

Ф. ГАЛЬПЕРИН

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ МАРГАНЦА С НИКЕЛЕМ И КОБАЛЬТОМ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 2 X 1950)

Марганец-никелевые и марганец-кобальтовые сплавы (далее они будут именоваться просто никелевыми и кобальтовыми) были выплавлены в высокочастотной индукционной печи — первые в вакууме, вторые под флюсом (молибденовое стекло). Первые были прокованы, вторые протянуты в фарфоровые трубки вследствие того, что не куются. После отжига прокованных прутков и цилиндров, полученных при протяжке в фарфоровые трубки, были выточены эллипсоиды с осями $2a = 70$ мм и $2b = 7$ мм для первых сплавов и $2a = 80$ мм и $2b = 4$ мм для вторых. При отжиге в вакууме происходит улетучивание марганца, что ведет к изменению состава сплава. Однако это обстоятельство может не учитываться ввиду того, что химический анализ сплавов был проведен после всех видов термической обработки и, кроме того, образцы были сделаны из средних частей прутков. Наконец, эллипсоиды были закалены с 1000° в воду после чего были начаты исследования. Магнитные измерения проводились в соленоиде, в котором можно было получать поля до 8000 эрст.*.

На рис. 1 приводится кривая зависимости атомного магнитного момента никелевых сплавов от концентрации марганца по нашим и Садрона (¹) данным. Из рис. 1 можно усмотреть три стадии этой зависимости: на первой стадии (первый прямолинейный участок кривой, ему соответствуют слабые растворы) момент растет, а на второй (второй прямолинейный участок) и третьей (третий прямолинейный участок) падает, причем на третьей значительно сильнее, чем на второй. Экстраполяция этих прямолинейных участков к 100 ат.%, Mn дает, соответственно, моменты: $m_{\text{экстр}} = 3,07$ магнетона (3 по Садрону), $m'_{\text{экстр}} = -2,35$ магнетона и $m''_{\text{экстр}} = -4,57$ магнетона, а к 100% Ni: $M_{0,A} = 0,606$ магнетона, $M'_{0,A} = 1,19$ магнетона и $M''_{0,A} = 1,72$ магнетона. $M_{0,A}$ — атомный магнитный момент растворителя; по аналогии будем называть $M'_{0,A}$ и $M''_{0,A}$ также моментами растворителя.

Для атомных магнитных моментов $m_{\text{раств}}$ слабых растворов ферромагнитных элементов в никеле Садроном была дана формула:

$$m_{\text{раств}} = M_{0,A} - M_{0,B} C_B \quad (\text{для 1-го прямолинейного участка}), \quad (1)$$
 где C_B — атомная концентрация второго компонента; $M_{0,B}$ (ΔM в обозначении Мариана (²)) — атомный магнитный момент растворимого.

* Измерения проводились совместно с Т. Перекалиной.

По аналогии с (1) напишем:

$$m'_{\text{раств}} = M'_{0,A} - M'_{0,B} C_B \quad (\text{для 2-го прямолинейного участка}), \quad (1')$$

$$m''_{\text{раств}} = M''_{0,A} - M''_{0,B} C_B \quad (\text{для 3-го прямолинейного участка}). \quad (1'')$$

$M_{0,B}$ согласно (2) входит также в соотношение:

$$m_{\text{экстр}} = M_{0,A} - M_{0,B} \quad (\text{для 1-го прямолинейного участка}). \quad (2)$$

По аналогии с (2) напишем:

$$m'_{\text{экстр}} = M'_{0,A} - M'_{0,B} \quad (\text{для 2-го прямолинейного участка}), \quad (2')$$

$$m''_{\text{экстр}} = M''_{0,A} - M''_{0,B} \quad (\text{для 3-го прямолинейного участка}). \quad (2'')$$

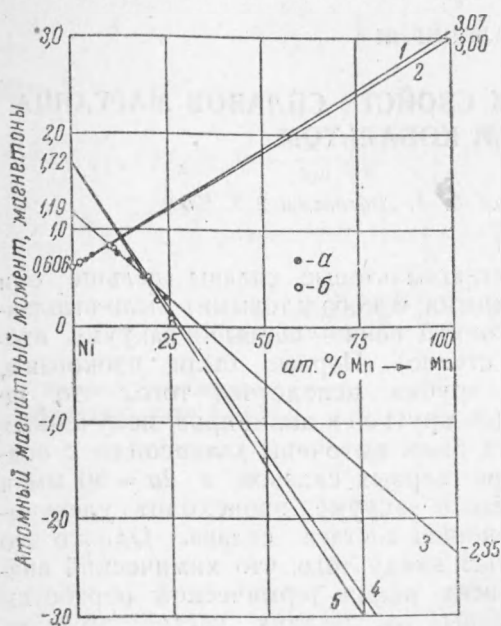


Рис. 1. а — Садрон (1), б — автор. 1 — экспериментальные и вычисленные значения автора; 2 — экспериментальные значения Садрона; 3 — экспериментальные значения автора и Садрона, вычисленные значения автора; 4 — вычисленные значения автора; 5 — экспериментальные значения автора

для второй и третьей стадий никелевых сплавов). Экстраполяция обеих прямолинейных участков кривой для кобальтовых сплавов к 100% Мп дает: $m'_{\text{экстр}} = -1,67$ магнетона (—3 по Садрону) и $m''_{\text{экстр}} = -4$ магнетона (—4,17 по Садрону), а к 100% Со: $M'_{0,A} = 1,71$ магнетона и $M''_{0,A} = 2,1$ магнетона (1,92 по Садрону). Подставив эти величины в (2') и (2''), найдем, что $M'_{0,B} = 3,39$ магнетона (4,71 по Садрону) и $M''_{0,B} = 6,1$ магнетона (6,1 по Садрону).

Нами было показано (3), что атомный магнитный момент переходного металла группы железа может быть вычислен по формулам Гальперина, связывающим этот момент с типом кристаллической решетки, межатомным расстоянием в ней, числом и сортом соседей, окружающих ее атом, и т. д. Для гранецентрированной кубической решетки (как у никеля) или плотно упакованной гексагональной решетки (как у кобальта) атомный магнитный момент m может быть вычислен по формуле:

Из (1) следует, что если второй компонент повышает момент растворителя (как на первой стадии), то $M_{0,B} < 0$; в противном случае $M_{0,B} > 0$.

Подставив в (2), (2') и (2'') численные значения, найдем: $M_{0,B} = -2,47$ магнетона (—2,40 по Садрону), $M'_{0,B} = 3,54$ магнетона и $M''_{0,B} = 6,29$ магнетона.

На рис. 2 дана кривая зависимости атомных магнитных моментов кобальтовых сплавов от концентрации марганца по нашим (верхняя кривая) и Садрона (нижняя кривая) данным. Из рис. 2 можно усмотреть две стадии этой зависимости; и на первой и на второй стадии момент падает, причем на второй значительно сильнее, чем на первой; в этом отношении они похожи на вторую и третью стадии для никелевых сплавов, вследствие чего мы будем обозначать характеризующие их величины, соответственно, одним и двумя штрихами (как и

$$m = 2m_0 + 7,7(d - D), \quad (3)$$

где $m_0 = 10 - n$ (n — полное число электронов в $3d$ - и $4s$ -оболочках изолированного атома); d — наименьшее межатомное расстояние и D — константа металла. По аналогии с (3) напишем:

$$m = 2m'_0 + 7,7(d - D). \quad (3')$$

Для никеля (растворителя А): $m_0 = 0$, $d = 2,487 \text{ \AA}$ ⁽⁴⁾, $D = 2,41 \text{ \AA}$ и, следовательно, согласно (3), $m = M_{0,A} = 0,593$ магнетона (опыт ⁽⁵⁾ дает 0,606). Для кобальта (растворителя А): $m_0 = 1$, $d = 2,503 \text{ \AA}$ ⁽⁴⁾ (среднее от 2,499 \AA , на котором находятся 6 самых близких соседей атома, и 2,507 \AA , на котором находятся 6 несколько более удаленных соседей), $D = 2,54 \text{ \AA}$, $m = M_{0,A} = 1,715$ магнетона (опыт дает 1,716). Для марганца (растворимого В): $m_0 = 3$, $D = 2,86 \text{ \AA}$. Что же касается d , то оно для таких типов решеток, как у никеля и кобальта (предполагается, что решетки растворителя и растворимого одного и того же типа), равно 2,54 \AA ⁽⁴⁾. Подставив эти значения в (3), найдем $m = M_{0,B} = 6 - 2,464 = 3,536$ магнетона*.

Величина $M_{0,B}$ состоит из двух членов, из которых первый ($2m_{0,B} = 6$) понижает, второй $[7,7(d - D) = -2,464]$ повышает, а оба

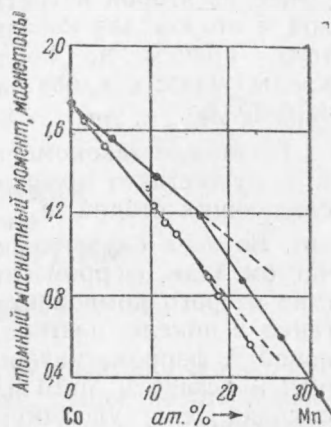


Рис. 2

Таблица 1

	Растворитель Ni			Растворитель Co		
	по автору		по Садруну	по автору		по Садруну
	опытн.	вычисл.	опытн.	опытн.	вычисл.	опытн.
$M_{0,A}$	0,606	0,593	0,606	—	—	—
$m_{\text{экстр}}$	3,07	—	3,00	—	—	—
$M_{0,B}$	-2,47	-2,464	-2,40	—	—	—
$M'_{0,A}$	1,19	—	1,19	1,716	1,715	1,716
$m'_{\text{экстр}}$	-2,35	—	-2,35	-1,67	—	-3,00
$M'_{0,B}$	3,54	3,536	3,54	3,39	* 3,536	* 4,716
$M''_{0,A}$	1,72	—	—	2,1	—	1,92
$m''_{\text{экстр}}$	-4,57	—	—	-4,00	—	-4,17
$M''_{0,B}$	6,29	6,00	—	6,1	6,00	6,10

вместе (3,536) понижают момент растворителя при подстановке $M_{0,B}$ в (1). В этом смысле первый член может быть назван парамагнитным,

* Для парамагнетизма элементов группы железа и сплавов на их основе необходимо, чтобы в атоме было некоторое число незанятых d -мест. Для ферромагнетизма, кроме этого, нужно, чтобы еще существовало положительное обменное взаимодействие, поддерживающее параллельную ориентацию спинов (по числу равных числу незанятых d -мест). Так как наши формулы не включают последнее (взаимодействие) в явном виде, а выражают число незанятых d -мест, приходящихся на атом и образовавшихся, главным образом, благодаря немагнитному взаимодействию (зонному) между атомами, то они могут быть применены и к парамагнетикам (а не только к ферромагнетикам).

а второй — ферромагнитным (его можно назвать также $s-d$ -членом ввиду того, что D близко по своему численному значению к $R_s + R_d$ (R_s и R_d суть радиусы s - и d -оболочек атомов).

Выше мы видели, что на первой стадии марганец повышает момент никеля; следовательно, $m_{0,B} = 0$, $M_{0,B} = -2,464$ магнетона. Далее, на второй и третьей стадиях для никелевых сплавов и на первой и второй для кобальтовых марганец понижает момент растворителя, причем на последних стадиях значительно сильнее, чем на предыдущих; следовательно, $m'_{0,B} > 0$ (равно 3), $M'_{0,B} = 3,536$ магнетона, а $M''_{0,B} = 2m_{0,B} = 6$ магнетонам.

Подобные закономерности наблюдаются и для других сплавов, т. е. существует правило: если для первой стадии $m_{0,B} = 0$, то для следующих стадий $m'_{0,B} \neq 0$ (равно по определению $10-n$) и наоборот. Во всех случаях, когда переходный металл, парамагнитный в чистом виде, ферромагнитен в сплаве, т. е. когда он: а) либо в качестве второго компонента В повышает момент растворителя (как марганец в никеле, платина в железе и т. д.), б) либо сам является основой А ферромагнитного сплава из неферромагнитных компонентов (как марганец в $MnBi$ или Mn_4N , хром в $CrTe$ и т. д.), во всех таких случаях для упомянутого переходного металла $m_0 = 0$; в случае а) $m_{0,B} = 0$, а в случае б) $m_{0,A} = 0$.

Вычисленные и опытные значения (из наших и Садрона измерений) $M_{0,B}$, $M'_{0,B}$ и $M''_{0,B}$ находятся в удовлетворительном согласии, за исключением одного случая (отмеченного в табл. 1 звездочками). То, что $M'_{0,B}$ и $M''_{0,B}$ имеют почти одинаковые значения для марганец-никелевых и марганец-кобальтовых сплавов, означает, что марганец вносит в последние почти одинаковый атомный магнитный момент. Это объясняется тем, что как никель, так и кобальт имеют весьма близкие типы кристаллических решеток и межатомные расстояния в них. Что это так, видно хотя бы из того, что марганец вносит в железо (с объемноцентрированной кубической решеткой) совсем другой момент ($M'_{0,B} = 2$ магнетонам), чем в никель и кобальт. Таким образом, второй компонент сплава имеет атомный магнитный момент, действительно зависящий от типа решетки растворителя (при его вычислении по (3) мы предполагали, что марганец имеет решетку растворителя) и от собственной его (растворимого) природы (электронного строения атомов и т. д.).

Поступило
27 IX 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Sadron, Ann. de Phys., **17**, 371 (1932). ² V. Marian, ibid., **7**, 459 (1937).
³ Ф. Гальперин, Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 574 (1949). ⁴ Л. Паулинг, Природа химической связи, М. — Л., 1947. ⁵ С. Вонсовский и Я. Шур, Ферромагнетизм, М. — Л., 1948.