

توصیف ترمودینامیکی سیستم Ti-O براساس انتخاب مدل مایع یونی برای فاز مایع

پردیس محمدپور و مسعود گودرزی*

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۱۲/۱۲ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۳/۲۲)

چکیده - در این تحقیق، نمودار فاز و خواص ترمودینامیکی سیستم Ti-O تا ۳۰ درصد مولی اکسیژن با استفاده از روش کالفاد محاسبه شده است. در این سیستم تا ۳۰ درصد مولی اکسیژن فازهای محلول جامد α Ti، β Ti و فاز مایع وجود دارند. فازهای α Ti و β Ti براساس مدل "زیرشبکه" و فاز مایع به وسیله مدل "مایع یونی" مدل سازی ترمودینامیکی شدند. بهینه سازی پارامترهای روابط انرژی آزاد گیبس هر یک از فازها توسط نرم افزار ترمو- کلک انجام شد و نمودار فاز و همچنین نمودارهای خواص ترمودینامیکی توسط این نرم افزار رسم شدند. نتایج حاصل با نتایج به دست آمده از محاسبات دیگر محققان و همچنین نتایج تجربی مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج به دست آمده تطابق بسیار خوبی را بین نتایج محاسبه شده و نتایج تجربی نشان می دهد. همچنین مشاهده می شود با افزایش دما و کسر مولی اکسیژن، استفاده از مدل "مایع یونی" به جای استفاده از مدل "زیرشبکه" برای توصیف ترمودینامیکی فاز مایع، تطابق بهتری را با نتایج تجربی، در محاسبه نمودار فاز نشان می دهد.

واژه های کلیدی: مدل مایع یونی، مدل زیرشبکه، نمودار فاز، سیستم Ti-O، ترمو- کلک.

Thermodynamic Description of the Ti-O System using the Ionic Liquid Model for the Liquid Phase

P. Mohammadpour* and M. Goodarzi

School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

Abstract: In this study, the phase diagram and thermodynamic properties of Ti-O system up to 30 mole percent of oxygen was calculated with Calphad method. In this range of oxygen, Ti-O system includes α Ti, β Ti and liquid phases. α Ti and β Ti were modeled by "sublattice" model and the model of liquid phase was modeled by "ionic liquid". Gibbs energy parameters of each phase was optimized by Thermo-Calc software and their phase and thermodynamic diagrams were drawn using this software. The obtained results were compared with experimental and other calculated results. A good accordance was observed between calculated and experimental results. In calculation of phase diagram, with increasing temperature and mole fraction of oxygen, the use of "ionic liquid" model instead of "sublattice" model in thermodynamic description of liquid phase showed better accordance with experimental data.

Keywords: Ionic liquid model, Sublattice model, Phase diagram, Ti-O system, Thermo-Calc.

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mgoodarzi@iust.ac.ir

برای بررسی خواص و فرایندهای تولید آلیاژهای تیتانیوم، سرامیک‌ها و سرباره‌های پایه تیتانیوم، درک سیستم دوتایی Ti-O نقش مهمی ایفا می‌کند. به همین منظور مطالعه تعادل فازی و ترمودینامیک این سیستم به طور کامل در گذشته انجام شده است. ارزیابی‌های ترمودینامیکی متعددی از این سیستم در منابع وجود دارد که تفاوت آنها در مدل‌های استفاده شده برای فازهای مایع و تیتانیوم مونواکسید دما بالا و همچنین انتخاب محدوده ترکیبی و دمایی مورد بررسی است. به عنوان مثال ساندرز و چاندرسکاران [۱]، پاژن و کیویلاتی [۲] و فیشر [۳] و لی [۴] این سیستم دوتایی را از تیتانیوم خالص تا فاز TiO_{2-8} با در نظر گرفتن فاز انحلالی TiO_{2-8} به صورت ترکیب خطی (بدون محدوده انحلال) و بدون در نظر گرفتن فازهای مگنلی^۱ توصیف کردند. در مقابل این تحقیقات اریکسون و پلتون [۵] این سیستم دوتایی را در محدوده ترکیبی بین فازهای TiO_2 و TiO_{2-8} با لحاظ کردن فازهای مگنلی و در نظر گرفتن محدوده انحلالی بسیار کوچک برای فاز TiO_{2-8} مدل‌سازی و ارزیابی کردند. ارزیابی کامل این سیستم دوتایی شامل فازهای مگنلی و TiO_{2-8} غیر موازنه‌ای در تمام محدوده ترکیبی، توسط وادنر و اریکسون [۶] انجام شد. در تحقیق آنها فاز مایع با مدل مایع یونی^۲ و فاز تیتانیوم مونواکسید با مدل انرژی پیوند با دو زیرشبکه^۳ توصیف شده است. در سال ۲۰۰۷ میلادی، کانکارویک و همکاران [۷] به اشکال جزئی در توصیف فاز مایع با مدل مایع یونی به صورت $(Ti^{2+}, Ti^{3+}, Ti^{4+})p(O^{2-}, Va)q$ به کار گرفته شده توسط وادنر و اریکسون [۶] پی بردند. در این روابط جای خالی با Va نشان داده می‌شود. مشکل این مدل ایجاد ناحیه عدم انحلال در فاز مایع هنگام تعمیم آن به سیستم سه‌تایی Cu-Ti-O است. مشکل مهم دیگر عدم وجود مدل انرژی پیوند به کار برده شده توسط وادنر و اریکسون در نسخه‌های اخیر بسته‌های نرم‌افزاری ترمودینامیکی تجاری است. کانکارویک و همکاران از این مشکلات اجتناب کردند و از

مدل مجتمع^۴ برای فاز مایع و از مدل سه زیرشبکه^۵ موجود در فرمول‌بندی‌های انرژی پیوند برای فاز تیتانیوم مونواکسید استفاده کردند. اگرچه بعداً مشخص شد که فاز انتخابی برای تیتانیوم مونواکسید توسط آنها در تناقض با غلظت قابل توجه جاهای خالی در این فاز است. بعد از آن در کار همپل و همکاران [۸] یک توصیف ترمودینامیکی منسجم از سیستم دوتایی Ti-O در تمام محدوده ترکیبی با تأکید بر انتخاب مدل مناسب در فرمول‌بندی‌های انرژی پیوند برای فاز تیتانیوم مونواکسید ارائه نمودند. یک انتقاد اساسی که در مورد مدل مجتمع وجود دارد این است که در تعریف این مدل اجتماع‌ها و گردهمایی‌هایی را در نظر می‌گیرند، در صورتی که فرمول‌های ریاضی بر این دلالت دارند که مولکول‌های مجزا وجود دارند. انتقاد دیگر این است که اجتماع‌های مربوطه قبل از به‌کارگیری باید شناسایی شوند. اگرچه در بعضی موارد تعدادی اجتماع‌های مختلف ممکن است وجود داشته باشد اما همیشه به وضوح نمی‌توان مشخص کرد که چه اجتماع‌هایی واقعاً وجود دارند. همچنین هنگام تعمیم این مدل به سیستم‌های سه‌تایی تناقض‌هایی مشاهده شده است. به دلیل تناقض‌های ذکر شده در توصیف فاز مایع به صورت مدل مجتمع، در این تحقیق از مدل مایع یونی پیشنهاد شده توسط ساندمن [۹] به صورت $(Ti^{2+})p(O^{2-}, Va, TiO_2, O)q$ برای فاز مایع و از مدل زیرشبکه برای فازهای αTi و βTi استفاده شد. هدف استفاده از مدل "مایع یونی" به جای مدل "مجتمع" برای فاز مایع بررسی تأثیر آن در محاسبات نمودار فاز و خواص ترمودینامیکی سیستم Ti-O تا ۳۰ درصد مولی اکسیژن است. به منظور محاسبه نمودار فاز از روش کالفاد^۶ استفاده شد. در این روش پس از مدل کردن رابطه انرژی آزاد گیبس این سه فاز، پارامترهای مدل‌ها با استفاده از نرم‌افزار ترمو-کلک^۷ بهینه‌سازی و نمودار فاز و خواص ترمودینامیکی این سیستم محاسبه شد. نتایج حاصله با نتایج به دست آمده از تحقیق همپل و همچنین نتایج تجربی مورد مقایسه قرار گرفت.

جدول ۱- داده‌های تعادل فاز

مرجع	روش آزمایشگاهی	محدوده دما/ ترکیب/ فاز
[۱۰]	آنالیز میکروساختاری نمونه‌های کوئنچ شده، پراش اشعه ایکس، گرماسنجی نوری	۷۰۰-۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، تا ۵۶ درصد اتمی اکسیژن، حلالیت اکسیژن (مرزهای فاز) در فاز αTi و βTi ، لیکوئیدوس
[۱۱]	آنالیز میکروساختاری نمونه‌های کوئنچ شده، گرماسنجی نوری، ذوب در خلأ (غلظت O)	۷۵۰-۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، تا ۶۲ درصد اتمی اکسیژن، حلالیت اکسیژن (مرزهای فاز) در فاز αTi و βTi ، لیکوئیدوس

۱-۱- داده‌های تجربی منتشر شده

سیستم دوتایی Ti-O شامل مجموعه‌ای پیچیده از فازهای مایع، گاز، فازهای محلول جامد (αTi ، βTi ، TiO_x ، TiO_{2-s}) و تعداد زیادی فازهای اکسیدی موازنه‌ای است. این سیستم همچنین شامل فازهایی موسوم به فازهای مگنلی با فرمول عمومی $\text{Ti}_n\text{O}_{n-1}$ که $n > 4$ است. یک مرور کلی و ارزیابی دقیق از داده‌های آزمایشگاهی که تا سال ۱۹۸۴ میلادی منتشر شده بود، توسط موری و ریت ارائه شده است. نتایج کار آنها نقطه شروعی برای آنالیزهای ترمودینامیکی بوده است [۸]. کارهای بسیار مهم آزمایشگاهی مربوط به تعادل فاز Ti-O در محدوده ترکیبی Ti تا Ti_2O_3 در انتشارات بامپس و همکاران [۱۰] و شفیلد و بیکن [۱۱] آمده است. آنها با ترکیب متالوگرافی، آنالیز پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ نوری بر روی نمونه‌های کوئنچ شده حالت تعادل سالیدوس و لیکوئیدوس را مشخص کردند. در آزمایش‌های بامپس نمونه‌ها در دمایی بین ۹۷۳ تا ۲۱۷۳ کلوین با گام‌های دمایی ۱۰۰ کلوین و فواصل ثابت در محور ترکیب در نمودار T-x به تعادل رسیدند. داده نقطه‌های بیکن تصادفی‌تر از نتایج بامپس هستند. در ارزیابی موری و ریت داده نقطه‌های اصلی از کار بیکن و بامپس، که ارائه دهنده مجموعه تک فاز یا دو فاز است، نشان داده نشده است و به‌جای آن نقاط درونیابی شده که تخمینی از مرزهای فاز هستند داده شده است. در مطالعات ترمودینامیکی بعدی نتایج بیکن و شفیلد و بامپس از تفسیری که در ارزیابی موری و همکاران انجام گرفته بود آورده شده‌اند و از این داده‌ها به‌عنوان داده‌های ورودی در آنالیز ترمودینامیکی خود استفاده کردند، که این ممکن است

منجر به یک تفسیر اشتباه در محل مرزهای فاز و تحولات فاز هم‌دما شود. به‌همین منظور همپل و همکاران در آنالیز خود از تمام داده‌های اصلی تجربی استفاده کرده و برای اولین بار این داده‌ها در مقایسه با یکدیگر و نمودار فاز محاسبه شده آورده شده است [۸].

۱-۲- داده‌های ترمودینامیکی

گروه دوم داده‌های تجربی مربوط به خواص ترمودینامیکی است. روش‌های مختلفی، مانند طیف‌سنجی جرمی، اندازه‌گیری‌های نیروی محرکه با الکترولیت جامد، تعادل فاز گاز، ترموگراویمتری، اندازه‌گیری‌های دانسیته و پارامتر شبکه استفاده می‌شود. برخی از این روش‌ها برای تعیین خواص در مناطق تک فاز، مانند αTi ، βTi ، TiO_x ، TiO_{2-s} و برخی برای مناطق دو فاز به‌کار گرفته شدند [۸].

۱-۳- انتخاب داده‌های آزمایشگاهی از بین منابع منتشر شده

داده‌های آزمایشگاهی انتخاب شده از بین منابع منتشر شده برای این تحقیق به ترتیب زمانی در جدول (۱) و (۲) آورده شده‌اند.

۲- مدل‌سازی ترمودینامیکی

۲-۱- مدل‌سازی محلول‌های جامد بین نشین αTi و βTi با مدل زیرشبکه

انرژی آزاد گیبس فازهای محلول‌های جامد بین نشین αTi و βTi با استفاده از فرمول‌بندی انرژی ترکیب با دو زیرشبکه توصیف می‌شود. در این مدل‌سازی فرض بر این است که زیرشبکه اول به‌طور کامل با Ti و زیرشبکه دوم با جای خالی

جدول ۲- داده‌های ترمودینامیکی

مرجع	روش آزمایشگاهی	محدوده دما/ ترکیب/ فاز
[۱۲]	کالریمتری احتراقی	۲۵ درجه سانتی‌گراد، تا ۶۷ درصد اتمی اکسیژن، آنتالپی تشکیل فاز αTi در مقادیر مختلف اکسیژن
[۱۳]	کالریمتری احتراقی	۲۵ درجه سانتی‌گراد، تا ۶ درصد اتمی اکسیژن، آنتالپی تشکیل فاز αTi در مقادیر مختلف اکسیژن
[۱۴]	اندازه‌گیری انحلال اکسیژن در آلیاژهای Ti-O	۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، ۱۸ درصد اتمی اکسیژن، فاز αTi، اکتیویته Ti در آلیاژهای Ti-O
[۱۵]	کالریمتری	۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد، تا ۳۷/۵ درصد اتمی اکسیژن، آنتالپی مولار جزئی حل شدن اکسیژن
[۱۶]	روش تعادلی	انرژی آزاد مولار جزئی اکسیژن در فاز bcc آلیاژهای Ti-O در تعادل با کلسیم و اکسید کلسیم بین ۱۱۷۳ تا ۱۳۷۳ کلوین

امکان را به این مدل می‌دهد که یک توصیف ترمودینامیکی پیوسته از تیتانیوم فلزی خالص مذاب تا یون کامل ارائه کند:

$$(Ti^{2+})_p (O^{2-}, Va, TiO_2, O)_q \quad (2)$$

برای تضمین خنثی بودن از نظر بار الکتریکی در هر ترکیب شیمیایی، فاکتورهای استوکیومتری P و Q به کسر فضای شبکه‌ای گونه‌های موجود در معادله‌ها بستگی دارد.

$$P = \sum_i y_i(-v_i) + y_{Va}q - Q \quad (3)$$

$$Q = \sum_j y_j v_j \quad (4)$$

کسر محلی و والانس با y و v نشان داده شده است. سری‌ها در معادله (۳) و (۴) از آنیون با اندیس i و کاتیون با اندیس j ساخته شده است. عبارت انرژی آزاد گیبس برای مذاب سیستم Ti-O مربوط به مدل مایع یونی مطابق رابطه (۵) است [۹]:

$$G_m = y_{Ti^{2+}} + y_{O^{2-}} - G_{Ti_2O}^0 + y_{Ti^{2+}} + y_{Va} G_{Ti^{2+}; Va}^0 + y_{TiO_2} G_{TiO_2}^0 + RTp \left(y_{Ti^{2+}} \ln y_{Ti^{2+}} + y_{O^{2-}} \ln y_{O^{2-}} + y_{Va} \ln y_{Va} + y_O \ln y_O + y_{TiO_2} \ln y_{TiO_2} \right) + y_{O^{2-}-y} Va^y_{Ti^{2+}} L^0_{Ti^{2+}; O^{2-}, Va} + y_{O^{2-}-y} Va^y_{Ti^{2+}} L^1_{Ti^{2+}; O^{2-}, Va} (y_{O^{2-}} - y_{Va}) \quad (5)$$

سه جمله اول شامل انرژی آزاد گیبس استاندارد همه ترکیبات ممکن که از اجزای زیرشبکه‌ها ایجاد می‌شوند و جمله چهارم و پنجم مربوط به آنتروپی مخلوط شدن در هر

(VA) و O اشغال شده است. ساختار hcp فاز αTi به صورت $(Ti)_1(O, Va)_{0.5}$ توصیف می‌شود زیرا تنها نصف فضاهای خالی اکتاهدال پر خواهد شد و ساختار bcc فاز βTi به صورت $(Ti)_1(O, Va)_3$ توصیف می‌شود. عبارت انرژی آزاد گیبس مولی واحد زیرشبکه مربوطه برای این فازها در سیستم Ti-O به صورت رابطه (۱) بیان می‌شود [۸]:

$$G^\phi = y_O G_{TiO}^\phi(T) + y_{Va} G_{Ti:Va}^\phi(T) + qRT (y_O \ln y_O + y_{Va} \ln y_{Va}) + y_O y_{Va} L^0_{Ti:Va, O} \quad (1)$$

y_i کسر مولی گونه i در زیرشبکه دوم، q تعداد فضای شبکه در زیرشبکه دوم که معادل ۰/۵ برای αTi و ۳ برای βTi $\phi = \beta Ti$ است. $L^0_{Ti:Va, O}$ پارامتر برهمکنش بین Ti از زیرشبکه اول و اجزای زیرشبکه دوم است. دو جمله اول مربوط به انرژی انحلال بین نشینی عناصر زیرشبکه دوم در زیرشبکه اول که شرایط انرژی مرجع را تعیین می‌کند و جمله دوم انرژی انحلال به صورت ایده‌آل در زیرشبکه دوم و جمله سوم انرژی آزاد اضافی به واسطه ضرایب تأثیر دو به دو هر اتم همسایه از زیرشبکه اول بر زیرشبکه دوم است [۸].

۲-۲- مدل مایع یونی برای فاز مایع در سیستم Ti-O

در زیرشبکه اول کاتیون Ti^{2+} و در زیرشبکه دوم یون اکسیژن و جای خالی، O و TiO_2 مطابق رابطه (۲) که توسط ساندمن برای فاز مایع در این سیستم ارائه شده است، قرار دارند. در این مدل فرض شده است که بار الکتریکی منفی با جمع بار کاتیون‌ها برابر است. معرفی جای خالی در زیرشبکه دوم این

جدول ۳- توصیفات ترمودینامیکی سیستم Ti-O برای سه فاز hcp, bcc و فاز مایع

فاز مایع ionic (Ti ²⁺)(O ²⁻ , Va, TiO _r , O)	$G_{TiO_r}^{*, IONIC-LIQUID} = G_{TiO_r}^{\circ} + 85212/098 + -33/146 * T$
$G_{Ti^{2+}, O^{2-}}^{*, IONIC-LIQUID} = 2 * G_{TiO_1}^{\circ} + 54599/613 + -8/488 * T$	$G_{Ti^{2+}, O^{2-}, Va}^{*, IONIC-LIQUID} = 58880/555$
$G_{Ti^{2+}, Va}^{*, IONIC-LIQUID} = G_{Ti}^{*, liq}$	$G_{Ti^{2+}, O^{2-}, Va}^{*, IONIC-LIQUID} = -12983/93$
$\beta Ti (bcc): (Ti), (O, Va)_r$	$G_{TiO}^{*, bcc} = G_{Ti}^{*, hcp} + 3G_O^{*, gas} + -2331525/78 + 899/475T$
$G_{Ti:Va}^{*, bcc} = G_{Ti}^{*, bcc}$	$L_{TiO, Va}^{*, bcc} = 750504/71 - 633/563T$
$\alpha Ti (hcp): (Ti), (O, Va)_{r, s}$	$G_{TiO}^{*, hcp} = G_{Ti}^{*, hcp}$
$G_{Ti:Va}^{*, hcp} = G_{Ti}^{*, hcp}$	$L_{TiO, Va}^{*, hcp} = -8608/415$

چند جمله‌ای ردلیچ-کیستر مطابق رابطه (۷) ارائه شده است:

$$E_{G_{ass}^{liq}} = x_i x_j \sum_{v=0}^n v L_{i,j}^{liq} (x_i - x_j)^v \quad (7)$$

که i و j مربوط به گونه‌های $Ti_2O, TiO, TiO_{1/2}, TiO_r$ است. پارامترهای برهم‌کنش دو به دو به صورت تابعی خطی از دما توصیف شده است [۸].

۳- بهینه‌سازی پارامترها

پارامترهای بهینه‌سازی شده انرژی آزاد گیبس (توصیفات ترمودینامیکی) توسط نرم‌افزار Thermo-Calc برای سه فاز $\beta Ti (bcc)$ و $\alpha Ti (hcp)$ در سیستم Ti-O در جدول (۳) آورده شده است. در این روابط انرژی‌ها برحسب ژول و دما برحسب کلوین و نسبت به حالت مرجع عناصر پایدار^۹ ($P=1 \text{ bar}, T=298/15 \text{ K}$) برای عناصر خالص، محلول‌های جامد موازنه‌ای و عضوهای انتهایی^{۱۰} محلول‌ها هستند.

۴- نتایج و بحث

۴-۱- نمودار فاز

مقایسه نمودار فاز محاسبه شده در این تحقیق با نمودار فاز محاسبه شده توسط همپل و دیتاهای تجربی داده‌های تجربی اصلی که توسط شفیلد و بامپس انجام شده و همچنین مقادیر محاسبه شده توسط همپل که از مدل مجتمع برای فاز مایع استفاده کرده است، در مقایسه با مقادیر محاسباتی

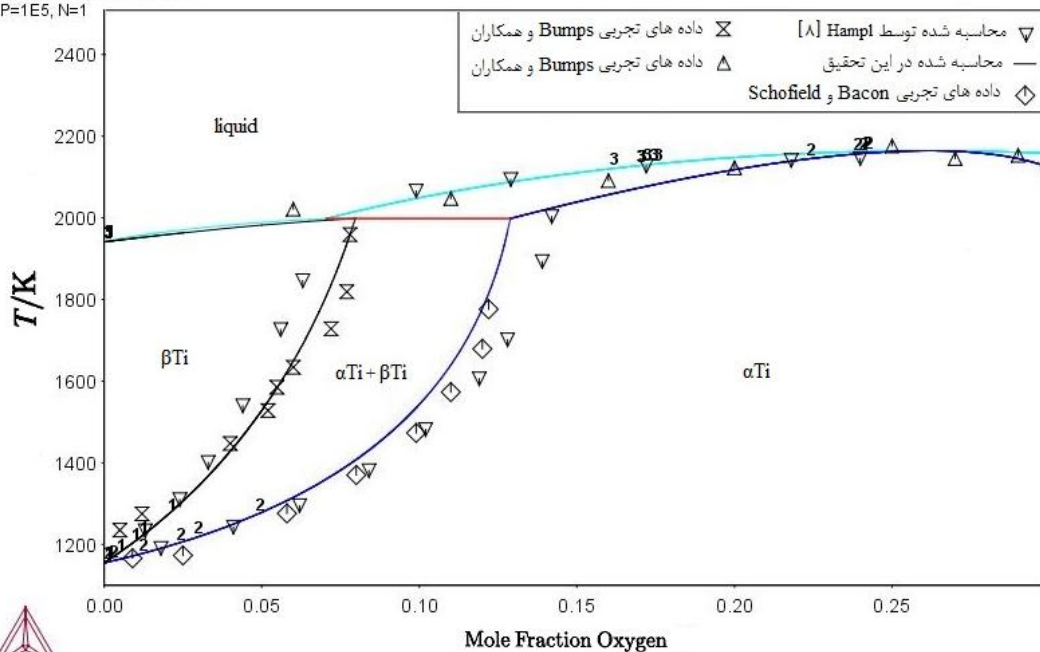
زیر شبکه است. جمله آخر عبارت انرژی آزاد اضافی به صورت همه پارامترهای برهم‌کنش دوتایی $L(j_1, j_2; i)$ و $L(j; i_1, i_2)$ به ترتیب برهم‌کنش مرتبه دوم بین اجزای زیر شبکه فلز و اکسیژن را توصیف می‌کند. هر کدام از پارامترهای L می‌تواند به دما و ترکیب شیمیایی وابسته باشد. توصیف تحلیلی وابستگی به ترکیب شیمیایی به صورت عبارت ردلیچ-کیستر^۸ به کار برده می‌شود. باید به این نکته توجه شود که مدل مایع یونی به‌طور کامل با فرمول‌بندی‌های انرژی پیوند که برای سیستم‌های حاوی تیتانیوم به کار می‌رود سازگار است [۹].

۳-۲- مدل مجتمع برای فاز مایع در سیستم Ti-O

مدل مجتمع به صورت $(Ti_2O, TiO, TiO_{1/2}, TiO_r)$ برای توصیف فاز مایع در این تحقیق همپل و کانکارویک به کار گرفته شده است. واکنش تعادلی بین گونه‌ها در فاز مایع مطابق معادله $Ti_{i+j}O = Ti_iO_j$ است که $j=1, 1/2, 2$ است. انرژی آزاد گیبس مایع از رابطه (۶) به دست می‌آید:

$$G^{liq} = x_{Ti} G_{Ti}^{\circ} + x_O G_O^{\circ} + \sum_j x_{TiO_j} G_{TiO_j}^{\circ} + RT \left(x_{Ti} \ln x_{Ti} + x_O \ln x_O + \sum_j x_{TiO_j} \ln x_{TiO_j} \right) + E_{G_{ass}^{liq}} \quad (6)$$

در این رابطه x_{Ti} ، x_O و x_{TiO_j} کسر مولی گونه‌های در نظر گرفته شده هستند. انرژی آزاد گیبس اضافی با فرمول عمومی با استفاده از



شکل ۱- (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار فازی محاسبه شده سیستم Ti-O تا ۳۰ درصد مولی اکسیژن در مقایسه با مقادیر تجربی توسط شفیلد و بامپس و همچنین مقادیر محاسبه شده توسط همپل [۷].

فازها نیز تأثیرگذار است.

در این تحقیق، در شکل (۱) آورده شده است.

۳-۴- مرز فازی $\alpha\text{Ti} / \alpha\text{Ti} + \beta\text{Ti}$

برای مرز فازی $\alpha\text{Ti} / \alpha\text{Ti} + \beta\text{Ti}$ ، با افزایش دما داده‌های شفیلد و بیکن میزان اکسیژن حل شده کمتری را نسبت به محدوده همدمای محاسبه شده توسط همپل نشان می‌دهد. با بررسی وضعیت مرزهای فازی $\alpha\text{Ti} / \alpha\text{Ti} + \beta\text{Ti}$ و $\beta\text{Ti} / \alpha\text{Ti} + \beta\text{Ti}$ مشاهده می‌شود که منطقه دو فازی $\alpha\text{Ti} + \beta\text{Ti}$ در محاسبات همپل بزرگ‌تر از همین منطقه در محاسبات این تحقیق و مقادیر تجربی است. چون با افزایش دما انحراف از حالت ایده‌آل کاهش می‌یابد بنابراین مشاهده می‌شود که با نزدیک شدن به حالت ایده‌آل انحراف نتایج به دست آمده از کار همپل از نتایج تجربی افزایش می‌یابد. از نظر ریاضیاتی با توجه به اینکه مدل انرژی آزاد گیبس برای فاز مایع نسبت به مدل به کار گرفته شده در محاسبات همپل تغییر کرده است بنابراین پارامترهای قابل

۲-۴- مرز فازی $\beta\text{Ti} / \alpha\text{Ti} + \beta\text{Ti}$

با بررسی شکل (۱) برای مرز فازی $\beta\text{Ti} / \alpha\text{Ti} + \beta\text{Ti}$ مشاهده می‌شود که با افزایش دما در محدوده دمایی ۱۱۰۰ تا ۲۰۰۰ کلوین، میزان اکسیژن حل شده محاسبه شده توسط همپل نسبت به مقادیر تجربی، مقادیر کمتری را نشان می‌دهند درحالی‌که مقادیر محاسبه شده در این تحقیق تطابق بسیار خوبی را با نتایج تجربی مشابه در دمایی ذکر شده نشان می‌دهد؛ بنابراین دیده می‌شود که با استفاده از مدل مایع یونی به صورت $(\text{Ti}^{2+})_p(\text{O}^{2-}, \text{Va}, \text{TiO}_2, \text{O})_q$ به جای مدل مجتمع برای فاز مایع شرایط به گونه‌ای تغییر می‌کند که مرز فازی $\beta\text{Ti} / \alpha\text{Ti} + \beta\text{Ti}$ به مقادیر تجربی محاسبه شده توسط بامپس نزدیک‌تر شده است؛ به عبارت دیگر مشاهده شده است که تغییر مدل انتخابی برای فاز مایع بر روی مرزهای فازی سایر

به این مدل می‌دهد که یک توصیف ترمودینامیکی پیوسته از تیتانیوم فلزی خالص مذاب تا یون کامل ارائه کند. با توصیف فاز مایع با این مدل دیده شد که هم با افزایش دما و هم با افزایش کسر مولی اکسیژن نتایج منسجمی به دست آمد. این انسجام می‌تواند به دلیل همین پیوستگی در پوشش دادن تیتانیوم فلزی تا یون تیتانیوم باشد.

۴-۴- خط لیکوئیدوس

خط لیکوئیدوس محاسبه شده در محدوده صفر تا ۳۰ درصد مولی اکسیژن در تطابق نسبتاً خوبی با نتایج تجربی بامپس و مقادیر محاسبه شده توسط همپل است. اما محاسبات همپل به مقدار جزئی انحراف بیشتری از نتایج محاسبه شده در این تحقیق دارد که با افزایش کسر مولی اکسیژن این انحراف کاهش می‌یابد. این کاهش انحراف می‌تواند به دلیل افزایش احتمال تشکیل اجتماع‌ها با افزایش کسر مولی اکسیژن باشد.

۴-۵- تحولات هم‌دما

مقادیر ترکیبی و دمایی محاسبه شده در تحولات هم‌دما در مقایسه با داده‌های محاسباتی همپل و داده‌های ارزیابی شده توسط موری و ریت در جدول (۴) آورده شده است. دمای واکنش پریکتیک $\beta\text{Ti} = \text{مایع} + \alpha\text{Ti}$ با هیچ روش مستقیمی تجربی به دست نیامده است. موری و ریت با تلفیق داده‌های شفیلد و بیکن و بامپس دمای تجربی ۱۹۹۳ کلوین را برای آن برگزیدند. مقدار محاسبه شده توسط همپل مقدار ۲۰۱۶ کلوین است که بیشتر از ۱۹۹۳ کلوین اقتباس شده توسط موری و ریت است. دمای پریکتیک محاسبه شده در این تحقیق ۱۹۹۸ کلوین به دست آمد که تطابق بهتری با مقدار تجربی نسبت به مقدار محاسبه شده توسط همپل دارد. با مقایسه کسر مولی اکسیژن در فازهای βTi ، αTi و فاز مایع در دمای پریکتیک باز هم نتایج این تحقیق تطابق بهتری را با نتایج تجربی پذیرفته شده توسط موری و ریت نسبت به مقدار محاسبه شده توسط همپل دارد. اگرچه این تحقیق دما و

تنظیم رابطه انرژی آزاد گیبس این فاز تغییر کرده و به دنبال آن روابط انرژی آزاد گیبس دو فاز αTi و βTi پس از بهینه‌سازی نیز تغییر خواهند کرد. بنابراین تغییر مکان مرزهای فاز $\alpha\text{Ti} + \beta\text{Ti}$ با تغییر مدل به کار گرفته شده برای فاز مایع قابل توجیه است. از نظر ترمودینامیکی در محلول‌های کندانس، نیروی جاذبه بین اتم‌ها، مولکول‌ها یا یون‌ها بزرگ است و ماهیت و مقدار این نیروی جاذبه بر رفتار ترمودینامیکی محلول‌ها اثر مهمی دارد. با تغییر مدل انتخابی برای فاز مایع در واقع چینش اتم‌ها و تأثیر اتم‌های فاز بر هم به‌طور متفاوتی توصیف می‌شوند. این تغییر رفتار ترمودینامیکی در فاز مایع بر رفتار ترمودینامیکی فازهای دیگر در این سیستم، مانند αTi و βTi تأثیرگذار هستند. به این ترتیب روابط انرژی آزاد گیبس این فازها که در واقع رفتار ترمودینامیکی فازها را توصیف می‌کنند، تغییر می‌کنند. علت تغییر مرزهای فاز با تغییر مدل انتخابی برای فاز مایع به چند دلیل می‌تواند باشد: ۱- در مدل مجتمع اجتماعی در فاز مایع در نظر می‌گیرند اما به دلیل کم بودن نیروی جاذبه بین اتم‌های ناهمسان ترکیب تشکیل نمی‌شود و بدین ترتیب انرژی آزاد اضافی محلول را با توجه به برهم‌کنش بین این اجتماع‌ها محاسبه می‌کنند. با افزایش دما و نزدیک شدن به حالت ایده‌آل امکان تشکیل این اجتماع‌ها کاهش می‌یابد. علت انحراف نتایج همپل در دماهای بالاتر ممکن است به این دلیل باشد. ۲- در تعریف مدل مجتمع اجتماعی و گردهمایی‌ها را در نظر می‌گیرند، در صورتی که فرمول‌های ریاضی بر این دلالت دارند که مولکول‌های مجزا وجود دارند که این مسئله توجیه مشکلی دارد. ۳- یک انتقاد اساسی دیگر از مدل مجتمع این است که اجتماع‌های مربوطه قبل از به‌کارگیری باید شناسایی شوند و ممکن است چند ترکیب شناسایی نشده باقی مانده باشند. ۴- مدل مایع یونی با دو زیرشبکه، دو زیرشبکه جداگانه برای کاتیون و آنیون همراه با جاهای خالی در زیرشبکه آنیون در نظر می‌گیرد در این مدل فرض شده است که بار الکتریکی منفی با جمع بار کاتیون‌ها برابر است. معرفی جای خالی در زیرشبکه دوم این امکان را

جدول ۴- مقادیر ترکیبی و دمایی محاسبه شده واکنش‌های ثابت در مقایسه با داده‌های محاسباتی همپل و داده‌های ارزیابی شده توسط موری و ریت

واکنش	دما (k)	ترکیبات فاز (کسر مولی اکسیژن)			مرجع
		αTi	مایع	βTi	
$\alpha\text{Ti} = \text{مایع}$	۲۱۶۳	۰/۲۷			تحقیق حاضر
$\alpha\text{Ti} = \text{مایع}$	2158 ± 25	$\sim 0/24$			موری و ریت [۷]
$\alpha\text{Ti} = \text{مایع}$	۲۱۶۸	۰/۲۹۹			همپل [۸]
$\alpha\text{Ti} + \text{مایع} = \beta\text{Ti}$	۱۹۹۸	۰/۱۳	۰/۰۷	۰/۰۸	تحقیق حاضر
$\alpha\text{Ti} + \text{مایع} = \beta\text{Ti}$	1993 ± 25	۰/۱۳	۰/۰۵	۰/۰۸	موری و ریت [۷]
$\alpha\text{Ti} + \text{مایع} = \beta\text{Ti}$	۲۰۱۶	۰/۱۴	۰/۰۶	۰/۰۷	همپل [۸]

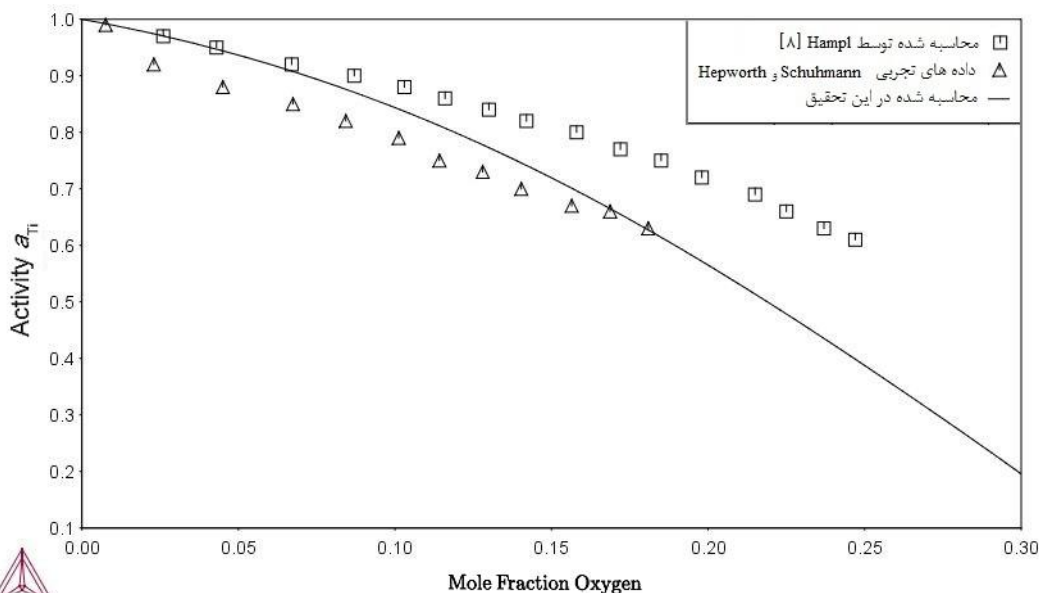
به‌جای مدل مجتمع با مدل مایع یونی توصیف شود، اکتیویته تیتانیوم در فاز αTi در دمای 1073 کلونین تطابق بهتری را با نتایج تجربی نشان می‌دهد. هر سه حالت انحراف مثبت از حالت ایده‌آل را نشان می‌دهند که این به این مفهوم است که نیروی جاذبه Ti-O کمتر از نیروی جاذبه O-O و Ti-Ti در فاز αTi در شرایط مذکور است. محاسبات همپل بیشترین انحراف از حالت ایده‌آل، محاسبات تجربی کمترین انحراف از حالت ایده‌آل را دارند و محاسبات این تحقیق بین آنها قرار دارد. از نظر ریاضیاتی با توجه به اینکه مدل انرژی آزاد گیبس برای فاز مایع نسبت به مدل به‌کار گرفته شده در محاسبات همپل تغییر کرده است بنابراین پارامترهای قابل تنظیم رابطه انرژی آزاد گیبس این فاز تغییر کرده و به‌دنبال آن روابط انرژی آزاد گیبس دو فاز αTi و βTi پس از بهینه‌سازی نیز تغییر خواهند کرد. بنابراین تغییر اکتیویته تیتانیوم در αTi با تغییر مدل به‌کار گرفته شده برای فاز مایع قابل توجه است. از نظر ترمودینامیکی در این مورد هم مانند مواردی که در مورد مرزهای فازی گفته شد، تغییر رفتار ترمودینامیکی در فاز مایع بر رفتار ترمودینامیکی فازهای دیگر این سیستم، مانند αTi و βTi تأثیرگذار هستند. به این ترتیب روابط انرژی آزاد گیبس این فازها که در واقع رفتار ترمودینامیکی فازها را توصیف می‌کنند، تغییر می‌کنند.

در بررسی خط لیکوئیدوس دیده شد که با افزایش کسر مولی اکسیژن، عملکرد مدل مجتمع بهتر شده است. اما رفتار ترمودینامیکی فاز αTi را به‌گونه‌ای تغییر می‌دهد که در این فاز

ترکیب اکسیژن محاسبه شده در فازها را در دمای پریکتیک به مقادیر تجربی پذیرفته شده توسط موری و ریت نزدیک‌تر نشان می‌دهد اما به‌طور قطع نمی‌توان استدلال کرد که مدل مایع یونی برای توصیف فاز مایع در این سیستم کارآمدتر است زیرا مقادیر تجربی با هیچ روش مستقیم تجربی به‌دست نیامده بلکه از کار موری و ریت اقتباس شده است. همچنین در این جدول دما و کسر مولی اکسیژن در فاز αTi در تحول $\alpha\text{Ti} = \text{مایع}$ مورد مقایسه قرار گرفتند. مشاهده می‌شود که مقادیر این تحقیق به مقادیر تقریبی ارائه شده توسط موری و ریت نزدیک‌تر هستند.

۴-۶- نمودارهای خواص ترمودینامیکی

مقایسه نتایج محاسبه شده در این تحقیق با نتایج محاسبه شده توسط همپل و نتایج تجربی اکتیویته Ti در فاز αTi با بررسی منحنی‌های اکتیویته در شکل (۲) مشاهده می‌شود که مقادیر اکتیویته اندازه‌گیری شده توسط هپورث و شوامن پایین‌تر از مقادیر محاسباتی این تحقیق و همپل در دمای 1073 کلونین قرار دارند با افزایش کسر مولی اکسیژن اکتیویته محاسباتی در این تحقیق به مقادیر تجربی اندازه‌گیری شده توسط هپورث و شوامن نزدیک‌تر شده اما مقادیر اکتیویته محاسبه شده توسط همپل از این مقادیر تجربی فاصله می‌گیرد. اکتیویته محاسباتی همپل مقادیر بالاتری از مقادیر تجربی و مقادیر محاسبه شده در این تحقیق به‌دست آمد. بنابراین می‌توان گفت اگر فاز مایع



شکل ۲- اکتیویته تیتانیوم محاسبه شده در فاز αTi در دمای $1073^\circ C$ کلورین و نسبت به حالت استاندارد تیتانیوم خالص hcp در مقایسه با مقادیر محاسبه شده در شرایط مشابه توسط همپل و مقادیر تجربی اندازه گیری شده توسط هپورث و شوامن

به دست آمده از نمودار فازی است. در شکل (۳-ج) که مربوط به اکتیویته محاسبه شده در دمای $1960^\circ C$ کلورین است دو خط افقی در منحنی های اکتیویته و یا به عبارت دیگر دو منطقه دو فازی را در هریک از محاسبات این تحقیق همپل نشان می دهد. این مناطق دو فازی مربوط به $\alpha Ti + \beta Ti$ و βTi مایع هستند. با بررسی این شکل مشاهده می شود که منطقه دو فازی (βTi + مایع) در این دما در محاسبات همپل بلندتر از محاسبات این تحقیق به دست آمده است. اما متأسفانه داده های تجربی دقیقی برای مقایسه این داده ها در این منطقه و این دما وجود ندارد.

۴-۸- آنتالپی تشکیل فاز αTi

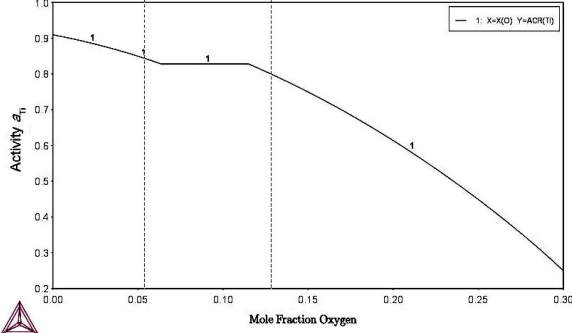
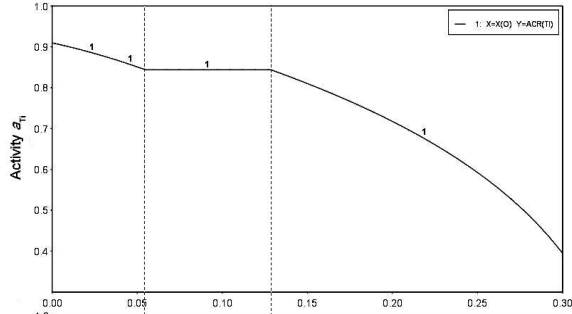
با مقایسه نمودارهای آنتالپی در شکل (۴) مشاهده می شود که مقادیر آنتالپی استاندارد تشکیل فاز αTi در دمای $298^\circ C$ کلورین برای سه حالت تجربی، محاسباتی در این تحقیق و محاسباتی توسط همپل بسیار نزدیک به هم به دست آمدند. با

اکتیویته تیتانیوم با افزایش کسر مولی اکسیژن از نتایج تجربی دور می شود. نتایج به دست آمده از مقادیر مرزهای فازی و اکتیویته تیتانیوم در دمای $1073^\circ C$ کلورین در یک راستا هستند و همدیگر را تصدیق می کنند. برای هر دو آنها با افزایش کسر مولی اکسیژن انحراف محاسبات همپل در فاز αTi از نتایج تجربی افزایش یافته در صورتی که مقادیر محاسبه شده در این تحقیق به مقادیر تجربی نزدیک تر شده اند.

۴-۷- بررسی اکتیویته تیتانیوم در دماهای مختلف

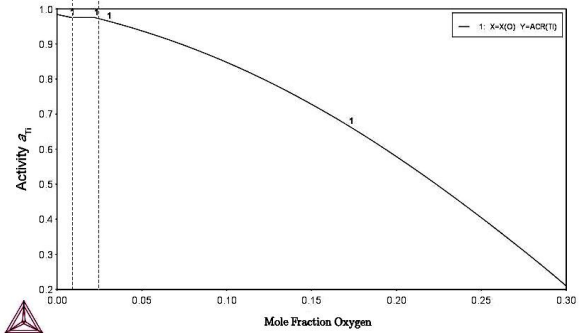
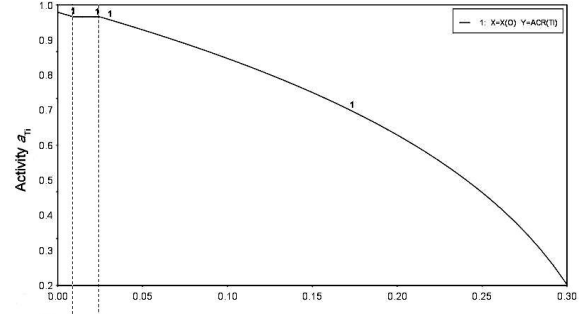
با بررسی منحنی های اکتیویته در شکل (۳)، خط افقی در منحنی های اکتیویته مناطق دو فازی $\alpha Ti + \beta Ti$ را نشان می دهد. بنابراین دو انتهای این خطوط افقی مربوط به مرزهای فازی است. با مقایسه این سه شکل مشاهده می شود که با افزایش دما طول منطقه دو فازی در منحنی های اکتیویته برحسب کسر مولی اکسیژن در محاسبات همپل بیشتر از نتایج به دست آمده در این تحقیق است. در واقع این مطلب تأییدی بر نتایج

2016.02.05.12.25.13
User data 2016.02.05.0.TI
Pr=1E5, N=1, T=1700



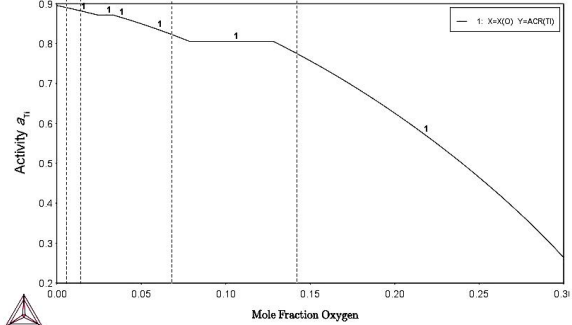
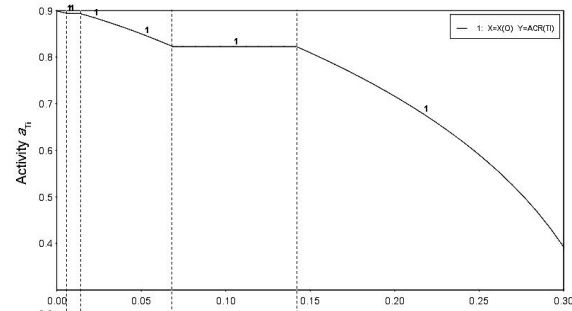
(ب)

2016.02.05.12.21.13
User data 2016.02.05.0.TI
Pr=1E5, N=1, T=1200



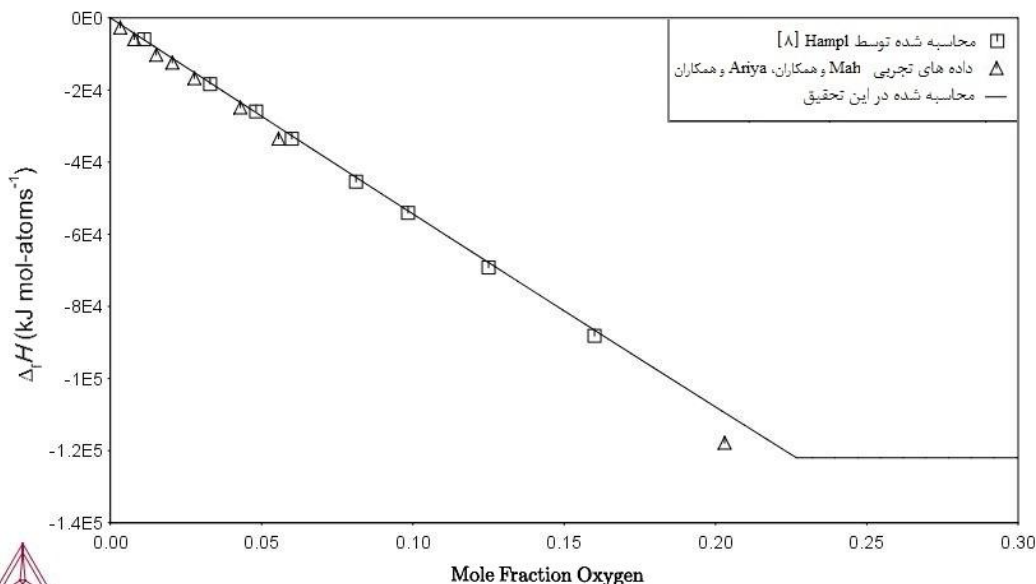
(الف)

2016.02.05.12.35.06
User data 2016.02.05.0.TI
Pr=1E5, N=1, T=1960



(ج)

شکل ۳- منحنی‌های اکتیویته تیتانیوم در دماهای: الف) ۱۲۰۰، ب) ۱۷۰۰، ج) ۱۹۶۰ کلوین مربوط به این تحقیق در پایین و تحقیق همپل در بالای شکل



شکل ۴- آنتالپی تشکیل فاز αTi در دمای ۲۹۸ درجه کلوین محاسبه شده نسبت به حالت استاندارد تیتانیوم خالص hcp و O_2 ۵٪ گازی، در مقایسه با مقادیر محاسبه شده توسط همپل و مقادیر تجربی اندازه گیری شده توسط ما و کلی [۱۳] و آریانا و همکاران [۱۲]

شکل مشاهده می‌شود که خطوط هم‌دما، خطوط افقی رسم شده از دو انتهای قسمت افقی منحنی اکتیویته را دقیقاً بر مرزهای فازی قطع می‌کنند. در شکل (۵-ب) که مربوط به دمای ۱۹۶۰ کلوین است، دو منطقه دو فازی دیده می‌شود. در این مورد نیز خط هم‌دما بر هر چهار مرز فازی منطبق است. در شکل (۵-ج) خط هم‌دما مرز فازی منطقه دو فازی مایع αTi را قطع می‌کند. بنابراین در این دما دو فاز مایع و αTi در تعادل با هم قرار دارند.

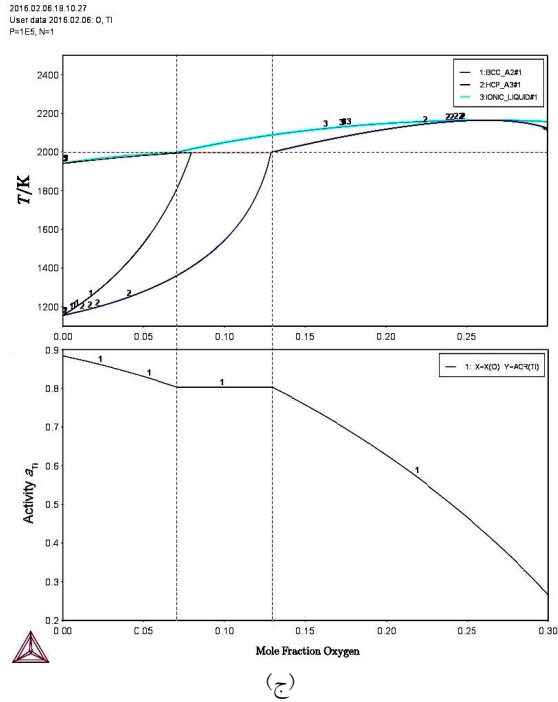
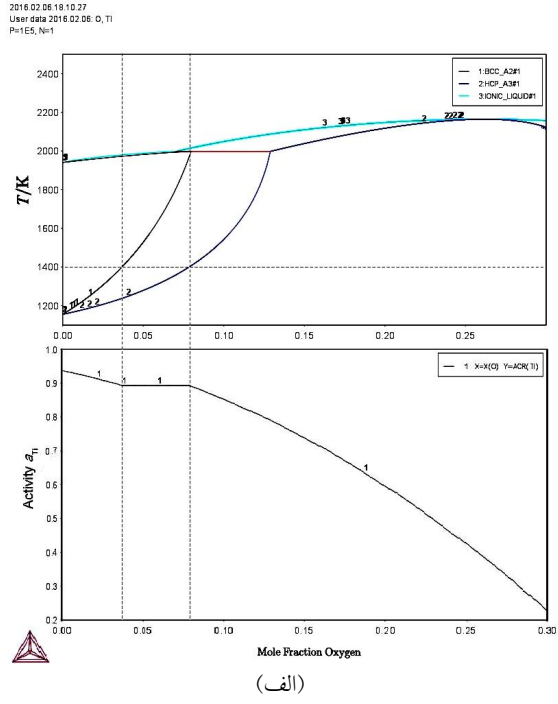
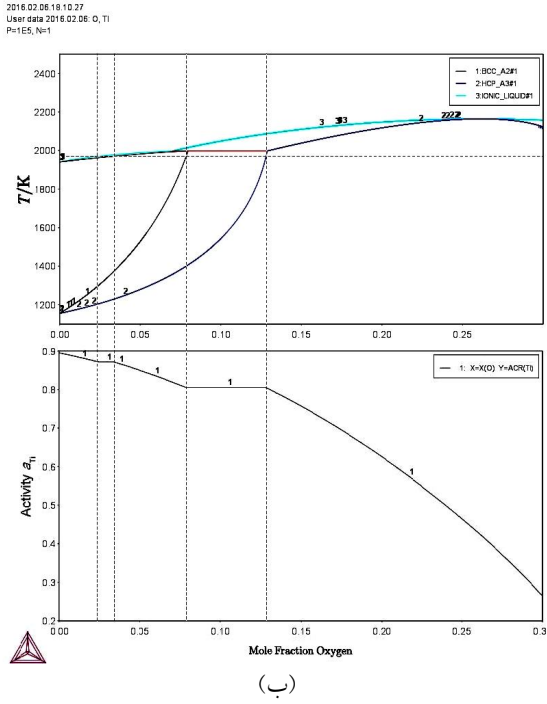
۵- نتیجه گیری

بهبودسازی سیستم Ti-O تا ۳۰ درصد مولی اکسیژن با در نظر گرفتن مدل زیر شبکه برای توصیف فازهای محلول جامد بین‌نشینی αTi و βTi و مدل مایع یونی به‌صورت $(\text{Ti}^{2+})_p(\text{O}^{2-}, \text{Va}, \text{TiO}_p, \text{O})_q$ برای فاز مایع تطابق بسیار خوبی را با نتایج تجربی نشان می‌دهد. با مقایسه استفاده از مدل‌های مجتمع و مایع یونی برای فاز

توجه به اینکه در دماهای نسبتاً پایین مانند دمای اتاق، تحرک اتم‌ها بسیار کم است، انتظار می‌رود در این دماها برای تشکیل محلول جامد با هر مدل در نظر گرفته شده آنتالپی مشابه و یا بسیار نزدیک به هم داشته باشند. اما در دماهای بالا با توجه به اینکه تحرک اتم‌ها افزایش می‌یابد، تأثیر جنبش و نیروی جاذبه اهمیت بیشتری می‌یابند. همان‌طور که در مورد اکتیویته تیتانیوم در فاز αTi در دمای ۱۰۷۳ کلوین دیده شد که با تغییر مدل انتخابی برای فاز مایع که همان تغییر در توصیف چینش اتم‌ها است مقادیر متفاوتی برای اکتیویته به دست آمد.

۹-۴- بررسی تطبیق منحنی‌های اکتیویته تیتانیوم با مرزهای فازی

منحنی‌های اکتیویته برحسب کسر مولی اکسیژن در سه دمای ۱۴۰۰، ۱۹۶۰، ۲۰۰۰ کلوین با استفاده از روابط انرژی آزاد گیبس به دست آمده به ترتیب در شکل (۵) آمده است و با نمودار فازی در دماهای ذکر شده مقایسه شده‌اند. در هر سه



شکل ۵- (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودار فاز و منحنی اکتیویته تیتانیوم در دماهای: الف) ۱۴۰۰، ب) ۱۹۶۰، ج) ۲۰۰۰ کلون

شده در این تحقیق نتایج نزدیک تری را به نتایج تجربی نشان می دهد.

مایع در سیستم Ti-O که به ترتیب در کار همپل و این تحقیق انجام شد، مشاهده می شود که استفاده از مدل مایع یونی استفاده

βTi تأثیر گذاشته است به طوری که اکتیویته به دست آمده برای فاز αTi در دمای 1073 کلوین در این تحقیق انحراف کمتری را از نتایج مشابه در کار همپل نسبت به داده‌های تجربی مشابه نشان می‌دهد. با افزایش کسر مولی اکسیژن، اکتیویته محاسبه شده در این تحقیق به مقادیر تجربی نزدیک شده و اکتیویته محاسبه شده در کار همپل از نتایج تجربی دور می‌شود.

تغییر مدل انتخابی برای فاز مایع بر روی مرزهای فازی αTi و βTi تأثیر گذاشته است به طوری که در این تحقیق این دو مرز فازی تطابق خوبی را با نتایج تجربی نشان می‌دهند در صورتی که نتایج همپل برای این دو فاز، با افزایش دما از نتایج تجربی دور می‌شوند.

تغییر مدل انتخابی برای فاز مایع بر روی اکتیویته فازهای αTi و

واژه‌نامه

1. فازهای به صورت ترکیب بین فلزی با فرمول عمومی X_nQ_{7n-1}
2. ionic liquid model
3. bond energy model with two sublattices
4. associated solution model
5. three-sublattice model

6. Calphad (Calculation of phase diagram)
7. Thermo-Calc
8. Redlich-Kister
9. stable element reference (HSER)
10. end members

مراجع

1. Saunders, N., and Chandrasekaran, L., "Phase Diagram Modeling for Titanium Alloys with Light Element Impurities", *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 13, No. 6, pp. 612-619, 1992.
2. Pajunen, M., and Kivilahti, J., "Thermodynamic Analysis of the Titanium-Oxygen System", *Zeitschrift fuer Metallkunde*, Vol. 83, No. 1, pp. 17-20, 1992.
3. Fischer, F., "Thermodynamic Calculation of the O-Ti System", *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 18, No. 4, pp. 338-343, 1997.
4. Lee, B. J., and Saunders, N., "Thermodynamic Evaluation of the Ti-Al-O Ternary System", *Zeitschrift fuer Metallkunde*, Vol. 88, No. 2, pp. 152-161, 1997.
5. Eriksson, G., Pelton, A. D., Woermann, E., and Ender, A., "Measurement and Thermodynamic Evaluation of Phase Equilibria in the Fe-Ti-O System", *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, Vol. 100, No. 11, pp. 1839-1849, 1996.
6. Waldner, P., and Eriksson, G., "Thermodynamic Modelling of the System Titanium-Oxygen", *Calphad*, Vol. 23, No. 2, pp. 189-218, 1999.
7. Cancarevic, M., Zinkevich, M., and Aldinger, F., "Thermodynamic Description of the Ti-O System using the Associate Model for the Liquid Phase", *Calphad*, Vol. 31, No. 3, pp. 330-342, 2007.
8. Hampl, M., and Schmid-Fetzer, R., "Thermodynamic Description of the Ti-O System", *International Journal of Materials Research*, Vol. 106, No. 5, pp. 439-453, 2015.
9. Lukas, H. L., Fries, S. G., and Sundman, B., *Computational Thermodynamics: the Calphad Method*, Vol. 131. Cambridge University Press Cambridge, 2007.
10. Bumps, E. S., Kessler, H. D., and Hansen, M., "The Titanium-Oxygen System", *Transactions of American Society for Metals*, Vol. 45, pp. 1008-1028, 1953.
11. Schofield, T. H., and Bacon, A. E., "The Constitution of the Titanium-Oxygen Alloys in the Range 0-35 Weight Percent Oxygen", *Journal of the Institute of Metals*, Vol. 84, pp. 47-53, 1955.
12. Ariya, S. M., Morozova, M. P., and Volf, E., "Khimiya Soedinenii Peremennogo Sostava. 6. Sistema Titan Kislород", *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, Vol. 2, No. 1, pp. 13-22, 1957.
13. Mah, A. D., Kelley, K. K., Gellert, N. L., King, E. G., and O'Brien, C. J., "Thermodynamic Properties of Titanium-Oxygen Solutions and Compounds", Bureau of Mines, RPRT, 1955.
14. Hepworth, M. T., and Schuhmann, R., "Thermodynamic Properties of Titanium-Oxygen-Hydrogen Alloys", *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Vol. 224, No. 5, p. 928, 1962.
15. Boureau, G., and Gerdanian, P., "Thermodynamic Study of Interstitial Solid Solutions of Oxygen in Titanium at 1050 C", *Acta Metallurgica*, Vol. 24, No. 8, pp. 717-723, 1976.
16. Okabe, T. H., Suzuki, R. O., Oishi, T., and Ono, K., "Thermodynamic Properties of Dilute Titanium-Oxygen Solid Solution in Beta Phase", *Materials Transactions, The Japan Institute of Metals*, Vol. 32, No. 5, pp. 485-488, 1991.