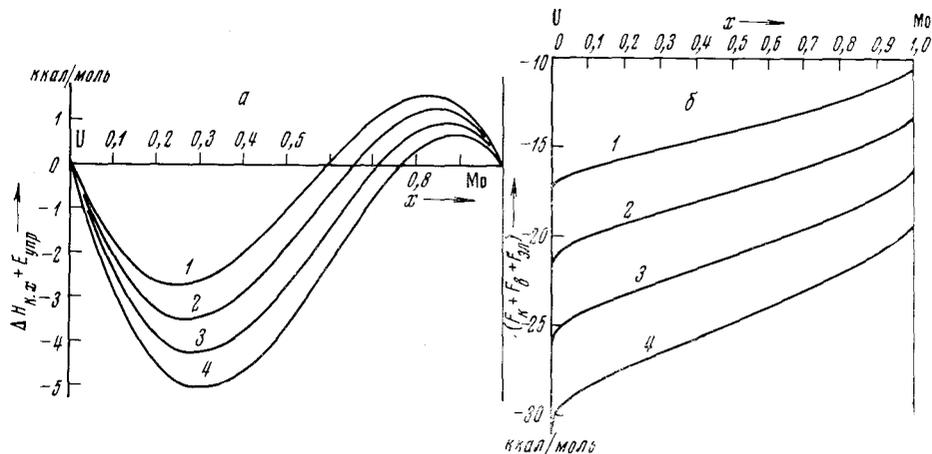


Рис. 3. Суммы упругой энергии и квазихимической составляющей энтальпии смешения (а) и конфигурационной, вибрационной и электронной частей свободной энергии (б) в зависимости от концентрации для 950 (1), 1100 (2), 1250 (3) и 1400° К (4)

значение энтальпии смешения в точке $x = 0,3$ при 1400°K . Получено хорошее соответствие характера расчетных и экспериментальных зависимостей избыточной энтропии и энтальпии смешения от концентрации.

Для нахождения $F(x, T)$ была составлена программа на языке АКИ — 400 (линейные по концентрации члены в первом слагаемом в выражении (1) опущены, так как они не влияют на фазовые границы). По формулам (1) — (7) и приведенным выше экспериментальным данным был проведен расчет $F^*(x, T)$ на ЭВМ «Минск-22»*. Результаты, полученные для F^* и ее компонент (суммы упругой энергии и квазихимической составляющей энтальпии смешения в приближении регулярных растворов ΔH_{ix} и суммы конфигурационной, вибрационной и электронной частей свободной энергии), представлены на рис. 1 и 3 соответственно. Найдены точки границ существования гомогенных твердых растворов. Последние отмечены на рис. 1 и нанесены на существующую диаграмму состояния $\text{U} - \text{Mo}$ (17) — рис. 2.

Из рис. 1 и 3 видна эволюция представленных кривых свободной энергии и ее основных компонент. Очевидно, что за форму кривых свободной энергии, характерных для систем, имеющих область расслоения, в первую очередь ответственна температурная зависимость упругой энергии с неизменным влиянием концентрационных зависимостей модуля Юнга и его температурного коэффициента, так как ΔH_{ix} от температуры не зависит и, как видно из (1), имеет параболическую зависимость от концентрации. Резкий подъем свободной энергии и суммы ее компонент, представленных на рис. 3б. в области малых концентраций обусловлен аппроксимацией $\gamma(x)$ формулой (4); по этой причине опущены значения $F^*(x, T)$ для $x \in (0; 0,01)$. Предложенная модель, как видно из рис. 2, приводит к хорошему количественному согласию расчетной и экспериментальной кривых расслоения твердых растворов в системе уран — молибден.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
31 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Becker, Ann. Phys., **32**, 128 (1938). ² И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, **9**, № 4, 481, 500 (1939). ³ R. J. Weiss, K. J. Tauer, J. Phys. Chem. Sol., **7**, 249 (1958). ⁴ L. Kaufman, H. Bernstein, Computer Calculation of Phase Diagrams, N. Y.—London, 1970. ⁵ Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц, Статистическая физика, изд. 2, «Наука», 1964, стр. 218. ⁶ А. Г. Лесник, Модели межатомного взаимодействия в статистической теории сплавов, М., 1962, стр. 52. ⁷ M. Farcas, E. Eldridge, J. Nucl. Mat., **27**, № 1, 94 (1968). ⁸ H. A. Jones, D. V. Langmuir, G. M. F. Maslany, Phys. Rev., **30**, 201 (1927). ⁹ В. А. Бугров и др., Зав. лаб., **34**, № 8, 994 (1968). ¹⁰ Р. Б. Котельников, С. Н. Башлыков и др., Особо тугоплавкие элементы и соединения, М., 1969, стр. 66, 73. ¹¹ А. Н. Холден, Физическое металловедение урана, М., 1962, стр. 51. ¹² R. Speiser, J. Metals, **4**, 275 (1952). ¹³ Справочник по редким металлам, М., 1965. ¹⁴ С. В. Стрелова, Автореф. кандидатской диссертации, М., 1969. ¹⁵ Дж. Кац, Е. Рабинович, Химия урана, ИЛ, 1954. ¹⁶ Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, А. С. Шахов, Химическая термодинамика в цветной металлургии, З, М., 1963. ¹⁷ О. С. Иванов, А. Т. Семенченко, Н. И. Козлова, Строение сплавов некоторых систем с ураном и торием, Тр. Инст. металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, М., 1961, стр. 68.

* Программа счета на машине осуществлена М. Н. Исайчевым.