



УКРАЇНА

(19) UA (11) 42874 (13) U
(51) МПК (2009)
C22C 22/00
G01N 33/20

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ МЕЖ РОЗЧИНЕННЯ ОДНОГО З КОМПОНЕНТІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ НА ОСНОВІ СПОЛУК СТРУКТУРНОГО ТИПУ $MgAgAs$

1

2

(21) u200901634

(22) 25.02.2009

(24) 27.07.2009

(46) 27.07.2009, Бюл. № 14, 2009 р.

(72) РОМАКА ВІТАЛІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ,
СТАДНИК ЮРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ, РОМАКА
ЛЮБОВ ПЕТРІВНА, ГОРЕЛЕНКО ЮРІЙ КИРИЛО-
ВИЧ, ГЛАДИШЕВСЬКИЙ РОМАН ЄВГЕНОВИЧ
(73) ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИ-
ТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

(57) Спосіб визначення меж розчинення одного з компонентів твердого розчину на основі сполук структурного типу $MgAgAs$, що містить виготовлення сплавів з різним вмістом одного з компонен-

тів, визначення параметрів елементарної комірки та побудову залежності параметрів цієї комірки від складу, який відрізняється тим, що визначають період ґратки для п'яти зразків та δ_1 - відношення відстані між атомами у кристалографічних положеннях 4a та 4b щодо суми їх атомних радіусів і δ_2 - відношення відстані між атомами у кристалографічних положеннях 4b та 4c щодо суми їх атомних радіусів, після чого розраховують концентрацію замісного компонента, при якому досягається межа розчинення і задовольняється рівність $\delta_1/\delta_2 = 1$.

Корисна модель відноситься до галузі матеріалознавства і може бути використана при отриманні гомогенних багатоконпонентних інтерметалідів на основі структурного типу $MgAgAs$ та визначенні їх фазового складу.

Відомий спосіб визначення меж розчинення атомів одного з компонентів за допомогою металографічного аналізу (Русаков А.А. Рентгенография металлов // М., Атомиздат, 1977, 480с.), за візуальним визначенням під мікроскопом наявності домішкової фази у шліфах загартованих зразків.

Недоліком даного способу є невисока точність через наявність домішкової фази, яка може знаходитись у дрібнодисперсному стані.

Відомий спосіб визначення меж заміщення атомів компоненту А на атоми компоненту В у сполуці за допомогою рентгенівського аналізу, що ґрунтується на правилі важеля (Пинес Б.Я. Лекции по структурному анализу // Харьков., 1967, 476с.). За цим способом відносні частки основної та додаткової фаз, що знаходяться у рівновазі при температурі Т, визначаються за формулою:

$$W_{\alpha}(z-x)=W_{\beta}(y-z),$$

де W_{α} і W_{β} - відносні маси фаз α (основної) і β (домішкової); x , y , z - концентрації компонента В, %.

По рентгенограмах чи дифрактограмах визначають найбільш інтенсивний рефлекс α -фази I_{α} та

β -фази I_{β} . За співвідношенням I_{α}/I_{β} будують графік у залежності від концентрації компонента А. Одержану криву екстраполюють до нуля, а точку перетину з віссю абсцис приймають за точку х. Точку у визначають за співвідношенням $I_{\alpha}/I_{\beta}=f(B, \%)$.

Недоліком даного способу є сильний вплив різниці атомних номерів компонентів А та В на чутливість аналізу. Якщо атомний номер елемента А значно менший від атомного номера елемента В, то інтенсивність ліній β -фази значно нижча інтенсивності ліній α -фази при однаковому вмісті обох фаз. У такому випадку чутливості способу є дуже низька. В окремих випадках друга фаза виявляється тільки при її вмісті > 50%, якщо атомні номери компонентів відрізняються на 70-80од.

Найбільш близьким за технічною сутністю - прототипом є спосіб визначення меж розчинення атомів одного із компонентів за допомогою рентгенівського аналізу, що ґрунтується на визначенні зміни параметрів елементарної комірки при утворенні твердих розчинів (Русаков А.А. Рентгенография металлов // М., Атомиздат, 1977, 480с.). За цим способом виготовляють серію сплавів у кількості 10-20шт. з різним вмістом одного із компонентів у повному концентраційному інтервалі та рентгенографічне визначають параметри елементарної комірки фази кожного сплаву. Будують графік залежності параметра комірки від

U
(13)
42874
(11)
UA
(19)

складу (Фіг.1). При переході через межу розчинення концентрація компонентів у кристалах кожної фази залишається сталою і параметри комірки не змінюються.

Недоліком даного способу є довготривалість та трудомісткість при підготовці до рентгенівського аналізу та обробки результатів. До того ж вплив на точність визначення меж розчинення має крутизна нахилу кривої залежності параметрів комірки від складу.

В основу корисної моделі поставлено задачу удосконалити "Спосіб визначення меж розчинення одного з компонентів твердого розчину на основі сполук структурного типу $MgAgAs$ " шляхом зменшення кількості досліджень та нового підходу до залежностей, що дасть змогу прискорити процес визначення та здешевити сам спосіб.

Поставлене завдання вирішується так, що у способі визначення меж розчинення одного з компонентів твердого розчину на основі сполук структурного типу $MgAgAs$, що містить виготовлення сплавів з різним вмістом одного з компонентів, визначення параметрів елементарної комірки та побудову залежності параметрів цієї комірки від складу, визначають період ґратки для п'яти зразків та δ_1 - відношення відстані між атомами у кристалографічних положеннях 4a та 4b щодо суми їх атомних радіусів і δ_2 - відношення відстані між атомами у кристалографічних положеннях 4b та 4c щодо суми їх атомних радіусів, після чого розраховують концентрацію заміщувачого компоненту, при якому досягається межа розчинення і задовольняється рівність $\delta_1/\delta_2 = 1$.

Авторами вперше запропоновано для визначення меж розчинення одного з компонентів твердого розчину на основі сполук структурного типу $MgAgAs$ використати графічні залежності δ_1 - відношення відстані між атомами у кристалографічних положеннях 4a та 4b щодо суми їх атомних радіусів і δ_2 - відношення відстані між атомами у кристалографічних положеннях 4b та 4c щодо суми їх атомних радіусів, побудовані за отриманими експериментальними даними періоду елементарної комірки.

Суттєвими відмінностями корисної моделі від найближчого аналогу є:

- виготовлення лише п'яти сплавів з різними концентраціями заміщувачого компоненту

- побудова залежностей δ_1 та δ_2 від концентрації з їх екстраполяцією до точки перетину, яка свідчить про межу розчинення, руйнування структури типу $MgAgAs$, в якій задовольняється рівність $\delta_1/\delta_2 = 1$. Це дало змогу прискорити процес визначення та здешевити сам спосіб.

Фіг.1. Схематичне зображення способу визначення границі розчинності за характером зміни параметра елементарної комірки (точка а - границя розчинності).

Фіг.2. Залежності відношення міжатомних відстаней та періоду елементарної комірки від концентрації твердого розчину $Dy_xZr_{1-x}NiSn$.

Корисну модель можна проілюструвати наступними прикладами:

З літературних джерел (Chekurin V., Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka V.V., Gorelenko Yu., Davydov V., Horyn A. Features of structural descriptions and electrophysical properties of $Zr_{1-x}Dy_xNiSn$ and $ZrNi_{1-x}Fe_xSn$ solid solutions // XIIth International Seminar/Workshop on Direct and Inverse Problems of Electromagnetic and Acoustic Wave Theory. - Lviv (Ukraine). - 2007. - P. 143-145.) відомо, що твердий розчин заміщення $Dy_xZr_{1-x}NiSn$ кристалізується у структурному типі $MgAgAs$ (просторова група F-43m, атоми (Zr/Dy) займають кристалографічну позицію 4c (0 0 0), атоми Ni займають позицію 4a (1/4 1/4 1/4), а атоми Sn - позицію 4b (1/2 1/2 1/2)). Експериментальне встановлено, що межа розчинення компоненту Dy становить $x \sim 0,4$.

Для виготовлення зразків твердого розчину $Dy_xZr_{1-x}NiSn$ масою 2,0г використовують метали з вмістом основного компоненту не менше 99,9мас.%. Композиції сплавів для дослідження з $x = 0,0$; $x = 0,02$; $x = 0,04$; $x = 0,08$; $x = 0,134$, одержують сплавленням вихідної шихти в електродуговій печі з вольфрамовим електродом у захисній атмосфері очищеного аргону. Одержані злитки відпалюють при температурі $800 \pm 10^\circ C$ у вакуумованих кварцових ампулах упродовж 750 ± 5 годин. Після відпалу зразки гартують у холодній воді. Зразок розтирають у порошок в агатовій ступці, змішують з індиферентним (вазелиновим) маслом та наносять на кювету. Кювету зі зразком помішують у дифрактометр ДРОН 2.0М з геометрією Бреґа-Брентано та знімають в інтервалі кутів 2θ 30-120° з кроком $0,005^\circ$ зі швидкістю сканування $1^\circ/хв$. Дифрактограма зразка індексується у кубічній сингонії з просторовою групою F-43m та визначаються періоди ґратки. Використовуючи атомні радіуси компонентів (Эмсли Дж. Элементы // М., Мир, 1993, 256с.), період ґратки та склад для кожного зразка певного складу розраховують відношення міжатомних відстаней пар атомів, що входять в кристалографічних положеннях Zr(Dy)-Ni, Zr(Dy)-Sn та Ni-Sn.

Будують залежність параметру комірки від складу та перевіряють її характер (немає відхилення від правила Вегарда) (Фіг.2). Будують графік залежності відношення - функція складу та екстраполюють їх до точки перетину. При концентрації заміщувачого компоненту $x = 0,415$ прямі Zr(Dy)-Sn і Ni-Sn перетинаються. Точка перетину є границею твердого розчину. Результати додаткових прикладів наведено у таблиці.

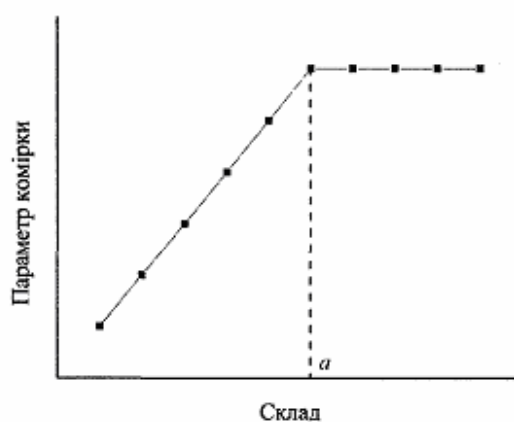
Таблиця

Порівняння меж розчинення четвертого компонента
у твердих розчинах зі структурою MgAgAs за відомим способом та запропонованим

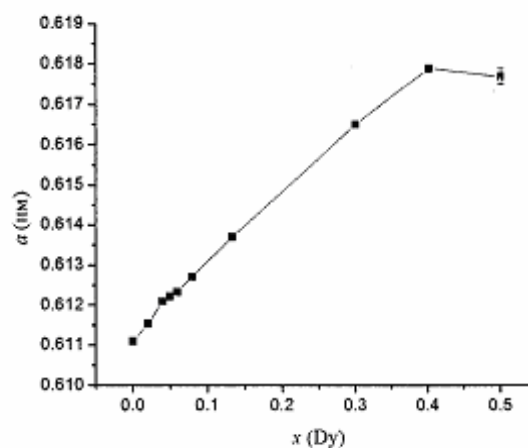
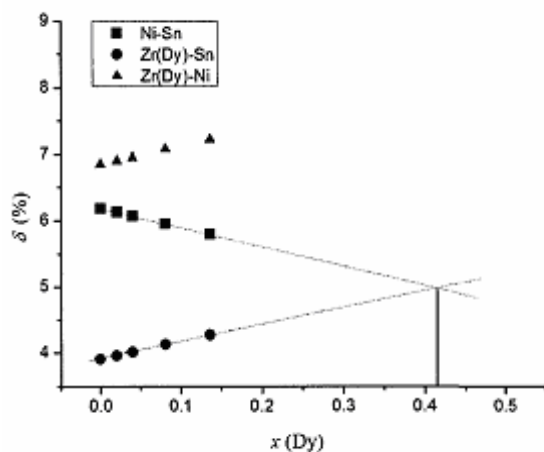
Твердий розчин	Прототип	Корисна модель
$Y_xZr_{1-x}NiSn$	0,39	0,38
$Ho_xZr_{1-x}NiSn$	0,44	0,44
$Er_xZr_{1-x}NiSn$	0,46	0,47
$Sc_xTi_{1-x}NiSn$	0,70	0,71

Наведені вище приклади доводять, що використання запропонованого способу прискорює одержання результатів та призводить до здешев-

лення процесу, що підтверджує отримання передбачуваного технічного результату.



Фіг. 1



Фіг. 2