

Н. Х. АБРИКОСОВ

ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЕМА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 16 VII 1949)

Образование твердых растворов металлических сплавов сопровождается изменением объема. Точные измерения параметра кристаллической решетки показывают, что зависимость параметра решетки от состава отклоняется от закона аддитивности как в положительную, так и в отрицательную сторону. Детального анализа этого явления, как указывает Н. В. Агеев ⁽¹⁾, не имеется.

Для твердых растворов, образованных элементами одинаковой или близкой валентности, справедливо положение, которое высказал Н. В. Агеев ⁽¹⁾: «При близости атомных объемов компонентов твердые растворы (Au — Ag, Mo — W) образуются с уменьшением атомного объема (со сжатием); по мере увеличения разницы в атомных объемах компонентов величина сжатия уменьшается (Cu — Ni), достигает нуля (Au — Pd, Au — Pt и Ag — Pt) и затем переходит в расширение (Cu — Pd, Au — Cu)».

Для твердых растворов, образованных элементами различной валентности, это положение недостаточно.

Имеющиеся в настоящее время многочисленные работы по измерению параметра кристаллической решетки твердых растворов позволяют сделать некоторые обобщения.

Н. С. Курнаков ⁽²⁾ говорил о том, что прямая линия на диаграммах состав — свойство «указывает на отсутствие химического взаимодействия между компонентами А и Б системы». Очевидно, что чем больше химическое взаимодействие между компонентами, тем больше должно быть уменьшение объема при образовании твердых растворов. Влияние химического взаимодействия на изменение объема твердых растворов уже отмечалось В. Г. Кузнецовым и Е. С. Макаровым ⁽³⁾. Из этого положения следует, что изменение объема при образовании твердых растворов будет зависеть от расположения элементов в периодической системе Д. И. Менделеева.

В настоящей работе рассмотрено изменение объема при образовании твердых растворов меди, серебра и золота с элементами 4 и 5 периодов периодической системы. Для большинства твердых растворов этих сплавов имеются исследования по измерению параметра кристаллической решетки.

По известному параметру кристаллической решетки был вычислен для ряда концентраций средний объем элементарной ячейки твердого раствора, отнесенный к одному атому:

$$V_1 = a^3 / 4. \quad (1)$$

Затем был вычислен для этих же концентраций объем, отнесенный к одному атому по закону аддитивности:

$$V_2 = \frac{v_1 c_1 + v_2 c_2}{100}, \quad (2)$$

где v_1 и v_2 — объемы, отнесенные к одному атому для элементов, образующих твердый раствор, а c_1 и c_2 — их концентрации, выраженные

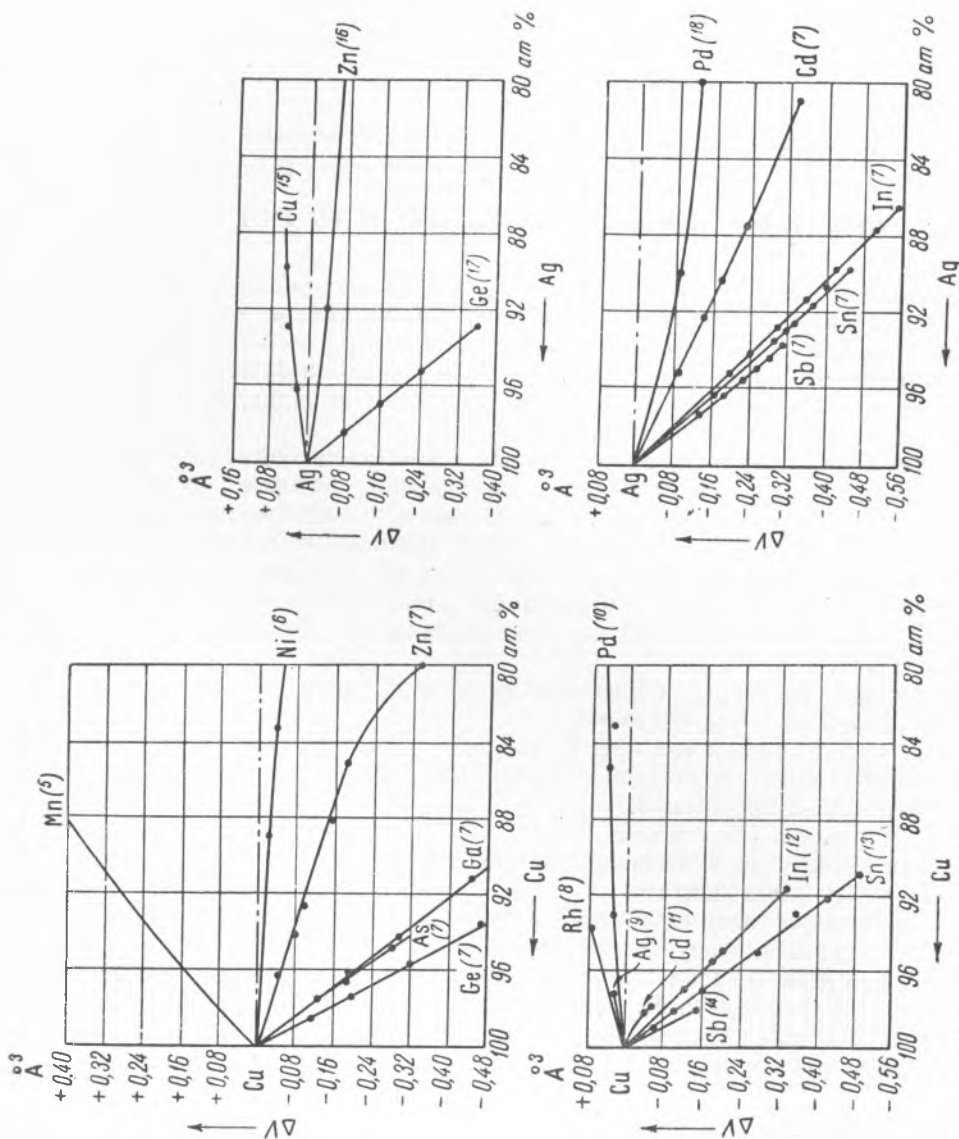


Рис. 2. Изменение объема при образовании твердых растворов серебра

Рис. 1. Изменение объема при образовании твердых растворов меди

в атомных процентах. Атомные объемы элементов были заимствованы из (4). Для элементов, имеющих аллотропическое превращение (Fe, Mn), расчеты сделаны для низкотемпературной модификации.

Изменение объема при образовании твердого раствора определялось как разница между объемом на атом, определенным из величины параметра кристаллической решетки, и объемом на атом, вычисленным по закону аддитивности

$$\Delta V = V_1 - V_2. \quad (3)$$

ΔV положительно, когда твердые растворы образуются с расширением, и отрицательно, когда они образуются со сжатием.

Изменение объема при образовании твердых растворов меди, серебра и золота с элементами 4 и 5 периодов периодической системы показано на рис. 1—3. На этих рисунках для наглядности изображения состав ограничен 20 ат.%. По оси ординат отложена величина ΔV , определенная по уравнению (3). Цифра в скобках после химического символа элемента на конце каждой кривой — ссылка на литературу.

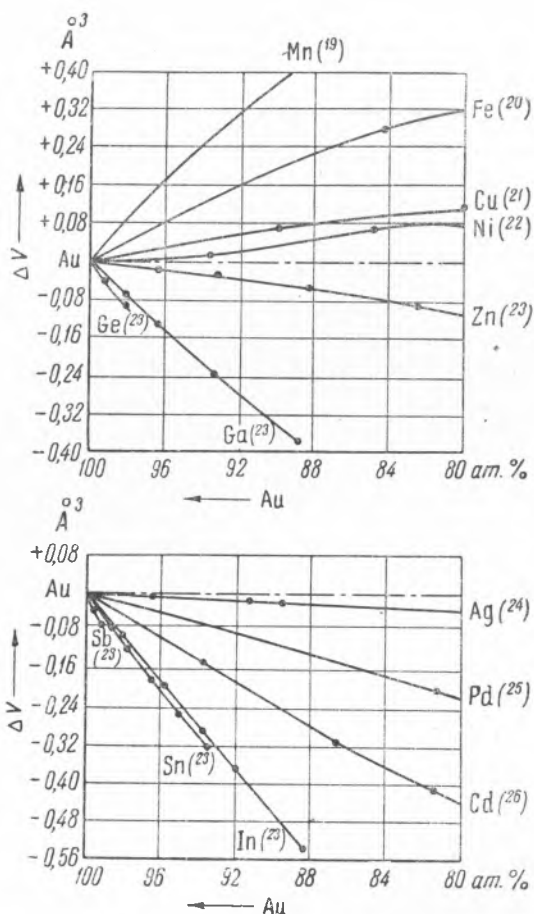


Рис. 3. Изменение объема при образовании твердых растворов золота

Из этих рисунков совершенно отчетливо видно влияние валентности растворяемого элемента на изменение объема при образовании твердых растворов: в сплавах с элементами подгрупп *b* по мере увеличения валентности сжатие увеличивается. Исключение составляют сплавы меди с германием и меди с мышьяком (рис. 1), что может быть объяснено недостаточно точным измерением размеров кристаллической решетки для этих элементов.

Твердые растворы с элементами VIIA подгруппы образуются либо со сжатием ($\text{Cu} - \text{Ni}$, $\text{Ag} - \text{Pd}$), либо с расширением ($\text{Cu} - \text{Pd}$, $\text{Au} - \text{Ni}$). В этих сплавах химическое взаимодействие между элементами проявляется слабо и преобладающее значение имеет разница в размерах атомов элементов, образующих твердый раствор.

Твердые растворы меди и золота с марганцем образуются с очень сильным увеличением объема. К сожалению, отсутствуют данные по

измерению параметра решеток твердых растворов меди, серебра и золота с другими элементами подгрупп *a*.

Известно, что многие из этих сплавов образуют твердые растворы весьма малой концентрации, к которым неприменимо «правило объемного фактора» Юм-Розери; кроме того, эти сплавы склонны образовывать системы с расслаиванием в жидкой фазе (Cu—Сг, Cu—Fe). Возможно, что малая склонность к образованию растворов в этих сплавах находится в связи с сильным увеличением объема растворов при их образовании.

Поступило
12 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Агеев, Химия металлических сплавов. 1941, стр. 33. ² Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, 1940, стр. 102. ³ В. Г. Кузнецов и Е. С. Макаров, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 13, 189 (1940). ⁴ У. Деллингер, Энциклопедия металлофизики, 1, 1937. ⁵ E. Person. Zs. phys. Chem., 9, 25 (1930). ⁶ E. A. Owen u. L. Pickup, Zs. Kristallorg., 88, № 2, 116 (1934). ⁷ E. A. Owen and E. W. Roberts, Phil. Mag., 27, № 182, 294 (1939). ⁸ О. Е. Звягинцев и Б. К. Бруновский. Изв. Ин-та по изуч. платины, в 12, 37 (1935). ⁹ Н. В. Агеев, M. Hansen u. G. Sachs, Zs. f. Phys., 66, 351 (1930). ¹⁰ J. O. Linde, Ann. d. Phys., 15, 249 (1932). ¹¹ E. A. Owen and L. Pickup, Proc. Roy. Soc., 139, 526 (1933). ¹² F. Weibke u. H. Eggers, Zs. anorg. u. allg. Chem., 220, 273 (1934). ¹³ С. Т. Конобеевский, ЖЭТФ, 4, 274 (1934). ¹⁴ E. V. Howell and W. M. Jones, Phil. Mag., 7, 9, 993 (1930). ¹⁵ Н. В. Агеев и G. Sachs, Zs. f. Phys., 63, 293 (1930). ¹⁶ E. A. Owen and L. Pickup, Proc. Roy. Soc., 140, 3344 (1933). ¹⁷ E. A. Owen and V. W. Rowlands, Journ. Inst. of Metals, 66, 190 (1935). ¹⁸ F. Krüger u. G. Gehm, Ann. d. Phys., 16, 190 (1935). ¹⁹ H. Bumm u. H. Dehlinger, Metallwirtschaft, 13, 23/25 (1934). ²⁰ E. R. Jette, Trans. Am. Inst. Mining and Metallurg. Eng., III, 354 (1934). ²¹ A. E. Arkel u. J. Basart, Zs. f. Kristallogr., 68, 475 (1928). ²² W. Köster u. W. Dannohl, Zs. Metallkunde, 28, 248 (1936). ²³ E. A. Owen and E. A. O. Roberts, Journ. Inst. Metals, 71, 213 (1945). ²⁴ G. Sachs u. J. Weerts, Zs. f. Phys., 60, 481 (1930). ²⁵ S. Holgersson u. E. Sedstrom, Ann. d. Phys., 75, 143 (1924). ²⁶ E. A. Owen and E. A. O. Roberts, Journ. Inst. Metals, 66, 389 (1940).