

И. Я. ДЕХТЯР

**О МЕЖАТОМНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ  
ЭЛЕМЕНТОВ IV ПЕРИОДА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  
МЕНДЕЛЕЕВА**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 23 V 1952)

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева является важнейшим средством для понимания химии металлических сплавов. Систематика свойств металлических систем различных элементов, проводимая на основе весьма плодотворного метода физико-химического анализа, основоположником которого является Н. С. Курнаков, указывает на то, что главнейшим фактором, определяющим эти свойства, является положение элементов в периодической системе (1).

Как известно, сплавы переходных элементов обладают свойствами, которые делают возможным их широкое применение в практике. Объясняется это специфическим характером межатомного взаимодействия в этих сплавах, связанным, повидимому, с тем, что  $3d$ -оболочка атомов этих элементов достраивается постепенно, в то время как  $4s$ -оболочка может быть заполнена электронами. Достройка происходит таким образом, что из 10 электронов, которые может вместить  $3d$ -оболочка, первые 5 электронов входят с одним направлением спина, а последующие 5 — с другим. Образование сплава из атомов элементов переходной группы сопровождается: 1) уменьшением магнитного атомного момента, величина которого соответствует, как известно, числу неспаренных  $d$ -электронов; 2) возникновением связей в результате взаимодействия  $s$  —  $d$ -электронов. Указанные явления связаны между собой и совершаются одновременно. На роль  $s$  —  $d$ -взаимодействия для объяснения магнитных и других свойств указывает ряд авторов (2-4). С. Вонсовский (2) и Ф. Гальперин (3) прежде всего указывают на то, что в твердом теле из переходного металла происходит заполнение  $3d$ -оболочек наружными  $s$ -электронами. Указанные обстоятельства должны иметь решающее значение для характера межатомного взаимодействия в рассматриваемых сплавах.

В работе по исследованию диффузии (5) авторы пришли к заключению, что характер межатомного взаимодействия в подобных сплавах обусловлен тем, что атом ферромагнетика способен «акцептировать» электроны, отдаваемые атомом неферромагнетика. Отметим, что в 1933 г. Я. Г. Дорфманом (6) была впервые высказана мысль о том, что атомы примеси отдают свои валентные электроны в незаполненные  $3d$ -уровни ферромагнетика, тем самым погашая магнитный момент. Анализ данных по исследованию диффузии в сплавах переходных элементов, а также других свойств сплавов, меняющихся в зависимости от состава, показывает, что в пределах данной системы удобно выражать меняющееся свойство как функцию степени заполнения  $d$ -дырок при образовании связей в кристалле.

Обозначая через  $D_0$  число неспаренных  $d$ -электронов атома в газообразном состоянии, а через  $D_{тв}$  — их число в твердом состоянии,

можно ввести коэффициент заполнения  $d$ -вакансий

$$q = \frac{D_0 - D_{\text{ТВ}}}{D_0}; \quad (1)$$

$D_0$  хорошо известно из спектроскопических данных, а  $D_{\text{ТВ}} = t$  для многих сплавов измерено. Исходя из найденных значений  $t$  для сплавов Ni — Mn (<sup>7</sup>) и известных  $D_0(\text{Ni}) = 2$ ,  $D_0(\text{Mn}) = 5$ , мы рассчитали величины  $q$  для серии сплавов, в которых нами была исследована диффузия марганца. На рис. 1 дана зависимость измеренной энергии активации диффузии  $E_a$  от состава. Для сплава, отвечающего примерно

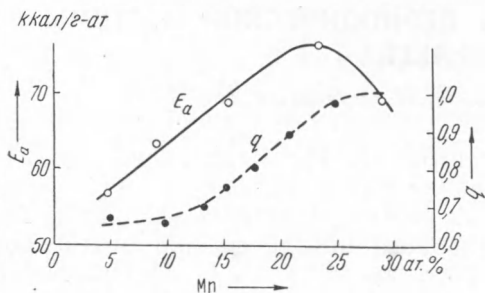


Рис. 1

стехиометрическому составу ( $\text{Ni}_3\text{Mn}$ ),  $E_a$  оказалась максимальной, а  $q \sim 1$ . При дальнейшем увеличении концентрации Mn хотя  $q$  уже не меняется, но  $E_a$  резко уменьшается. Это, повидимому, связано с тем, что в области 30 ат. % Mn имеет место образование новой фазы (<sup>8</sup>).

Исходя из сказанного выше о взаимодействии  $s$  —  $d$ -электронов, можно показать, что величиной  $q$  определяется и энергия

межатомного взаимодействия, если положить, что связь в рассматриваемых сплавах представляется в основном как металлическая, осуществляемая металлоэлектронами и положительными ионами. При образовании связей часть  $4s$ -электронов спаривается с неспаренными  $3d$ -электронами, а часть их остается в решетке металла. Пусть  $n'_s$  — число  $4s$ -электронов в кристалле, а  $n_s$  — их число в свободных атомах; тогда число  $s$ -электронов, спарившихся с  $d$ -электронами, будет  $n_s - n'_s$ , а число  $d$ -электронов, спаренных с  $s$ -электронами, будет  $D_0 - t$ ; тогда число электронов, образующих связь, будет равно:

$$n = n'_s + (n_s - n'_s) + (D_0 - t) = n_s + D_0 q. \quad (2)$$

В настоящей работе используется модель металла, рассмотренная Я. И. Френкелем в (<sup>9</sup>). Существенно, что плотность отрицательных зарядов полагается постоянной. Это позволило получить важные результаты, удовлетворительно согласующиеся с опытом. В таком же приближении, применяя статистический метод, рассчитывает энергию сплава А. Орлов (<sup>12</sup>), что позволило автору получить зависимость постоянной решетки и констант упругости от состава для некоторых сплавов непереходных металлов. Хотя указанное допущение, повидимому, еще менее приемлемо для рассматриваемых здесь сплавов (об этом говорят, например, исследования Н. В. Агеева и его сотрудников (<sup>13</sup>)), тем не менее для качественной оценки энергии сплава мы также будем исходить из упрощенной модели Френкеля, следуя его методу расчета.

Из (2), поскольку  $n_s$  и  $D_0$  складываются аддитивно из этих величин для отдельных компонент ( $A$  и  $B$ ), получаем число электронов, отдаваемых атомами компонент в связь:

$$n_A = c_a n_{sa} + c_a D_{0a} q, \quad (3)$$

$$n_B = c_b n_{sb} + c_b D_{0b} q.$$

Следовательно, заряды ионов  $A$  и  $B$  равны:

$$\begin{aligned} +\varepsilon_a &= (n_{sa} + D_{0a}q)e, \\ +\varepsilon_b &= (n_{sb} + D_{0b}q)e. \end{aligned} \quad (4)$$

В работе (10) Я. И. Френкеля отмечается, что при расчете энергии связи металла практически достаточно учесть только потенциальную энергию сил кулоновского притяжения и кинетическую энергию коллективизированных электронов. Поэтому воспользовавшись формулами, приведенными в работе (12), имеем для потенциальной энергии, рассчитанной на атом:

$$u_E = -\frac{9}{10} \left(\frac{4\pi l}{3}\right)^{1/3} [c_a n_a + c_b n_b]^2 \frac{e^2}{a}, \quad (5a)$$

а для кинетической энергии

$$u_k = 2,88 \frac{a_H}{a} l^{1/3} [c_a n_a + c_b n_b]^2 \frac{e^2}{a}. \quad (5b)$$

Тогда энергия, рассчитанная на атом, есть

$$W = -\frac{1,45 l^{1/3} e^2 n^2}{a} + \frac{2,88 a_H l^{1/3} e^2 n^2}{a^2} = -\frac{A}{a} + \frac{B}{a^2}, \quad (6)$$

где  $a$  — ребро элементарного куба,  $l$  — число атомов в элементарной ячейке,  $a_H = \hbar^2 / me^2$ . Из (6) найдем равновесное значение  $a_0$  при условии

$$\left(\frac{dW}{da}\right)_{a=a_0} = 0, \quad (7)$$

откуда получаем  $a_0 = 2B/A$ , а энергия

$$W = -\frac{A}{2a_0} = -\frac{1,45 l^{1/3} e^2 n^2}{2a_0}. \quad (8)$$

Выразив энергию как функцию наименьшего расстояния между атомами  $R_0$ , получим для решетки объемноцентрированного куба

$$W_0 = -\frac{0,79_5 e^2 n^2}{R_0}, \quad (8a)$$

а для решетки гранцентрированного куба

$$W_0 = -\frac{0,81_5 e^2 n^2}{R_0}. \quad (8b)$$

Для сравнения с опытом представляет интерес оценить модуль сжимаемости для рассматриваемых сплавов.

По Френкелю, модуль сжимаемости металла численно равен  $2/9$  энергии единицы его объема в нормальном состоянии (11)

$$\kappa = \frac{2}{9} \frac{|W_0|}{V_0} N = \frac{NR_0^2}{9V_0} \left(\frac{d^2W}{dR^2}\right)_0, \quad (9)$$

где  $V_0$  — объем на грамм-атом,  $N$  — число Авогадро. Тогда из (8) и (9) получим

$$\kappa \simeq 1,4 \cdot 10^{11} \cdot n^2. \quad (10)$$

В табл. 1 сопоставлены  $\kappa$  измеренные и оцененные по (10) (при средних значениях для рассматриваемых металлов  $R_0 \sim 2,55 \cdot 10^{-8}$  см и  $V_0 \simeq 7$  см<sup>3</sup>/г-ат).

Из табл. 1 видно, что в ряде случаев  $\kappa_{\text{выч}}$  отклоняется от  $\kappa_{\text{эксп.}}$ . Это можно объяснить, с одной стороны, весьма приближенным методом расчета, а с другой, возможно, неучтенными здесь другими долями энергии. Тем не менее, независимо от дальнейшего уточнения расчета, качественная зависимость  $W_0$  от  $n$ , а следовательно, от коэффициента заполнения и состава твердого раствора, должна остаться такого типа:

Таблица 1

| Металл или сплав       | $n$  | $\kappa \cdot 10^{-6}$ кг/см <sup>3</sup> |      |
|------------------------|------|---|------|
|                        |      | эксп.                                     | выч. |
| Cu . . . . .           | 3    | 1,4 <sup>(14)</sup>                       | 1,3  |
| Ni . . . . .           | 3,4  | 1,9 <sup>(14)</sup>                       | 1,7  |
| Co . . . . .           | 3,4  | 1,85 <sup>(14)</sup>                      | 1,7  |
| Fe . . . . .           | 3,78 | 1,7 <sup>(14)</sup>                       | 2,1  |
| Ni + 0,3 Cu . . . . .  | 3,09 | 1,15 <sup>(15)</sup>                      | 1,4  |
| Ni + 0,1 Co . . . . .  | 3,29 | 1,67 <sup>(15)</sup>                      | 1,6  |
| Fe + 0,3 Co . . . . .  | 3,07 | 1,2 <sup>(15)</sup>                       | 1,5  |
| Fe + 0,1 Ni . . . . .  | 3,52 | 1,58 <sup>(15)</sup>                      | 2,0  |
| Fe + 0,29 Ni . . . . . | 3,31 | 1,0 <sup>(15)</sup>                       | 1,6  |
| Fe + 0,5 Ni . . . . .  | 3,30 | 1,1 <sup>(15)</sup>                       | 1,6  |
| Fe + 0,75 Ni . . . . . | 3,35 | 1,45 <sup>(15)</sup>                      | 1,65 |
| Fe + 0,5 Pt . . . . .  | 3,30 | 1,85 <sup>(15)</sup>                      | 1,6  |
| Ni + 0,25 Mn . . . . . | 4,47 | 1,67 <sup>(13)</sup>                      | 2,8  |

$$W_0 = kn^2. \quad (11)$$

Этого оказывается достаточным для того, чтобы сделать дальнейшие выводы. Из формулы (4) вытекает, что эффективные заряды ионов  $\varepsilon_a$  и  $\varepsilon_b$  выражаются дробными числами. Это можно рассматривать как результат того, что атомы одного и того же компонента могут существовать в твердом растворе в различных валентных состояниях.

На это обстоятельство уже неоднократно обращалось внимание в литературе. Наличие переменной валентности атомов в одном и том же твердом растворе является, по видимому, дополнительной причиной локальных изменений электронной концентрации и связанной с этими флуктуациями концентрации рассматриваемых здесь сплавов. Это может привести к тому, что в микрообластях твердого раствора атомы могут объединиться в молекулярные комплексы, имеющие свойства других возможных фаз.

Таким образом, можно утверждать, что в сплавах элементов группы железа мы имеем дело с несколько специфической связью металллического типа.

Автор выражает благодарность проф. Б. Н. Финкельштейну за дискуссию.

Лаборатория металлофизики  
Академии наук УССР

Поступило  
15 IV 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. В. Агеев, Изв. Сектора физ.-хим. анализа АН СССР, 19, 97 (1949).  
<sup>2</sup> С. Вонсовский и Я. Шур, Ферромагнетизм, 1948. <sup>3</sup> Ф. Гальперин, Изв. АН СССР, сер. физ., 13, 574 (1949). <sup>4</sup> Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, 1949. <sup>5</sup> С. Герцрикен и И. Дехтяр, Тезисы доклада на совещ. по нержавеющей стали в ОХН АН СССР, апрель, 1950. <sup>6</sup> Я. Дорфман, ЖЭТФ, 3, 393 (1933); 16, 349 (1949). <sup>7</sup> C. Sadron, Ann. de Phys., 17, 371 (1932). <sup>8</sup> М. Хансен, Структура бинарных сплавов, 1941. <sup>9</sup> Я. И. Френкель, Электрическая теория твердых тел, 1924. <sup>10</sup> Я. И. Френкель, Усп. физ. наук, 30, 11 (1946). <sup>11</sup> Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, 1948. <sup>12</sup> А. Орлов, ЖЭТФ, 21, в. 10 (1951).  
<sup>13</sup> Н. В. Агеев и Д. А. Агеева, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 17; № 3, 273 (1948).  
<sup>14</sup> Сборн. физических констант, 1940. <sup>15</sup> Н. Ebert u. A. Kussman, Phys. Zs., 38, 437 (1937). <sup>16</sup> В. К. Семенченко, Изв. Сектора физ.-хим. анализа АН СССР, 19, 73 (1949).