

Issues of the use of red mud in the technology of building ceramics production / L.P. CHERNYAK // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № XX (XXXX). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. XXX – XXX. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

Effective ways of the practical use of alumina production waste – red mud have been considered taking into account the amount of its accumulation and specific features of chemical and mineralogical composition as man-made materials in the technology of ceramic materials. The dependence of a permissible content of such wastes in ceramic masses on the varieties and predestination of materials and products is shown. Technological solutions concerning the production of chemically resistant as well as architectural finishing ceramic from the masses using red mud are given.

Keywords: materials ceramic, raw material man-made, sludge red, composition, technology, structure, properties.

УДК 536.548

А.Д. ОСИПОВ, научн. сотруд., ННЦ ХФТИ, Харьков

О ЗАВИСИМОСТЯХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ У НЕКОТОРЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ IV – VI ГРУПП

Показано, что величины поверхностной энергии у ряда материалов, содержащих элементы IV-VI групп в значительной мере определяются комплектами функций, включающих характерные атомно-электронные величины.

Ключевые слова: поверхностная энергия, материалы, содержащие элементы IV-VI групп, зависимости эффективных потенциалов.

Введение. При получении многих систем, материалов, в частности, применяемых в ядерной энергетике, изучении влияния на их хрупкое разрушение радиационных, термомеханических и других воздействий, образовании фаз, во многих случаях одними из основных являются факторы поверхностной энергии [1 – 4].

В частности, при рассмотрении особенностей работы устройств термо-ядерного реактора учитываются связи поверхностной энергии с параметрами, включающими модули упругости и другие величины [4].

Для вычислений поверхностной энергии γ^t используется выражение [2]:

$$\gamma^t = \Delta H / \omega N_A^{1/3} V^{2/3} q \quad (1)$$

где ΔH – теплота испарения, N_A – число Авогадро, V_q – атомный объем, ω – эмпирический фактор, зависящий от упаковки атомов.

При вычислениях поверхностной энергии учитываются также энергии атомных связей, числа атомных связей в кристаллических плоскостях, используются потенциалы межатомных взаимодействий, содержащих много величин, подгоночные параметры [1 – 4]. При использовании известных зависимостей в ряде случаев трудно определить наиболее существенные величины поверхностной энергии для данных материалов, и представляет интерес установить связи их с фундаментальными атомно-электронными факторами.

Для определения многих свойств элементов и соединений используются зависимости приближенного метода обобщенных эффективных потенциалов (ОЭП), его упрощенные варианты (ЭП), в которых используются комплекты функций, аналогичные применяемым в работе [5] и других. При этом учитываются зависимости фундаментальные, модельные, программирование, степени влияния величин.

Во многих случаях, как основные, используются факторы наноструктурные, энерго-полевые, зарядовые, импульсно-волновые, связанные с потенциал ионизации атомов, электронными конфигурациями.

Целями данной работы являются определение связей между характеристиками поверхностной энергии у ряда материалов, содержащих элементы IV – VI групп и комплектами функций эффективных потенциалов, включающих атомно-электронные величины.

Математическая модель.

Используя комплекты функций, аналогичные применяемым в работе [5] и других, выделяя наиболее существенные факторы, выражение для определения расчетной поверхностной энергии γ^t у многих элементов можно представить в виде:

$$\gamma^t = \gamma_{01} f_{\gamma 1} U_{\gamma 1} + \gamma_{02} \quad (2)$$

где γ_{01} – постоянная, J/m^2 , $U_{\gamma 1} = V_Z \cdot V_p \cdot V_d \cdot V_x$, $V_Z = f_a Z_a^a + f_b Z_b$, Z_a, Z_b – зарядовые числа и числа электронов связи. f_a, f_b – функции, учитывающие степени влияния соответствующих величин; $V_p = \sum_i f_{pi} I_{vi} / I_{ki}$, $I_{vi} \approx I_i$, I_i – i -ый потенциал ионизации атомов, eV [6]; I_{vk} – потенциал, аналогичный I_{vi} , f_{pi} – величина, аналогичная f_b , $V_d = d_0 / d_l$, d_l – межатомные расстояния, нм, [6], $d_0 = 0,1$ нм; γ_{02} – дополнительное слагаемое.

Результаты вычислений. В таблице 1 приведены вычисленные по формуле (2) γ^t и известные γ [2, 6] значения поверхностной энергии у некоторых элементов IV – VI групп и других.

При вычислениях γ^t использованы следующие значения величин:

$$\gamma_{01}=2,5 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2, f_a = f_b = 1;$$

Значения Z_b определяются электронными конфигурациями атомов и зависимостями, аналогичными применяемым в работе [5] и других.

При этом для Ti, Zr, Hf, Si $Z_b=4$, для Fe $Z_b=3$. $V_x=1$, $\alpha \approx 0,7$.

Таблица 1 – Расчетные γ^t (2) и известные γ [2,6] значения поверхностной энергии у некоторых элементов (J/m^2).

Материал	γ^t	γ	δ %
	(2)	[2,6]	
β -Ti	1,430	1,251-1,444	+14;~1
β -Zr	1,420	1,298-1,498	+10;-5
β -Hf	1,680	1,345-1,553	+25;+8
V	1,880	1,627-1,878	+16;~1
Nb	1,510	1,927-2,225	-28;-47
Ta	2,160	2,069-2,388	~1;+11
Cr	1,820	1,378-1,591	+32;+14
Mo	2,170	1,940-2,240	+12;-3
W	2,580	2,455	+5
Si	1,380	1,240	+11
α -Fe	1,540	1,480	+4

Для вычислений поверхностной энергии соединений $A_m B_n$ γ_c^t используется выражение, содержащее комплекты функций, аналогичные применяемым в (2):

$$\gamma_c^t = \gamma_{01} \left(U_{\gamma}^A \right)^{0,5} V_{\gamma}^B + \gamma_{02} \quad (3)$$

где γ_{01} – постоянная, J/m^2 ; U_{γ}^A – функция ЭП, аналогичная U_{γ} в (2).

В таблице 2 приведены вычисленные по формуле (3) γ_c^t и известные γ_c [2] значения поверхностной энергии у некоторых соединений.

При вычислениях использованы следующие значения величин: для металлов в $U_{\gamma}^A Z_b=4$, $V_{\gamma}^B=50$, γ_{02} – малая величина.

Другие величины имеют такие же значения как и в формуле (2).

Можно показать, что величины, аналогичные применяемым в формуле (2), при некоторых изменениях определяют также энергии атомизации, температуры плавления у рассмотренных и других элементов.

Таблица 2 – Расчетные (3) и известные [2] значения поверхностной энергии у некоторых соединений (J/m^2)

Материал	γ_s^t, γ_c			$\delta \%$	
	(3)	[2]			
TiC	3,130	3,970	3,620	-27	-16
ZrC	3,050	3,740	2,410	-23	-27
HfC	3,260	3,500	2,955	-7	+10

Можно показать, что величины, аналогичные применяемым в формуле (2), при некоторых изменениях определяют также энергии атомизации, температуры плавления у рассмотренных и других элементов.

Расчетные энергии сублимации элементов $-\Delta H_f^t$ при использовании комплектов функций аналогичных применяемым в (2) можно оценить из упрощенного выражения:

$$-\Delta H_f^t = H_{h1} \cdot f_{h1} \cdot Z_{h1} \cdot I_{vi} / I_{ki} \cdot d_0 / d_1 \quad (4)$$

где H_{h1} – постоянная KJ/mol , $f_{h1} \cdot Z_{h1} \approx 1 + 0,1Z_a^\alpha$.

При использовании формулы (4) определены расчетные энергии атомизации $-\Delta H_f^t$ у некоторых элементов.

При вычислениях использованы значения величин, аналогичные применяемым в (2) с учетом корректирующих факторов.

При этом получены следующие отношения расчетных величин $-\Delta H_f^t$ к известным $-\Delta H_{f298}$.

$-\Delta H_f^t / \Delta H_{f298} = 480/470$ у Ti; $630/600$ – Zr; $690/620$ – Hf; $120/121$ – Cl_2 ; $120/112$ – Br_2 ; $100/105$ – J_2 .

Комплекты функций аналогичные применяемым в выражении (4), по-

звояет оценить также расчетные температуры плавления T_m^t , у ряда элементов из упрощенного выражения:

$$T_m^t = T_{m1} f_{m1} U_{m1} + T_{m2} \pm \Delta T_m \quad (5)$$

где T_m – постоянная, К, $U_{m1} = (f_{ma} Z_a^\alpha + f_{mb} Z_b) d_0 / d_1$, f_m , f_{ma} , f_{mb} – функции, определяющие степени влияния соответствующих величин. Другие величины аналогичны приведенным в уравнении (2).

При использовании формулы (6) определены расчетные температуры плавления T_m^t и полиморфных превращений T_{pi}^t у некоторых элементов. Отношение расчетных T_m^t к известным T_m [8] у ряда элементов следующие:

$$T_m^t / T_m = 2400/2190 \text{ у V, } 2660/2742 - \text{Nb; } 2800/3270 - \text{Ta; } 180/172 - \text{Cl}_2; \\ 240/266 - \text{Br}_2; 390/387 - \text{J}_2.$$

При этом использованы следующие значения величин: $I_{vi} = I_6$ у V, и I_7 у Nb, Ta, $f_{m1} = f_{ma} = f_{mb} = 1$, T_{m2} , ΔT_m – малые величины. Отношение температур полиморфных превращений T_{pi}^t к известным температурам T_{pi} [8] следующие:

$$T_{pi}^t / T_{pi} = 1050/1158 \text{ у Ti; } 1040/1135 - \text{Zr; } 2240/2050 - \text{Hf.}$$

При вычислениях использованы следующие значения величин: для Ti, Zr: $I_{vi} = I_7$, $f_{pi} = 0,5$, у Hf - $I_{vi} = I_7 - I_1$, $f_{pi} = 1$.

Заключение.

Как видно из приведенных данных, имеются определенные соответствия расчетных и известных значений поверхностной энергии у ряда элементов и соединений.

Это может свидетельствовать о том, что использованные величины, их функции в значительной мере определяют исследованные характеристики у рассмотренных материалов, их связи.

Список литературы: 1. Зеленский В.Ф. Радиационные дефекты и набухание металлов / В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов, Т.П. Черняева. – К.: «Наукова думка», 1988. – 294 с. 2. Кислый П.С. Оценка поверхностной энергии некоторых металлов и тугоплавких соединений / П.С. Кислый, М.А. Кузенкова //

Порошковая металлургия. – 1969. – № 10. – С. 39 – 43. **3. 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. **4. Махмуд-Ахунов Р.Ю.** Моделирование поверхностных свойств нанокристаллического диоксида урана методом молекулярной динамики / Р.Ю. Махмуд-Ахунов, М.Ю. Тихончев, В.В. Светухин // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83, Вып. 8. – С. 8 – 13. **5. Осипов А.Д.** Хрупкопластичный переход у силицидов тугоплавких металлов / А.Д. Осипов // Порошковая металлургия. – 1992. – № 9. – С. 88 – 91. **6. 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.

References: **1. Zelensky V.F.** Radiation defects and swelling of metals / V.F. Zelensky, I.M. Nekludov, T.P. Chernyaeva. – Kiev: «Naukova dumka», 1988. – 294 p. **2. Kisly P.S.** Estimate of surface energy some metals and refractory compaund / P.S. Kisly, M.O. Kusenkova // Poroshkovaya metallurgiya. – 1965. – № 10. – 39 – 43 p. **3. 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. **4. Makhmud-Akhunov R.Y.** Modeling surface nanocrystallic properties of dioxide uran by the method of molecular dynamics / R.Y. Makhmud-Akhunov, M.Y. Tikhonchev, V.V. Svetukhin // Journal of Techniques Physics. – 2013. – Vol. 83, № 8. – P. 8 – 13. **5. Osipov A.D.** Brittle-ductile transition in silicides of refractory metals / A.D. Osipov // Powder Metallurgy. – 1992. – Vol. 9. – P. 88 – 91. **6. Andre-eva 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.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 26.10.14.

УДК 536.548

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.