

И. Я. ДЕХТЯР и С. М. КАРАЛЬНИК

О ПРИРОДЕ ЛОКАЛЬНЫХ ИСКАЖЕНИЙ В ТВЕРДЫХ
РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕХОДНОЙ ГРУППЫ
ЭЛЕМЕНТОВ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 9 XI 1952)

Известно, что незначительные примеси могут существенно изменять физико-химические свойства твердых растворов. Было обнаружено (1), что небольшие примеси могут также изменять значения параметров диффузии в сплавах. В предыдущей работе (2) было впервые показано, что малые примеси в сплаве железа с 8 ат. % Cr (до 1 ат. % Ni, Be, Ti, Si, Sn, Nb и W) существенно влияют на положение *K*-края поглощения железа в этих сплавах.

В табл. 1 приведены результаты исследования влияния 1 ат. % Ni, Be, Si, Ti, Sn, Nb и W на *K*-край поглощения железа в сплавах Fe + 8 ат. % Cr. Здесь λ — длина волны середины *K*-края поглощения железа, $\Delta\lambda$ — величина смещения середины *K*-края железа в сплаве по отношению к середине *K*-края железа в двойном сплаве без примеси, ΔE — то же самое в эв.

Анализ полученных данных показывает, что:

1. Положение *K*-края железа в сплаве с 8 ат. % Cr в пределах ошибок эксперимента не меняется (точность измерений равна 0,8 эв).

2. Примесь в 1 ат. % различных по своей природе элементов существенно изменяет положение *K*-края железа в сплаве.

3. Смещение *K*-края поглощения железа во всех рассматриваемых случаях происходит в коротковолновую сторону. Любопытно отметить, что величина смещения, обусловленного примесью, сравнима с наблюдаемой в случае концентрированных двойных твердых растворов (3), где смещение достигает 4,2 эв в коротковолновую сторону.

Подобные исследования были распространены нами и на другие сплавы. Влияние примесей на рентгеновские спектры поглощения основных компонентов сплавов наблюдалось во многих случаях.

Таблица 1

Состав сплавов в ат. %	λ в XE	$\Delta\lambda$ в XE	ΔE в эв
Fe	1739,2	+0,1	+0,4
Fe + 8% Cr	1739,1	0	0
Fe + 8% Cr + + 1% Ni	1738,8	-0,3	-1,2
Fe + 8% Cr + + 1% Be	1738,2	-0,9	-3,7
Fe + 8% Cr + + 1% Si	1738,1	-1,0	-4,1
Fe + 8% Cr + + 1% Ti	1738,6	-0,5	-2,0
Fe + 8% Cr + + 1% Sn	1738,2	-0,9	-3,7
Fe + 8% Cr + + 1% Nb	1738,7	-0,4	-1,6
Fe + 8% Cr + + 1% W	1738,1	-1,0	-4,1

Эти опытные данные трудно истолковать на основе обычных представлений зонной теории металлов, с точки зрения которой влияние электронов атомов примеси должно было бы быть незначительным. Естественно, как это часто делалось, объяснить эффект влияния примесей действием локальных искажений, вызываемых примесью. К сожалению, о природе таких локальных искажений до настоящего времени мало достоверных данных. Мы полагаем, что исследование рентгеновских спектров поглощения, позволяя, хотя и косвенно, судить о распределении валентных электронов атомов в кристаллической решетке, тем самым сможет пролить свет на эту проблему.

Очевидно, причина образования локальных искажений в решетке растворителя заключается в характере распределения электронов по объему сплава. Если в решетку растворителя ввести небольшое количество атомов примеси, то нельзя считать, что электроны последних равномерно распределены по всему объему. Правильнее полагать, что электроны примешанного атома концентрируются возле его же ближайшего окружения. Это обуславливает сильное химическое взаимодействие с атомами растворителя, находящимися в объеме сферы ближнего взаимодействия.

Если в случае сплава, в котором компоненты присутствуют в значительных количествах, искажения, обусловленные, например, различием атомных размеров и электронного строения атомов компонентов, в общем распределены равномерно по всему объему сплава, то атомы примеси обуславливают локальные деформации, связанные с локализацией электронных зарядов около их непосредственного окружения в определенном микрообъеме. Вследствие своеобразия химического взаимодействия между примесным атомом и атомами растворителя можно рассматривать эти микрообъемы как некоторые квази-химические образования.

Исходя из вышесказанного о природе локальных искажений, вызванных примесью, можно рассматривать различные состояния атомов основы (например, Fe) в твердом растворе, которые отличаются друг от друга в энергетическом отношении. Эти состояния относятся к атомам основы, вовлеченным в связь с атомами примеси, т. е. участвующим в квази-химическом образовании, и к атомам основы, находящимся вне этих образований.

Кроме сказанного выше о природе локальных искажений, необходимо принять во внимание также и следующие общие представления о природе рентгеновских спектров поглощения атомов в металлах переходных элементов:

1. Процесс поглощения рентгеновских квантов K -электронами атомов переходных элементов в их сплавах есть прежде всего процесс атомный.

2. Согласно представлениям И. Б. Боровского и Э. Е. Вайнштейна (⁴), полный спектр поглощения является результатом наложения селективных линий поглощения, обусловленных переходами электронов в процессе поглощения на свободные или незаполненные, в случае переходных элементов, атомные уровни (например $3d$) и собственно края, соответствующего переходам электронов в континуум состояний. Поскольку в наших опытах мы из общей кривой поглощения не выделяли части, соответствующей непрерывному поглощению, и положение K -края характеризовали частотой, соответствующей средней величине, определенной по «началу» и «концу» края, то для нас существенным, очевидно, является часть края, соответствующая переходам K -электронов на вакантные атомные $3d$ -уровни, а также уровни обобщенной spd -полосы.

3. Из последнего вытекает, что положение и форма края поглощения в значительной мере определяются степенью «дефектности» (незаполненности) $3d$ -состояний атома переходного элемента в сплаве. Чем больше степень дефектности, тем меньше энергия, необходимая для перехода K -электрона в процессе поглощения на вакантные $3d$ -уровни.

4. Вследствие наличия упомянутой выше энергетической неэквивалентности основных атомов решетки надо ожидать ⁽⁵⁾ наложения, по крайней мере, двух краев поглощения, характерных для атомов основы, вовлеченных в квази-химические образования, и для атомов основы, не вовлеченных в связь с примесью. Это приведет, во-первых, к появлению дополнительных флуктуаций в основном крае (что может быть наблюде-но при достаточной разрешающей способности спектрального аппарата) и, во-вторых, к результирующему смещению всего края, которое определяется положением наиболее коротковолновой слагающей экспери-ментально наблюдаемого края поглощения. Последнее мы и конста-тировали в наших опытах. При этом отметим, что значительными в них были именно смещения коротковолнового конца края и небольшими — смещения начала.

Закономерность этого может быть качественно понята, исходя из механизма взаимодействия ⁽⁷⁾ атомов примеси с атомами растворителя. Последнее заключается в том, что атом примеси «отдает» некоторое количество электронов (ν_a) для заполнения $3d$ -вакансий атомов основы. Если обозначить через D_0 число неспаренных $3d$ -электронов для атомов основы в свободном состоянии, через i и j — число атомов основы и примеси, участвующих в квази-химическом образовании, тогда число $3d$ -вакансий, остающихся незаполненными, или степень «дефектности» $3d$ -состояний атома основы будет определяться уравнением:

$$n_d = (iD_0 - j\nu_a) g, \quad (1)$$

где g — коэффициент, выражающий взаимодействие s — d -электронов. Степень «дефектности» для атомов основы в квази-химическом образо-вании меньше, чем для остальных атомов основы; поэтому край, вернее составляющая края, соответствующая первым, будет смещена в ко-ротковолновую сторону по отношению к составляющей края вторых. Вот почему можно полагать, что сильное смещение, наблюдаемое как раз для коротковолнового конца края и являющееся результатом влия-ния примеси, соответствует вышеуказанным образованиям, а величина смещения ΔE всего края должна отражать относительное изменение величины n_d , определяемой в первую очередь природой примесного ато-ма. Чем сильнее взаимодействие атомов примеси с атомами твердого раствора, тем, очевидно, больше величина смещения K -края. Делая определенные допущения относительно состава квази-химических обра-зований ⁽⁶⁾, можно по (1) оценить величину n .

Следует отметить, что влияние квази-химических образований на свойства твердого раствора аналогично влиянию, например, дисперсных выделений, получающихся при естественном старении сплавов. Поэтому данная работа показывает, что рентгеноспектральные методы позволяют изучать вопросы, связанные со старением сплавов при наличии в них примесей.

Поступило
9 VIII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Д. Герцрикен, И. Я. Дехтяр, ЖТФ, 20, в. 1 (1950); Вопросы физики металлов и металловедения, 2, 1951, стр. 108; 3, 1952. ² С. Д. Герцрикен, И. Я. Дехтяр, С. М. Каральник, Доклад на III Всесоюзн. совещ. по применению рентгеновских лучей к исслед. материалов, июнь 1950 г. Тезисы доклада, изд. АН СССР. ³ И. Я. Дехтяр, ЖЭТФ, 10, 499 (1940). ⁴ И. Б. Боровский, ДАН, 26, 772 (1940); И. Б. Боровский, Э. Е. Вайнштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 5, 309 (1942). ⁵ Э. Е. Вайнштейн, ДАН, 70, 21 (1950). ⁶ И. И. Корнилов, Железные сплавы, 2, изд. АН СССР, 1951. ⁷ И. Я. Дехтяр, ДАН, 85, 583 (1952).