

РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ В МЕТАЛЛОВЕДЕНИИ

*Ульрих Делингер, Штутгарт**

Введение

Открытие интерференции рентгеновых лучей, вызываемой пространственной решеткой кристалла, позволяет проследить геометрическое строение твердых тел вплоть до мельчайших составных частей: атомов и электронов. Поэтому уже с 1912 г. перед металловедением встала задача: установить при помощи рентгеновых лучей планы построения отдельных металлов и сплавов, а затем исследовать присущие определенному плану постройки физические и химические свойства.

Эта задача составляет часть общей проблемы кристаллической связи, т. е. проблемы о том, каким образом и с какой прочностью должно расположиться большое число данных атомов при низкой температуре. Чисто теоретически этот вопрос до сих пор мог быть разрешен только в некоторых простейших случаях, например, в случае гомеополлярной связи — молекулы водорода¹⁰ и в идеальном случае гетерополярной связи у ионов со сферически симметричной законченной оболочкой благородных газов и с противоположными зарядами.¹¹ Исходя из теории водородной молекулы, Слетер¹² получил результаты, важные также и для металлической связи. Для понимания многих свойств металла, хотя и не для решения самой проблемы о связи, существенную роль играет частная задача: рассчитать движение электронов вокруг заданных положений атомных ядер при данной кристаллической структуре.¹²

Таким образом проблема металлической связи находится пока преимущественно в стадии экспериментальной работы. Только исследование большого числа структур металлов и сплавов и присущих им типичных свойств может продвинуть нас в этой области дальше.

* *Ergebn. der exakt. Naturwiss.*, 10, 325, 1931; перевод Н. А. Шимакова.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЙ, НАХОДЯЩИХСЯ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ

Интерференция рентгеновых лучей не может быть применена для построения микроскопа, который бы позволил увидеть отдельные атомы. При помощи ее можно установить лишь те различия в распределении масс в решетке, которые периодически повторяются (так называемая пространственная решетка) и притом с тем большей точностью, чем меньше отличается длина периода решетки от длины волны применяемых рентгеновых лучей и чем чаще повторяются периоды. Но строго периодическое распределение масс в решетке находится в более устойчивом равновесии, нежели всякое отклонение от периодичности, а по теореме Нернста всякое термодинамически равновесное состояние при очень низких температурах также стремится к этому механически наиболее устойчивому состоянию. Таким образом, если мы исследуем тело, находящееся в полном термодинамическом равновесии при достаточно низких температурах, мы можем принимать в расчет строго периодическое распределение масс и затем с достоверностью определять положение отдельных атомов также и рентгенографически. Возможные, при более высоких температурах отклонения от строгой периодичности, каковые приходится ожидать, например, у смешанных кристаллов в случае, если они находятся в термодинамическом равновесии, могут быть рассчитаны статистически и затем в большинстве случаев проверены рентгенографическим путем. Устанавливаемое таким путем распределение масс в находящемся в равновесии кристалле называют его структурой.

В случае тел, у которых внутреннее термодинамическое равновесие полностью еще не существует (сюда относятся все поликристаллические тела), всегда приходится считаться с тем, что, например, на границе зерен существует периодически не повторяющиеся и потому недоступные рентгенографическому исследованию группировки атомов, которые могут быть причиной особенно характерных свойств данного состояния.

Структура и свойства элементарных металлов

Обзор структуры элементов. Табл. 1 дает исследованные до настоящего времени кристаллические структуры элементов периодической системы. Интересующие нас, главным образом, структуры, не связанные с образованием молекул или слоев (так называемые координационные решетки), в случае, если мы имеем дело только с одним элементом, могут быть однозначно охарактеризованы указанием

3 Li куб. 8										
11 Na куб. 8										
19 K куб. 8	20 Ca куб. 12	21 Sc ?	22 Ti гекс. 12	23 V куб. 8	24 Cr куб. 8	25 Mn куб. 8	тетр. 12	26 Fe куб. 8	куб. 12	
37 Rb куб. 8	38 Sr куб. 12	39 Y ?	40 Zr гекс. 12	41 Nb куб. 8	42 Mo куб. 8	43 Ma ?		44 Ru гекс. 12		
55 Cs куб. 8	56 Ba куб. 8	58 Ce гекс. 12	куб. 12	72 Hf гекс. 12	73 Ta куб. 8	74 W куб. 8	75 Re гекс. 12	76 Os гекс. 12		
87	88 Ra ?	89 Ac	90 Th куб. 12	91 Pa	92 U ?					

симметрии основной ячейки и координационным числом. В этих решетках атом имеет всегда несколько равноудаленных соседей. Их число называют координационным числом, причем между атомами, равноудаленными вследствие симметрии пространственной группы, и равноудаленными „случайно“, т. е. вследствие определенных значений параметра, различия не делают. В соответствии с этим мы имеем в табл. 1 следующие обозначения: куб. 4 означает известную структуру алмаза, куб. 8 означает пространственно центрированную, куб. 12 — структуру куба с центрированными гранями, которая, как известно, представляет компактное расположение шаров, гекс. 12 означает известную гексагональную решетку с отношением осей $c/a = 1,633$, которая в таком случае представляет гексагональное компактное расположение шаров (на самом деле измеренные

Ц А 1

				4 Be гекс. 12	5 B ?	6 C гекс. 3 (4)	7 N ромб. ?	8 O ромб. ?	9 F	10 Ne
				12 Mg гекс. 12	13 Al куб. 12	14 Si куб. 4	15 P ромб. 3 (6)	16 S ромб.	17 Cl	18 A куб. 12
27 Co гекс. 12	куб. 12	28 Ni куб. 12	29 Cu куб. 12	30 Zn гекс. 6 (12)	31 Ga тетр. 1 (6)	32 Ge куб. 4	33 As ромб. 3 (6)	34 Se гекс. 2 (6)	35 Br ?	36 Kr
45 Rh куб. 12	46 Pd куб. 12	47 Ag куб. 12	48 Cd гекс. 6 (12)	49 In тетр. 4 (12)	50 Sn куб. 4	тетр. 6	51 Sb ромб. 3 (6)	52 Te гекс. 2 (6)	53 J ромб. 1	54 X
77 Ir куб. 12	78 Pt куб. 12	79 Au куб. 12	80 Hg гекс. 6	81 Tl гекс. 12	куб. 12	82 Pb куб. 12	83 Bi ромб. 3 (6)	84 Po ?	85	86 Em

значения c/a лежат между 1,58 и 1,63). В противоположность этому в следующих решетках имеет место образование слоев: решетка гекс. 6(12) имеет то же расположение атомов, что гекс. 12, но отношение осей $c/a = 1,89$; поэтому здесь только 6 атомов в одном слое удалены на совершенно одинаковое расстояние, остальные 6 атомов имеют несколько большее расстояние. Таким образом, стоящее в скобках число означает лишь приблизительное координационное число. Между обеими только что названными структурами существует резкое отличие, так как отношение осей, лежащее в промежутке между 1,63 и 1,88, не было найдено даже среди металлических сплавов⁴⁶. Аналогичной этому является структура индия. Еще более резко выраженное образование слоев обнаруживает структура графита гекс. 3 (4), а также структура галлия. В ре-

шетках, обозначенных ромбд. 3 (6), и гекс. 2 (1), можно заметить с геометрической точки зрения склонность к образованию молекул; при незначительном искажении решетки два или три из шести атомов, первоначально равномерно окружавших один атом, приближаются к последнему, и таким образом возникают группы из четырех или трех атомов. Так как имеются различные возможности ориентировки этих групп, то подобную решетку уже нельзя однозначно определить данными, указанными в таблице.

Следующие элементы обладают двумя или большим числом структур; кобальт и таллий²² обнаруживают при низких температурах гексагональную компактную упаковку; выше 477 и 231°С они приобретают кубическую решетку

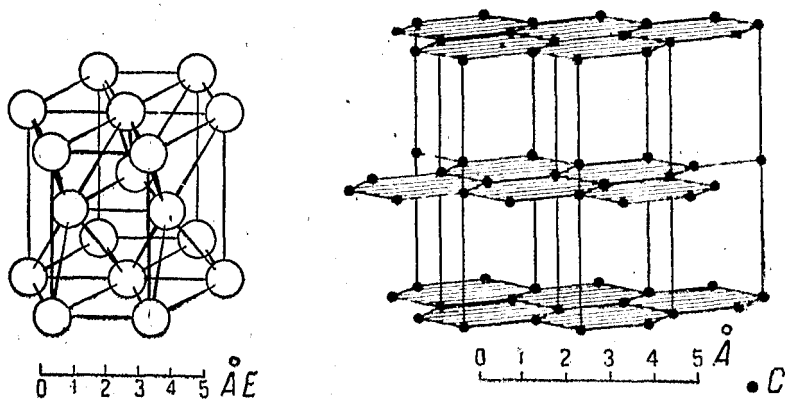


Рис. 1. Структура магния (гекс. 12) и графита как примеры координационной и слоистой решеток.

с центрированными гранями; следовательно, при этом превращении координационное число не изменяется. Вероятно так же ведет себя и церий. Железо имеет при низких температурах пространственно центрированную кубическую решетку (α и β), которая при 906°С переходит в центрированно-гранную (γ) той же симметрии; однако, выше 1401°С восстанавливается прежняя форма (δ) (ср. также стр. 128). Марганец имеет первоначально (α) кубическую решетку с 58 атомами в элементарной ячейке, которые обладают различными координационными числами между 8 и 16.¹⁹ При более высоких температурах эта решетка переходит в другую, также кубическую с 20 атомами в элементарной ячейке (β); несколько ниже температуры плавления устойчивой является третья решетка (γ),²⁰ которая имеет основную искаженную до слабой тетрагональной симметрии центрированно-гранную основную ячейку с 4 атомами. Серая модификация олова обладает структурой алмаза; выше 18°С

оно переходит в белое олово, тетрагональная решетка которого возникает из решетки алмаза таким путем, что одна из кубических осей сплющивается до тех пор, пока шесть атомов вместо четырех становятся равноудаленными от каждого атома. По некоторым наблюдениям (см. однако, ^{23, 24}) ртуть при -80° также обнаруживает подобное превращение; равным образом следует предположить дальнейшую модификацию с гекс. 12 и у хрома. О превращениях серы, фосфора и селена, у которых возникают неметаллические молекулярные решетки, более детально ничего неизвестно. Равным образом ничего неизвестно и о Be. У Zn, Cd, Al, Ni превращения также не раз предполагались. Однако новые рентгеновские исследования показали, что изменения решетки нигде не наступают. ^{14, 26, 27} Исчезновение ферромагнетизма в точке Кюри (так называемое превращение $\alpha - \beta$) у железа, кобальта и никеля не сопровождается, как это особенно ясно показал Веффер, никаким изменением структуры. К. Бах полагает, что ему удалось обнаружить рентгенографически у железа прерывное сокращение решетки, приблизительно на $0,2\%$; однако, более чувствительные к таким изменениям дилатометрические измерения не обнаружили никакого прерывного изменения длин.

Металлические структуры

Связан ли металлический характер вещества с определенными структурами? На этот вопрос следует ответить отрицательно, если определять металлический характер металлической проводимостью, т. е. электропроводностью, которая с повышением температуры убывает приблизительно по линейному закону, или связанными с нею оптическими свойствами. Например, алмаз есть совершенный изолятор, но кремний, обладающий той же кристаллической структурой, обладает металлической проводимостью по крайней мере в виде монокристалла ²⁸. Эти особенности находят известное обоснование в факте, теоретически найденном Слетером ¹³ и состоящем в том, что в металлической электропроводности участвует лишь небольшой процент электронов, от которых зависит сцепление.

Если же, однако, называть металлами те вещества, которые не только металлически проводят электрический ток, но и легко подвержены деформации путем скольжения (подробнее о скольжении см. стр. 159 и след.), то уже в результате грубого измерения прочности можно провести разделение структур на металлические и неметаллические. Все элементы со структурами куб. 4, ромб. 3 и гекс. 2, а также разумеется P, J и S — хрупки, а все элементы со структурами куб. 8, куб. 12 и гекс. 12, а также со структурой

Mn поддаются пластической деформации. Сомнительной является классификация у галлия и твердой ртути. Немногочисленные точные измерения прочности скольжения, выполненные на монокристаллах, до сих пор подтверждали это подразделение: хотя прочность скольжения для отдельных веществ, обладающих вышеперечисленными металлическими структурами, весьма различна — что отчасти может быть приписано также и загрязнениям — тем не менее все эти вещества, особенно при низких температурах, обладают прочностью скольжения на целый порядок величины меньшей, нежели вещества с неметаллическими структурами.

У некоторых гексагональных и тетрагональных структур металлический характер можно приписать определенному направлению. В плоскости, перпендикулярной этому направлению, существует резко выраженная возможность скольжения, в то время как в других направлениях решетка оказывается хрупкой. Такие вещества в виде монокристаллов обладают весьма различной прочностью. Так, например, у графита направление гексагональной оси носит резко выраженный металлический характер, ибо перпендикулярная к этой оси плоскость обнаруживает весьма сильную способность к скольжению; в других направлениях условия связи, повидимому, аналогичны алмазу, т. е. связь здесь гомеополлярная. Менее сильно предпочтение гексагональной оси обнаруживается у структур гекс. 6 (12); о свойствах структуры индия тетр. 4 (12) еще ничего неизвестно.

Является ли эта большая способность к скольжению, сохраняющаяся вплоть до очень низких температур, непосредственным результатом металлической связи, как это допускает Юм-Розери,³⁰ или же ее появление объясняется случайностью, обусловленной тем, что металлическая связь оказывается более способной к образованию слабых пунктов по Сmealю,³¹ нежели другие связи, в настоящее время еще нельзя решить. Явления облагораживания, которые мы будем обсуждать ниже и которые связаны с особенностями, лежащими внутри когерентной решетки, повидимому, говорят скорее в пользу первого взгляда. Современной теории здесь еще не существует. Из квантовомеханической теории Поляны и Шмидта³² еще не получается различия между металлической и гомеополлярной связью, которое вытекает из указанных выше экспериментальных фактов.

Участие свободных электронов в металлической связи

Характеристическая черта металлической связи проявляется особенно ясно в структуре α -марганца, своеобраз-

ные особенности которого проявляются вновь у β -марганца и у рассматриваемых в дальнейшем γ -фаз латуни и т. д. В кубической ячейке этой модификации марганца заключается 58 атомов, которые не обладают ни простыми, т. е. определяемыми элементами симметрии, положениями в решетке и не собираются в группы, центры тяжести которых занимали бы такие простые положения. Однако же, симметрия всего расположения кубическая и, кроме того, атомы через половину диагонали этой гигантской ячейки находятся в пространственно-центрированном расположении. Подобные случаи у неметаллических структур неизвестны.⁸ Там, где приблизительно такое же количество атомов в ячейке находится не в простых положениях, как, например, у силиката цинита, симметрия всего расположения в лучшем случае псевдо-кубическая. Там же, где при большей ячейке имеется полная кубическая или гексагональная симметрия, соседние атомы располагаются в группы, центры тяжести которых занимают простые положения, как, например, у кубического граната или гексагонального кварца.

Также и остальные металлические структуры обладают высокой симметрией. Здесь следует указать уже на то, что путем присоединения таких атомов, как С, N, H, которые способны к типичной гомеоплярной связи, эта симметрия весьма часто, хотя и незначительно, искажается.

Для того чтобы иметь возможность все это объяснить, следует принять, что в случае металлической связи принимает участие фактор, который в широких пределах не зависит от положения атома, но который чувствителен к изменениям симметрии решетки.

Большое число электрических и магнитных наблюдений¹² привело к заключению, что отдельные атомы теряют один или несколько своих электронов и что эти электроны более или менее свободно могут перемещаться между различными атомами; из последующего вытекает, что они могут быть причиной описанных особенностей металлической связи. В анализе структуры тех элементов периодической системы, у которых внешняя электронная оболочка заключает от 1 до 8 электронов (эта, так называемая В-подгруппа в табл. 1 окружена рамкой; соответствующая группа А образована перечисленными на стр. 137 переходными металлами), Юм-Розери³³ показал, как при происходящем здесь с уменьшением атомного номера переходе от гомеоплярной металлической связи электроны внезапно распределяются на много атомов и, таким образом, становятся свободно подвижными. Как известно, вследствие принципа Паули электроны в атоме стремятся к образованию завершенных оболочек благородных газов, что при гетероплярной связи

достигается переходом отдельных электронов от одного атома к другому. Если же соседние атомы вместе содержат больше или меньше электронов, нежели этого требуется, принимая во внимание равномерное распределение зарядов для образования таких законченных оболочек, то каждая пара излишних электронов соседних атомов вступает в гомеопольярную связь, как у молекулы водорода. Так же как и излишние электроны, могут трактоваться и пробелы в оболочке благородного газа. Так, в случае иода не хватает одного электрона для завершения оболочки ксенона; поэтому каждые два атома иода образуют между собою молекулы, и эти молекулы скрепляются так называемыми ван-дер-ваальсовыми силами в кристалл. Вернал³⁴ из магнитных фактов выводит заключение, что последние силы в известных случаях обладают уже металлической природой. Аналогичным образом возникают молекулы структуры селена или мышьяка, содержащие 3 и соответственно 4 атома, а также четырехкратная координация структуры алмаза. Но уже в этом вертикальном ряду появляются структуры, которые обнаруживают тенденцию к координационному числу 8 или 12, т. е. обнаруживают более высокую координацию, нежели та, которая должна бы отвечать гомеопольярной связи при валентности, определяемой данным вертикальным рядом. При дальнейшем уменьшении внешних электронов появляются только эти уже не гомеопольярные координационные числа и устанавливаются высоко симметричные структуры металлов. Как видно, у этих структур внешний электрон уже не служит для связи двух определенных атомов, но он в известном смысле осуществляет связь между всеми соседними атомами, — он становится „свободным.“

Слетер¹³ на модели в одном измерении показал теоретически, как эти металлические электроны связи обуславливают также электрические и магнитные свойства металлов.

Как видно, на основании изложенных точек зрения можно произвести разделение структур элементов на металлические и неметаллические таким же образом, как это сделано на стр. 104. На основании предпосылок Вернала подобное строгое разделение было бы невозможно.

Измерения энергии решетки, происходящие при переходах между тремя простыми металлическими структурами, куб. 8, куб. 12 и гекс. 12 — были теоретически подсчитаны Канфильдом.³⁵ Кроме этого на термодинамическое равновесие этих структур и на их превращения, повидимому, оказывает влияние также и форма орбиты металлических электронов или, с точки зрения волновой механики, распределение зарядов вокруг атомного ядра; число же металли-

ческих электронов в этом отношении не имеет прямого значения.

Как было упомянуто выше, эксперимент приводит к выводу, что металлические электроны должны быть чувствительны к изменениям симметрии кристаллической решетки. Соотношение между формой траектории отдельных, обращающихся вокруг атома, электронов и симметрией решетки, в которой атом принимает участие, теоретически, с точки зрения волновой механики, исследовал Бете. Согласно его вычислениям, при кубической симметрии, орбиты, вообще говоря, являются вырожденными, т. е. существует несколько орбит с одинаковой энергией, но с различным положением осей. Если симметрия тетрагональная, то орбиты, расположенные перпендикулярно главной оси решетки, отличаются от орбит параллельных ей, так что вырождение частично устраняется. Эти результаты Делингер³⁶ распространил на случай металлических электронов, он допустил, что, по крайней мере, при средних температурах и эта система вырождена описанным способом. Но по основным законам статистики двойному вырождению, т. е. удвоенному числу возможных состояний равных энергий, отвечает повышение энтропии на $R \cdot \ln 2$, где R — газовая постоянная. Таким образом получается непосредственная связь между энтропией системы металлических электронов и симметрией решетки, которая, если принять во внимание числовые результаты Бете, может быть сформулирована следующим образом: при переходе от тетрагональной или гексагональной к кубической симметрии решетки энтропия электронов повышается на величину, лежащую между $R \cdot \ln 1$ и $R \cdot \ln 2$ на моль-электрон.

Аналогичное повышение вырождения системы металлических электронов следует принять, если вместо симметрии решетки увеличивается координационное число. Таким путем мы приходим к положению: при переходе от координационного числа 8 к координационному числу 12 энтропия электронов увеличивается на величину, лежащую между $R \cdot \ln 1$ и $R \cdot \ln 1,5$ на моль-электрон.

У кобальта были измерены удельные теплоты выше и ниже точки превращения³⁷ (рис. 2). Согласно этим измерениям обе модификации — при низких температурах гекс. 12, при высоких куб. 12 — вблизи точки превращения имеют одинаковые удельные теплоты. Следовательно, внутри этой области температур разность между их внутренними энергиями ΔU и их энтропий ΔS не зависит от температуры. Разность свободных энергий будет:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S.$$

Как известно, превращение — при условии отсутствия измерения объема — протекает в таком направлении, в ко-

тором ΔF отрицательно. Если принять, что полная разность энтропий между кубической и гексагональной решеткой равна разности энтропий электронов, на что указывает упомянутая независимость от температуры, то по предыдущему положению ΔS при переходе от гексагональ-

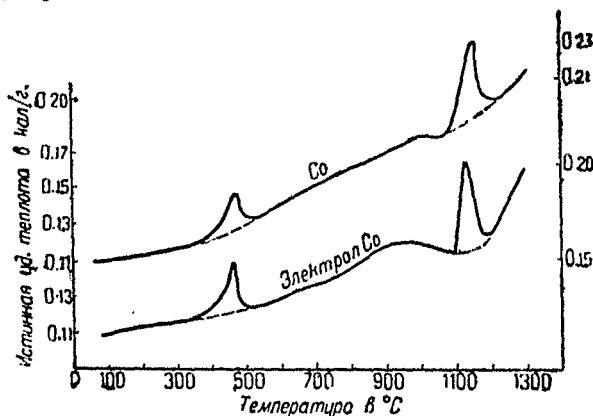


Рис. 2. Удельные теплоты кобальта по Умино. При 470° — превращение решетки, при 1100° — магнитное превращение.

ной к кубической решетке больше нуля и при помощи наблюдений теплоты превращения ΔU_0 можно представить ход разности свободных энергий, как это сделано на рис. 3. Как видно, картина получается правильная: при низкой температуре гексагональная решетка имеет меньшую свободную энергию и потому является термодинамически стабильной; выше точки превращения появляется кубическая решетка, электронная система которой обладает большей энтропией. Те же отношения наблюдаются также у церия и таллия. Если вычислить из теплоты превращения и температуры превращения по

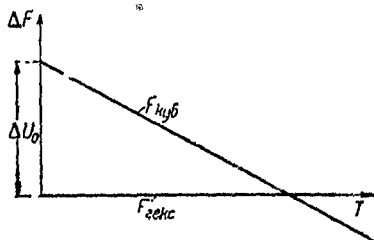


Рис. 3. Свободная энергия электронной системы двух модификаций металла.

рис. 3 разность энтропий, то получаются значения, лежащие внутри вышеуказанных границ.

У железа можно таким же образом, на основании второго из названных выше положений, прежде всего представить превращение β -модификации в γ -модификацию.

Однако в своем дальнейшем течении разность свободных энергий уже не может быть независимой от температуры, так как электроны, обуславливающие ферромагнетизм, в от-

личие от других электронов металла, обладают конечной удельной теплотой. Однако на основании формул В. Паули,¹² можно при помощи измерения парамагнитной восприимчивости этих электронов и теплот превращения β - γ и γ - δ оценить температурный ход полной, а отсюда и свободной энергии (выше температуры Кюри), — опять-таки исходя из допущения, что полная разность энтропий вызывается обеими электронными системами. На рис. 4 изображены обе кривые. Как видно, кривые свободной энергии пространственно-центрированной решетки $F_{\alpha\delta}$ и решетки с центрированными гранями F_{γ} с весьма удовлетворительной точностью пересекаются также и во второй точке превращения γ - δ (A_4), если выбрать возрастающую вследствие изменения координационного числа разность энтропий ΔS таким образом, чтобы они пересекались в точке превращения β - γ (A_3).

Данное здесь единообразное толкование металлических превращений должно быть, конечно, подтверждено дальнейшими измерениями удельных теплот, вплоть до высоких температур и при очень низких температурах. Как будет показано дальше, оно также является очень важным для понимания процессов в смешанных кристаллах.

Атомные радиусы металлов. В. М. Гольдшмидт³⁹ систематически исследовал измеренные рентгенографически расстояния центров тяжести атомов кристаллической решетки и вычисляемые отсюда удельные объемы элементов в твердом состоянии. В развитие работы У. Л. Брэгга³⁸ ему удалось показать, что атомные расстояния в сплавах вычисляются из атомных расстояний для элементов таким образом, что каждому элементу приписывается определенный атомный радиус; сумма атомных радиусов двух элементов может быть положена равной их атомному расстоянию в смешанных кристаллах и соединениях, если вносить определенные поправки при изменении координационного числа и ограничиваться кристаллами с одним и тем же типом

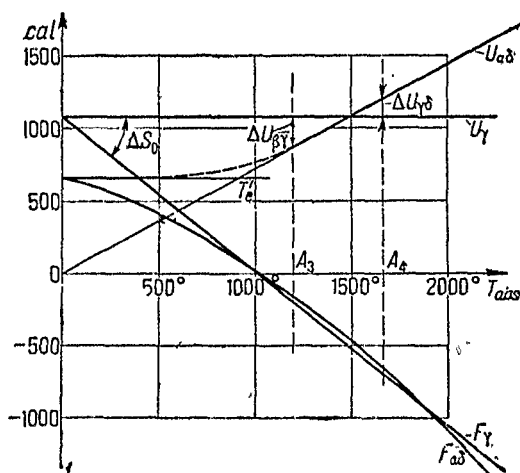


Рис. 4. Общая и свободная энергия центрированного и центрированного железа (имеет силу лишь выше точки Кюри).

связи (такие кристаллы эмпирически обозначаются как соизмеримые кристаллы). Поправка состоит в принятии во внимание сжатия при переходе к меньшим координационным числам, которое у всех металлов с небольшими колебаниями имеют значения, приводимые в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Изменение координационного числа	Сжатие
12 → 8	3%
12 → 6	4%
12 → 4	12%

При переходе от гексагональной к кубической компактной упаковке не обнаруживается заметного изменения атомного расстояния.

Эти сжатия находятся в прямой связи с введенным выше уменьшением полной энергии при соответствующих превращениях, особенно у железа. Количественная форма связи экспериментально определена для полярной связи,⁴¹ но не для металлических структур. Большое сжатие при переходе к координационному числу 4 является указанием на измерение всего характера связи, как это было видно и из предыдущего изложения.

Согласно Вестрену и Альмину⁴⁰ сжатие в случае соединений железных и платиновых металлов с другими металлами (см. стр. 136), в особенности с алюминием, является значительно большим.

В табл. 3 приведены атомные радиусы, отнесенные к координационному числу 12 (при комнатной температуре). Заключенные в рамки величины были определены Голдшмидтом,^{39,15} главным образом путем непосредственного приготовления соответствующего сплава с координационным числом 12; остальные величины были получены из кратчайших атомных расстояний⁸ с поправками на основании табл. 2. При отклонении от гексагонального отношения осей $c/a = 1,633$ атомный радиус r вычислялся как среднее из горизонтального расстояния a и вертикального расстояния e по формуле (39):

$$r = \frac{a + e}{2} = \frac{a}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{a^2}{3} + e^2}.$$

Правильный ход атомных радиусов в табл. 3 (см. также рис. 14) представляет собой более точное выражение известного хода удельных объемов элементов в периодической системе по Лотару-Мейеру (теорию см. также в³³).

Твердые растворы, сверхструктуры,
эвтектики

Если различные металлы сплавлять с металлами же или неметаллами, то при затвердевании возникают либо кристаллы, примерно с такой же симметрией и координацией, каковые соответствуют исходным телам, или получается совершенно новая решетка, которую мы называем решеткой металлических соединений *. Рассматриваемые далее явления обнаруживаются в обоих случаях; соединения в свою очередь образуют смешанные кристаллы, сверхструктуры и эвтектики. Экспериментальные исследования этих вопросов до сих пор ограничивались большей частью первым случаем, почему в следующей главе только о нем и придется говорить.

Смешанные кристаллы. Все металлические структуры обладают свойством образовывать смешанные кристаллы, т. е. принимать в свою решетку (основную решетку) посторонние атомы без ее разрушения или изменения ее симметрии и координационного числа. Как известно, можно находить на основании пикнометрических определений плотности и рентгенографических определений константы решетки число атомов в основной ячейке решетки. Если это число равно числу атомов в ячейке основной решетки, то посторонние атомы занимают места отдельных атомов основной решетки (замещенный смешанный кристалл); если число первых больше, чем у основной решетки, то посторонние атомы располагаются в промежутках основной решетки, которые большей частью определяются кристаллографически. Первый случай встречается значительно чаще; второй до сих пор обнаруживался лишь в случае включения в металлическую решетку металлоидов с малым атомным радиусом вроде С, N, H (а также при включении металлов и неметаллов в никелемышьяковистые структуры).

В обоих случаях при вступлении постороннего атома, происходит изменение константы основной решетки. Это изменение по Вегарду⁵² в первом приближении прямо пропорционально числу включенных посторонних атомов, а при замене, кроме того, и разности между атомными радиусами постороннего и основного атомов.

Образование из двух металлов непрерывного ряда смешанных кристаллов возможно лишь в случае замены. При этом все атомы основной решетки можно постепенно заме-

* Следовательно, мы отличаем сверхструктурные фазы, пространственная решетка которых в значительной степени похожа еще на решетку окружающих смешанных кристаллов, от действительных соединений.

нить атомами второго металла, так что ни при какой концентрации не возникает второй фазы. В пределах точности в 1% здесь также имеет силу закон Вегарда. Более точные измерения, которые были проделаны на таких рядах смешанных кристаллов: $\text{Ag}=\text{Au}$, $\text{Cu}=\text{Ni}$, $\text{Mo}=\text{W}$, подтвердили точную применимость этого закона только в последнем случае. В других системах при образовании смешанных кристаллов происходит заметное сокращение решетки, которое не объясняется также и допущением более высокой степени зависимости от концентрации в законе Вегарда.⁵⁹ Например, в случае смешанного кристалла серебро-золото,⁴³ показанном на рис. 5, постоянная решетки делается вследствие сокращения даже ниже значения обоих компонент.

Сверхструктуры в твердых растворах. Для объяснения найденных им резких пределов концентрации, при которых прекращается химическое действие, Тамман⁶⁰ высказал в 1919 г. гипотезу, согласно которой в твердых растворах, которые путем длительной тепловой обработки приводятся в состояние термодинамического равновесия, химически различные атомы находятся так же в структурно различных, периодически повторяющихся точках решетки, причем при замещении точек решетки они чередуются с такой же правильностью, как, например, атомы хлора и натрия в структуре каменной соли. Эту гипотезу можно проверить рентгенографическим путем, так как такое правильное расположение требует появления новых линий, так называемых линий сверхструктуры, которые должны лежать лишь между слегка сдвинутыми, вследствие указанного выше изменения константы решетки, линиями основной решетки, между тем как неправильное расположение различных атомов, по узлам основной решетки, как показывают вычисления Лауэ,⁶⁰ делается заметным лишь благодаря равномерному усилению находящейся между линиями вуали. Многочисленные исследования, посвященные этому вопросу, в некоторых случаях подтверждают гипотезу Таммана, в других ей противоречат.

На основании статистической термодинамики приходится ожидать следующего: можно принять, — а из фактов упоминаемого выше сжатия это подтверждается эксперимен-

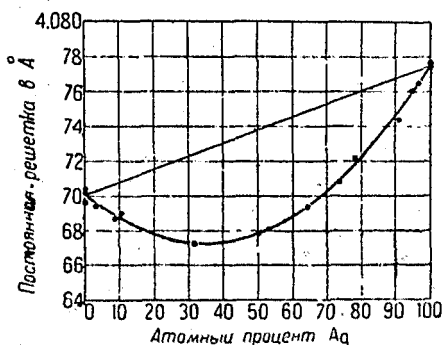


Рис. 5. Константы решетки ряда твердых растворов золото-серебро по Заксу и Веертеу.⁴³

тально, — что переход неправильного расположения в правильное, поскольку он не является связанным с изменением состояния связей, т. е. с изменением электронной системы, всегда сопровождается уменьшением общей энергии. Поэтому, в таком случае при абсолютном нуле должно будет устанавливаться совершенно правильное распределение атомов в данном смешанном кристалле, если последний, вообще говоря, еще является устойчивым и не распадается на две фазы. В случае более высоких температур следует принимать во внимание, что неправильное распределение обладает большей энтропией, чем правильное, и что влияние этой энтропии на величину в свободной энергии, определяющей устойчивость (стр. 109), с повышением температуры возрастает по сравнению с общей энергией. Поэтому при высоких температурах расположение будет тем более неправильным, чем меньшей будет работа, затрачиваемая на перевод атома из правильного положения в неправильное (Fehlordnungssarbeit).

В табл. 4 в виде стехиометрических формул приведены такие концентрации твердых растворов, вблизи которых, как это наблюдалось, главным образом, Иогансоном и Линде, такие сверхструктуры существуют. При этом здесь, кроме

ТАБЛИЦА 4

Система	Структура твердого раствора	Правильное распределение	
		состав	структура
Au-Cu	куб. 12	AuCu ₃	куб. 12; 12,4
		AuCu	тетр. 12; 8,8
Pd-Cu	куб. 12	PdCu ₃	куб. 12; 12,4
		PdCu	куб. 8; 8,8
Pt-Cu	куб. 12	PtCu ₃	куб. 12; 12,4
		PtCu	куб. 12; 6,6
Mg-Cd	гекс. 12 гекс. 6 (12)	CdMg ₃	ромб. 12; 6,6
		Cd ₃ Mg	гекс. 12; 12,4
Ir-Os	1	IrOs	гекс. 12; 6,6

общего координационного числа твердого раствора, приведены также и общие координационные числа химически разнородных атомов в их правильном расположении.

Линии сверхструктуры оказываются при этом такой силы, которая, примерно, и соответствует совершенно правильному расположению атомов, и только в случае AuCu₃ на монокристаллах, которые более доступны рентгенографическому исследованию, между 350 и 400°C наблюдается легкое ослабление линий сверхструктуры,¹⁰⁷ которое ука-

зывает на существование упомянутой выше и предсказываемой теорией возрастающей с температурой неправильности в распределении атомов. В других случаях (AuCu , MgCd_3 , Mg_3Cd) эту неправильность легче можно было узнать по увеличению электрического сопротивления и удельного объема.

У твердых растворов с отношением атомов 1:1 правильное распределение атомов представляет более низкую симметрию, в соответствии с чем всегда изменяется также и форма элементарной ячейки. Так, например, ячейка AuCu_3 является тетрагональной с отношением осей до $\frac{c}{a} = 0,93$. С повышением температуры это отношение увеличивается вместе с увеличением электрического сопротивления и приближается к единице. Замечательно, что у AuCu и при более низкой температуре, благодаря сильной деформации, отношение осей может достигать 0,98 без заметного изменения в интенсивности линий сверхструктуры. У PdCu при правильном расположении возникает кубическая внутренне-центрированная решетка, т. е. появляется так называемая структура хлористого цезия. Как известно, кубическую внутренне-центрированную решетку можно представлять себе как тетрагональную решетку с центрированными гранями с совершенно определенным отношением осей $\frac{c}{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,7$. Поэтому структуру PdCu можно рассматри-

вать как предельный случай тетрагональности AuCu . С другой стороны, ее можно причислить также и к рассматриваемым в следующем разделе настоящим соединениям. У PtCu распределение атомов и форма ячейки имеют кубическую симметрию; в случае содержания несколько больше 50 атомных процентов Pd обнаруживается также и сверхструктура ромбоэдрической симметрии и ячейка, у которой угол между осями составляет $90^\circ 54'$, так что отклонение от кубической системы является весьма малым. Более точная диаграмма состояния для этой системы пока еще не установлена. У правильных атомных группировок с отношением осей 1:3 симметрия решетки по сравнению с твердыми растворами не меняется. У всех сверхструктур плотность является на несколько промиллей большей, чем у твердого раствора.⁶³

Уже первые измерения твердости и проводимости, которые были проделаны Курнаковым на системе золото-медь и которые позволяют сделать заключения о правильном распределении атомов в твердых растворах, показывают также, что это распределение при совершенно определенных температурах переходит в распределение другого

сорта, вероятно, в беспорядочный твердый раствор. Многочисленные дальнейшие исследования над проводимостью и удельными объемами вполне подтверждают это; это видно, например, из рис. 6, заимствованного из работы Грубе с сотрудниками⁶³ и показывающего ход изменения сопротивления при очень медленном нагревании сплава AuCu с 50 атомными процентами Au ; подобные же кривые получаются для AuCu_3 , CdMg_3 и Cd_3Mg . Эта диаграмма была проверена рентгенографическим путем Делингером и Графом¹⁰⁶ на закаленных с разных температур монокристаллах, которые особенно удобны для наблюдений. При этом, как уже показывали исследования Горского, оказывается следующее: ниже резкого скачка кривой сопротивления появляются линии сверхструктуры, по своей силе, примерно, соответствующие полному правильному распределению. Легкому возрастанию сопротивления выше 300° соответствует медленное приближение тетрагонального отношения осей к единице. Все эти явления происходят, несомненно, вследствие указанного выше и теоретически легко объясняемого возрастания неправильности атомного распределения с возрастанием температуры. Однако остается необъясненным получающийся при 425° очень резкий скачок сопротивления, который рентгенографически соответствует совершенному исчезновению линий сверхструктуры. Выше этого скачка кривая сопротивления протекает совершенно линейно; рентгенографически здесь уже более не заметно никакого следа правильного атомного распределения. Симметрия является совершенной, кубической.

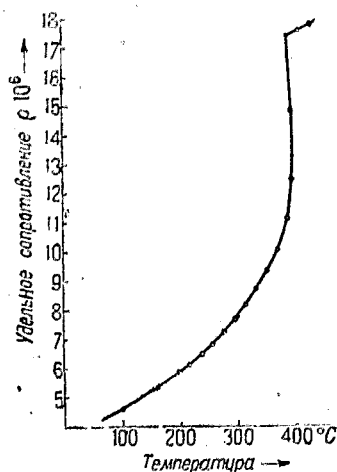


Рис. 6. Сопротивление AuCu в термодинамическом равновесии (по Грубе).

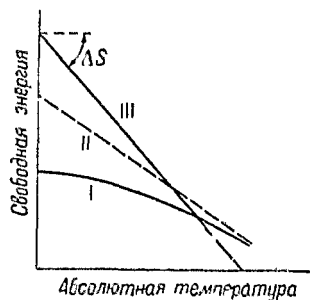
Осложнения, наступающие при быстром охлаждении с высоких температур и при нагревании проб, которые еще не находятся в полном термодинамическом равновесии,⁶² возможно объяснить путем исследования резкости линий сверхструктуры,¹⁰⁶ как это и будет сделано далее (см. стр. 148 и след.).

Теперь возникает вопрос, — будет ли находиться в термодинамическом равновесии то, во всяком случае, почти совершенно неправильное атомное распределение, которое рентгенографически обнаруживается выше скачка? В пользу такого мнения говорят следующие экспериментальные факты:

а) линейный ход кривой сопротивления в зависимости от температуры является в этой области всегда воспроизводимым без всякой тепловой обработки, между тем как в областях, где стабильным является правильное расположение даже после многочасового накаливания, всегда заметны дальнейшие изменения сопротивления; б) скорость, с которой не находящиеся еще в равновесии атомы перестраиваются в правильное распределение, может быть измерена при помощи измерения интенсивностей линий сверхструктуры без всяких дальнейших допущений. Она очень быстро возрастает в области температур ниже скачка при приближении к нему, чтобы затем при скачке внезапно спуститься до нуля. Следовательно, ниже скачка скорость диффузии атомов при равномерном распределении имеет нормальный температурный ход; но выше скачка, где она вследствие большей температуры должна была бы быть еще большей, она равняется нулю.

На основании вполне понятного допущения, что изотермическое явление стремится к термодинамическому равновесию с тем большею скоростью, чем дальше оно находится от состояния равновесия, из обоих опытов следует заключить, что неправильное распределение выше скачка уже находится в равновесии, так что оно не нуждается более ни в каком изменении.

Указания на причины этого внезапного скачка атомного распределения дают описываемые подробнее далее рентгенографические исследования наступающего при охлаждении AuCu над скачком неустойчивого промежуточного состояния.¹⁰⁶ Согласно этим исследованиям тетрагональная симметрия и отношение осей c/a основной ячейки уже вполне образованы, в то время как лишь малая часть атомов правильно расположена (рис. 20). Первичным явлением при скачке будет, повидимому, изменение симметрии решетки, за которым уже следует правильное или беспорядочное расположение атомов. Однако, согласно уже высказанным выше представлениям, переход от тетрагональной к кубической симметрии имеет следствием увеличение электронной энтропии, которое, как видно из рис. 7, является причиной того, что свободная энергия кубического твердого раствора с неправильным атомным распределе-



I — правильное расположение,
II — неправильное расположение,
III — неправильное расположение с увеличенной электронной энтропией.

Рис. 7. Свободная энергия твердого раствора и правильного атомного распределения (без принятия той части, которая происходит от колебаний решетки).

нием выше некоторой определенной температуры, а именно температуры скачка, делается меньше, чем энергия любой тетрагональной решетки с более или менее упорядоченным атомным распределением (знак изменения общей энергии при скачке оказывается именно таким как принято на рис. 7, так как он определяется экспериментально путем наблюдения расширения решетки при переходе к кубической симметрии; поэтому никак нельзя обойтись без допущения изменения энтропии).

Существенным для этого объяснения экспериментальных фактов является допущение, что изменение формы и электронной симметрии всей когерентной решетки должно вызываться уже только небольшим количеством атомов, правильно расположенных с тетрагональной симметрией. Легко видеть, что если бы более или менее тетрагональное атомное распределение в кубической решетке было бы термодинамически более стабильным, чем совсем неправильное распределение, то его на основании механических соображений пришлось бы исключить. Непосредственным экспериментальным подтверждением этого допущения служит существование промежуточного состояния AuCu , иллюстрированного на рис. 20.

Даже, если правильное распределение атомов без изменения симметрии решетки твердого раствора и является возможным, как это имеет место в случае отношения в смеси 1:3, то при наступлении такового должно изменяться состояние электронов. В случае неправильного распределения химически разнородные атомы безразлично координируются друг с другом (первое координационное число табл. 4), между тем как при правильном распределении приходится принимать координацию лишь между однородными атомами. Поэтому при переходе от неправильного распределения к правильному координационное число, а по высказанным выше положениям значит и электронная энтропия, понижается, так что все, о чем говорилось выше, непосредственно может быть перенесено и к этому случаю.

Свойства неправильного распределения атомов в твердых растворах. На основании того, что было изложено выше, следует принять, что у перечисленных в табл. 4 смешанных кристаллов при температурах выше скачка сопротивления (рис. 6) неправильное распределение химически разнородных атомов в узлах решетки находится в термодинамическом равновесии. У других систем твердых растворов, как, например, Ag-Au-Cu-Ni , Mo-W , где при различных исследованиях, отчасти и на монокристаллах, не было обнаружено никаких линий сверхструктуры у Au-Ag (было найдено также характеристическое для неправильного расположения поарастание интенсивности

вуали между линиями),⁴⁵ у таких систем ожидать этого равновесия можно с большой долей вероятности. Однако также здесь, при еще более низких температурах, приходится считаться с переходом в правильное расположение или с распадом твердого раствора на две фазы или с тем и с другим, как это является вероятным у систем Au-Pt и Ag-Pt. Особые свойства, которые получают твердые растворы вследствие имеющегося в них неправильного атомного распределения, можно экспериментально определять путем сравнения их численных значений выше и ниже скачка сопротивления или они могут изучаться по изменению их в области возрастания нерегулярности.

В случае электрического сопротивления делается это так, как показано на кривой рис. 8, которая для низких температур была дополнена измерениями Зеемана.⁶⁶ Таким образом можно видеть, что у AuCu, а также у AuCu₃, сопротивление, начиная от температуры скачка до самых низких температур, убывает с температурой значительно круче, чем в случае чистых металлов, между тем как температурный коэффициент неупорядоченных смешанных кристаллов выше скачка, приблизительно равен температурному коэффициенту чистых металлов. Отсюда следует, что беспорядочное расположение атомов влечет за собой почти не зависящее от температуры добавочное сопротивление (правило Матиссена), которое ниже скачка убывает с температурой потому, что в этом случае, как было сказано выше, уменьшается также и неправильность атомного распределения. Как это добавочное сопротивление зависит от степени этой неупорядоченности, лучше всего показывают измерения хода сопротивления, изображенные на рис. 8, где представлен полный ряд твердых растворов.⁶⁸ При малых концентрациях сопротивление имеет линейный ход с концентрацией, но при больших концентрациях наступает отклонение от этой прямой книзу. Согласно вычислениям Нордгейма,⁷³ с точки зрения волновой механики, это означает следующее: правильно, т. е. периодически расположенные посторонние атомы не влекут за собой никакого добавочного сопротивления, так как движение проводящих электронов в решетке, понимаемое как волновое движение, может вступать с периодом решетки в некоторый род ре-

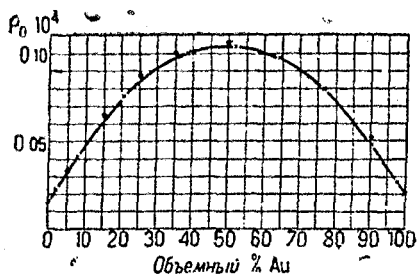


Рис. 8. Ход сопротивления твердого раствора золото-серебро.⁶⁸

зонанса. При каждом же отклонении от периодичности электронные волны будут неправильно рассеиваться и теряться для проводимости, что и обнаруживается, как сопротивление. Но нарушение периодичности является наибольшим при включении немногих посторонних атомов; если таких атомов включено большое количество, то с известной вероятностью следующий новый посторонний атом попадает в такое положение, когда он вместе с несколькими другими посторонними атомами будет образовывать периодическую решетку, хотя бы и с большим периодом. Следовательно, включенный таким образом новый атом не даст никакого дополнительного сопротивления, чем и объясняется наблюдаемое на кривой рис. 8 отклонение от прямой линии.

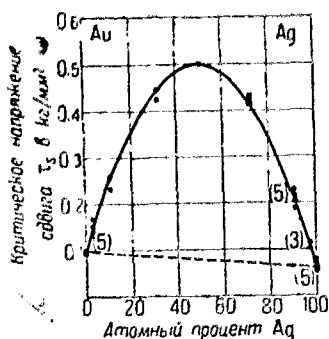


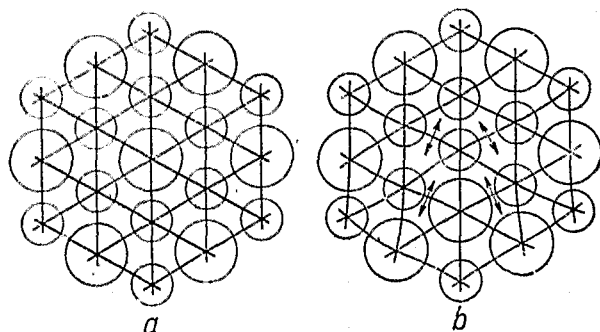
Рис. 9. Ход напряжения сдвига, необходимого для начала скольжения, у монокристаллов золото-серебра по Заксу и Веерту.

поразительно сходную с тем, что мы имели для сопротивления (рис. 8). Как и в случае увеличения сопротивления, повышение прочности (*Verfestigung*) монокристаллов, повидимому, обуславливается, главным образом, неправильностью в распределении атомов, между тем как необходимое для продолжения скольжения усилие, вероятно, уже больше зависит от специальных свойств атомов.⁶¹

Для объяснения явлений облагораживания (*Vergütung*) в системе Au-Cu Делингер высказал гипотезу что неоднородные, но не имеющие шаровой симметрии напряжения сдвига, появляющиеся вследствие каких-то нарушений в решетке, вызывают упрочнение металлической решетки. Этой гипотезой удастся объяснить также и дальнейшие факты. Как можно видеть, из рис. 10, *a*, правильное расположение различных атомов вызывает в крайнем случае напряжения сферической симметрии, может быть вследствие различных радиусов отдельных атомов, но никаких неоднородных напряжений сдвига. Однако каждое отклонение от периодичности, как показывает рис. 10, *b*,

вызывает эллиптическое состояние напряжения, которое в отдельных напряжениях (на рис. 10, *b* обозначенных стрелками) влечет за собой значительные неоднородные напряжения сдвига. На основании геометрических соображений, а именно, что при более высоких концентрациях посторонних атомов дальнейшее их включение влечет за собой меньшие отклонения от периодичности, чем при низких концентрациях, как и в случае электрического сопротивления, вполне объясняется ход экспериментальной кривой, изображенной на рис. 9.

Многофазные системы. Большинство систем, состоящих из двух или более компонент, при затвердевании из жидкого состояния выделяют не только одну фазу (кри-



a — сетчатые плоскости AuCu_3 с упорядоченным атомным распределением; *b* — малые искажения распределения благодаря замещению атомных пар.

Рис. 10.

сталлическую решетку), но также и целый ряд других фаз. Наибольшее число возможных при равновесии фаз определяется правилом фаз: например, при сплавлении двух компонент одновременно могут существовать самое большее две твердых или жидких фазы, и только при совершенно определенных температурах и концентрациях число их может быть три. Область температур и концентраций, при которых могут существовать одна или две определенных фазы, изображается известной диаграммой состояния.

В связи с этим возникает задача об определении рентгенографическим способом границ этих областей существования. Точнее говоря, поскольку границы для жидких фаз легко определяются термическими методами, здесь идет речь, главным образом, о превращениях в твердом состоянии, а также о температурах и концентрациях, при которых смешанный кристалл более не может захватывать никаких посторонних атомов, а вместо этого поддается

некоторая вторая фаза. При этом можно говорить о двух методах решения этой задачи.

а) Во-первых, исследуется интенсивность дебай-шерреровских линий в многофазной области. Температура и концентрация системы при поддержании последней в термодинамическом равновесии, меняется до тех пор, пока интенсивность линий одной фазы не сделается равной нулю. Для соответствующих температур и концентраций можно было бы установить одну пограничную линию диаграммы состояния. Такой метод потому неприменим, что отношение интенсивностей линий двух смешанных друг с другом фаз вследствие так называемой экстинкции, как оказывается, будет зависеть не только от отношения количеств этих фаз, но в значительной степени также, и от их величин зерна. Поэтому определения относительных количеств решеток из

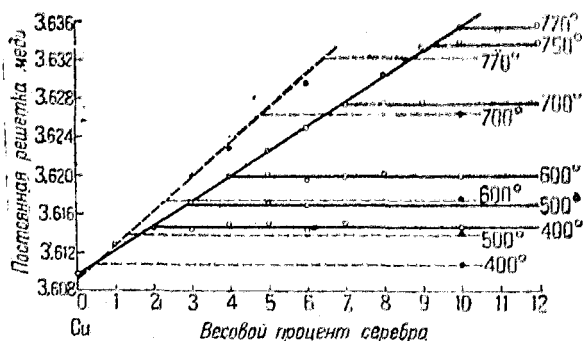


Рис. 11. Зависимость констант решетки от содержания серебра в системе Cu-Ag.

интенсивности линий будут возможными лишь при очень малых величинах зерна. 70,71

Если бы путем подходящей обработки в такое состояние удалось привести также и сплавы металлов, то рентгенографическим путем можно было бы производить анализ не только элементов, но также и фаз как таковых.

б) Во вторых, как было упомянуто выше, при включении постороннего атома изменяется постоянная решетки твердого раствора. Однако в тех областях, где могут существовать две фазы (при двух компонентах и постоянном давлении), содержание посторонних атомов в отдельных фазах остается постоянным. Если, следовательно, наблюдается постоянная решетки одной фазы в зависимости от общей концентрации системы при некоторой определенной температуре, то она меняется до тех пор, пока мы находимся в однофазной области; когда же начинается выделение второй фазы, то она при изменении концентрации остается постоянной. Рис. 11 показывает такое изменение на систе-

ме Ag-Cu со стороны меди. Легко видеть, что пограничная концентрация с большой точностью может быть определена из точки пересечения двух кривых. Путем постепенного охлаждения до различных температур можно установить ход этой пограничной концентрации в зависимости от температуры. Рис. 12 показывает соответствующую этому случаю диаграмму состояния.

Часть кривых, изображенных на рис. 11 и 12, была получена на поликристаллическом материале Агеевым, Ганзенем и Заксом.⁴⁹ Найденная ими кривая растворимости довольно-таки хорошо согласуется с кривыми, полученными другими путями. Рентгенографические исследования были повторены Вистом⁵⁰ на монокристаллах. Как можно видеть из рисунков, он нашел, что эти монокристаллы меняют свою постоянную решетки с возрастанием содержания растворенного серебра значительно менее быстро, чем поликристаллическая медь, и что, в особенности при низких температурах, они в состоянии растворять значительно большее количество серебра, чем эта медь. Если те же монокристаллы деформируются, то вновь повторяются те значения постоянной решетки, которые были найдены для поликристаллического материала. При помощи особых опытов было показано, что в обоих случаях достигалось термодинамическое равновесие (если отвлечься от того, что поликристаллический материал принципиально всегда должен еще рекристаллизироваться дальше, т. е. он никогда не может считаться находящимся в полном равновесии) и что загрязнения не оказывают заметного влияния. Как будет разобрано далее между моно- и поликристаллом имеется значительная разница также и в кинетике выделения фазы. Эти опыты, а также упомянутый на стр. 117 опыт с AuCu, как будто открывают еще типическую особенность металлической связи. Ее значение возможно объяснить лишь при помощи волновой механики⁷⁴.

Влияние посторонних атомов на превращения железа. Вопрос о том, как меняют включенные посторонние атомы термодинамическую область стабильности

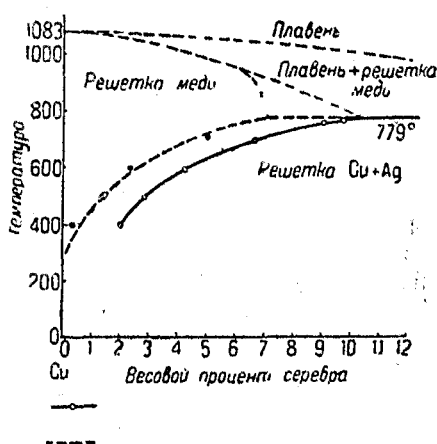


Рис. 12. Диаграмма, построенная по рис. 11, дополнена гетерогенными пограничными линиями.

обеих модификаций железа в целом ряде исследований освещался, главным образом, Вефером⁷². При этом выяснилось, что для богатых железом сплавов существуют два главных типа диаграмм состояния. В первом случае (пример рис. 13), начиная с некоторой концентрации смеси, центрированногранная γ -решетка ни при каких температурах уже не является более стабильной; остается только пространственно-центрированная α - β -решетка, которая непосредственно переходит в так называемую δ -модификацию, что указывает на тождественность обеих этих модифи-

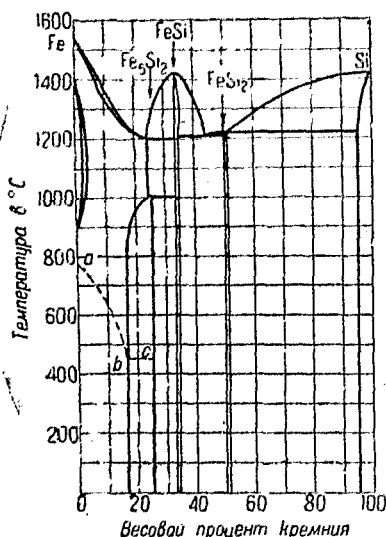


Рис. 13. Диаграмма состояния железо-кремний с узкой областью γ (из табл. Ландольта-Бернштейна).

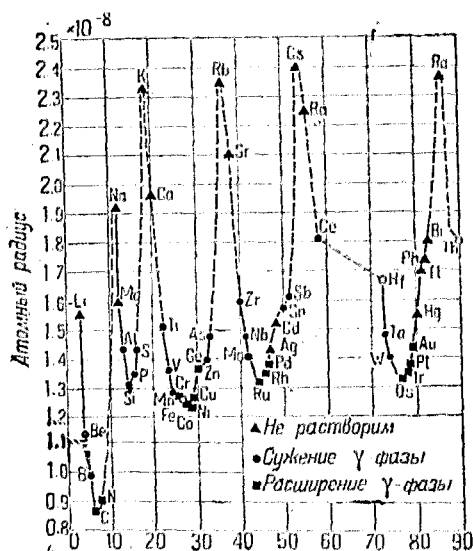


Рис. 14. Типы железных сплавов в связи с атомными радиусами по Веферу.⁷²

каций. В другом случае (пример рис. 16, а также известная диаграмма железо-углерод), наоборот, с повышением концентрации смеси температура превращения β - γ смещается к низшим, а превращения γ - δ — к высшим значениям, так что область γ расширяется.

На рис. 14 в виде одной кривой атомных радиусов, соответствующей табл. 3, представлены типы диаграмм состояния, которые образует с железом каждый из элементов. Легко видеть, что тип решетки включенного элемента не играет здесь никакой роли; например, центрированногранный алюминий сокращает область существования центрированногранной γ -фазы, между тем как целый ряд других центрированногранных металлов оказывает обратное влияние. Наоборот, очень отчетливой оказывается связь с атом-

ными радиусами, а именно: элементы, лежащие вблизи минимумов кривой атомных радиусов расширяют область существования γ -фазы, при увеличении же атомного радиуса стабильность α -решетки повышается, а при дальнейшем его увеличении элементы становятся совсем нерастворимыми. Исключением в этом ряду являются серебро и кадмий. Количественные исследования показывают далее, что превращения β - γ подавляются тогда, когда расширение решетки вследствие включения посторонних атомов достигает 3%.

В порах (Gitterlücken) решетки железа включаются только атомы углерода и азота, — все другие элементы замещают атомы железа. Согласно сказанному выше, это приходится отнести на счет особенно малых радиусов обоих элементов, но вместе с тем и признать, что на указанные выше соотношения это никакого прямого влияния не оказывает.

Взаимная смешиваемость металлов (металлы 1-го рода). По вопросу о том, какие пары металлов образуют друг с другом сплошные (непрерывные) ряды твердых растворов, двухфазные системы или новую решетку и соединения другого рода, первые исследования были поставлены Берналем.³⁴ Результаты его опытов можно суммировать следующим образом.

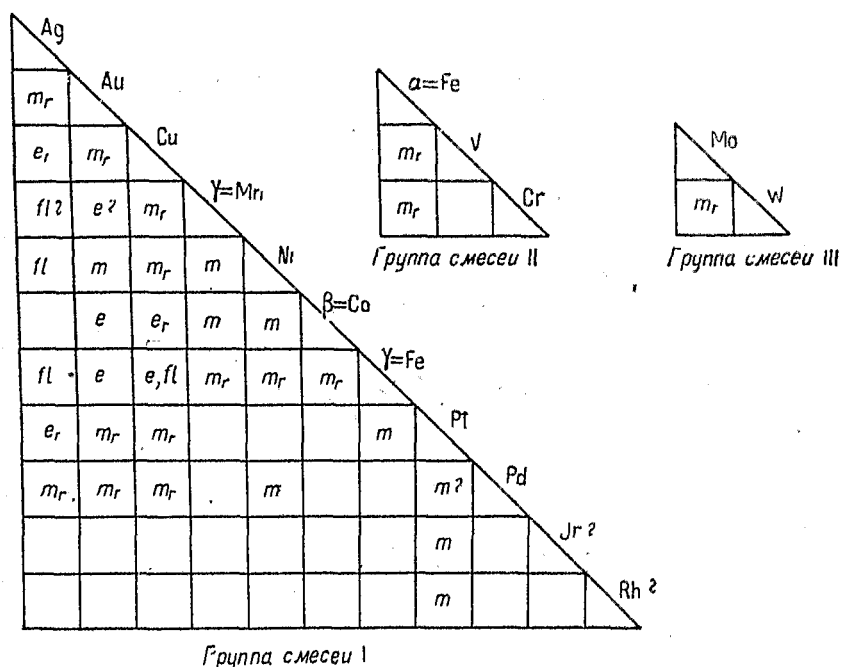
Группы смесей металлов можно определить таким путем: к первой группе должны принадлежать все и притом только такие металлы, которые, по крайней мере с одним каким-либо другим металлом, образуют сплошной ряд смешанных кристаллов, причем правильные расположения, указанные в табл. 4, должны трактоваться как твердые растворы. Так как сплошной ряд кристаллов может образовываться лишь между двумя металлами одинаковой структуры, то из этого определения непосредственно следует, что все металлы одной группы, по крайней мере в одной из ее модификаций, должны обладать одной и той же структурой. Таким образом можно представить, во-первых, изображенную в табл. 5 группу 1 центрированногранных металлов. В таблице приведены для всех исследованных пар данной группы характер их диаграмм состояния, причем *m* означает сплошной ряд твердых растворов, *e* (эвтектика) — двухфазную область с малой растворимостью на обеих сторонах (например, как на рис. 12), *e, fl* — сплошная смесь в жидком состоянии, *fl* — несмешиваемость в твердом и жидком состоянии; указатель *r* означает, что соответствующая диаграмма состояния испытана рентгенографически; остальные данные заимствованы из таблиц Ландольта-Бернштейна.

Из нижеприводимой таблицы видно, что никакая пара

металлов группы при сплавлении не образует решетки другого рода (наблюдаемые микроскопическим путем в системах Ag-Mn и Au-Mn соединения кажутся весьма невероятными и гексагональная ϵ -фаза у Fe-Mn является, вероятно, не устойчивой)*. Там, где не существует сплошного ряда твердых растворов, образуется двухфазная система с решетками чистых металлов.

Последовательность элементов в табл. 5 выбрана таким образом, что стоящие рядом элементы всегда смешиваются

ТАБЛИЦА 5.



друг с другом. О причинах смешиваемости или несмешиваемости различных металлов, стоящих в группе I пока еще совсем ничего неизвестно. В отличие от гетерополярных кристаллов атомные радиусы, повидимому, не играют здесь никакой роли.

Из числа пространственно-центрированных металлов можно по табл. 5 составить здесь две дальнейших группы смесей. Бернал относит все содержащиеся в табл. 5 металлы к одному классу, а именно к металлам 1-го рода, а

* Наблюденные в последнее время Вефером и Еллингаузом фазы в системах Fe-V и Fe-Cr по 50 атомных процентов (сообщение K. W. Inst. f. Eisenf., Debye 12, 317, 1930 и 13, 143, 1931), по характеру их диаграмм состояния являются сверхструктурами пространственно-центрированных твердых растворов.

все остальные металлы — к металлам 2-го рода (однако, см. дальше, сплавы между металлами I, II и III групп всегда образуют истинные соединения).

Кроме перечисленных в табл. 5, а также системы Bi-Sb больше неизвестно никаких сплошных рядов твердых растворов, так что никаких дальнейших групп смесей более установить нельзя. Следующие пары металлов, как показывают рентгеновские исследования, образуют лишь двухфазную систему с исходной решеткой без соединений и показывают поэтому известную родственность их компонент: к Mg-Cd, Cd-Hg, Zn-Ae, с одной стороны, и Pb-Tl, Pb-Sn, Pb-Sb, Sn-Bi — с другой. С технической точки зрения также было бы очень важно распространить эти закономерности на тройные системы, в особенности, если бы также и для описываемых далее β - и γ -фаз можно было бы составить группы смесей. Однако для этого требуется очень большой экспериментальный новый материал.

Металлические соединения

В случае сплавления двух металлов, которые принадлежат к различным группам, а также в случае остальных не рассматривавшихся в последнем разделе бинарных систем, при некоторых концентрациях появляются (поскольку это уже исследовано) новые кристаллические решетки, которые отличаются от решеток компонент и которые, поскольку они еще имеют металлический характер, приходится рассматривать, как решетки металлических соединений. В отличие от описанных уже сверхструктур¹⁰⁶ они, как показывают последние пока еще малосистематически исследованные, являются значительно более хрупкими, чем чистые металлы. Если не считать некоторые исключения, удельный объем этих металлических соединений лишь незначительно меньше, чем у чистых металлов и твердых растворов⁴⁰; сокращение решетки вследствие появления новых характеристических для данного соединения валентностей также большей частью не имеет места. От нормальных химических соединений описываемые здесь металлические соединения отличаются в особенности их способностью содержать свои компоненты в избытке, так что большей частью у них не существует определенного стехиометрического состава*. Поэтому в дальнейшем, там, где это известно, всегда дается область гомогенности, т. е. границы состава, между которыми тип

* Почти все соединения металлического характера с большей областью гомогенности можно резко различить от соединений неметаллического характера с очень малой областью гомогенности.

решетки соединения является термодинамически стабильным. В подразделении этих соединений мы следуем Эвазальду и Герману.⁸ Как металлоиды обозначаются прежде всего те элементы, которые обладают охарактеризованными выше гомеополлярными структурами. Однако сурьме, а отчасти олову, индию и алюминию приходится в соединениях приписывать переменный характер; например, они иногда, как в табл. 6 и 7, являются металлами, а иногда, как в табл. 10 — металлоидами.

Соединения Ag, Cu, Au с металлами 2-го рода. Все исследованные до сих пор сплавы меди, серебра

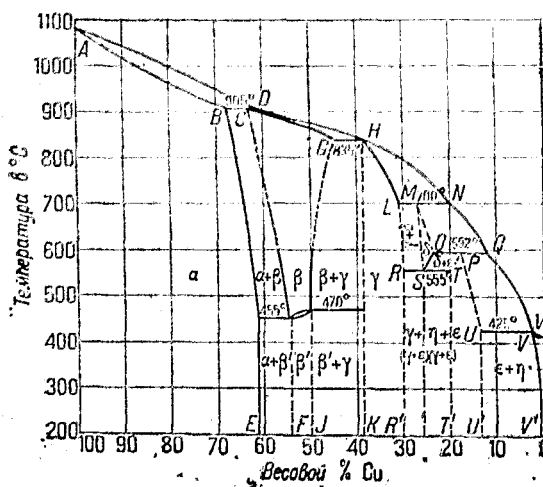


Рис. 15. Диаграмма состояния медь-цинк по Бауэру и Ганзену (из Зауервальда (Sauerwald, Metallkunde, S. 414)).

и золота с металлами Be, Li, Mg, Zn, Cd, Al, Sn (кроме Cu-Mg), как показывают металлографические исследования, которые рентгенографической части были предприняты, главным образом, Вестгреном и Фрагменом, а также Гольдшмидтом, имеют диаграмму состояния, которая является весьма сходной с диаграммой состояния для Cu-Zn (рис. 15) по Бауэру и Ганзену] в следую-

щих пунктах: на стороне Cu, Ag и Au имеется большая область твердых растворов 1-го рода (твердые растворы замещения). Далее, вслед за двухфазной областью наступают новые фазы, прежде всего — стабильная, большей частью при высоких температурах, так называемая β -фаза с пространственно-центрированной кубической решеткой, в которой обе компоненты могут располагаться в правильном порядке (как, например, у Ag/Zn, где тогда возникает решетка типа хлористого цезия) или же являются неправильно распределенными, и которая может принимать излишние атомы обоих компонент путем замещения. Повидимому, мало отличается от β дальнейшая новая фаза β' , которая рентгенографически еще недостаточно исследована. При еще большем содержании металлов 2-го рода, которое, вообще говоря, технического применения не имеет, наступает фаза γ , решетка которой является

подобной рассмотренной выше решетке α -марганца. Ее кубическая основная ячейка содержит 52 атома, расположение которых можно описать следующим образом: 27 простых пространственно-центрированных ячеек β -фазы образуют вместе одну кубическую ячейку с тройной постоянной решетки и содержат 54 атома. Два из них удалены, а остальные лишь очень мало смещены из своих положений, причем вся структура и при таких условиях обладает равномерным распределением масс при сохранении кубической симметрии, причем, конечно, ни один из атомов не попадает в те точки, которые определяются пересечением элементов симметрии. Химически разнородные атомы очень часто распределены в этой решетке регулярным образом. Для описания этой регулярности следовало бы, например, у Cu_8 , Zn_8 взять восемь вышеназванных больших ячеек. Эта фаза также обладает большой областью гомогенности. При дальнейшем увеличении концентрации металлов 2-го рода появляется новая фаза (ϵ), которая имеет решетку с плотной гексагональной шаровой упаковкой, причем здесь атомы часто являются расположенными, вероятно, в известном порядке. ¹⁷ Между γ - и ϵ -фазами часто появляются еще две фазы, первая из которых γ' , повидимому, имеет решетку, сходную с решеткой γ -фазы, а вторая δ — простую решетку, которая, например, у системы Cu-Al является тетрагональной пространственно-центрированной с примерным составом Cu_2Al . При еще более высоком содержании металлов 2-го рода соединения имеют характер соединений с неметаллами (они приведены в табл. 10); все они имеют лишь очень малую область гомогенности. Сами металлы 2-го рода имеют для Ag , Au и Cu лишь слабую растворимость (фаза η). В табл. 6 приведены найденные до настоящего времени β -, γ - и ϵ -фазы; в ней приведены известные теперь области гомогенности, выраженные в атомных процентах металлов 2-го рода, а также средний стехиометрический состав. Последний точно определяется лишь при правильном расположении атомов; в остальных случаях в пределах гомогенной области состав может быть определен на основании следующего правила, найденного Юмом-Розери: если принять, что все участвующие атомы большинство своих электронов стремятся включить в заполненную оболочку (согласно спектроскопическим наблюдениям являющуюся далее десятиэлектронной), то для Cu , Ag , Au остаются лишними по одному внешнему электрону на атом, у Mg , Zn , Cd , Hg по два, у Sn — четыре и у Sb пять на атом в качестве внешних, так называемых валентных электронов. Независимо от валентности отдельных атомов, в рассматриваемых здесь сплавах структура данной фазы определяется при помощи отношения числа всех присутствующих валентных электронов к

ТАБЛИЦА 6

β-фаза, куб. просто-центри.		γ-фаза, с куб. пени-линейск. решетки		ε-фаза, гексагональн. решетки	
Состав	Область гомогенности в атомных %	Состав	Область гомогенности в атомных %	Состав	Область гомогенности в атомных %
Cu-Zn	46—49	Cu ₃ Zn ₂	61—67	Cu-Zn ₃	78—85
Cu ₃ Al	(22—30)	Cu ₃ Cd ₂	?	Cu ₃ Sn	25
Cu ₃ Sn	(13—17)	Cu ₃ Al ₂	31—44	Cu ₃ Sb	19—25
CuBe	47—49	Cu ₃ Sn ₂	20,5	CuBe ₃	?
AgMg	?	Cu ₃ Hg ₂	30—33	Cu ₃ Fe	?
AgZn	49—54	Ag ₃ Zn ₂	60—64	AgZn ₃	70—86
AgCd	49—51	Ag ₃ Cd ₂	60—65	AgCd ₃	69—83
AgLi	48—52	Ag ₃ Hg ₂	?	Ag ₃ Al ₂	27—43
AuZn	38—55	Ag ₃ Zn ₂	65—69	Ag ₃ In	?
β'-фаза (так же, как β-Mn)		Au ₃ Cd ₂	?	Ag ₃ Sn	?
Ag ₃ Al	25			Ag ₃ Sb	10—16 (—25)
				AuZn ₃	81—89
				AuCd ₃	?
				Au ₃ Al ₂	?
				Au ₃ Hg	25

Процентное содержание везде указано для металлов 2-го рода. Стоящие в скобках числа дают существующую при высоких температурах область гомогенности неустойчивой при комнатной температуре фазы. У Cu-Ag не появляется никакой гексагональной фазы. Cu-Mg образует два сложных соединения Cu₂Mg и CuMg₂ с очень малыми областями гомогенности.

общему числу атомов. При отношении 3:2 получается простанственно-центрированная кубическая β-фаза, при 21:13 — кубическая γ-фаза и при 7:4 — гексагональная ε-фаза. Как показывает табл. 6, требующиеся правилом составы, кроме составов для CuHg, лежат, вообще говоря, в измеренной области гомогенности или очень близко к ней, так что это правило подтверждается большим количеством экспериментального материала. Теоретического объяснения этому пока не имеется.

Соединения железных и платиновых металлов с металлами 2-го рода. Согласно Экману⁷⁶ у всех до сих пор исследованных сплавов платиновых и железных металлов 2-го рода, которые перечислены в табл. 7, также образуются описанные выше фазы β и γ. Если для железных и платиновых металлов принимать число электронов равным нулю, то здесь также оказывается справедливым правило, касающееся отношения числа электронов к числу атомов.

В связи с этим следует сказать, что сплавы Ag, Cu и Au

с железными и платиновыми металлами, попадающие в 1 группу сплавов, образуют известный переход, который особенно хорошо был освещен Фогтом ⁶⁷ на основании маг-

ТАБЛИЦА 7

β-фазы с кубическим пространственным центром, решеткой	β'-фаза, подобная фазе β-Mn	γ-фазы с куб. центром, реш.
CoAl NiAl MnAl FeAl (Cu,Mn)Al PdCu	CoZn	Fe ₅ Zn ₂₁ Co ₅ Zn ₂₁ Ni ₅ Zn ₂₁ Rh ₅ Zn ₂₁ Pd ₅ Zn ₂₁ Pt ₅ Zn ₂₁ Ni ₅ Zn ₂₁

Остальные фазы этих сплавов пока исследованы мало.

нитных исследований. При этом в ряду твердых растворов Ag-Au приходится принимать всюду наличие одного свободного электрона, но в ряду Au-Pd при малом содержании атомов Pd последние, повидимому, являются нейтральными, т. е. без отдачи свободного электрона в решетку Ag и только при высоких добавках Pd происходит отдача одного свободного электрона на этом Pd. То же самое можно сказать и о Cu-Pd, сверхструктуру PdCu здесь можно понимать как соединение, где отношение числа электронов к числу атомов равно 1:2.

Соединения между другими металлами. Из множества возможных здесь систем исследованы лишь очень немногие.

Часть сплавов между различными группами сплавов I, II, III как, например, Ni-Cr, Co-Cr и Ni-W образует далеко простирающиеся твердые растворы на обеих сторонах. В обоих последних случаях, повидимому, появляются усложненные соединения, структура которых полностью еще не исследована. Системы Fe-W и Fe-Mo обладают лишь малой взаимной смешиваемостью и образуют также усложненные, еще не вполне изученные соединения.

Из соединений между металлами 2-го рода известны лишь структуры Mg₃Sn и Mg₃Pb, а также MgZn₂. Первые две обладают, как и Mg₃Si, кубической решеткой типа полевого шпата; последняя имеет гексагональную решетку с отношением осей, соответствующим плотной шаровой упаковке, где, впрочем, атомы занимают непростые позиции. Все три решетки являются для других металлических структур неизвестными.

Соединения между металлами и неметаллами. В своих систематических исследованиях Хэгг указывает, что соединения Н, В, С и N с металлами, в которых десятикратная оболочка не закончена (так называемые переходные металлы с атомными номерами 21—28, 39—46, 57—78, 89—92) еще носят металлический характер, который выражается, главным образом, в их металлической проводимости, а отчасти и в сверхпроводимости.¹⁰¹

Перечисленные в табл. 9 структуры этих соединений являются особенно простыми, когда соотношение между атомными радиусами металлоида (X) и металла (M) является достаточно малым. При этом здесь атомам металлоидов приписаны такие атомные радиусы (табл. 8), которые являются точными лишь при 50 атомных процентах; при меньших концентрациях металлоида атомные радиусы имеют несколько меньшие величины.

ТАБЛИЦА 8

В . . . 0,97 Å	N . . . 0,71
С . . . 0,77	П . . . 0,46

Если отношение радиуса атома металлоида к радиусу атома металла меньше 0,59, то координационное число атома металла будет 12 или 8, такое же как в случае чистых металлов, и атомы металлов образуют решетки типа куб. 12, гекс. 12; куб. 8 или, наконец, не встречающуюся у чистых металлов решетку гекс. 8, т. е. простую гексагональную решетку с отношением осей $c/a = 1$. В определенных промежутках этой решетки располагаются атомы металлоида, большей частью по одиночке, отчасти же парами. Это расположение обозначено в табл. 9 вторым координационным числом, которое показывает, сколько атомов металла имеет по соседству с собой атом металлоида. Для этих фаз является характерным, что не все возможные поры решетки заполнены атомами металлоида; однако, все атомы металлоида, заполняющие поры решетки, обладают одним и тем же координационным числом. Благодаря такому расположению, как уже было указано выше (стр. 105), часто наступает небольшое искажение высокой симметрии первоначальной металлической решетки. Это искажение при простом расположении составляет самое большее 3,9%, а при парном расположении доходит до 20% (в последнем случае кубическая решетка становится тетрагональной с отношением $c/a > 1$, когда эта пара располагается параллельно тетрагональной оси и с отношением $c/a < 1$, когда она располагается перпендикулярно к этой оси).

Как оказывается, атомы металлоида располагаются по принципу, который согласно Гольдшмидту¹⁰⁰ является при-

менимым также и к полярным солям, а именно: они располагаются с таким координационным числом, чтобы между ними и окружающими атомами металла получался контакт. Геометрические соображения показывают, что, например, для того, чтобы у металлоида координационное число было 6, отношение атомных радиусов должно быть по меньшей мере 0,41. Если бы атомы металлоида были меньше, то между ними и тесно упакованными атомами металла были бы свободные промежутки. Так как этого, повидимому, нет, то, как показывает табл. 9, при отношении атомных радиусов, меньшем 0,41 всегда будет координационное число 4. Чем определяется тип металлической решетки, пока еще неизвестно.

Согласно Хэггу во всех относящихся сюда системах появляются лишь те 4 состава, которые приведены в табл. 9. При этом M_4X и M_3X имеют широкую, а MX и MX_2 — всегда узкую область гомогенности. Однако известны также и некоторые другие составы. Так, например, хотя фаза γ' на диаграмме Fe-N, изображенной на рис. 17 и изученной рентгенографически Эйзенгунтом и Кауппом, имеет точный состав Fe_3N , как это соответствует табл. 9 (α и β представляют соответствующие модификации железа), — фаза ϵ в среднем имеет состав Fe_3N . Выше 11% N Хэгг нашел еще одну дальнейшую фазу ζ , состава Fe_2N , решетка которой лишь очень мало отличается от ϵ ; поэтому он объединяет фазы ζ и ϵ в одну гомогенную область среднего состава Fe_2N . Появляющаяся у Mn-N фаза также имеет меньшее содержание азота, чем это казалось бы необходимым по табл. 9. Таким образом, на основании приводимых в этой таблице составов, можно выводить лишь суммарные правила.

Если у рассмотренной выше группы сплавов отношение атомных радиусов превышает 0,59, то в пробелы решетки могут включаться металлоиды лишь в малых концентрациях, причем иногда образуется, как было указано выше, новая решетка; так, например, в тройной системе Fe-Mn-C существует гексагональная шаровая упаковка с количеством углерода до 8 атомных процентов. При более высоком содержании металлоида атомы его уже не включаются в решетку, а замещают атомы металла, причем возникают значительно усложненные структуры.

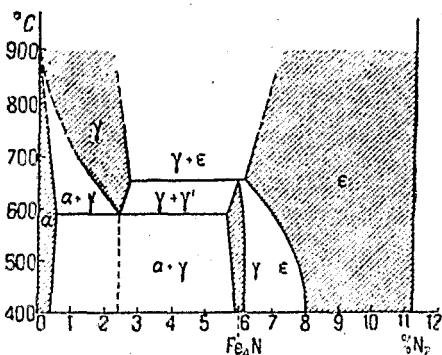


Рис. 16. Диаграмма состояния железо-азот по Эйзенгунту и Кауппу.⁸³

ТАБ

Система	Отношение атомных радиусов	Ф а з ы		
		М, X		М
		Тип решетки	Искажение	Тип решетки
Zr-H	0,29	Куб. 12,4		Гекс. 12,4
Ta-H	0,32	-----		" 12,4
Ti-H	0,32	-----		" 12,4
Pd-H	0,34	-----		Куб. 12,4
La } Ce } Pr }-C Nd }	от 0,42 до 0,43	?		?
Th-N	0,43	?		?
Zr-N	0,43	?		?
Sc-N	0,47	?		?
U-C	0,48	?		?
Zr-C	0,48	?		?
Nb-C	0,39	?		?
Ti-N	0,49	?		
W-N	0,51	-----		Куб. 12,6
Mo-N	0,52	-----		" 12,6
V-N	0,53	?		?
Mn-N } Nb-C }	0,53	?		?
Ti-C	0,53	?		?
Ta-C	0,53	?		Гекс. 12,6
Mn-C	0,55	Куб. 12,6	Тетр. < 1	" 12,6
W-C	0,55	-----		" 12,6
Cr-C	0,56	-----		" 12,6
Mo-C	0,56	-----		" 12,6
Fe-N	0,56	Куб. 12,6		" 12,6
V-C	0,56	-----		" 12,6

Черта обозначает, что никакой фазы такого состава не существует; шением атомных радиусов рассматривается в тексте.

Из них точно известны структуры цементита Fe_3C , а также FeB , Fe_2B и Ni_2B .

Если металлоиды с большим атомным радиусом, вроде перечисленных выше, сплавляются с переходными металлами, то согласно табл. 10 при 50 атомных процентах возникает почти исключительно так называемая никелево-мышьяковая структура, которая представляет собой тип гекс. 8,6 с полным замещением всех мест для металлоидных атомов. Наступающие согласно табл. 10 сильные колебания отношения осей представляют собой признак меняющихся гомеополярных сил, которые исходят от более или менее тесно упакованных атомов металлоида. ⁹⁹ Более сложно, отчасти с молекулярной связью, построено соедине-

ЛИЦА 9

с о с т а в				
X	MX		MX	
Искажение	Тип решетки	Искажение	Тип решетки	Искажение
Тетр. 1 <				

парное расположение атомов металлоида. Система с большим отно-

ние FeSi. При более высоком содержании металлоида часто появляется тип кубической решетки пирита; реже появляется совсем не находящаяся в равновесии решетка типа марказита, в которой по два атома металлоида соединены в молекулы, а также решетка типа подистого кадмия, которая образует резко выраженные слои.

В сплавах не переходных металлов с металлоидами всех родов появляются некоторые простые структуры и диаграммы состояния с большой областью гомогенности, в которых, как было замечено выше, металлоиды еще имеют металлический характер. Кроме уже названных в табл. 6 сюда принадлежит гексагональная упаковка состава Pb_2Bi и пространственно-центрированная кубическая структура

Tl_7Sb_2 . Остальные соединения едва ли больше имеют мегаллический характер. Известные из них структуры с 50 атомными процентами приведены в табл. 10.

ТАБЛИЦА 10

Никелево-мышьяковый тип гекс. 2:8; 6,6

AuSn 1,28	CoS 1,52	FeS 1,69	NiS 1,55
CuSn 1,21	CoSb 1,34	FeSb 1,25	NiSb 1,31
PdSb 1,37	CoSe 1,47	FeSe 1,63	NiSe 1,46
PdTe 1,37	CoTe 1,38	FeTe 1,26	NiTe 1,36
PtSn 1,32	MnAs 1,53	FeAs (пом6.)	NiBi 1,32
PtTe 1,32	MnSb 1,40		NiAs 1,39
			NiSn 1,29

Тип никовой обманки куб. 12; 4,4

AlAs	CdS	InSb	ZnS
AlP	CdSe	HgS	ZnSe
AlSb	CdTe	HgSe	ZnTe
BeS	GaAs	HgTe	
BeSe	GaP	SnSb	
BeTe	GaSb	CSI	

Тип каменной соли куб. 12; 6,6

BaS	CaS	MgS	MnS	PbS	SrS	SnTe
BaSe	CaSe	MgSe	MnSe	PbSe	SrSe	SnSb
BaTe	CaTe			PbTe	SrTe	

Тип вуртцита гекс. 12; 4,4

ZnS	CdS	CdSe	MgTe
-----	-----	------	------

Соединения с галлоидами и оксиды всех металлов являются совершенно неметаллическими; как известно, они вообще говоря, имеют гетерополярные связи.

Совершенно своеобразный тип связи образует раствор водорода в палладии при низких температурах. Здесь водородные атомы, повидимому, настолько тесно прилегают к отдельным атомам палладия, что при этом возникает образование, которое в решетке ведет себя одинаково с атомом серебра и обладает тем же числом электронов и зарядом ядра. Как показали исследования Крюгера и Закловского над заряженными водородом твердыми растворами $Ag = Pd$, этот псевдоатом может в решетке заменяться на атом серебра, причем никакого изменения константы решетки не происходит.

Состояния, не находящиеся в термодинамическом равновесии

В исследованиях, о которых сообщается далее, идет речь не только о структуре решетки, но также и о строении всей массы металла. Под этим мы понимаем ориентацию, величину зерна и искажения решетки отдельных кристаллов.

Ориентацию кристаллографических осей кристаллической решетки можно изучать при помощи фотографий по методу Лауэ и по методу вращающегося кристалла.⁶ Статистика ориентации очень многих отдельных зерен называется также текстурой металла. Если при этом приходится отмечать только одно направление, то говорят о полной фазерструктуре. Последнюю можно определять уже при помощи соответствующим образом получаемых дебай-шерреровских фотографий. Величина зерна измеряется большей частью микроскопически. Искажения решетки, если они простираются в области, охватывающей больше $0,5 \mu$, можно узнавать по астеризму фотографий Лауэ;¹²⁶ если они в пределах этой области являются сильно неоднородными, то получается расширение дебаевских линий.¹²⁷ Если они существуют только в малых областях решетки, в то время как остальная часть решетки является неповрежденной, то их можно замечать только при помощи уменьшения интенсивности линий и усиления вуали.^{142, 143}

Техника применяет металлы исключительно в таких состояниях, которые термодинамически более или менее неустойчивы. Эти состояния всегда имеют более высокую прочность, чем равновесные состояния. Путем большего или меньшего приближения к равновесию эти свойства прочностии данной массы металла можно подвергать очень тонким изменениям. В этом и заключается смысл большинства технических процессов изменения формы, охлаждения и прокаливания.

А. Промежуточные состояния металлических превращений

1. Мартензит. Устойчивая выше 906°C кубическая центрированногранная решетка γ -железа может в термодинамическом равновесии растворять до 1,7% углерода (аустенит), между тем как пространственно-центрированное α -железо может принимать самое большое только 0,04% углерода (феррит). Превращение γ -железа в α -железо идет у совершенно чистого металла настолько быстро, что он не закаливается.¹⁰⁴ Однако, если охлаждать углеродсодержащее железо в воде, то можно получить новое состояние, мартензит, которое отличается от равновесных состояний его микроскопическим строением и его большой твердостью, и при отпуске медленно переходит в феррит плюс эвтектика из феррита и Fe_3C (перлит). В мартензите атомы железа обладают пространственно-центрированной, т. е. подобной α -железу, решеткой, которая еще содержит растворенным весь углерод. Благодаря этому кубическая ячейка α -железа искажается в тетрагональную форму, причем тетрагональ-

ное отношение осей c/a растет с возрастанием содержания углерода линейно до величины 1,068 при 1,4% С. Точные

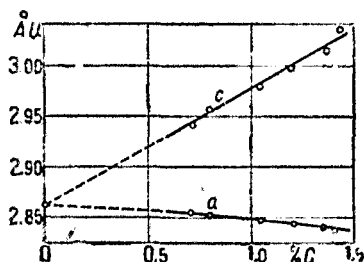


Рис. 17. Постоянные решетки тетрагонального мартензита по Эману.

измерения постоянных решетки a и c по Эману¹⁰² приведены на рис. 17. На основании этих величин и одновременных измерений плотности он заключает, что в противоположность γ -железу углеродные атомы в мартензите находятся не в порах решетки, а попарно замещают по одному атому железа (подобно тому, как это имеет место в карбиде ThC_2 , табл. 9). При закалке азотсодержащего

γ -железа обнаруживается совершенно сходная с мартензитом, так же тетрагональная фаза.⁸³

При исследовании отпущенных кристаллов аустенита при помощи вращающихся фотографий Курдюмов и Закс¹⁰³

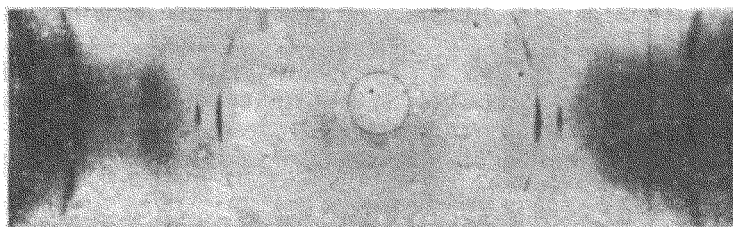


Рис. 18, а. Вращающаяся фотография закаленного монокристалла аустенита (по Курдюмову и Заксу).

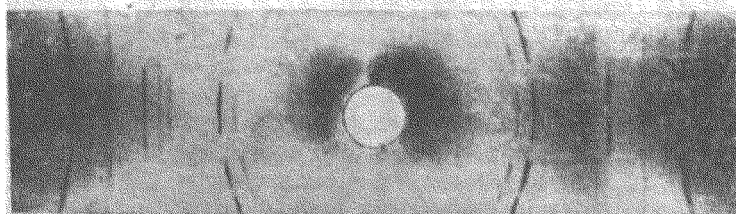


Рис. 18, б. То же с отпуском 30 мин. при 650°.

показали, каким образом центрированногранная γ -решетка переходит в тетрагональную пространственно-центрированную решетку мартензита и затем в кубическую пространственную решетку феррита. Эти фотографии (рис. 18) показывают, что вновь возникающие кристаллы мартензита и феррита обладают совершенно определенными ориентациями относительно кристаллических осей первоначального одно-

кристалла аустенита, а именно простой кристалл аустенита, сначала расщепляется на большое число очень малых зерен мартензита, из которых каждое ориентировано в направлениях, представленных в стереографических проекциях на рис. 19. Ориентации возникающих из них зерен феррита дают такую же картину. Согласно этим рисункам все кристаллики мартензита и феррита располагаются своей плоскостью (011) параллельно плоскости (111) аустенита и своим направлением $[111]$ параллельно направлению $[101]$ аустенита. Это определение не однозначно. Так как существует 24 кристаллографически равноправных положения, которые ему удовлетворяют, то фрагменты расщепляющегося кристалла аустенита занимают 24 разных ориентировки.

Описанная ориентация может возникать таким образом, что все атомы решетки аустенита начнут перемещаться вдоль кристаллографического направления $[211]$ (направление скольжения) и притом настолько, что лежащие в направлении скольжения сетчатые плоскости (111) скользят, как карты, друг относительно друга. Величина „скольжения“ данной плоскости по отношению к нижележащей плоскости у всех сетчатых плоскостей одинакова и точно определяется при помощи симметрии возникающей новой решетки. Через это первое скольжение из центрированной граничной решетки и возникает искаженная пространственно-центрированная решетка. Путем одновременного второго скольжения, которое идет в плоскости (211) пространственно-центрированной решетки по направлению $[111]$, это искажение может

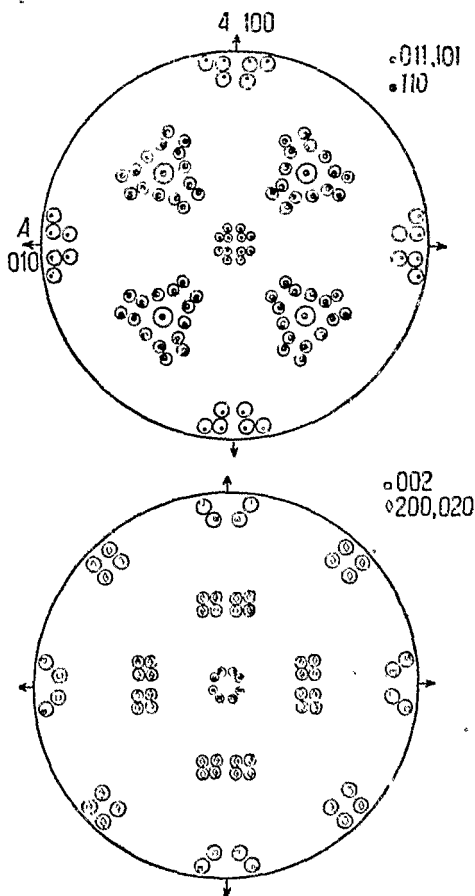


Рис. 19. Стереографическая проекция нормалей к граням для мартензита по отношению к осям первичного кристалла аустенита (А 100 и А 010 означают два направления ребер куба аустенита).¹⁰³

быть устранено (скольжения можно складывать геометрически). Если оба скольжения останавливаются в некоторой определенной точке, то получается тетрагональная решетка, если они идут еще дальше, то возникает кубическая решетка феррита.

Таким образом решетка мартензита представляется по типу как ориентация промежуточной стадии процесса скольжения. Обнаружение этой промежуточной стадии может рассматриваться как доказательство того, что атомы при превращении железа совершают описанные выше

скольжения, которые таким же путем идут и при деформировании.

О движении углеродных атомов при превращении и о причинах увеличения твердости у мартензита пока еще ничего не известно.

Промежуточные состояния при превращениях атомного распределения в твердых растворах.

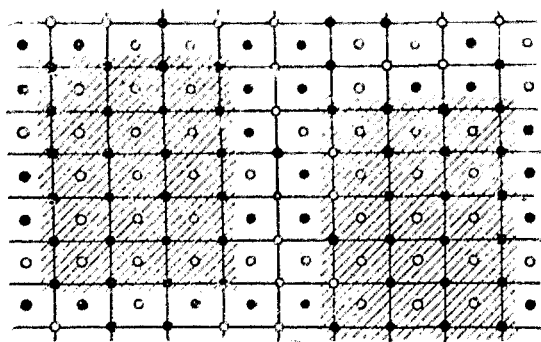


Рис. 20. Промежуточное состояние при превращении твердого раствора золото-медь в тетрагональное правильное атомное распределение.

Если охлаждать в течение нескольких минут с точки скачка потенциала до комнатной температуры устойчивый выше 425°C твердый раствор в системе Au-Cu примерно с 50 атомными процентами Au с неправильным распределением, то согласно Делингеру и Графу¹⁰⁶ устанавливается, в особенности легко наблюдаемое рентгенографически на кристаллах, следующее промежуточное состояние (рис. 20). Основная ячейка во всей решетке имеет тетрагональную форму, соответствующую окончательному состоянию равновесия. Наоборот, атомы меди и золота правильно располагаются лишь в части ячеек решетки, между тем как в остальной части когерентной решетки, которая тем больше, чем больше скорость охлаждения, атомы, как и в однокристалле, расположены совершенно беспорядочно. Эта неоднородная неупорядоченность резко отличается от однородной, находящейся в равновесии неупорядоченности (стр. 117), которая дает хотя и ослабленные, но всегда резкие точки сверхструктуры. Неоднородность атомного распределения с большой достоверностью обнаруживается из фотографий вращающегося кристалла промежуточного

состояния, на которых точки пространственно-центрированной тетрагональной решетки появляются в полной резкости, а точки сверхструктуры — сильно расширенными и слегка ослабленными.¹⁰⁵ Эта неоднородность подтверждается тем обстоятельством, что электрическое сопротивление больше, чем для конечного состояния, и линии сверхструктуры слабее. Только после дальнейшего прокаливания линии сверхструктуры появляются в полной резкости и неослабленными. В соответствии с упомянутыми на стр. 119 правилами скорости при 300° требуется для этого несколько дней, а при 400° — приблизительно один час. При этом постоянная решетки и тетрагональное отношение осей в пределах ошибок опыта более не меняются.

Если беспорядочный твердый раствор закалить в воде, то не наступает превращения. При нагревании совершенно выравненного правильного расположения не устанавливается никакого промежуточного состояния, но по табл. 5 скачком наступает беспорядочное распределение.

Здесь также, как и в случае мартензита, новая решетка ориентируется относительно осей старой решетки, и также, как и там, последняя расщепляется на однокристаллиты. Здесь тетрагональные оси новой решетки параллельны кубическим осям старой; но так как тетрагональная ось вращения новой решетки может совпадать с каждой из трех кубических осей старой решетки, то получается расщепление на три взаимно перпендикулярных ориентации. Таковую ориентацию можно считать доказательством того, что тетрагональная решетка возникает в результате непосредственного укорочения одной из трех кубических граней кристалла твердого раствора. При быстром охлаждении совершенно неповрежденных однокристаллов можно получить рентгеновские картины даже переходных промежуточных на этом пути форм основной ячейки.

При охлаждении твердого раствора, содержащего около 25 атомных процентов Au, также устанавливается аналогичное промежуточное состояние. Так как при этом составе является возможным правильное кубическое атомное распределение, то симметрия решетки не меняется; наоборот, здесь так же решетка претерпевает всестороннее легкое сжатие. Здесь новая решетка так же ориентирована относительно решетки твердого раствора. Старые и новые кубические оси являются при этом параллельными; естественно, что расщепление на различные положения здесь не должно иметь места.

Весьма удивительной является разница между твердостью промежуточного состояния между AuCu и AuCu_3 . Подобно тому, как это известно для поликристаллического материала, у сплава с 50 атомными процентами Au может по-

лучаться значительный эффект облагораживания в результате следующей тепловой обработки: твердый раствор закаливается с температурой выше 500° и затем короткое время отпускается приблизительно при 300° . Тогда он делается очень твердым. Однако после прокаливания при этой температуре в течение нескольких часов он снова становится мягким. Как можно видеть из сравнения со всем сказанным выше и как подтверждают непосредственные рентгеновские исследования,¹⁰⁸ приготовленное таким образом твердое, так называемое облагороженное состояние, является не чем иным, как промежуточным состоянием, которое только при длительном нагревании при температуре ниже 425° переходит в мягкое, совершенно упорядоченное состояние.

В противоположность этому промежуточное состояние AuCu_3 лишь несколько тверже, чем твердый раствор, т. е. соответствующее превращение не дает облагораживания.

Возникающее предположение, что твердость промежуточного состояния AuCu причиняется тем, что благодаря расщеплению на три возможных положения возникают очень малые зерна, можно отвергнуть непосредственно при помощи упомянутого на стр. 117 опыта с деформацией: если бы возникающие благодаря упомянутому расщеплению зерна были очень малы, то также как и при делении зерен вследствие деформации опять получилось бы отношение осей 0,98. Следовательно, возникающие при расщеплении зерна должны быть значительно больше, чем возникающие при деформации скользящие пластинки, и не в этом следует искать причину увеличения прочности, которая является значительно большей, чем при деформации.

Таким образом повышение сопротивления превращения в промежуточном состоянии AuCu приходится отнести на счет натяжений внутри когерентной решетки, действующих вследствие специфического атомного распределения (рис. 20). Сильные напряжения между упорядоченными и неупорядоченными частями решетки должны существовать как у AuC , так и у AuCu_3 ; они-то, между прочим, заставляют неупорядоченные части решетки принимать параметр решетки упорядоченной части. В промежуточном состоянии AuCu_3 эти напряжения, повидимому, не вызывают никакого увеличения прочности, так как они, очевидно, имеют сферическую симметрию, т. е. стремятся большую кубическую основную ячейку перевести в меньшую. Так как приложенные извне давления, как показали Шмидт и Поляни,¹⁰⁸ не оказывают никакого влияния на сопротивление деформации, то приходится считать, что без влияния остаются и внутренние напряжения сферической симметрии. Наоборот, напряжения в промежуточном состоянии AuCu стремятся тетрагональную решетку превратить в кубическую;

при этом возникают натяжения сдвига, откуда и приходится заключить, что действующие внутри решетки неоднородные натяжения сдвига вызывают упрочняющее действие. Как было упомянуто выше, эта гипотеза оправдывается и в случае нормальных беспорядочных твердых растворов; таким же путем удастся объяснить и упрочнение при деформации.

Так как современной теории скольжения пока еще не имеется, то дальнейшее развитие этой гипотезы пока преждевременно. Согласно имеющимся в настоящее время в основном классически-механическим воззрениям по вопросу о скольжении,³¹ неоднородные напряжения сдвига в решетке не должны были бы иметь значительного влияния на сопротивление сдвигу; однако, все эти воззрения лишь с очень большим трудом объясняют явления, найденные в настоящее время экспериментальным путем.

Общие заключения о кинетике превращений

Точные рентгенографические исследования над мартенситом и системой золото-медь позволяют узнать основной механизм подобных превращений и явлений выделения в твердых металлах. В обоих этих случаях превращение составляется из двух протекающих с различной скоростью явлений: во-первых, идет преобразование формы решетки, которое, как об этом можно заключить из изучения рентгеновским путем ориентации новой решетки относительно старой, состоит из возможно короткого смещения или скольжения всех атомов. Это явление, если оно сделалось возможным, повидимому, протекает — по крайней мере практически — с бесконечно большой скоростью. Естественно поэтому не ожидать влияния температуры. Примером чистого явления такого рода является γ — β -превращение у совершенно чистого железа, скорость которого исследовалась Веффером.¹⁰⁴ Согласно воззрениям Делингера эти явления происходят квантовым путем, вследствие превращений в системе металлических электронов. Второе, более или менее независимое от первого, явление представляет собой обмен местами отдельных атомов в новой или старой решетке, при котором каждый атом при затрате собственной энергии должен переходить скачок потенциала. Оно оказывается очень сходным с нормальной диффузией посторонних атомов в кристаллическую решетку; причем, его скорость настолько мала, что оно заканчивается лишь по истечении нескольких часов или дней, являясь при этом сильно зависящим от температуры. Пример такого явления представляет собой выход углеродного атома из γ -решетки при γ — α -превращении углеродсодержащего железа. Как указывалось выше, оно происходит лишь в последующей стадии

превращения, а именно после того, как образовалась решетка мартензита. Поэтому связанное с этим выходом превращение мартензита в α -железо происходит значительно медленнее, чем образование самого мартензита.

При превращении твердых растворов в системе Au-Cu возможность преобразования формы решетки, повидимому, связана с тем, что по крайней мере несколько пар атомов золото-медь когерентной решетки достигает путем процесса второго рода правильного расположения определенной симметрии (теоретическое квантовое объяснение этому дано Делингером¹⁰⁶). Без такого условия беспорядочный твердый раствор был бы почти совершенно неспособен к закалке, так же как γ -модификации чистого железа при закалке не сохраняется. Однако преобразование формы решетки, по крайней мере у монокристаллов, идет много быстрее, чем это можно было бы ожидать на основании закона диффузии, потому что оно наступает уже тогда, когда только несколько пар атомов располагаются в порядок среди многих тысяч атомов всей решетки. Дальнейшие исследования этой связи между преобразованиями формы решетки и изменениями мест атомов в решетке, очевидно, являются весьма важными.

Следующие опыты показывают, что „дальнодействие“ таких упорядоченных пар атомов в когерентной решетке может идти еще дальше, чем это следует ожидать согласно существующим до сих пор теориям решетки, разработанным только для гетерополярных решеток, так что оказывается, что более тонкие детали кинетики еще мало ясным образом зависят от величины зерна. При охлаждении совершенно неповрежденных монокристаллов твердого раствора состава AuCu,¹⁰⁶ а также при выделении серебра из пересыщенных монокристаллов меди,⁵⁰ отдельные переходные стадии преобразования решетки, например тетрагональная решетка AuCu с величинами c/a от 1 до 0,93, могут закаливаться и наблюдаться рентгенографически; здесь, на одном препарате никогда одновременно не наблюдаются конечная и начальная форма решетки превращения. Наоборот, если кристаллы испытывают хотя бы лишь небольшие деформации или становятся поликристаллическими, то в обоих случаях¹⁰⁵ и⁴⁹ во время всего превращения, существуют обе решетки. Превращение идет таким образом, что интенсивность линий старой решетки убывает, а новой увеличивается, причем константы обеих решеток заметно не меняются. Ход скорости превращения у обоих явлений в однокристаллах является у монокристаллов также иным, чем у поликристаллического материала.

У каждого металлического превращения, которое состоит из двух с такими различными скоростями протекающих явлений, как это было описано выше, следует ожидать не-

устойчивых промежуточных состояний, в которых то или иное явление еще совсем или только частично не закончено. Единственным путем для надежного устранения промежуточного состояния было бы испарение старой решетки и образование новой путем конденсации; здесь оба процесса были бы непосредственно связаны друг с другом. Такие представления легли в основу зародышевой теории Таммана, кинетические следствия которой, как известно, были прекрасно доказаны на случае затвердевания расплавленного металла. Однако описываемые в следующих разделах наблюдения показывают, что во всяком случае у металлических однокристаллов превращения в твердом состоянии

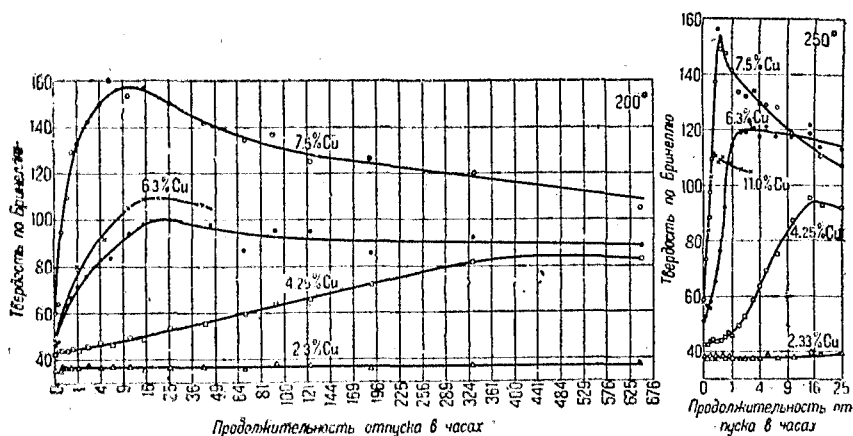


Рис. 21, а и б. Ход твердости при выделении меди из пересыщенных твердых растворов с серебром по Агееву, Ганзену и Заксу.⁴⁰ (Температуры отпуска 200° и 250°.)

протекают не в согласии с этой зародышевой теорией; как будет вытекать из следующего раздела, развитие новейшей теории облагораживания (Vergütung) повело также и у других систем к допущению промежуточных состояний, а следовательно, и к допущению превращения, состоящего из различных явлений.

Явления облагораживания (старения). Многие системы, как, например, Al-Cu-Si (дуралюминий) Ag-Cu, Cu-Be¹¹⁰ и другие, закаливались при помощи тепловой обработки точно таким же путем, как и описанная выше система AuCu. Рис. 21 показывает зависимость изменения твердости закаленных при 770° содержащих серебро твердых растворов меди от времени при различных температурах отпуска. Здесь следует заметить в особенности повторное падение твердости при больших временах отпуска. Это так называемое старение имеет, как известно, большое техническое значение, ибо здесь, как и у стали, а также

у многих сплавов легких металлов, можно образцу придать его форму в мягком состоянии и затем без дальнейшего изменения формы при помощи старения повысить его прочность. Однако обнаруживающиеся при названных здесь процессах старения атомные явления, в противоположность AuCu , еще мало изучены. Как известно, основным условием облагораживаемости системы является существование в диаграмме состояния линии превращения или выделения, идущей не параллельной оси температур (например, как на рис. 12). Именно тогда при прохождении при закалке через эту линию превращение сперва задерживается и затем при последующем отпуске протекает медленно. И действительно, мы находим, например, у дуралюминия ¹⁰⁹ рентгеновские линии новой возникающей при отделении решетки, впрочем только после длительного отпуска. Согласно старой гипотезе новая решетка при осторожном отпуске должна выделяться сначала в коллоидальном виде, благодаря чему плоскости скольжения старой решетки оказываются „пригвожденными“, откуда и получается увеличение твердости. Эта гипотеза никогда не оставалась без возражений и все рентгеновские исследования ^{111, 112, 113} согласно показывают, что в момент наивысшей закалки еще никакой новой решетки не существует. При этой стадии хотя и наступает некоторое расширение рентгеновских линий, ¹¹⁰ что может вызываться, например, малым искажением, ¹²⁷ однако не наблюдается еще никакого изменения константы старой решетки, как это должно было бы получиться вследствие изменения концентрации в этой решетке при отделении.

Поэтому на основании магнитных исследований над CuFe Тамманом ¹¹⁶ была высказана новая гипотеза, согласно которой перед отделением новой фазы внутри когерентной решетки должна наступать перегруппировка содержащихся в ней химически разнородных атомов, за счет чего неизвестным пока образом и происходит увеличение твердости. Требуемая этой гипотезой, казавшаяся ранее мало вероятной возможность неоднородного распределения атомов в когерентной решетке без изменения константы решетки, экспериментально доказана путем непосредственных рентгеновских исследований над существованием промежуточного состояния AuCu . ¹⁰⁸ Как было указано выше, повышение твердости может быть поставлено в связь с другими явлениями. Кроме того, Генгстенберг и Вассерман ¹¹⁴ нашли у дуралюминия в состоянии наивысшей твердости некоторое возрастание интенсивности линий и уменьшение вуали, что также бесспорно можно объяснить только на основании допущения о собирании атомов согласно новой гипотезе.

Наоборот, детали, в особенности температурная зависи-

мость явлений старения, пока еще не объяснены; весьма вероятно, что здесь значительную роль играет описанная в предыдущем разделе зависимость тонкого механизма превращения от величины зерна.

Текстуры роста

Текстуры литья. Простейшим примером текстуры литья является затвердевшая в тигле под влиянием одностороннего охлаждения палочка монокристалла.¹¹⁷ Вопреки ожиданию, здесь так же, как и при вытягивании монокристаллической нити из плавня, по Чокральскому, ось палочки, в направлении которой рос кристалл, в каждом опыте ориентировалась кристаллографически различным образом, причем никакая ориентация не оказывалась преобладающей. Здесь мы имеем дело лишь с одним зародышем, который любым образом ориентируется на дне тигля и который при правильном выборе условий охлаждения может расти дальше.

Согласно Гетцу и Графу в некоторых случаях ориентация этого зародыша, повидимому, обуславливается состоянием плавня. Так, например, прежняя ориентация палочки монокристалла из висмута и меди, которая вновь расплавлялась без перемешивания и сотрясения, наступает после затвердевания с большой резкостью, если пламень был нагрет не особенно далеко за температуру плавления. Подобный опыт проделывает литейщик со многими металлами, например с алюминием и цинком. Если пламень был нагрет лишь немного выше температуры плавления, то возникают малые зерна; если же в течение какого-либо времени поддерживалась определенная температура выше точки плавления, то получаются очень большие зерна, зачастую благодаря тому, что находящиеся в плавне зерна вследствие перегрева разрушаются. В обоих случаях при помощи особых опытов удалось показать, что на эти явления стенки тигля не оказывают никакого влияния. Это обстоятельство весьма важно с точки зрения понимания расплавленных металлов; описанные опыты приводят к заключению, что в плавне зародыши кристалла имеют совершенно определенную ориентацию, которая разрушается лишь при более высоких температурах.

У поликристаллических отлитых образцов можно различить, вообще говоря, три зоны: непосредственно у затвердевшего сначала края находятся малые зерна без предпочтительной ориентации; затем следует более широкая зона с очень длинными кристаллами, лучеобразно распространяющимися снаружи внутрь. Согласно исследованиям Пмидта и Никса,¹²¹ эти кристаллы имеют совершенно

определенную ориентацию: у центрированных и центрированнограницных металлов направление $[100]$ лежит параллельно оси лучей, а значит, перпендикулярно к стенке образца; у гексагональных металлов эту роль играет направление $[001]$, у Sn $[110]$, и у ромбоэдрического Bi $[111]$. Остальные направления не установлены, т. е. здесь идет речь о совершенной фазерструктуре. Третья зона снова имеет малые, беспорядочно ориентированные кристаллы.

Тот факт, что в противоположность вырастающим монокристаллам у поликристаллических металлов устанавливается определенная ориентация, объясняется по Шмидту и Никсу следующим путем: у поликристаллического образца среди множества возникающих в первой зоне зародышей существует известный выбор; расти дальше могут только те из них, у которых кристаллографическое направление наибольшей скорости роста стоит перпендикулярно к стенкам образца. Все остальные зародыши подавляются первыми. При выращивании же монокристалла возникает лишь один единственный зародыш, так что ни о каком-либо выборе не может быть речи.

Таким образом указанное выше направление кристаллических лучей в поликристаллических образцах должно совпадать с направлением наибольшей скорости роста соответствующего металла. Поскольку последняя является известной, именно в случае гексагональных кристаллов, это оказывается верным.

Текстура электролитически выделенных осадков. Как было найдено Глоккером и Кауппом, у электролитически выделенных кристаллов также устанавливается совершенная фазерструктура (одно кристаллографическое направление является установленным, другие — произвольными), причем ось волокна идет в направлении линий тока. Совпадающее с осью волокна кристаллографическое направление зависит от состава электролита, но не от материала катода. Здесь направление большой скорости роста также, повидимому, является привилегированным.

Текстура осадков, возникающих из паровообразного состояния. Тонкие металлические слои,готавливаемые путем испарения или катодного распыления, никогда не бывают аморфными, но всегда дают хорошие рентгенограммы. Изученные до настоящего времени центрированнограницные металлы Pt, Cu, Ni^{118, 119}, Co, а также Bi¹²⁰ имеют совершенную фазерструктуру с направлением $[111]$ оси волокна, перпендикулярным к поверхности. Имеется ли в этом случае влияние материала этой поверхности, пока неизвестно.

Структура коррозии

Если на образец чистого металла действовать химическими средствами, то строение поверхности не изменяется. Травление внешних слоев представляет собой даже единственное средство для того, чтобы сделать доступным рентгенографическому или микроскопическому исследованию строение внутренних частей материала без опасения изменения их при обработке.

Иное происходит при химическом воздействии на сплавы, которые содержат составные части с различной способностью к сопротивлению против растворителей. Поведение монокристаллов сплава AuCu по отношению к жидким и газообразным растворителям исследовалось в этом направлении Графом.¹²² Он находит, что при воздействии царской водки и азотной кислоты на поверхность твердого раствора образуется слой совершенно чистого золота, которое обладает такой же ориентацией, как и твердый раствор. При воздействии окиси азота при высоких температурах также образуется ориентированный слой, константа решетки которого непосредственно на свободной поверхности принадлежит золоту, но вглубь от нее постепенно приближается к константе решетки твердого раствора. Цианистый калий вытравливает поверхность без изменения. Поразительную разницу между жидкими и газообразными растворителями можно объяснить тем, что остающиеся после растворения меди атомы золота в жидкости ионизируются и поэтому получают настолько большую подвижность, что каким-то, пока еще неизвестным путем, могут образовывать совершенно новую решетку.

При действии газа эта возможность отпадает; в этом случае атомы золота могут попадать лишь в поры, образующиеся на местах освободившихся атомов меди.

Различий в поведении упорядоченного распределения и беспорядочного атомного распределения закаленного твердого раствора нигде найдено не было.

Таким образом таммановское объяснение границ сопротивляемости, основанное на допущении правильного атомного распределения, более не оправдывается.

Из вычислений Мазинга и Борелиуса следует, что и при нерегулярном распределении благородный атом также всегда стоит перед неблагородным атомом и защищает этот последний, если только имеется более 25% благородных атомов. В растворителях, где согласно Графу можно ожидать сильной подвижности благородных атомов, это уже не имеет силы. В этом случае требуется, по крайней мере, 50% благородных атомов, чтобы мог образоваться

связанный защитный слой. Следовательно, в этих растворителях граница сопротивления отодвигается к 50 атомным процентам, что и согласуется с опытом.

Структура деформации

Проявляющиеся при упругой деформации искажения решетки были впервые точно измерены Заксом и Везертсом.¹²⁴ Таким образом очень простым путем можно было измерять коэффициент Пуассона.

При остаточной (пластической) деформации кристаллическая структура меняется лишь в немногих случаях [у AuCu (106), Cd-Mg (46) и Ag (50)]. Наоборот, общая структура значительно меняется уже при малых деформациях.

Монокристаллы. Пластически деформирующийся при протяжке или вальцовке монокристалл изменяет свою ориентацию. Как показывают опыты с различной исходной ориентацией, объяснить это можно на основании допущения, что деформация состоит в простом скольжении, которое происходит описанным на стр. 146 путем.¹³¹ Так же, как и там, плоскости скольжения и направления скольжения, вдоль которых происходит движение атомов, кристаллографически установлены (таблицу найденных элементов скольжения см. в ¹²⁵).

Во всяком случае, только в одном редком случае, при так называемом двойниковании также установлена и величина, на которую соскальзывают отдельные плоскости; в этом случае скольжение как раз настолько велико, что окончательное положение деформированного участка кристалла может быть получено путем отражения от плоскости, перпендикулярной к направлению скольжения. С точки зрения деформации гораздо более важным является второй род скольжения, при котором величина сдвига не устанавливается и которое поэтому ведет к значительно большим деформациям. При этом не все параллельные плоскости скольжения перемещаются на ту же самую величину; для больших кристаллических участков, которые называются слоями скольжения, эта величина составляет нуль и поэтому делается очень большой на ограничивающих этих кристаллы поверхностях, которые снаружи делаются заметными как эллипсы скольжения. Во время скольжения весь кристалл вращается таким образом, что направление скольжения приближается к направлению растяжения.

Как известно, для определения скольжения требуется одна совершенно определенная компонента напряжения сдвига в направлении скольжения,¹²⁶ между тем как перпендикулярные к ней компоненты напряжения сдвига ни-

какой роли не играют.¹²⁰ Для дальнейшего продолжения скольжения напряжение приходится значительно повысить, причем наступает так называемое упрочнение.

Если монокристалл растягивается на машине для испытания на разрыв, и деформируется по той или иной причине лишь часть всей длины образца, то пластинки скольжения, лежащие в переходных местах между деформированной частью и недеформированной должны, благодаря искривлению, принимать новую ориентацию (скольжение с изгибом.¹²¹) Нечто подобное наблюдал Бургерс¹²² также у равномерно сжатых кристаллов алюминия; насколько ему удалось установить на основании количественных измерений фигур астеризма на фотографиях Лауэ, здесь небольшая область решетки, вероятно по кусочку каждой пластинки скольжения, искривляется в определенном направлении, которое на $10-20^\circ$ отличается от нормальной ориентации, получающейся в результате скольжения, и приближается к исходной ориентации, так что возникает цилиндрическая кривизна с одной осью, лежащей в плоскости скольжения и расположенной перпендикулярно к действующему направлению скольжения.

Согласно Бургерсу это так называемое рассеяние ориентации происходит потому, что часть атомов „зацепляется“ за плоскость скольжения, так что в пределах одной плоскости скольжения, вообще говоря, не все величины сдвига являются одинаковыми.

Если, как это имеет место в случае кубической симметрии кристалла, существует несколько кристаллографически равнозначных направлений скольжения, то, вообще говоря, только одно из них оказывается действующим, а именно то, на которое приходится наибольшая компонента напряжения сдвига. Вследствие изменения ориентации при деформации другое направление приходит постепенно в более благоприятное положение; однако, для того, чтобы оно вступило в свою роль, требуется несколько большее напряжение, чем в случае недеформированного кристалла (скрытое упрочнение).

Поликристаллические металлы. При пластической деформации поликристаллического материала ориентация всех зерен согласно Поляньи так же, как и у монокристалла, меняется таким образом, что определенные кристаллографические плоскости и направления по мере возрастания деформации устанавливаются все более и более параллельно плоскостям и направлениям, которые задаются внешними условиями деформации. Таким образом получают небольшое число „идеальных положений деформации“. ¹²³ Однако в действительности существует значительное рассеяние вокруг них, так что более точное опи-

сание текстуры возможно только с помощью полюсных фигур.¹²⁹ Очень часто, в особенности у проволок, тянутых через глазок, текстура также бывает неоднородной: внешние слои имеют иную структуру, а именно более слабую ориентацию¹²³ и большее искажение решетки,¹²⁸ чем внутренние.

Величина зерна значительно меняется уже в результате малой пластической деформации. Как показывают рентгенограммы, микроскопически видимые зерна исходной текстуры здесь распадаются на большое число сначала почти параллельных друг другу малых зерен, которые следует понимать как слои скольжения, обнаруживаемые у монокристалла. Их величина еще не могла быть точно измерена; вероятно, она лежит за пределами разрешающей

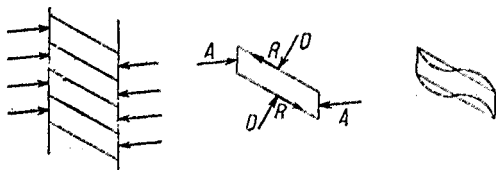


Рис. 22. Напряжение и изгиб пластинок скольжения зерна при деформации под влиянием давления, направленного перпендикулярно к сдвигу вещества (A означает направление давления, D и R — направления сил взаимодействия пластинок скольжения).¹²⁷

силы микроскопа, но значительно выше величины $0,1 \mu$, при которой должно было бы получиться заметное расширение дебаевских линий.

Такое расширение действительно наступает, как следствие деформации; однако, так как у металлов Al и Zn оно совсем не появляется, а у других

металлов появляется только при вальцовке и протяжке через глазки, а не при свободном растягивании,¹²⁷ то причиной его следует считать искривление пластинок скольжения, которое для деформации играет побочную роль и которое происходит под влиянием сильного, перпендикулярного к направлению движения вещества, давления (рис. 22).

В основном поликристаллические текстуры деформаций получаются путем такого же механизма скольжения, как и изменения ориентации однокристаллов. Так, например, у прокатанного поликристаллического магния, в результате простого скольжения, гексагональная поверхность основания становится перпендикулярной к направлению давления. У цинка следует принимать во внимание и двойникование. Но у кубических металлов, где имеется много кристаллографически одинаковых направлений скольжения, следовало бы ввести более тонкие допущения. Поляны, а также Боаз и Шмидт¹²⁸ указывают, что каждое желаемое изменение формы можно было бы получить без неравномерного искажения или искривления решетки, если бы одновременно действовали с соответствующей скоростью по крайней мере

три направления скольжения. Эти авторы принимают, что во всех зернах таким путем скользят те три направления скольжения, которые находятся под наивысшим внешним напряжением. Ориентация зерна, в которой эти три направления приобретают одинаковое напряжение, и представляет собой стабильную конечную ориентацию, выступающую в текстуре деформации.

В противоположность этому Вефер и Шмидт¹²⁹ делают допущение, что одновременно имеет место скольжение только в одном направлении, а остальная деформация идет за счет изгиба пластинок скольжения, ось которых стоит перпендикулярно к направлению скольжения и лежит в плоскости скольжения, причем этот изгиб стремится вращать действующее направление скольжения в направлении заданного истечения вещества (например, при протяжке проволоки в направлении ее оси). Если в равноценное положение попадает и второе направление скольжения, то оно также может оказаться действующим, причем кристалл снова выпрямляется. Если это вращение снова приводит к действию первое направление скольжения, то достигнутое положение при дальнейшей деформации более не претерпевает значительных изменений; это и представляет собой стабильную ориентацию текстуры деформации. Так, например, в качестве стабильного положения для тянутых проволок центрированногранных металлов оказывается направление $[111]$, для сжатия $[110]$, между тем как лабильным является направление $[100]$, которое в результате легкого вращения при дальнейшем скольжении обратно более не возвращается.

Естественно, что оба эти допущения должны были бы послужить основой для различных определенных, хотя и трудно формулируемых предположений относительно скрытого увеличения прочности отдельных направлений скольжения и относительно воздействия соседних слоев скольжения;¹³⁰ между ними выбор сделать пока еще невозможно. Однако экспериментальное изучение искажений решетки уже раньше показало, что очень часто оправдывается последнее представление. Так, например, Бургерс¹²⁶ наблюдал такие рассеяния ориентации, которые были предсказаны Вефером и Шмидтом; точно так же, на основании указанного выше расширения, можно заключить и о значительном искривлении пластинок скольжения. Что это расширение наступает только при таких деформациях, которые связаны с давлением, перпендикулярным к направлению сдвига вещества, представляется особенно важным. Именно такая компонента напряжения искривляет изображенные на рис. 22 пластинки скольжения таким путем, который предполагали Вефер и Шмидт,¹²⁷ между тем как при свободном растяжении искривляющий момент является настолько малым, что

не вызывает уже более заметного расширения. Наоборот, у поликристаллического алюминия оказываются действующими одновременно, повидимому, несколько плоскостей скольжения, так что для него более подходит предельный случай допущения Боаз-Шмидта; возможно, что поэтому положение [100] является слабо выраженным. Представляется, таким образом, что различие между монокристаллом, тянутым при помощи машины на разрыв, и поликристаллической проволокой, тянутой через глазок, различие, объяснение которого и являлось целью всех названных здесь работ, происходит скорее от специфического влияния глазков, чем от поликристаллического исходного строения. К сожалению, по этому вопросу пока нет непосредственных исследований. Дальнейший материал для изучения этих вопросов доставляют рассматриваемые далее текстуры рекристаллизации.

Рассматриваемые здесь вещи имеют не только чисто геометрическое значение; они представляют экспериментальное основание для мало пока объясненного¹³⁶ переноса свойств прочности монокристалла на поликристаллическое строение.

Таким образом в каждом деформированном поликристаллическом металле (обратное будет — свободно и с соблюдением предосторожностей растянутом монокристалле) части решетки с различной ориентацией лежат друг подле друга. Без дальнейших допущений нельзя понять, почему такое расположение при неособенно высоких температурах может существовать долгое (практически даже бесконечное) время. Атомы на границах такой кристаллической решетки могли бы без всякого преодолевания порога потенциала, например, в согласии с развитыми Косселем¹³⁵ представлениями, переходить от одной решетки к другой. Для этого нужны были бы лишь небольшие сдвиги, о которых было указано выше и которые протекают с большой скоростью независимо от температуры. Поэтому приходится, как указали Тамман¹³³ и Делингер,¹²³ в деформированном образовании принимать некоторый фактор, который при не очень сильных температурных движениях атома поддерживает равновесие лежащих друг подле друга различно ориентированных решеток. Этот фактор ван-Лимпт¹³⁴ относит на счет не описываемых им точнее изменений в электронных оболочках атома. Тамман¹³³ принимает, что посторонние вещества, газы или твердые загрязнения располагаются между отдельными кристалликами. В дополнение к воззрениям Прандтля Делингер описывает способ геометрического сцепления (*Verhakung*) лежащих друг подле друга решеток (рис. 23), которое находится в состоянии статического равновесия до тех пор, пока атомы не приходят в слишком

большие температурные колебания, но которое совершенно исчезает, как только отдельные „зацепившиеся“ атомы в результате подобного диффузионного процесса не перешагнут обозначенного на рис. 23 порога потенциала. Бургерс¹²⁶ обращает внимание на то, что наблюдавшееся им, описанное выше, отставание отдельных кусков пластинок скольжения может вести к возникновению таких сцеплений. Как можно видеть непосредственно из рис. 23, такое сцепление вызывает в решетке сильное напряжение сдвига. Однако, согласно изложенной выше (разделы I, В₃ и II, А₂) гипотезе, для объяснения явлений упрочнения и старения в смешанных кристаллах, напряжения сдвига действуют упрочняюще. Таким образом при помощи сцепления удастся объяснить также и наступающее при деформации увеличение прочности.

Весьма замечательно в связи с этим, что не только повышение температуры, но также и многочисленные малые перегибы в ту и другую сторону при испытании на усталость могут устранить стабильность деформированного состояния образца. Если, например, деформированную медную или серебрянную жечь подвергать такому продолжительному испытанию на усталость, то всегда непосредственно перед изломом дебаевские линии, сначала расширенные вследствие деформации, становятся совершенно резкими, и во многих случаях, значительно ниже температуры рекристаллизации, показывают в металле новые зерна.¹³⁷

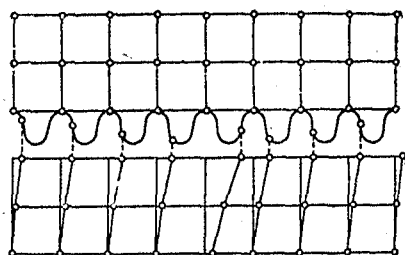


Рис. 23. Механически устойчивое сцепление пластинок скольжения.

Текстуры рекристаллизации

Если металл, строение которого соответствует деформированному состоянию, подвергается постепенному нагреванию, то сначала наступает так называемое состояние отпуска (*Etholung*),¹³⁹ т. е. вызываемое деформацией упрочнение отчасти уменьшается, и если в результате деформации дебаевские линии были расширенными, то при указанном нагревании это их расширение исчезает (наступает так называемое Аркеловское расщепление К-дублета рентгеновского излучения).

В общем случае, при более высоких температурах (температура рекристаллизации) при дальнейшем смягчении образуются первые видимые в микроскоп новые зерна.

Только при очень высоких степенях деформации и при этом не у всех металлов (например, у нормальной меди) обе эти ступени совпадают друг с другом. Новые зерна могут ориентироваться относительно текстуры деформации следующим путем:

а) Текстура деформации сохраняется, поскольку накачивание производится немного выше температуры рекристаллизации. Только при дальнейшем повышении температуры появляются зерна во всех возможных расположениях. Этот случай существует у вальцованного алюминия; в случае технического материала появляется беспорядочная ориентация при температуре лишь немного выше по сравнению с температурой рекристаллизации, а у очень чистого только при температуре на несколько сот градусов выше.

б) Одна из различных ориентаций, получившихся в текстуре деформации, а именно большей частью лишь слабо представленная, остается при рекристаллизации. Все новые зерна растут точно в этом направлении ориентации. Это выступает в особенности у холоднокатанной меди, которая перед вальцовкой подвергалась горячей прокатке; в этом случае все зерна растут в положении кубической ориентации, лишь слабо представленной в текстуре деформации (100) в плоскости прокатки и направление 100 в направлении прокатки. Нечто подобное имеет место и в случае тянутых медных проволок. У вальцованного железа ¹⁴¹ из трех ориентаций текстуры деформации сильно выступают две ориентации с большим рассеянием, а третья остается без рассеяния в слабом виде.

в) Новые зерна имеют одну, всегда связанную с большим рассеянием, ориентацию, которая в текстуре деформации еще не встречалась, но которая находится с ней в геометрической связи. Таким образом, рекристаллизуются сильно вальцованные серебро и α -латунь с ориентациями, у которых, как и у текстуры вальцовки, направление (112) совпадает с направлением вальцовки, но в отличие от нее плоскость (113) лежит в плоскости вальцовки. Следовательно, та текстура рекристаллизации формально происходит из текстуры вальцовки в результате вращения кристаллитов вокруг направления вальцовки, как оси, на угол в 30°. Подобным же образом ведет себя тянутая медная проволока. Согласно новым исследованиям эта ориентация, повидимому, сохраняется также и при высоких температурах, так что в этом случае так же, как и в случае „б“, является более совершенно невозможным при помощи прокаливания получить из сильно прокатанной жести технически изотропный материал.

Как описано в случае „в“, рекристаллизуются также и исследованные Бургерсом ¹³⁶ равномерно сжатые кристаллы

алюминия, текстура деформации которых была описана выше. Ориентация большинства кристаллов совпадает с направлением, которое вытекает из теоретической ориентации деформации путем таких же вращений, какие упоминались в описании положения рассеянных частей решетки; угол этого вращения составляет 20—60°. Следовательно, здесь при рекристаллизации все зерна растут как раз в таких ориентациях, которые в текстурах деформации получались от самых крайних рассеянных частей решетки.

Объяснение связи между текстурами рекристаллизации и деформации пытались дать Делингер¹³² и Бургерс.¹²⁶ Оба они принимают, что появляющиеся при рекристаллизации ориентации должны существовать в отдельных, хотя и очень малых областях решетки уже в текстуре деформации, и что, следовательно, образование совершенно новых зародышей так же, как и в случае других превращений в твердом состоянии, здесь не происходит. Далее, они оба принимают, что вопрос о том, какая из ориентаций, имеющихся в текстуре деформации, является определяющей ориентацию новых зерен, зависит от искажений решетки, имеющихся в текстуре деформации. Согласно Делингеру это суть менее всего деформированные области решетки, к которым и присоединяются окружающие атомы, для чего, после устранения стабилизирующего сцепления, требуются только короткие сдвиги или скольжения. Таким путем можно очень просто объяснить поведение тянутой медной проволоки. Согласно Веферу и Шмидту ось кривизны изгиба (*Fältelungsaxe*) пластинок скольжения лежит перпендикулярно к направлению наибольшего течения вещества, т. е. к оси проволоки. Как показывает рис. 22с, как раз те области решетки этих пластинок скольжения имеют наименьший радиус кривизны, а значит, и наименьшее искажение, которые наиболее удалены от средней ориентации пластинок скольжения. Следовательно, согласно указанным допущениям, как это и наблюдалось, как раз средняя ориентация текстуры деформации не должна появляться, и самые внешние рассеянные ориентации будут исключать все остальные положения. Точно так же можно было бы объяснить рекристаллизацию сжатого кристалла алюминия. Текстура вальцовки, согласно Веферу и Шмидту, может быть объяснена, как наложение текстуры сжатия и текстуры свободной протяжки. Как было указано выше, при сжатии следует ожидать сильной складчатости, так как направление давления стоит почти перпендикулярно к направлению сдвига вещества, но при свободной протяжке должен был бы появиться очень слабый изгиб. Поэтому при вальцовке ось наиболее сильной складчатости будет лежать перпендикулярно к напра-

влению давления, но параллельно в направлении вальцовки, и в соответствии с этим новая ориентация будет происходить из текстуры вальцовки путем вращения вокруг этого направления, что вполне согласуется с наблюдениями. Для объяснения случая „б“ следует сделать дальнейшие допущения, а именно, что слабо появляющееся в текстуре деформации положение куба претерпевает меньшие искажения, чем остальные ориентации, что, конечно, связано с его неустойчивостью. Тогда наступает случай „а“, когда не существует никакой предпочтительной складчатости.

Такое искривление, как показал Бургерс, существует у кристаллов алюминия, хотя и настолько слабое, что оно не дает никакого расширения линий, но в случае поликристаллического алюминия покрываемое неправильными, исходящими от границ зерна, искажениями, так что о поликристаллическом материале вообще можно сказать следующее: если в деформированном состоянии существует расширение линий, то при рекристаллизации наступает случай „б“ или „в“, а если никакого расширения нет, то наступает случай „а“.¹³²

Бургерс¹³² принимает, что сильнейшим образом искаженные части решетки действуют как центры рекристаллизации и что, например, у прокатных кристаллов алюминия концы пластинок скольжения испытывают со стороны окружающего материала наибольшее сжатие; следовательно, эти области решетки также определяют новую ориентацию. Решить вопрос о правильности обоих этих взглядов в настоящее время пока невозможно.

По вопросу о величине зерна, устанавливающейся при рекристаллизации, можно указать на сообщение Альтертума.¹⁴⁰

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В предшествующем изложении сообщалось о целом ряде свойств металлических структур, которые, повидимому, имеют значение с точки зрения металлической связи. Сюда относятся их высокая, в значительной степени независимая от атомных положений, симметрия, их большая способность к деформации и широко развитое „действие на расстоянии“ в изменении решетки. Дальнейшей задачей металловедения будет исследование причин этих свойств и сопоставление их с общими теориями кристаллов. Только тогда отдельные, получаемые при помощи рентгеновских лучей, измерения решетки можно будет привести в количественную связь друг с другом.

ЛИТЕРАТУРА

Общие сведения по рентгеновским методам и структурам.

1. Bragg, W. H. u. W. L., X-Ray and Crystal Structure. 4 Ed., London 1924.
2. Ewald, P. P., Kristalle und Röntgenstrahlen, Berlin 1923.
3. Jonson, A., Erg. exakt. Naturwiss., 1, 210, 1922.
4. Mark, H., Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, Leipzig 1926.
5. Glocker, R., Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin 1927.
6. Ott, H., Handbuch der Experimentalphysik, 7, 2, 1929.
7. Schleede, A. u. Schneider E., Röntgenspektroskopie und Strukturanalyse, Berlin 1929.
8. Ewald, P. P. u. Herrmann C., Strkturbericht der Z. Krist., 1926—1930.

Разобранные там работы здесь более не цитируются.

9. Neuburger, M. C., Röntgenographie der Metalle, Stuttgart 1928.

Работы по теории атома.

10. W. Heitler, Physik. Z., 31, 185, 1930.
См. также M. Born, Z. f. Physik, 64, 729, 1930.
11. Pauling, L., Z. f. Physik, 50, 1036, 1928; Z. Krist., 67, 377, 1928.
12. Darrow K., Elementare Einführung in die physikalische Statistik, Leipzig 1931.
13. Slater, J. C., Physic. Rev., 35, 509, 1930; 36, 57, 1930.

К разделу I. А. Рентгеновские исследования.

14. Simon, F. u. Vohsen E., Z. f. physik. Chem., 1928, 133, 165 (шелочи Sr, Zn, Cd).
15. Goldshmidt, V. M., Naturwiss., 17, 134, 1929; Z. f. Physik. Chem., B. 2, 244, 1929 (Re).
16. Ebert, F. u. Hartmann H., Z. f. anorg. Chem., 179, 418, 1929. (Sr, Ba).
17. Jäger, F. M., Terpstra u. Westenbrink., Proc. Acad. Amsterdam, 29, 1193, 1928; Z. Krist., 66, 1928 (Ga).
18. Meisel, K., Z. f. allgem. Chem., 196, 237, 1930 (Nb).
19. Bradley, A. J., Proc. roy. Soc., 175, 456, 1927; Preston, G. D., Philosophic. Mag., 5, 1199, 1207, 1928 (α -u. β -Mn).
20. Öhmann, E., Metallwirtschaft, 9, 825, 1930 (Mn).
21. Harros, Mack a. Blake, J. amer. chem. Soc., 1, 1583, 1928 (J).
22. Sekito, S. Z. Krist., 74, 189, 1930 (Ti).
23. Lark-Horowitz, K., Physic. Rev. 33, 121, 1929 (Hg).
24. Wolff, M., Z. f. Physik, 53, 72, 1929 (Hg).
25. Bach, C., Helvet. phys. Acta, 2, 95, 1930 (Fe).
26. Alichanow A. J., Z. f. Metallkunde, 21, 127, 1929 (Al).
27. Valentiner, S. u. Becker. G., Naturwiss., 17, 639, 1929 (Ni).

Другие работы.

28. Seemann, H. J., Physik. Z. 28, 765, 1927; 29, 94, 1928; Z. f. Physik, 61, 576, 1930.
29. Wassermann, G., Z. Krist., 75, 369, 1930; Landolt-Börnstein, 2. Erg.-Bd., 38—39.
30. Hume-Rothery, W., Philosophic. Mag., 4, 1017, 1927.
31. Smekal, A., Handb. d. physikal. u. techn. Mechanik, 4, 2, 1, 1931.
32. Polanyi, M. u. Schmidt E., Naturwiss., 17, 301, 1929; Polanyi M., Metallwirtschaft, 9, 553, 1930.
33. Hume-Rothery, W., Philosophic. Mag., 9, 65, 1930; ebenda 11. 649, 1931.

34. Bernal, A., Trans. Farad. Soc., 25, 367, 1929; Metallwirtschaft 9, 98³, 1930.
35. Canfield, R. H., Physik. Rev. 25, 569, 1930.
36. Dehlinger, U., Z. f. Physik, 68, 535, 1931.
37. Masumoto, J., Sc. Rep. Tohoku Univ., 15, 449, 1926; Umino, S., ebenda, 16, 592, 1927.
38. Bragg, W. L., Philosophic. Mag., 40, 177, 1920.
39. Goldschmidt, V. M., Z. f. physik. Chem., Bd. 133, 397, 1928.
40. Westgren, A. u. Almin, A., ebenda, 5, 14, 1929.
41. Klemm, W., ebenda, 12, 1, 1931.

К разделу I, В. Рентгеновские исследования

42. van Arkel, A. E., Physica, 6, 64, 1926 (Mo, W).
43. Sachs, G. u. Weerts, J., Z. f. Physik, 60, 481, 1930 (Ag, Au)
44. Burgers, W. G., Z. Krist., 75, 155, 1930 (Cu, Ni).
45. Hengstenberg, J., Metallwirtschaft, 9, 465, 1930 (Ag, Au).
46. Dehlinger, U., Z. f. anorg. Chem., 194, 223, 1930 (Cd, Mg).
47. Johansson, C. H. u. Linde, J. O., Ann. d. Physik, 5, 762 1930 (Au, Pt).
48. Johansson, C. H., ebenda, 4, 485, 1930 (Ag, Pt).
49. Ageew, N., Hansen, M. u. Sachs G., Z. f. Physik, 66, 350, 1930; 6³, 293, 1930 (Ag, Cu).
50. Wiest, F., Stuttgarter Diss., 1931 (Ag, Cu).
51. Osawa, A., Sc. Reports Tohoku Univ., 19, 109, 1930 (Fe, Co, Ni, Cu).
52. Osawa, A. u. Oya S., ebenda, 18, 427, 1929 (Fe, V).
53. Osawa, ebenda, 19, 247, 1930 (Fe, Mn).
54. Ohmann, E., Z. f. physik. Chem., Bd. 8, 81, 1930 (Fe, Mn).
55. Sekito, S., Z. Krist., 72, 406, 1930 (Cu, Mn).
56. Persson, E., Z. f. physik. Chem., B. 9, 25, 1930 (Cu, Mn).
57. Solomon, D. u. Morris-Jones W., Philosophic. Mag. 10, 470, 1930 (Pb, Sb).

Другие работы

58. Vegard, L., Z. f. Physik., 5, 17, 1921.
59. Grimm, H. G. u. Herzfeld, K. F., ebenda 16, 79, 1923.
60. Tammann, G., Z. f. anorg. Chem., 107, 1, 1916.
61. Wagner, C. u. Schottky, W., Z. f. physik. Chem., Bd. 11, 163 1930.
62. Borelius, G., Johansson, C. H. u. Linde, J. O., Ann. d. Physik., 86, 291, 1928.
63. Grube, G., Z. f. anorg. Chem., 1931.
64. Sachs, G. u. Weerts, J., Z. f. Physik, 67, 507, 1931; 62, 473, 1930.
65. Seemann, H. J. u. Vogt, E., Ann. d. Physik, 2, 976, 1920.
66. Seemann, Z. f. Physik, 62, 824, 1930.
67. Vogt, E., Z. f. Elektrochem., 1931.
68. Grüneisen, E., Handb. d. Physik, 13, 1, 1928.
69. v. Laue, M., Ann. d. Physik., 56, 497, 1918; 78, 167, 1925.
70. Rusterholz, A., Helvet. phys. Acta, 4, 68, 1931.
71. Schäfer, F., Z. f. Physik, 1931.
72. Weyer, F., Arch. f. Eisenhüttenw., 2, 739, 1929; Erg. d. techn. Röntgenkunde, 2, 240, 1931.
73. Notdheim, L., Naturwiss., 16, 1046, 1928.
74. Delinger, U., Metallwirtsch., 9, 589, 1930.

К разделу I, С. Рентгеновские исследования

75. Eckman, W., Z. f. physik. Chem., Bl. 12, 57, 1931 (Переходные металлы).
76. Hägg, G., ebenda 12, 33, 1931 (Металлоиды). В 75 и 76 имеются

многочисленные литературные данные о соединениях переходных металлов с другими металлами и металлоидами.

77. Solomon, D. u. Morris-Jones, W., *Philosophic. Mag.*, 11, 1930, 1930 (Ni, Bi, Sn, Bi).
78. v. Stackelberg, M., *Z. f. physik. Chem.*, Bd. 9, 437, 1930 (Карбиды).
79. Katon, N., *ebenda*, 6, 27, 1930 (Cu, Hg).
80. De Jong, W. F.-Willens H. W. Y., *Z. f. anorg. Chem.*, 170, 241, 1928 (Ni, Sc, Co, Se).
81. Pastorello, S., *Gazz. chim. ital.*, 60, 493, 1930 (Lo, Ag).
82. Perconn, E., *Z. f. Physik* 57, 115, 1929 (Mn, Cu, Al).
83. Eisenhut, O. u. Kaupp, E., *Z. f. Elektrochem.* 36, 393, 1930 (Fe, N).
84. Hägg, G., *Z. f. physik. Chem.*, Bd. 8, 455, 1930 (Fe, N).
85. Hendriks, St. B. u. Kostiny, P. R., *Z. Krist.* 74, 534, 1930 (Fe₃, C).
86. Hendriks, *ebenda* 74, 511, 1930 (Fe₃P, Fe₃N, Fe₃N, Fe, B).
87. Wever, F. u. Müller, H., *Z. Krist.*, 75, 362, 1930 (Fe, B).
88. Hägg, G., *ebenda*, 71, 134, 1929 (Fe, As).
89. Hägg, Z. f. physik. Chem., Bd. 11, 15², 1930 (Fe, B).
90. Osawa, A. u. Oya M., *Sc. Reports Tohoku Univ.*, 19, 95, 1930 (V, C).
91. Wever, F. u. Haschimoto U., *Mitt. K. W. Inst. f. Eisenf.*, 11, 293, 1929 (Co, Cr).
92. Westgren, A., Hägg G. u. Erikson S., *Z. f. physik. Chem.* Bd. 4, 6, 1929 (Cu, Sb).
93. Howalls, E. V. a. Morris-Jones W., *Philosophic. Mag.*, 9, 993, 1930. (Cu, Sb).
94. Thomassen, L., *Z. f. physik. Chem.*, Bd. 2, 349, 1929; 4, 277, 1929 (Платиновые металлы с Sb, Te, Se, As).
95. Hägg, G. u. Funke C., *ebenda*, 6, 272, 1929 (Ni, Bi).
96. Körber, F. u. Haschimoto U., *Z. f. anorg. Chem.*, 188, 1930 (Bi, Te).
97. Linde, J. O., *Ann. d. Physik*, 8, 124, 1931 [Cu, Sn. (-)].
98. Wever, F. u. Müller A., *Z. f. anorg. Chem.*, 192, 317, 1930 (Fe, B).
99. Westgren, A., *Metallwirtschaft*, 9, 919, 1930.
100. Goldschmidt, *Geochem. Verteilungsgesetze d. Elemente*, 7, 1926.
101. Meissner, W. u. Frantz H., *Naturwiss.*, 18, 418, 1930.

К разделу II, А

102. Öhmann, E., *Nature*, 127, 270, 1931.
103. Kurdjumow, G. u. Sachs G., *Z. f. Physik*, 64, 325, 1930.
104. Wever, F. u. Enge N., K. W. Inst. f. Eisenf., 12, 93, 1930.
105. Oshima, K. u. Sachs G., *Z. f. Physik*, 63, 210, 1930.
106. Dehlinger, U. u. Graf L., *Z. f. Physik*, 64, 359, 1930.
107. Dehlinger, *ebenda*, 1931.
108. Polanyi, M. u. Schmid E., *ebenda*, 16, 336, 1923.
109. Schmid, E. u. Wassermann G., *Naturwiss.*, 14, 980, 1926; *Metallwirtsch.*, 7, 1329, 1928.
110. Masing, G., *Veröff. Siemenskonz.*, 8, 187, 1929.
111. v. Göler, F. u. Wassermann C., *Naturwiss.*, 17, 309, 1929; *Metallwirtsch.*, 8, 671, 1929.
112. Schmid, E. u. Wassermann C., *Metallwirtsch.*, 9, 421, 1930.
113. Portevin, A. et Chevenard, P., *Rev. d. Metallurg.*, 27, 412, 1930.
114. Hengstenberg, I. u. Wassermann, G., *Z. f. Metallkunde*, 23, 114, 1930.
115. Kokubo, S. a. Honda, K., *Sc. Reports Tohoku Univ.*, 19, 365, 1930.
116. Tammann, G., *Z. f. Metallkunde*, 22, 365, 1930.

К разделу II, В

117. Graf, L., Z. f. Physik, 67, 388, 1931. Приведенная здесь литература далее не цитируется.
 118. Hanawalt, I. D. u. Ingersoll, L. R., Physik. Rev., 34, 972, 1929.
 119. Dembinska, S., Z. f. Physik, 51, 46, 1929.
 120. Büssem, W., Gross F. u. Herrmann K., Z. f. Physik, 61, 537, 1930.
 121. Schmid, E., Metallwirtsch., 8, 651, 1929; Z. Metallkunde, 21, 72, 1928.

К разделу II, С

122. Graf, L., Ann. d. Physik, 1931.

К разделу II, Д и II, Е.

123. Bericht von E. Schmid u. C. Wachsgermann, Handbuch d. physik u. techn. Mechan., 4, 2, 319, 1931. Приведенная здесь литература далее не цитируется.
 124. Sachs, G. u. Weerst J., Z. f. Physik, 61, 344, 1930.
 125. Landolt-Börnstein, 2, Ergbd., 41.
 126. Burgers, W. G., Z. f. Physik, 67, 606, 1931.
 127. Dehlinger, U., Z. Metallkunde, 23, 147, 1931; Z. Krist., 65, 615, 1927.
 128. Boas, W. u. Schmid, E., Z. f. techn. Physik, 12, 71, 1931.
 129. Wever, F. u. Schmid, W. E., Mitt K. W. Inst. f. Eisenf., 11, 109, 1929; Z. f. Metallkunde, 22, 133, 1930.
 130. Schmid, W. E., Z. f. techn. Physik, 1931.
 131. Masing, G. u. Polanyi, M., Erg. d. exakt. Naturwiss., 2, 177, 1923.
 132. Dehlinger, U. Ann. d. Physik, 2, 49, 1929; Z. f. Metallkunde, 22, 221, 1930.
 133. Tammann, G., Z. f. anorg. Chem., 185, 1, 1930; Z. f. Metallkunde, 22, 224, 1930.
 134. van Liempt, J. A. M.; Z. f. anorg. Chem., 195, 356, 1931.
 135. Kossel, W., Naturwiss., 18, 901, 1930.
 136. Dejmek, J., Z. f. Physik, 65, 139, 1930.
 137. Dehlinger, U., Naturwiss., 17, 545, 1929; Metallwirtsch. 26, 1931.
 138. Burgers, W. G., Z. f. Physik, 58, 11, 1929.
 139. Agte, C. u. Becker, K., Physik. Z., 32, 65, 1931.
 140. Althertum, H., Physik. Z., 32, 315, 1930.
 141. Kurdjumow, G. u. Sachs, G., Z. f. Physik, 62, 592, 1930.
 142. Hergstenberg, J. u. Mark, C., ebenda, 61, 435, 1930.
 143. Brill, N., ebenda, 61, 445, 1930.