

12. *Лепинь Л. К.* Термодинамическая характеристика реакций металл—вода.— Докл. АН СССР, 1975, 225, № 2, с. 329—332.
13. *Лепинь Л. К.* Кинетика окисления металлов в воде и водных солевых растворах. 3. Механизм реакции металл+вода.— Изв. АН ЛатвССР, 1975, № 2, с. 155—168.
14. *Козин Л. Ф., Сахаренко В. А.* Кинетика и механизм взаимодействия сплавов на основе алюминия, галлия и таллия с водой.— Укр. хим. журн., 1984, 50, № 1, с. 9—15.
15. *Латимер В.* Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах.— М.: Изд-во иностр. лит., 1954.—400 с.
16. *Эпельбойн И., Фроман М.* О начальной стадии анодного растворения алюминия в присутствии ионов  $\text{ClO}_4^-$ .— В кн.: Докл. 14 Междунар. съезда CITCE.— М.: Наука, 1963.—31 с.
17. *Perrault G. G.* The role of hydrides in the equilibrium of aluminium in aqueous solutions.— J. Electrochem. Soc., 1979, 126, N 2, p. 199—204.
18. *Карапетьянц М. X.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств.— М.: Наука, 1965.—404 с.
19. *Faraggi M., Désalos J.* Formation de l'hydrogène moléculaire par irradiation  $\gamma$  de solutions aqueuses de benzene—sulfonate de sodium.— Jnt. J. radiat. Phys. Chem., 1969, 1, N 1, p. 263—266.
20. *Ford F. P., Burstein J. T., Hoar T. P.* Bare surface reaction rates and their relation to environment controlled cracking of aluminium alloys.— J. Electrochem. Soc., 1980, 127, N 6, p. 1325—1331.
21. *Nguyen T. H., Foley R. T.* The chemical nature of aluminium corrosion.— Ibid., 1982, 129, N 1, p. 27—32.
22. *Baltayan P., Nedelec O.* Lifetimes and predissociation in  $\text{AlH}(\text{AlD})\text{A}'\text{N}$ .— J. Chem. Phys., 1979, 70, N 5, p. 2399—2408.
23. *Bascombe K. N., Cowperthwaite M., Shaw R.* Some rate constants from calculated equilibrium constants.— J. Chem. Soc., 1965, N 6, p. 3868—3871.
24. *Басоло Ф., Пирсон Р.* Механизмы неорганических реакций.— М.: Мир, 1971.— 592 с.
25. *Eigen M.* Ionen- und Ladungsübertragungsreaktionen in Lösungen— Ber. Bunsenges., 1963, 67, N 8, S. 753—762.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,  
Киев

Поступила 02.03.83

УДК 620.187

## СВЯЗЬ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ *d*-МЕТАЛЛОВ С ПРИРОДОЙ ИХ ЭВТЕКТИК

**В. В. Назаренко**

Комплекс свойств сплавов, например высокотемпературных характеристик прочности и пластичности, тесно связан с фазовыми равновесиями, отражаемыми диаграммами состояния металлических систем, которые необходимо рассматривать с точки зрения электронного строения и физического взаимодействия между атомами компонентов.

Ранние представления об эвтектиках как о химических соединениях не нашли подтверждения. В исследовании механизма и кинетики кристаллизации эвтектик А. А. Бочвар допускает, что об эвтектике как о химическом соединении можно говорить только применительно к ее жидкому состоянию [1]. Однако данные рентгеноструктурного анализа ряда жидких металлических эвтектик не дают для этого оснований [2].

В работе [3] вопрос о природе эвтектики рассмотрен с точки зрения химической связи, как результат взаимодействия частиц, не образующих химического соединения. Это взаимодействие, согласно [3], сводится к большему или меньшему усреднению энергетических уровней электронов, или к их обобщению, не сопровождающемуся образованием электростатических связей между атомами. При тесном контакте атомов в расплаве разноименные атомы образуют общую электронную сферу, и поэтому электростатические силы в системе распределены равномерно или нейтрализованы. Образование сферы обобщенных электронов приводит к тому, что атомы, электроны которых занимают более высокий энергетический уровень, должны служить донорами электро-

нов, а атомы с более низким энергетическим уровнем электронов — акцепторами последних. Первый электродный потенциал служит признаком — донором или акцептором является тот или иной атом.

Вследствие донорно-акцепторного обмена и образования обобщенной сферы электронов разноименных атомов, участвующих в системе, уменьшается их полярность и ослабляются межатомные связи у каждого из них, что приводит к взаимному понижению их температуры плавления [3].

В работе [4] показано, что понижение температуры кристаллизации эвтектики происходит из-за присутствия второго компонента, поскольку понижается вероятность образования двухатомных и более группировок одноименных атомов, что компенсируется понижением средней энергии атома в сплаве (температуры). Это приводит к увеличению количества атомов, имеющих энергию ниже, чем та, при которой происходит кристаллизация.

Таким образом, связь между электронным строением атомов компонентов, их взаимодействием между собой и образованием эвтектики наблюдали давно, однако не было установлено количественной зависимости между эвтектической концентрацией и параметрами электронного строения.

В данной работе установлена количественная связь между положением эвтектической точки в бинарных системах переходных металлов IV—VI групп периодической системы и электронным строением атомов компонентов в сплаве. Рассмотрение электронного строения атомов в бинарных сплавах переходных металлов основано на модели конденсированного состояния вещества [5—7]. Эта модель основана на представлениях о разделении валентных электронов изолированных атомов при образовании из них конденсированного состояния на две подсистемы — частично локализованную у остова атома и нелокализованную (коллективизированную). Она предполагает наличие стабильных состояний в спектре электронных конфигураций, которым соответствует минимальный запас свободной энергии, причем стабильность электронных конфигураций является функцией главного квантового числа образующих их электронов. Такими стабильными конфигурациями для переходных  $d$ -металлов являются  $d^5$ ,  $d^{10}$  и  $d^0$ -состояния, расположенные по степени уменьшения энергетической устойчивости.

Атомная стабильность (в отличие от связующей стабильности) характеризует склонность  $d^n$ -конфигураций к возбуждениям различного рода. Связующая стабильность конфигураций контролирует силы атомного взаимодействия в кристалле и указывает на степень понижения энергии вследствие образования в металле резонирующей ковалентно-металлической связи [7]. Критерием связующей стабильности для упрощенного обсуждения особенностей электронной структуры может служить стремление металла к образованию  $d^5$ -состояний с соответствующим понижением запаса свободной энергии.

У переходных металлов IV—VI групп периодической системы элементов спектр конфигураций включает стабильные  $d^5$  и  $d^0$ -состояния и менее стабильные конфигурации  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^4$  промежуточного спектра. В настоящей работе предполагается стремление валентных электронов этих металлов либо локализоваться на  $d$ -оболочке в состояниях  $d^5$ , либо коллективизироваться.

Данные по статистическим весам атомов со стабильными  $d^5$ -конфигурациями позволяют установить степень ионизации атомов переходных металлов в конденсированном состоянии. Зная количество локализованных электронов  $n$  и количество валентных электронов, определяем степень ионизации атомов металла. Интерполяцией ближайших целых значений радиусов получаем величину ионного радиуса, соответствующую реальной степени ионизации атомов металла. Дробная величина степени ионизации и соответствующее ей значение ионного радиуса являются среднестатистическими и имеют смысл для совокупности атомов в кристаллической решетке.

В табл. 1 приведены количество локализованных и коллективизированных электронов для переходных металлов IV—VI групп и соответствующие им значения ионных радиусов.

Характер межатомного взаимодействия в бинарных сплавах переходных металлов зависит от особенностей электронного обмена между атомами компонентов, сопровождающегося повышением статистического веса со стабильными  $d^5$ -конфигурациями и энергетическим выигрышем.

Таблица 1

Степень коллективизации электронов [6] и величина ионных радиусов переходных металлов IV—VI групп

Металл	Количество коллективизированных электронов	Ионный радиус, Å	Количество локализованных электронов	Металл	Количество коллективизированных электронов	Ионный радиус, Å	Количество локализованных электронов
Ti	1,80	1,02	2,20	Ta	0,95	1,31	4,05
Zr	1,40	1,28	2,60	Cr	2,35	0,91	3,65
Hf	1,25	1,30	2,75	Mo	1,60	1,10	4,40
V	1,85	0,99	3,15	W	1,30	1,19	4,70
Nb	1,20	1,24	3,80				

Взаимодействие между собой переходных металлов носит акцепторно-донорный характер. Если предположить, что энергетические затраты при отрыве локализованного электрона донора меньше, чем энергетический выигрыш при локализации его акцептором, что обеспечивает общий выигрыш энергии при таком переходе, то станет понятна движущая сила электронного обмена, имеющая место при сплавлении металлов. В бинарных сплавах переходных металлов IV—VI групп периодической системы акцепторную способность проявляет компонент с более устойчивыми  $d$ -состояниями и повышенным статистическим весом атомов со стабильными  $d^5$ -конфигурациями, что выражается в более высокой степени локализации или увеличенном количестве локализованных электронов на атом. Это характеризует его большее стремление к завершению дорстройки  $d$ -оболочки до стабильного состояния. Донором электронов в данном случае будет другой компонент с меньшим статистическим весом атомов со стабильными  $d^5$ -конфигурациями или меньшим количеством локализованных электронов на атом.

Соотношение компонентов для электронного обмена в бинарных сплавах переходных металлов IV—VI групп (с количеством локализованных электронов  $n < 5$ ) будет оптимальным в том случае, когда концентрация в сплаве акцептора  $X_a$  пропорциональна наличию вакантных мест на его  $d$ -оболочке при застройке ее до стабильного  $d^5$ -состояния ( $5 - n_a$ ), а концентрация в сплаве донора  $X_d$  пропорциональна количеству его локализованных электронов  $n_d$ :

$$X_a/X_d = (5 - n_a)/n_d. \quad (1)$$

Получено соотношение для расчета состава сплава, отвечающего возможности оптимального электронного обмена. Введение в соотношение (1) отношения ионных радиусов компонентов сплава позволяет учесть влияние размерного фактора при взаимодействии компонентов. Таким образом, соотношение оптимального электронного обмена приобретает вид:

$$\frac{X_a}{X_d} = \frac{5 - n_a}{n_d} \cdot \frac{r_d}{r_a}. \quad (2)$$

Составы бинарных сплавов тугоплавких металлов IV—VI групп, рассчитанные по формуле (2) и отвечающие, по нашим предположкам, возможности оптимального электронного обмена, соответствуют харак-

геристическим точкам на диаграммах состояния, а именно, соответствуют координатам минимумов на кривых ликвидус—солидус в системах с полной взаимной растворимостью компонентов (предэвтектика, точка Розебома) или координатам эвтектической точки в системах с ограниченной растворимостью компонентов. В табл. 2 приведены положения характеристических точек на диаграммах состояния, по данным [8—17] и расчетным, а также расхождение между ними.

Таблица 2

Характеристические точки на диаграммах состояния бинарных систем переходных металлов IV—VI групп и по расчету

Система	Положение точек, ат. %		Расхождение
	Диаграмма состояния	Расчет	
Минимум			
V—W	5,5 W	7,1 W	+1,6
Nb—W	5 W	7,6 W	+2,6
Cr—Mo	12 Mo	11,6 Mo	-0,4
Nb—Mo	20 Mo	15,4 Mo	-4,6
V—Nb	22 Nb	22,1 Nb	+0,1
Zr—Nb	26 Nb	31,3 Nb	+5,3
Zr—Ta	20 Ta	26 Ta	+6,0
V—Ta	17 Ta	17,4 Ta	+0,4
Hf—Ta	30 Ta	25,6 Ta	-4,4
Ti—V	28,7 V	48 V	+19,3
Cr—V	31 V	31,1 V	+0,1
Ti—Cr	45 Cr	43,5 Cr	-1,5
Ti—Hf	70 Hf	41 Hf	-29,0
Ti—Zr	35 Zr	41,8 Zr	+6,8
Эвтектическая точка			
Ti—W	8,0 W	10,1 W	+2,1
Zr—W	10,0 W	10,7 W	+0,7
Hf—W	20,5 W	10,1 W	-10,4
Zr—Mo	30 Mo	20,7 Mo	-9,3
Hf—Nb	29,9 Nb	32,2 Nb	+2,3
Cr—Nb	19,0 Nb	18,0 Nb	-1,0
Zr—V	43 V	52 V	+9,0
Ta—Cr	50 Cr	53 Cr	+3,0

Все системы с расхождением расчетных данных с литературными (по диаграммам состояния) больше чем 5,0 % в качестве донора электронов содержат металл IV группы; расхождение, вероятно, вызвано наличием в этих металлах гибридизации  $d^2sp$  из структуры изолированного атома  $d^2s^2$  и обменом между конфигурациями  $d^2sp \rightarrow d^3s$  с существенным изменением статистического веса локализованных электронов с температурой.

Рассмотрим природу эвтектики в бинарных сплавах  $d$ -металлов с точки зрения электронного строения и электронного обмена между атомами компонентов. Следствием оптимального электронного обмена является минимальная для данной системы локализация электронов в сплавах расчетного состава и повышение атомной стабильности  $d^n$ -конфигураций локализованных электронов, что снижает возможность возбуждения локализованных электронов. В результате взаимодействие между компонентами сплава в районе эвтектической точки ослабляется, что приводит к понижению температуры плавления и стабилизации жидкого состояния. В этом случае сплавы расчетного состава должны

обладать минимумом свободной энергии, экстремальными значениями ряда свойств, чувствительных к концентрации локализованных электронов.

На рис. 1 представлена диаграмма состояния системы Zr—Nb. Сплав расчетного состава обозначен пунктиром и совпадает с областью минимума на кривых ликвидус—солидус. Ниже приведена теплота сублимации циркония из сплава [13]. Ее максимальное значение соответствует области расчетного состава и свидетельствует о максимальной

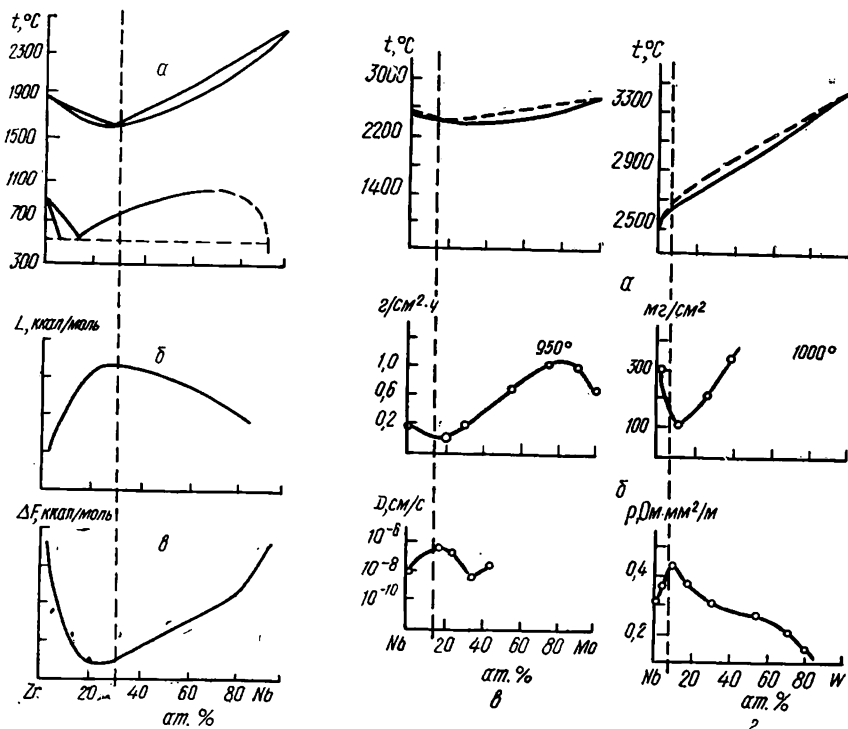


Рис. 1. Зависимость некоторых характеристик сплава Zr—Nb от состава: а — положение кривых ликвидус—солидус; б — теплота сублимации циркония из сплава; в — значение свободной энергии сплава.

Рис. 2. Некоторые свойства сплавов Nb—W и Nb—Mo: а — диаграмма состояния; б — скорость окисления; в — коэффициент самодиффузии; г — удельное электросопротивление.

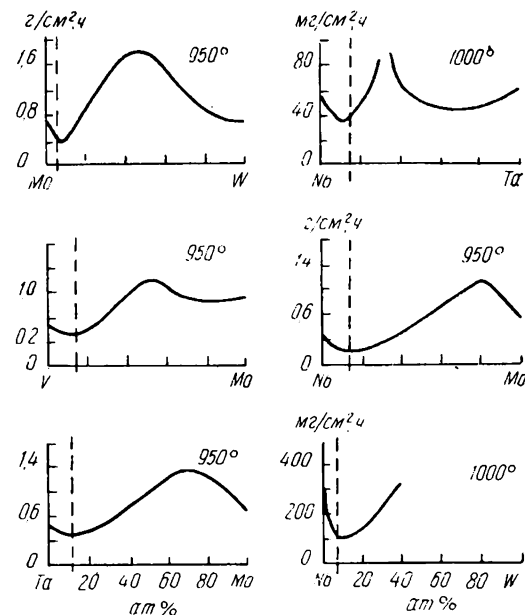
атомной стабильности электронных состояний циркония в сплаве. На рисунке показано также изменение свободной энергии  $\Delta F$ -системы. В области расчетного состава свободная энергия сплава минимальна. Учитывая, что расчетный сплав совпадает с предэвтектическим состоянием, можно сделать вывод, что электронные состояния компонентов сплава максимально стабилизированы и связь между компонентами минимальна.

Если утверждение о максимальной локализации электронов, максимальной атомной стабильности и обособлении конфигураций в расчетной области системы правильно, то в этой области расчетного состава должно возрастать электросопротивление, повышаться химическая инертность сплава, особенно при взаимодействии с такими сильными акцепторами электронов, как кислород, азот.

На рис. 2 приведены диаграммы состояния и некоторые свойства систем Nb—W и Nb—Mo. Сплав расчетного состава показан пунктиром. Минимальная скорость окисления наблюдается у сплавов с оптимальным электронным обменом расчетного состава, обладающих максимальной локализацией электронов. Максимальное значение коэффициента самодиффузии [16] с точки зрения ослабления взаимодействия между компонентами сплава вполне логично.

Окисляемость двойных сплавов тугоплавких металлов Ta—Mo, V—Mo, Nb—Mo, Mo—W, Nb—Ta изучалась в работе [17], в которой отмечено наличие минимумов и максимумов на кривых потери веса при окислении (рис. 3). Рассчитанные по формуле сплавы, отвечающие условиям оптимального электронного обмена, приведены на графиках окисления упомянутых систем и соответствуют минимумам окисления.

Полученные данные и их корреляция с характеристическими точками на диаграммах состояния и свойствами систем позволяют сделать



вывод о природе эвтектического состояния в бинарных сплавах переходных металлов IV—VI групп периодической системы.

Соотношение энергетических характеристик подоболочек партнеров создает условия для перераспределения электронов в сплаве, но химическое соединение при этом не образуется. В этом случае, не будучи стабилизированы силами химической связи, устойчивые квазиатомные состояния, тем не менее, понижают свободную энергию системы и влияют на

Рис. 3. Окисляемость сплавов Mo—W, Nb—Ta, V—Mo, Nb—Mo, Ta—Mo, Nb—W.

ее физико-химические свойства. Эвтектическое состояние системы представляет собой результат оптимального электронного обмена между компонентами (фазами), составляющими эвтектику, при котором каждая из фаз приобретает дополнительную стабилизацию электронных состояний при максимальном понижении свободной энергии системы.

Из 36 двойных систем девяти тугоплавких переходных металлов IV—VI групп не во всех случаях точно определены форма и характер кривых ликвидус и не установлено наличие на них предэвтектического минимума. Это не дает возможности непосредственно проверить правильность расчетных данных оптимального электронного обмена для таких систем, как Ta—Mo, V—Mo, Mo—W, Ti—Ta. Однако по аналогии с изученными системами анализ кривых окисляемости позволяет предположить наличие минимума на кривых ликвидус — солидус в этих системах с координатами, близкими к расчетным. Расчетные прогнозные значения минимума для этих систем приведены ниже:

Система . . . . .	Ta—Mo	Nb—Mo	V—Mo	Mo—W	Ti—Ta
Концентрация второго компонента по (2), ат. % . . . . .	15,2	15,4	14,7	5,85	25,8

Как видно из приведенной связи между параметрами электронного строения и фазовыми равновесиями системы, подтверждается точка зрения об акцепторно-донорном характере обмена в бинарных сплавах переходных металлов, когда в системе не образуется химических соединений [3].

Известно, что доноры электронов входят в состав эвтектики в большей концентрации, чем акцепторы. Автор работы [3] этот факт объяснял тем, что донор электронов играет более пассивную роль в процессе взаимной нейтрализации полярных частиц. Однако при акцепторно-донорном взаимодействии в эвтектике происходит не нейтрали-

зация ионов в узлах решетки, а их атомная стабилизация [6, 7]. Ответ на вопрос, почему донор присутствует в эвтектике в большем количестве, является прямым следствием выведенного в настоящей работе соотношения, поскольку числитель в формуле (1) больше, чем знаменатель в случае переходных металлов IV—VI группы. Атомная стабилизация компонентов в эвтектике подтверждается эндотермическим эффектом, сопровождающим эвтектическое соотношение компонентов, что экспериментально было показано ранее. Образование соединений сопровождается в бинарных сплавах металлов экзотермическим эффектом. Подтверждается также мысль об ослаблении межатомных связей в эвтектических сплавах [3], что приводит к понижению температуры плавления системы.

Высказанные соображения не носят обобщенного характера и касаются только бинарных сплавов *d*-переходных металлов IV—VI групп периодической системы, хотя имеются данные, свидетельствующие о том, что аналогичную природу имеют эвтектические состояния в сплавах с элементами VIII группы. Эти соображения не относятся к эвтектикам с участием *sp*-элементов.

Проведенный анализ свойств сплавов, чувствительных к концентрации локализованных электронов, в зависимости от их состава показывает, что использование параметров электронной структуры компонентов для объяснения процессов кристаллизации и изменения их свойств может помочь глубже разобраться в природе этих явлений.

1. Бочвар А. А. Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа. — М.: ОНТИ, 1935.—195 с.
2. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкости. — Киев: Изд-во АН УССР, 1956.—568 с.
3. Савченко П. С. Природа эвтектик. — Журн. неорганической химии, 1959, 4, вып. 2, с. 417—423.
4. Воздвиженский В. М. Некоторые закономерности образования твердых растворов металлов. — В кн.: Диаграммы состояния металлических систем. — М.: Наука, 1968, с. 231—241.
5. Самсонов Г. В. Роль образования стабильных электронных конфигураций в формировании свойств химических элементов и соединений. — Укр. хим. журн., 1965, 31, № 12, с. 1233—1247.
6. Самсонов Г. В., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф. Конфигурационная модель вещества. — Киев: Наук. думка, 1971.—229 с.
7. Самсонов Г. В., Прядко И. Ф., Прядко Л. Ф. Электронная локализация в твердом теле. — М.: Наука, 1976.—338 с.
8. Диаграммы состояния металлических систем / Под ред. Агеева М., ВИНТИ, вып. 3, 1960.—272 с.; вып. 4, 1961.—186 с.; вып. 5, 1962.—168 с.; вып. 6, 1962.—175 с.; вып. 7, 1963.—258 с.; вып. 8, 1964.—230 с.; вып. 9, 1965.—265 с.; вып. 10, 1966.—240 с.
9. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. — М.: Металлургиздат, 1962.—Т. 1-2.—1488 с.
10. Прокошкин Д. А., Васильева Е. В. Сплавы ниобия. — М.: Наука, 1964.—330 с.
11. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. Металловедение тугоплавких и редких металлов. — М.: Наука, 1971.—354 с.
12. Taylor A., Doyle N. Constitution diagram of niobium—hafnium system. — J. Less—Common Metals, 1964, 7, N 1, p. 37—53.
13. Термодинамические свойства сплавов системы цирконий—ниобий / Г. Б. Федоров, Е. А. Смирнов, Н. А. Махлин, П. И. Калинин. — Журн. физ. химии, 1968, 42, вып. 3, с. 663—666.
14. Васильева Е. В., Прокошкин Д. А. Свойства тройных сплавов ниобия с танталом и молибденом. — В кн.: Исследование металлов в жидком и твердом состоянии. — М.: Наука, 1964, с. 248—255.
15. Мальцев М. В., Байков А. И., Соловьев В. Я. Технология производства ниобия и его сплавов. — М.: Металлургия, 1966.—290 с.
16. Тугоплавкие металлы в машиностроении: Справочник / Под ред. А. Г. Туманова, К. Н. Портнова. — М.: Машиностроение, 1967.—392 с.
17. Онг Дж. Н., Фассел В. М. Влияние легирующих элементов на окисление тугоплавких металлов. — В кн.: Свойства тугоплавких металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1968, с. 173—206.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР, Киев

Поступила 07.06.82