Доклады Академии Наук СССР
1949. Том LXVI, № 3

ФИЗИКА

Действительный член АН БССР Н. С. АКУЛОВ

К ТЕОРИИ СПЛАВОВ

Рассмотрим сплав, состоящий из компонент $A_1, A_2, \ldots, A_n$, входящих в атомных концентрациях $C_1, C_2, \ldots, C_n$.

Физические свойства сплава будут определяться типом его решетки, концентрациями C_i и свойствами атомов $A_1, A_2, \ldots, A_n$ и, наконец, характером их распределения в узлах решетки.

Цель настоящего исследования показать, что учет зависимости свойств каждого из атомов A_i в кристаллах от числа и характера тех атомов, которые являются его соседями, приводит к согласующейся с опытом зависимости магнитного насыщения сплавов от концентраций компонент. При этом удается учесть и роль распределения атомов в узлах решетки.

Пусть Z есть координационное число, причем Z_{i1} мест около атома A_i занято атомами A_1, Z_{i2} мест занято атомами A_2 и т. д.

Мы будем полагать, что в первом приближении воздействия соседних атомов на рассматриваемый атом налагаются аддитивно. Тогда рассматриваемый параметр, характеризующий свойства атома A_i, например магнитный момент, определится соотношением

$$\mu_i = \mu_{ii} + \sum a_{ij} Z_{ij}, \tag{1}$$

где $a_{ii} = 0$ и $\sum\limits_j Z_{ij} = Z$.

Здесь μ_{ii} есть средний магнитный момент атома A_i в окружении атомов A_i, а a_{ij} — приращение момента при замене одного соседнего атома A_i на атом A_j.

Числа Z_{ij} зависят, с одной стороны, от концентрации C_j и, кроме того, — от энергии взаимодействия атомов различного типа ε_i, а также от температуры. В простейшем случае, именно при высоких температурах, вероятности помещения атомов любого типа с атомами данного типа будут одинаковыми, т. е. распределение будет полностью беспорядочным. В этом случае, как легко видеть из основных теорем теории вероятности, число Z_{ij} будет пропорционально концентрации C_j. Таким образом, будем иметь в случае полного разупорядочения:

$$Z_{ij} = ZC_j. \tag{2}$$

Если данный физический параметр, определяющий свойства сплавов, аддитивно складывается из аналогичных параметров, определяющих свойства атома, как это, например, имеет место в случае магнитного насыщения сплава J_s, то мы будем иметь:

$$J_s = N \sum_i \mu_i C_i, \tag{3}$$

где N — число узлов в 1 см³.

Подставляя сюда значение μ_i из формулы (1), мы получаем:

$$J_s = N \sum_i \mu_{ii} C_i + N \sum_{ij} a_{ij} Z_{ij} C_i, \tag{4}$$

где $a \ = 0$.

Из (2) и (4) находим для случая разупорядочения:

$$J_s = N \sum_i \mu_{ii} C_i + NZ \sum_{ij} a_{ij} C_i C_j. \tag{5}$$

Сопоставление этой формулы с опытными данными для целого ряда сплавов, например бинарных сплавов Ni, Fe и др., дает действительно достаточно хорошее согласие *.

Это дает возможность определять коэффициенты μ_{ij} и a_{ij}. В частности, для бинарного сплава (5) дает:

$$J_s = N(\mu_{11} C_1 + \mu_{22} C_2) + NZ(a_{12} + a_{21}) C_1 C_2, \tag{6}$$

где $C_1 = 1 - C_2$.

Формула (6) может быть переписана в виде

$$J_s = J_{s0} + b_1 C_1 - b_2 C_2^2, \tag{7}$$

где

$$\begin{aligned} b_0 &= J_{s0} = \mu_{11} N \text{ — насыщение растворителя,} \\ b_1 &= J'_{s0} - J_{s0} + b_2, \\ b_2 &= NZ(a_{12} + a_{21}). \end{aligned} \tag{8}$$

Величина J'_{s0} есть насыщение, которое имел бы растворенный металл в пределе, если бы он полностью заполнил все узлы решетки растворителя. Определив опытным путем b_0, b_1, b_2, можно найти J'_{s0}. Действительно, из (7) имеем:

$$J'_{s0} = J_{s0} + b_1 + b_2, \tag{9}$$

т. е. сумма коэффициентов разложения J_s в ряд по степеням C_2 дает магнитное насыщение второго металла, если бы он имел решетку первого (растворителя).

Это правило, естественно, справедливо и тогда, когда постоянная решетка меняется от C_2, что влечет за собой изменение a_{ij} по мере увеличения C_2, а вместе с тем появление члена третьего порядка ($b_3 C_2^3$).

Вторым случаем, который также легко рассчитывается на основе данных здесь концепций, являются упорядоченные твердые растворы.

* Соответствующее сопоставление теории с опытом было проведено Е. П. Свириной.

Рассмотрим, например, двухкомпонентный сплав типа $50\% A_1$, $50\% A_2$. При полном беспорядке мы имеем $Z_{ij} = \frac{1}{2} Z$. Наоборот, в случае полного порядка все Z соседних мест около атома A_1 будут заняты атомами A_2. И наоборот, все Z мест около атома A_2 будут замещены атомами A_1.

Мы можем теперь ввести понятие степени упорядочения (ближнего порядка), охарактеризовав ее отношением:

$$Z_{12} = Z_{21} = \frac{1}{2} Z + \sigma \frac{1}{2} Z, \tag{10}$$

где $0 \leqslant \sigma \leqslant 1$.

В случае сплавов типа $75\% A_1$ и $24\% A_2$ для гранецентрированной решетки максимальное число иносортных атомов (около атома A_1) $Z_{12} = 4$ и (около A_2) $Z_{21} = 12$.

Между тем, в случае полного беспорядка эти числа равны, соответственно, $^1/_3$ и $^3/_4$. Вводя так же, как и ранее, понятие степени порядка, получим:

$$\begin{aligned} Z_{12} &= \frac{1}{4} Z + \sigma' \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{4}\right) Z = 3 + \sigma', \\ Z_{21} &= \frac{3}{4} Z + \sigma'' \frac{1}{4} Z = 3(3 + \sigma''). \end{aligned} \tag{11}$$

При этом в первом приближении можно считать:

$$\sigma' = \sigma''. \tag{12}$$

Зная Z_{ij}, легко определить магнитный момент сплава для любой степени порядка. Действительно, на основании формул (4), (7), (8) получим:

в случае сплавов типа $A_1 A_2$:

$$J_s = \frac{1}{2} N (\mu_{11} + \mu_{22}) + \frac{1}{4} ZN (a_{12} + a_{21})(1 + \sigma); \tag{13}$$

в случае сплавов типа $(A_1)_3 A_2$:

$$J_s = \frac{1}{4} N (3\mu_{11} + \mu_{22}) + \frac{3}{4} N (a_{12} + a_{21})(3 + \sigma). \tag{14}$$

Переход от разупорядоченного к упорядоченному твердому раствору дает прирост для сплава $(A_1)_3 A_2$

$$\Delta J_s = \frac{3}{4} N (a_{12} + a_{21}). \tag{15}$$

Данные здесь формулы дают возможность, исследовав характер зависимости насыщения от концентрации присадка, в случае разупорядоченных растворов определить изменение насыщения при упорядочении сплавов. Действительно, если сопоставить величину ΔJ_s с bC_2^2, то легко видеть, что они равны.

Таким образом, получается следующее весьма простое правило.

Если мы определим кривую $J_s(C_2)$ для случая полного беспорядка и возьмем касательную к этой кривой в точке $C_2=0$, то отрезок ΔJ_s между кривой и прямой (взятый в точке $C_2=1/4$ (для сплавов $(A_1)_3A_2$) или $C_2=1/2$ (для сплавов A_1A_2)) даст нам приращение магнитного момента при упорядочении.

Для J_s при $T\neq 0$ имеем

$$J_s=(J_s)_{T=0}F\left(\frac{T}{\theta}\right), \tag{16}$$

где θ — точка Кюри, а F — универсальная функция T/θ.

Пусть $2\varepsilon_{ii}$ — разность энергий для состояний с параллельным и антипараллельным расположением спина у атома A_i, окруженного Z атомами типа A_i. Пусть $2b_{ij}$ — изменение этой разности при замене одного из соседних атомов типа A_i на атом типа A_j. Тогда разность энергий $2\varepsilon_i$ в общем случае определится соотношением:

$$\varepsilon_i=\varepsilon_{ii}+\sum_j b_{ij}Z_{ij}. \tag{17}$$

Для половины средней разности энергий атомов различного типа получим, согласно (17):

$$\bar{\varepsilon}=\sum_i \varepsilon_i C_i=\sum_i \varepsilon_{ii}C_i+\sum_{ij} b_{ij}C_iZ_{ij}. \tag{18}$$

Но критическая температура θ, согласно теории Гейзенберга — Стонора, равна $\bar{\varepsilon}/K$. Таким образом для θ находим соотношение, аналогичное (4):

$$\theta=K^{-1}\left(\sum_i \varepsilon_{ii}C_i+\sum_{ij} b_{ij}C_iZ_{ij}\right). \tag{19}$$

Соотношения (4), (16) и (19) дают возможность рассчитать насыщение сплавов различного типа. Из (19), (10) и (11) следует, что θ является линейной функцией ближнего порядка σ. Указанное выше для J_s правило касательной справедливо и для θ.

Поступило
25 III 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Акулов, Ферромагнетизм, 1939. [2] С. Вонсовский и Шур, Ферромагнетизм, 1948. [3] А. Комар, Изв. АН СССР, сер. физ., **11**, № 5 (1947).