

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ СПЛАВА Mo - W

С.П. Крамынин

Институт физики им. Х.И. Амирханова – обособленное подразделение
ФГБУН «Дагестанского федерального исследовательского центра Российской
академии наук»

367015, Россия, Махачкала, ул. М. Ярагского, 94

kraminin@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.128

Аннотация: Основываясь на параметрах парного потенциала межатомного взаимодействия Ми–Леннард–Джонса для Mo и W были рассчитаны параметры потенциала для сплава замещения Mo–W эквиатомного состава. Получены размерные зависимости для уравнения состояния, модуля упругости, коэффициента теплового расширения, изобарной теплоемкости, поверхностной энергии и производной поверхностной энергии по температуре. Также получены температурные зависимости коэффициента теплового расширения изобарной теплоемкости для макро- и нанокристаллов сплава Mo–W.

Ключевые слова: вольфрам, молибден, нанокристалл, сплав, размерные зависимости, уравнение состояния, поверхностная энергия.

1. Введение

Свойства сплава Mo–W представляют большой интерес в связи с широким использованием этого сплава как в ядерной, так и в химической промышленности. Но размерные зависимости свойств этого сплава нигде не изучались. В связи с этим в нашей работе изучены размерные зависимости свойств разупорядоченного сплава замещения Mo–W в различных условиях.

2. Метод расчета размерных свойств нанокристалла Mo - W

Для расчетов свойств кристалла необходимо определить параметры парного потенциала межатомного взаимодействия Ми–Леннард–Джонса, который имеет вид:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – численные параметры.

Для расчётов свойств бинарного сплава Mo–W был использован метод «среднего атома», представленный в работе [2]. В методе «среднего атома» твердый раствор $A_{1-C}B_C$ из N_A и N_B атомов с разной атомной массой m_A и m_B моделируется изоструктурным виртуальным кристаллом из $N = N_A + N_B$ одинаковых «средних» атомов. Значение $m(C)$ – массы «среднего атома» такого виртуального вещества будет зависеть от

концентрации раствора ($C = N_B / N$) и рассчитывается, как среднее гармоническое от масс составляющих сплав атомов. При этом параметры парного потенциала (1) для взаимодействия «средних атомов» также будут зависеть от концентрации твердого раствора. Данный формализм позволяет рассчитать параметры потенциала для бинарного сплава, основываясь на параметрах потенциала чистых компонент.

3. Параметры межатомного потенциала сплава Mo - W

Параметры потенциала (1) для ОЦК-Mo были рассчитаны в работе [3]. Для ОЦК-W параметры потенциала были рассчитаны по методу работы [4], используя оптимизацию по уравнению состояния, модулю упругости и коэффициенту теплового расширения. Параметры потенциала сплава $Mo_{0,5}W_{0,5}$ были рассчитаны по методу «среднего атома» [2]. Полученные параметры потенциала Ми–Леннард–Джонса (1) представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Параметры потенциала (1) для чистых металлов и для их сплава замещения.

Кристалл	D/k_B , К	r_0 , 10^{-10} м	a	b	m , а.е.м.
Mo	19832,34	2,72	3,93	8,29	95,94
W	25600,45	2,7365	3,9	7,9	183,85
$Mo_{0,5}W_{0,5}$	22632,9935	2,728689	3,9149	8,0944	126,20425

Размерные зависимости для сплава $Mo_{0,5}W_{0,5}$ были рассчитаны с помощью RP-модели, подробно описанной в работе [5]. В результате расчетов нами были получены размерные зависимости решеточных свойств сплава ОЦК- $Mo_{0,5}W_{0,5}$, которые представлены на рис. 1-8.

4. Результаты расчетов

На рис. 1 показаны рассчитанные с помощью потенциала (1) и формализма из [4, 5] две изотермические зависимости давления от нормированного объема (v/v_0) для макро- и нано-кристалла из $N = 280$ атомов сплава $Mo_{0,5}W_{0,5}$, сплошные и штриховые кривые соответственно. Две нижние линии – изотермы $T = 300\text{K}$, две верхние линии – изотермы $T = 100\text{K}$. На рис. 1 имеются характерные точки, где изотермы для макро и нано-кристалла пересекаются, т.е. где давление не зависит от размера: для $T = 300\text{K}$: $P_A(v/v_0 = 1,00045) = 1,3292$ ГПа; для $T = 1000\text{K}$: $P_B(v/v_0 = 1,00014) = 4,4432$ ГПа.

На рис. 2 показаны изоморфно-изобарические (форма куба, $P = 0$) размерные зависимости функции $\alpha_p = [\partial \ln(v) / \partial T]_p$ – коэффициента

объемного теплового расширения сплава $Mo_{0,5}W_{0,5}$ для трех изотерм 100, 300 и 1000 К. Видно, что с уменьшением размера или при увеличении температуры нанокристалла происходит увеличение значения КТР.

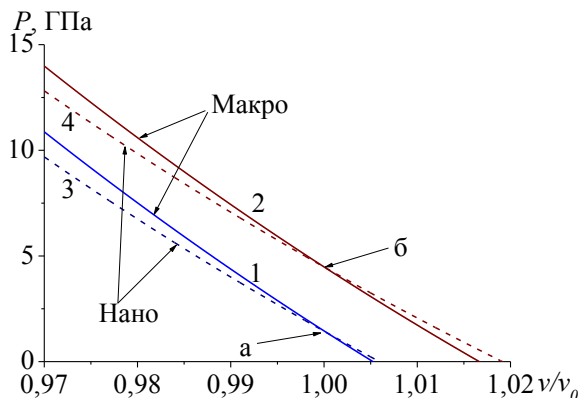


Рис. 1. Изменение уравнения состояния сплава $Mo_{0,5}W_{0,5}$ при переходе от макро- к нано- кристаллу для изотерм 300 и 1000 К.

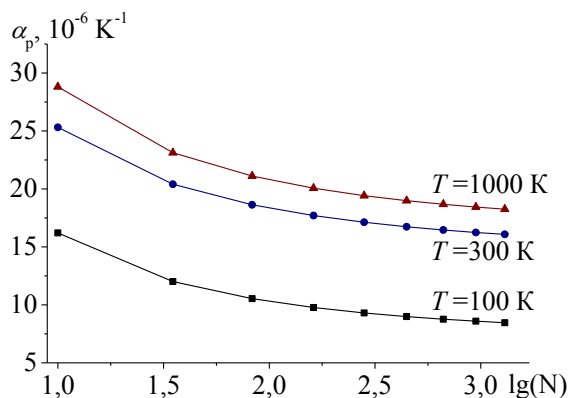


Рис. 2. Изобарическая размерная зависимость коэффициента теплового расширения сплава $Mo_{0,5}W_{0,5}$ для различных изотерм.

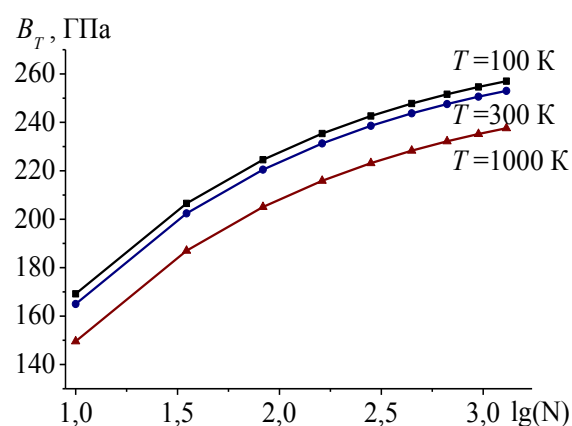


Рис. 3. Изобарическая размерная зависимость модуля упругости B_T сплава $Mo_{0,5}W_{0,5}$ для трех изотерм $T = 100, 300, 1000$ К.

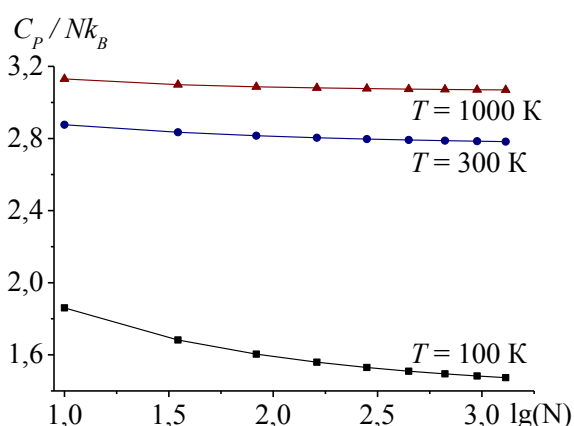


Рис. 4. Размерная зависимость удельной изобарной теплоемкости сплава C_p $Mo_{0,5}W_{0,5}$ для трех изотерм $T = 100, 300, 1000$ К.

На рис. 3 показаны изоморфно-изобарические (куб, $P = 0$) размерные зависимости функции $B_T = -v(\partial P / \partial v)_T$ – модуля упругости $Mo_{0,5}W_{0,5}$ для изотерм 100, 300 и 1000 К. Показано, что с уменьшением размера или при увеличении температуры происходит уменьшение значения модуля упругости нанокристалла со свободной поверхностью Гиббса.

На рис. 4 показаны изоморфно-изобарические (куб, $P = 0$) размерные зависимости функции C_p – изобарной теплоемкости $Mo_{0,5}W_{0,5}$ для изотерм 100, 300 и 1000 К. Показано, что с уменьшением размера или при

увеличении температуры нанокристалла происходит увеличение теплоемкости, причем наиболее заметные размерные изменения происходят при низких температурах.

На рис. 5 представлена изобарическая температурная зависимость (куб, $P=0$) коэффициента теплового расширения сплава для макро- и нано-кристалла из $N=280$ атомов $Mo_{0.5}W_{0.5}$. Сплошная кривая – расчёты для макрокристалла, штриховая – расчеты для нанокристалла. Легко видеть, что КТР для нанокристалла больше, чем для макро-кристалла, тем заметнее, чем выше температура, что согласуется с данными на рис. 2.

На рис. 6 показана изобарическая температурная зависимость (куб, $P=0$) удельной изобарной теплоемкости для макро- и нано-кристалла из $N=280$ атомов сплава $Mo_{0.5}W_{0.5}$. Сплошная кривая – расчёты для макрокристалла, штриховая – расчеты для нанокристалла. Как видно из графика, наибольшая разница в значениях для нано- и макро-кристаллов наблюдается при низких температурах ($T/\Theta \ll 1$), что согласуется с результатами работы [6]. В области высоких температур разница между удельной теплоемкостью нано- и макро-кристаллов незначительна. Это обусловлено достижением функцией $C_p(T)$ области выполнения закона Дюлонга-Пти.

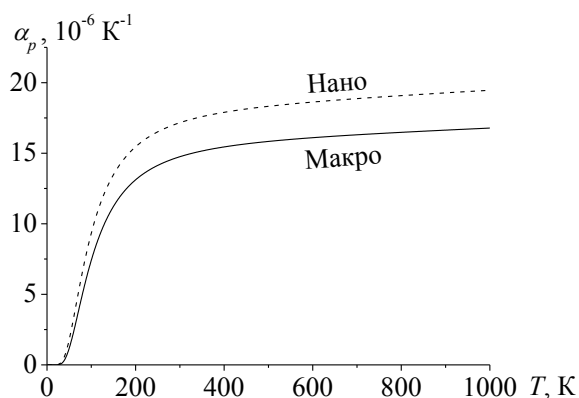


Рис. 5. Изобарная температурная зависимость коэффициента теплового расширения сплава $Mo_{0.5}W_{0.5}$ для макро- и нано-кристалла из $N=280$ атомов.

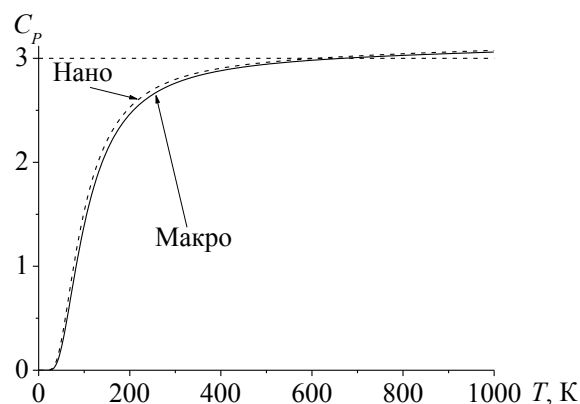


Рис. 6. Изобарная температурная зависимость (куб, $P=0$) удельной изобарной теплоемкости для макро- и нано-кристалла из $N=280$ атомов сплава $Mo_{0.5}W_{0.5}$.

На рис. 7 представлены изоморфно-изобарные (куб, $P=0$) размерные зависимости для функции σ – удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100) для изотерм: 100, 300 и 1000 К. Показано, что при изоморфно-изотермическом уменьшении размера или при изоморфно-изомерном увеличении температуры происходит

уменьшение значения удельной поверхностной энергии для нанокристалла со свободной поверхностью Гиббса.

На рис. 8 представлены изоморфно-изобарические (куб, $P=0$) размерные зависимости функции $(\partial\sigma/\partial T)_v$ – производной поверхностной энергии для изотерм: 100, 300 и 1000 К. Показано, что с уменьшением размера или при увеличении температуры нанокристалла происходит уменьшение значения $(\partial\sigma/\partial T)_v$. Как было показано в [5], при $T \rightarrow 0$ К функция $(\partial\sigma/\partial T)_v$ стремится к нулю, что согласуется с третьим началом термодинамики в «сильной» формулировке Планка.

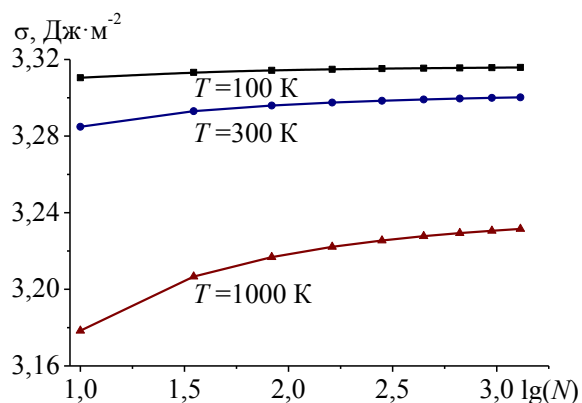


Рис. 7. Изобарная размерная зависимость удельной поверхностной энергии сплава $Mo_{0,5}W_{0,5}$ для 100, 300 и 1000 К.

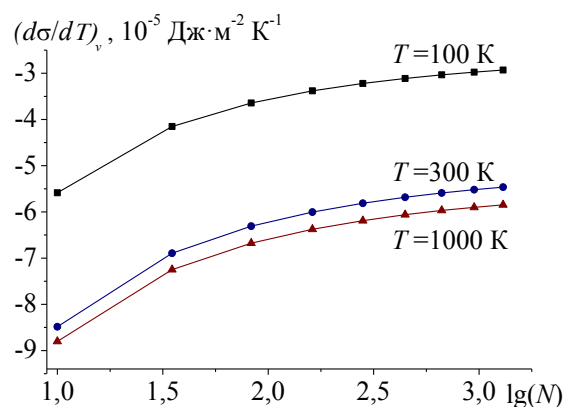


Рис. 8. Изобарная размерная зависимость функции $(\partial\sigma/\partial T)_v$ сплава $Mo_{0,5}W_{0,5}$ по температуре вдоль изотерм 100, 300 и 1000 К.

5. Выводы

Стоит отметить, что используемый в статье метод расчета термодинамических параметров нанокристалла с изменением размера, а также методы расчета барических и температурных зависимостей как для макро-, так и для нано-кристаллов были успешно апробированы в работах [7-10] на примерах Nb , Si , Au и Mo .

Определены термодинамические свойства сплава $Mo_{0,5}W_{0,5}$ как для макро-, так и для нано-кристалла кубической формы из $N=280$ атомов. Расчеты показали, что уравнение состояния для макро- и нано-кристаллов имеют точку пересечения на изотерме, в которой давление не зависит от размера. Было показано, что с уменьшением размера нанокристалла сплава $Mo_{0,5}W_{0,5}$ коэффициент теплового расширения увеличивается, модуль упругости уменьшается, изобарная теплоемкость увеличивается, поверхностная энергия уменьшается, также, как и её изохорная производная по температуре. Изобарическая ($P=0$) зависимость коэффициента теплового расширения от температуры для нанокристалла

испытывает больший рост, чем для макрокристалла. Для удельной изобарной теплоемкости максимальная разница между температурными зависимостями для макро- и нано-кристаллом достигается при низких температурах. При высоких температурах разница между температурными зависимостями для макро- и нано-кристаллом незначительна. Показано, что при изоморфно-изотермическом уменьшении размера или при изоморфно-изомерном увеличении температуры происходит уменьшение значения удельной поверхностной энергии для нанокристалла сплава $Mo_{0,5}W_{0,5}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-11013_мк).

Библиографический список:

1. **Jiang, D.** First-principles study the phase stability and mechanical properties of binary $W-Mo$ alloys / D. Jiang, Q. Zhou, L. Xue, T. Wang, J. Hu // *Fusion Engineering and Design*. – 2018. – V. 130. – P. 56-61. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2018.03.050.
2. **Магомедов, М.Н.** О вычислении температуры Дебая и температуры фазового перехода кристалл-жидкость для бинарного сплава замещения / М.Н. Магомедов // *Физика твердого тела*. – 2018. – Т. 60. – Вып. 5. – С. 970-977. DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45797.251.
3. **Магомедов, М.Н.** Метод определения параметров парного межатомного потенциала / М.Н. Магомедов // *Физика твердого тела*. – 2020. – Т. 62. – Вып. 7. – С. 998-1003. DOI: 10.21883/FTT.2020.07.49462.026.
4. **Kramynin, S.P.** Equation of state and properties of Nb at high temperature and pressure / S.P. Kramynin, E.N. Akhmedov // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2019. – V. 135. – Art. № 109108. – 7 p. DOI: 10.1016/j.jpcs.2019.109108.
5. **Магомедов, М.Н.** О статистической термодинамике «безопорного» нанокристалла: кремний / М.Н. Магомедов // *Кристаллография*. – 2017. – Т. 62. – № 3. – С. 487-504. DOI: 10.7868/S0023476117030146.
6. **Магомедов, М.Н.** О температурной зависимости теплоемкости нанокристалла / М.Н. Магомедов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2012. – № 1. – С. 99-104.
7. **Крамынин, С.П.** Зависимость теплофизических свойств ниобия от размера нанокристалла / С.П. Крамынин // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2019 – Вып. 11. – С. 315-325. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.315.
8. **Магомедов, М.Н.** Об изменении барических свойств при уменьшении размера нанокристалла кремния / М.Н. Магомедов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2018 – Вып. 10. – С. 434-445. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.434.
9. **Ахмедов, Э.Н.** Зависимость свойств от размера и формы нанокристалла золота в изобарических условиях / Э.Н. Ахмедов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2018. – Вып. 10. – С. 53-63. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.053.
10. **Akhmedov, E.N.** Molybdenum lattice properties at high pressure / E.N. Akhmedov //

Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2018. – V. 121. – P. 62-66. DOI: 10.1016/j.jpcs.2018.05.011.

References:

1. **Jiang, D.** First-principles study the phase stability and mechanical properties of binary *W–Mo* alloys / D. Jiang, Q. Zhou, L. Xue, T. Wang, J. Hu // *Fusion Engineering and Design*. – 2018. – V. 130. – P. 56-61. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2018.03.050.
2. **Magomedov, M.N.** On the calculation of the Debye temperature and crystal–liquid phase transition temperature of a binary substitution alloy / M.N. Magomedov // *Physics of the Solid State*. – 2018. – V. 60. – I. 5. – P. 981-988. DOI: 10.1134/S1063783418050190.
3. **Magomedov, M.N.** A Method for the parametrization of the pairwise interatomic potential / M.N. Magomedov // *Physics of the Solid State*. – 2020. – V. 62. – I. 7. – P. 1126-1131. DOI: 10.1134/S106378342007013.
4. **Kramynin, S.P.** Equation of state and properties of *Nb* at high temperature and pressure / S.P. Kramynin, E.N. Akhmedov // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2019. – V. 135. – Art. № 109108. – 7 p. DOI: 10.1016/j.jpcs.2019.109108.
5. **Magomedov, M.N.** On the statistical thermodynamics of a free-standing nanocrystal: Silicon / M.N. Magomedov // *Crystallography Reports*. – 2017. – V. 62. – I. 5. – P. 480-496. DOI: 10.1134/S1063774517030142.
6. **Magomedov, M.N.** The temperature dependence of nanocrystal heat capacity / M.N. Magomedov // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2012. – V. 6. – I. 1. – P. 86-91. DOI: 10.1134/S1027451012010132.
7. **Kramynin, S.P.** Zavisimost' teplofizicheskikh svoystv niobiya ot razmera nanokristalla [Change in the baric dependences of the thermophysical properties of a niobium nanocrystal with a change in size] / S.P. Kramynin // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. – 2019. – I. 11. – P. 315-325. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.315. (In Russian).
8. **Magomedov, M.N.** Ob izmenenii baricheskikh svoystv pri umen'shenii razmera nanokristalla kremniya [On the variation of the baric properties with a decrease in the size of a silicon nanocrystal] / M.N. Magomedov // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. – 2018 – I. 10. – P. 434-445. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.434. (In Russian).
9. **Akhmedov, E.N.** Zavisimost' svoystv ot razmera i formy nanokristalla zolota v izobaricheskikh usloviyakh [Gold nanocrystal properties dependence on size and shape at isobaric conditions] / E.N. Akhmedov // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. – 2018 – I. 10. – P. 53-63. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.053. (In Russian).
10. **Akhmedov, E.N.** Molybdenum lattice properties at high pressure / E.N. Akhmedov // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2018. – V. 121. – P. 62-66. DOI: 10.1016/j.jpcs.2018.05.011.

Original paper

THE SIZE DEPENDENCIES OF PROPERTIES OF Mo- W ALLOY OF EQUIATOMIC COMPOSITION

S.P. Kramynin

Institute of Physics named after H.I. Amir Khanova – subdivision of Dagestan Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.128

Abstract: Based on the parameters of the Mie–Lennard-Jones pair-wised potential of the interatomic

interaction for *Mo* and *W*, the potential parameters for an equiatomic *Mo–W* substitution alloy were calculated. Size dependences for the equation of state, modulus of elasticity, coefficient of thermal expansion, isobaric heat capacity, surface energy and surface energy temperature derivative were obtained. Temperature dependencies of coefficient of thermal expansion and isobaric heat capacity for macro- and nano-crystals of *Mo–W* alloy were also obtained.

Keywords: tungsten, molybdenum, nanocrystal, alloy, size dependences, equation of state, surface energy.

Крамынин Сергей Петрович – младший научный сотрудник Института физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского Федерального Исследовательского Центра РАН

Sergey P. Kramynin – Junior Researcher, Institute of Physics named after H.I. Amirkhanova – subdivision of Dagestan Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences

Поступила в редакцию/received: 15.09.2020; после рецензирования/revise: 16.10.2020; принята/accepted 18.10.2020