

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

Физiol



РАСПОЛОЖЕНИЕ АТОМОВ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ*

У. Л. Брэгг

I. ВВЕДЕНИЕ

Благодаря рентгеновскому анализу, сделавшему возможным определение расположения атомов в твердых телах, ряд проблем во многих областях науки получил новое освещение. Одной из областей, в которых рентгеновский анализ оказался особенно плодотворным, является металлургия. В ответ на ваше любезное приглашение читать перед вами вашу майскую лекцию, я хотел бы подвергнуть обсуждению те выводы о внутренней структуре металлов и сплавов, которые могут быть получены путем изучения их атомных решеток. При этом я предполагаю не останавливаться на технике самого анализа. В области физического исследования, с которой в особенности связана моя деятельность; я поставил себе более честолюбивую задачу — обсуждать перед аудиторией специалистов самые основы металлургической науки. Я надеюсь, что вы отнесетесь с должным снисхождением к моему изложению, учитывая тот факт, что я являюсь физиком, а не металлургом.

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛА И СПЛАВА

Металлы представляют собой тела, отличающиеся характерными свойствами ковкости, тягучести, высокой оптической отражательной способности и электрической проводимости. Сплавление двух металлов также приводит к образованию веществ, характерным образом отличающихся от обычных химических соединений. На фазовой диаграмме, при переходе от чистого металла *A* к чистому металлу *B*, области чистых фаз чередуются со смешанными двухфазовыми областями. В однофазовых областях состав сплава является однородным; он изменяется по мере продвижения вперед по области, и все свойства сплава показывают соответствующее непрерывное изменение. В двухфазовой области сплав состоит из двух частей, представляющих собой фазы, находящиеся слева

* 25-я майская лекция в Институте металлов; Journ. of. the Inst. of Metals 56, 1935. Перев. Э. Г. Анианишвили.

и справа от области; обе фазы являются постоянными по составу, но относительные количества их в сплаве различны в разных точках области. Однофазные области могут быть обширными, обнимающими широкие пределы состава; они могут, однако, быть и настолько узкими, что можно принять их за определенное химическое соединение. По аналогии с химическими соединениями принято обычно приписывать каждой фазе определенную формулу типа $A_m B_n$, выражающую как бы идеальный состав данной фазы, и объяснять непрерывное изменение ее состава излишками чистых металлов A или B , растворенными в чистой фазе $A_m B_n$. Я не имею намерения оспаривать общепринятый и удобный метод описания явлений, но желал бы указать на необходимость пересмотра его значения в свете новых сведений о природе сплавов. Во всяком случае ясно, что сплавы с их переменным составом отличаются от точно определенных по составу химических соединений, хотя и существуют промежуточные случаи, делающие переход постепенным.

III. ФАЗОВАЯ РЕШЕТКА

Рентгеновский анализ позволил установить тот важный факт, что каждой фазе соответствует своя характеристическая атомная решетка. Пионером в этой области был Вестгрэн (Westgren). Решетка эта остается неизменной в каждой однофазовой области, если не считать небольшой вариации размера. При переходе от одной фазы к другой она совершенно изменяется. В медно-цинковом сплаве, например, α -фаза обладает гранецентрированной кубической решеткой меди, β -фаза — пространственно-центрированной кубической решеткой, γ -фаза характеризуется сложной кубической решеткой с 52 атомами в элементарной ячейке, ϵ -фаза соответствует приблизительно гексагональная максимально-плотная упаковка и, наконец, η -фаза имеет решетку, родственную гексагональной решетке цинка.

Число типов решеток, обнаруженных в различных системах, ограничено. Все новые и новые сплавы обнаруживают один за другим те же самые типы решеток или легкие их модификации. Установлено существование еще нескольких типов решеток — таких, как кубическая структура с 20 атомами в элементарной ячейке, найденная, например, в системе серебро-алюминий, и сверх того имеется еще некоторое количество сложных, еще не расшифрованных структур. Наиболее часто встречаются те структуры, которые обнаруживаются почти у всех чистых металлов, а именно — гранецентрированная кубическая (максимально плотная кубическая упаковка), пространственно-центрированная кубическая и максимально плотная гексагональная упаковка. Остальные типы могут быть получены из этих путем легкой их деформации или же путем удаления части атомов и распределения остатка в несколько измененном порядке.

IV РАЗЛИЧИЕ МЕЖДУ ФАЗОЙ СПЛАВА И ХИМИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ

Если бы каждой фазе соответствовало определенное, отличное от других химическое соединение, было бы естественным ожидать для нее также особой структуры. В действительности состав фазы не является постоянным, но изменение его может быть объяснено частичным замещением атомов одного металла атомами другого. В типичных сплавах изменение состава происходит путем замещения одних атомов другими, а не путем проникновения лишних атомов в промежутки решетки. Иными словами, рентгенографическая проверка плотности показывает, что число атомов любого рода в элементарной ячейке постоянно и является характерным для данной фазы. Проникновение атомов в промежутки решетки имеет место в сплавах некоторых металлов с водородом, бором, углеродом и азотом, которые должны быть отнесены к особому классу.

Я приведу здесь некоторые рентгенографические выводы, которые по моему ярко иллюстрируют различие, существующее между сплавом и химическим соединением обычного типа. К тому же заключению можно прийти, конечно, многими другими путями, но излагаемый мной путь показывает, сколь важным может являться исследование расположения атомов. Определенные фазы систем медь—цинк, серебро—цинк, золото—цинк и медь—кадмий показывают состав, приблизительно передаваемый формулами $(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au})_5\text{Zn}_8$ и Cu_5Cd_8 (например, γ -латунь). Фазы эти очень похожи одна на другую как своей твердостью и хрупкостью, так и своим внешним видом. В согласии с этим сходством, у всех них найдена одна

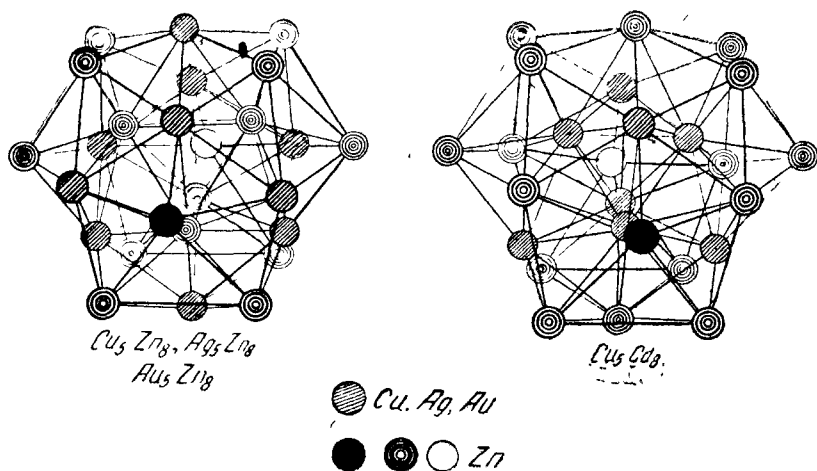


Рис. 1.

и та же γ-кубическая структура с 52 атомами в элементарной ячейке, впервые исследованная Брэдли и Тьюлисом¹. Более глубокое исследование Брэдли и Грегори² показало, однако, что между ними существует весьма значительное различие, сущность которого ясна из рис. 1. Несмотря на то, что фазовые решетки почти одинаковы, слегка отличаясь лишь координатами атомов, распределение атомов между разными положениями решетки совершенно различно у Ag_5Zn_8 и Au_5Zn_8 , с одной стороны, и Cu_5Cd_8 с другой. Что касается Cu_5Zn_8 , то Брэдли и Грегори приводят соображения в пользу того, что структура его сходна со структурой Ag_5Zn_8 и Au_5Zn_8 , хотя непосредственная рентгенографическая проверка этого факта и оказывается невозможной ввиду того, что атомы цинка и меди, обладая почти одинаковой рассеивающей способностью, не могут быть различены с помощью рентгеновских лучей. На рисунке видно как сходство обеих решеток, так и неодинаковость положений, занимаемых атомами серебра и золота в структурах с левой и с правой сторон рисунка. Атомы эти отмечены штриховкой.

В изоморфных химических соединениях атомы соответствующих элементов неизменно занимают соответствующие положения. Это является необходимым следствием того обстоятельства, что связи, образующие структуру допускают замену одного элемента другим, сходным с ним элементом, поскольку природа этих связей остается существенно неизменной. В рассматриваемом случае замена цинка кадмием не изменяет фазовой решетки, хотя атомы цинка в первом случае и атомы кадмия во втором окружены совершенно разными соседями.

Мы можем лишь заключить, что фазовая решетка, общая обоим структурам, в основном не зависит от каких-либо прямых связей между соседними атомами.

Представление о существовании особой фазовой решетки, не зависящей от способа распределения атомов между различными ее положениями, впервые выдвинуто было Тамманом в одной его гипотезе, опубликованной в 1919 г. Для того чтобы объяснить явление изменения электропроводности при долгом отжиге, он предположил, что в сплаве происходит при этом переход от беспорядочного распределения атомов в решетке к упорядоченному. Подобные переходы были обнаружены Иогансоном и Линде⁴ на примере системы золото—медь с помощью рентгенографического анализа и много изучались впоследствии. Во всех подобных случаях фазовая решетка оказывается совершенно независимой от способа, которым распределены в ней атомы различного рода.

в. Правило Юм-Розери

После того как установлено было вышеприведенное определение фазы, следующим шагом вперед явилось блестящее обобщение, известное под названием „правила Юм-Розери“. По мере того, как увеличивалось число исследованных фазовых решеток,

найденно было, как упомянуто выше, что одни и те же типы решеток повторяются в различных сплавах. Юм-Розери¹⁶ отметил, что если какой-либо металл, например медь, сплавляется с другими металлами различной валентности, то зачастую на диаграмме каждого сплава наблюдается ряд одинаковых фаз. Чем выше валентность прибавленного металла, тем меньше его атомный процент в соответствующей точке фазовой диаграммы. Выраженное в количественной форме правило это гласит, что одинаковые фазовые решетки характеризуются постоянным отношением числа свободных электронов к числу атомов. После того как Юм-Розери сформулировал это правило, было найдено значительно большее число подтверждающих его примеров. Правило это не всегда выполняется, но не подлежит сомнению, что оно представляет собой выражение некоего принципа фундаментальной значимости.

Правило Юм-Розери столь часто обычно упоминается, что я не решаюсь здесь долго на нем останавливаться. Я ограничусь лишь некоторыми примерами. В нижеследующей схеме каждому металлическому атому следует приписать следующее число свободных электронов:

Cu, Ag, Au,	1
Mg, Zn, Cd, Hg,	2
Al,	3
Sn, Si,	4
Fe, Co, Ni, }	0
Ru, Rh, Pd, }	
Os, Ir, Pt. }	

Пространственно-центрированная кубическая структура (β); отношение числа электронов к числу атомов $3:2 = 1,5$: (Cu, Ag, Au) Zn Cu₃Al, Cu₅Sn, CuBe, AgMg (Co, Ni, Fe) Al.

Сложная кубическая структура с 20 атомами в элементарной ячейке (β); отношение числа электронов к числу атомов, $1,5$: Ag₃Al, Au₃Al, Cu₅Si, CoZn₃.

Сложная кубическая структура с 52 атомами в элементарной ячейке (γ); отношение числа электронов к числу атомов $21:13 = 1,61$: (Cu, Ag, Au)₅ (Zn, Cd)₈, Cu₉Al₄, Cu₃₁Sn₈ (Fe, Co, Ni, Pd, Pt)₅ Zn₂₁.

Гексагональная структура с максимально-плотной упаковкой (ϵ); отношение числа электронов к числу атомов $7:4 = 1,75$: (Cu, Ag, Au) (Zn, Cd)₃ Cu₃Sn, Cu₃Sb, CuBe₃, Cu₃Ge, Ag₅Al₃, Au₅Al₃, Au₃Hg, Ag₃In.

Точное соблюдение отношений $3,2$, $21/13$, $7/4$ необязательно. Количество атомов в элементарной ячейке, разумеется, представляет собой определенное целое число, но отношение числа элект-

тронов к числу атомов варьирует у различных сплавов, и мы можем сказать лишь, что характеристическая фаза появляется тогда, когда оно приближается к одному из приведенных значений 1,5, 1,6 или 1,75.

Вывод из правила Юм-Розери тот, что фазовая решетка каким-то образом определяется числом свободных электронов на атом; которые должны быть упакованы в структуру; комбинируя этот вывод с предыдущим нашим обобщением, мы заметим, что упаковка эта, повидимому, зависит не столь существенно от распределения атомов между положениями фазовой решетки, сколько в основном от самой решетки.

VI. ТЕОРИЯ ФАЗОВЫХ РЕШЕТОК Г. ДЖОНСА

Правило Юм-Розери является важнейшим обобщением, касающимся решеток сплавов; теоретическое обоснование этого правила дается теорией Джонса; это обстоятельство уже подчеркивает ее значение. Я считаю нужным остановиться кратко на некоторых пунктах этой теории, так как именно здесь теория металлов связана с результатами исследования рентгеновскими лучами, что весьма существенно для нашей проблемы.

При разработке какой-либо проблемы атомной структуры при помощи новой механики мы следуем известным законам. Трудность заключается в сложности проблемы. Можно рассчитать энергетические состояния одного электрона в поле сил, например электрона атома водорода в поле его ядра, однако уже для случая двух электронов проблема решается только приближенно. Много сложнее проблема атомной структуры твердого тела. Каждое твердое тело мы рассматриваем как комплекс атомных ядер и электронов с известным взаимодействием между ними; искомой является такая конфигурация ядер, которая приведет к структуре с минимальной потенциальной энергией — это и будет истинная структура. Как сам характер проблемы, так и методы разрешения ее одинаковы как для случая кристалла меди, так и для случая, скажем, кристалла антрацена или каменной соли. Однако ввиду сложности полного решения мы идем путем аппроксимаций, уже различных для кристаллов различного типа. Практика показала, что такой путь приводит к весьма полезным результатам. Концепция ионных, гомеополярных и металлических связей в различных телах, объясняющая резкое различие в физических свойствах твердых тел с межаутомными связями различного типа, основана на том, что при общем решении проблемы для структуры каждого типа существует ряд факторов, которыми можно пренебречь, и ряд факторов, которые приобретают доминирующее значение. Сравним, например, случай ионного кристалла, скажем, хлористого калия, со случаем кристалла металла: в обоих случаях электронные состояния являются функцией структуры. Однако отдельные ионы K^+ или Cl^- удерживают свои электроны столь сильно, что при сближении ионов и образовании ими кристаллической решетки

электронная конфигурация около каждого иона меняется совершенно незначительно. Можно с достаточным приближением вычислять освобождающуюся энергию при образовании кристаллической решетки как уменьшение электростатической энергии при сближении двух противоположных по знаку зарядов. В случае же образования кристалла металлическими атомами проблема выглядит иначе, так как каждый отдельный атом обладает одним или несколькими слабо связанными валентными электронами. Так как по образованию металлического кристалла атомы находятся на расстоянии, меньшем, чем расстояние валентного электрона от ядра своего атома в свободном состоянии, то естественно кардинальное изменение энергетических состояний валентного электрона при его вхождении в металлическую систему. Таким образом центр интереса при обсуждении проблемы строения металлической системы переносится на схему общих валентных электронов. Остальные электроны прочно связаны с атомным ядром и могут вместе с последним рассматриваться как поле сил, воздействующее на внешние электроны.

Эксперименты в области электронной дифракции дают нам возможность оперировать с движущимися электронами как с системой волн. Классические эксперименты Г. П. Томсона и Дэвиссона и Джермера показали, что рассеяние электронов кристаллами может быть рассматриваемо как дифракция волнового потока от трехмерной решетки кристалла. Обнаруженные эффекты напоминают основные опыты, заложившие основу рентгеноструктурного анализа кристаллов. Эффективная длина волн, которую надо подставлять в формулу для вычисления угла дифракции, равна $\lambda = \frac{h}{mv}$, где h — постоянная Планка, а mv — количество движения электрона. Иначе:

$$E_{кин} = \frac{mv^2}{2} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}. \quad (1)$$

Рассмотрим теперь свободные электроны, содержащиеся в 1 см³ металла, причем представим их как систему волн, обладающих различной длиной и распространяющихся в различных направлениях*. Эти электроны принадлежат всему куску, так же как у свободного атома определенное количество электронов принадлежит одному и тому же ядру. В свободном атоме электронные состояния могут быть представлены колебаниями различного типа, причем в каждом состоянии находятся по два электрона.

Таким же образом надо найти определенные типы колебаний в куске металла, а именно те, которые допускаются наличием определенных связей в этом куске, и затем каждому состоянию приписать также по два электрона. Анализ колебаний этого рода

* Недостаток места не позволяет нам цитировать многих других авторов, работа которых возглавляется Зоммерфельдом, развившим современную теорию электронного строения металлов.

подобен нахождению основных тонов и обертонов органной трубы или, скорее, исследованию колебаний твердого тела в теории удельной теплоты Дебая. Рис. 2 показывает решение проблемы для двух измерений. Знаки плюс и минус относятся к частям, находящимся в противоположной фазе, пунктирные линии изображают эквивалентные волны, образующие стационарные колебания. Чем больше узлов уместается в длине каждого ребра, тем меньше соответствующая длина волны.

Допустим, что распределению в единице объема подлежат N электронов, по два к каждому состоянию. Прежде всего заполняются наиболее низкие энергетические состояния, обладающие

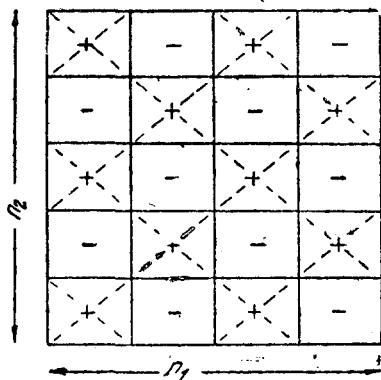


Рис. 2. Стоячие волны в единице площади.

небольшим числом узлов, т. е. большой длиной волны, и, следовательно, малой кинетической энергией и прочными связями. Далее, по очереди заполняются состояния, соответствующие все более коротким волнам, до размещения всех N электронов, причем последние электроны обладают наиболее короткой длиной волны $\lambda_{\min}$. Можно показать, что

$$N = \frac{8\pi}{3} \cdot \frac{1}{\lambda_{\min}^3}. \quad (2)$$

Так как число свободных электронов N известно, то $\lambda_{\min}$ может быть вычислено для каждого типичного металла; также может быть вычислена и соответствующая кинетическая энергия электрона. Порядок величины кинетической энергии, как показывают расчеты, равен 5 eV. Эта энергия в колоссальное число раз больше энергии тепловых колебаний при обычной температуре, а именно она соответствует температуре выше 40 000°С. Таким образом электронная теория металлов разрешает старую проблему о том, почему свободные электроны не изменяют теплоемкости. При обычных температурах энергия почти всех электронов подчиняется условию нахождения в наиболее низких энергетических состояниях, совместимых со структурой; только немногие из них обладают добавочной тепловой энергией.

Минимальная длина волны в среднем равна 5 Å или $5 \cdot 10^{-8}$ см. Это примерно в два раза больше среднего межуатомного расстояния. Узлы этих наиболее коротких волн расположены примерно на том же расстоянии друг от друга, что и атомные ряды кристаллической решетки металла. Это, конечно, справедливо только приближенно. Я остановился на этих рассуждениях потому, что отношение наиболее коротких длин волн к межуатомным расстояниям является основой теории решеток сплавов Джонса. Именно благодаря тому, что наиболее короткие длины волн обладают та

ким порядком величины, они отражаются (электронная дифракция) системами плоскостей с наибольшими межплоскостными расстояниями. Соотношение между длиной волны и энергией, выражающееся равенством (1), а также параболической кривой рис. 3, действительно только для свободных электронов. Взаимодействие атомов в кристалле разрушает эту кривую. Кроме того, надо отметить особый эффект для электронных волн, двигающихся в таком направлении и обладающих такой длиной, что они удовлетворяют закону отражения от семейства кристаллографических плоскостей, именно $\lambda = 2d \sin \vartheta$, где d есть межплоскостное расстояние, а ϑ — угол скольжения. Более длинные волны соответствуют энергиям электрона, значительно меньшим значений энергии, вычисляемых из простого равенства; для более коротких волн справедливо обратное. Сплошная линия рис. 3 показывает измененное соотношение.

Рассмотрим снова распределение электронов в различных состояниях в кристалле. Прежде всего их можно разместить в состояниях с низкой энергией и большой длиной волны (слева на рис. 3). Если при размещении электронов мы не сойдем с ветви OA кривой, то все электроны будут расположены в состояниях со срав-

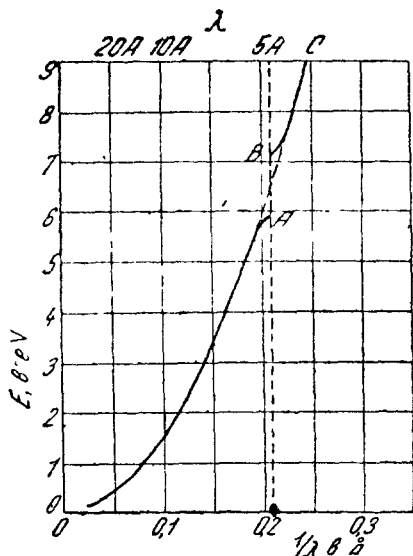


Рис. 3.

нительно низкими энергиями. Это преимущество теряется в случае перехода на ветвь BC , ибо B находится много выше нормальной кривой. Интервал AB соответствует примерно 1 eV; это весьма значительная величина. Критическое значение длины волны зависит, естественно, от направления распространения волн; этот фактор необходимо учитывать.

Межплоскостные расстояния в кристалле, определяющие его периодичность, являются следствием структуры фазовой решетки. Сущность теории Джонса может быть выражена утверждением, что все сплавы обладают фазовыми решетками по возможности такого типа, что электроны могут быть распределены на ветви OA кривой и находятся, таким образом, в состояниях с низкой энергией. Такая структура поэтому стабильна.

Надо заметить, что это распределение электронов зависит только от фазовой решетки, но не от размеров структуры. Правда, при увеличении размера элементарной ячейки меньшее число

электронов приходится на единицу объема, но, с другой стороны, возрастает межплоскостное расстояние каждой системы плоскостей, и, таким образом, критическому пределу соответствует волна меньшей длины. Оба эффекта как раз уравниваются.

Таким образом теория предсказывает зависимость фазовой решетки от отношения числа электронов к числу атомов в структуре. Это и есть правило Юм-Розери.

Первый пример, предложенный Джонсом, это γ -структура с 52 атомами в элементарной ячейке. Это — весьма необычная структура, и поэтому всегда возникал вопрос о причине занятия атомами столь причудливых положений. Предыдущие рентгеновские исследования показали, что наиболее интенсивные лучи (как рентгеновские, так и электронные) отражаются от плоскостей с индексами (411) и (330); обе системы плоскостей обладают межплоскостным расстоянием, равным $2,08 \text{ \AA}$. Другие плоскости с большими межплоскостными расстояниями дают отраженные лучи незначительной интенсивности по сравнению с двумя упомянутыми, что является прямым результатом особенности атомной конфигурации. Совокупность плоскостей $411, 141, 114, \bar{4}11, \bar{1}41, \bar{1}14$ и т. д. и $330, 033, 303$ и т. д. образует большое количество направлений в кристалле, и в каком бы направлении ни продвигалась электронная волна, всегда найдется плоскость, к которой она будет приблизительно нормальна. Для любого направления волн, поэтому, критическая точка рис. 3 имеет место при длине волны $2d$, или $4 \text{ \AA}$. С другой стороны, γ -структура обнаруживается тогда, когда отношение числа электронов к числу атомов приблизительно равно $21/13$, или когда имеется 84 электрона на 52 атома в элементарной ячейке. Применяя соотношение (2), находим, что если электроны размещены на различных уровнях, они начинают отражаться от плоскостей 411 и 330 , когда число их в ячейке возрастает до 80 и волны, движущиеся нормально к этим плоскостям, располагаются выше точки A кривой рис. 3. На ветви OA для любых направлений волн можно разместить всего 90 электронов. Структуру с низким содержанием энергии следует ожидать, когда действительное число электронов заключено между этими пределами, что хорошо согласуется с наблюдаемым на практике приближенным числом 84.

Я надеюсь, что мне удалось разъяснить вам существо вопроса и воздать должное этой прекрасной теории. Положения атомов оказываются выбранными таким образом, что плоскости 411 и 330 дают интенсивные отраженные лучи; при этом разрыв AB кривой рис. 3 происходит при таком значении длины волны, что на ветви OA кривой оказывается размещенным максимальное число электронов, и структура обладает низкой энергией, а следовательно, и высокой стабильностью. Если при изменении состава отношение числа электронов к числу атомов варьирует дальше известного предела, необходимо появление нового семейства плоскостей для того, чтобы структура могла остаться стабильной, и поэто-

му возникает новая фаза, обладающая соответствующими плоскостями.

Далее, плоскости эти сохраняют свою отражательную способность, даже если атомы беспорядочно распределены между положениями фазовой решетки. Отсюда ясно, почему фазовая решетка не зависит от распределения атомов; как выяснилось и из эксперимента, решающее значение принадлежит не межатомным связям, а взаимодействию между решеткой металлических атомов, с одной стороны, и общей системой валентных электронов, с другой. Фаза есть решетка атомных положений.

Я желал бы лишний раз подчеркнуть, что вышеизложенное не представляет собой законченной теории, а является лишь отправной точкой в исследовании энергетических состояний, обещающих оказаться исключительно плодотворными для объяснения свойств таких сложных структур, как γ -сплавы. Подобная оценка несколько не уменьшает, впрочем, ее значимости.

VII. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АТОМОВ МЕЖДУ ПОЛОЖЕНИЯМИ ФАЗОВОЙ РЕШЕТКИ

Я хотел бы теперь коснуться факторов, которые определяют распределение атомов компонент сплава в фазовой решетке. Проблема эта чрезвычайно интересна как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Давно уже обнаружено, что распределение атомов в решетке твердой однородной фазы может изменяться. При этом имеет место не образование новой фазы, растущей за счет старой из центров кристаллизации, а однородное изменение внутреннего строения всей фазы, перераспределение (*re-sorting*) атомов внутри каждого элемента структуры. Возможность подобного процесса, как уже упомянуто, рассматривалась Тамманом; обнаружен же он был Иогансоном и Линде в сплавах меди с золотом ^{3,4}. Процесс этот в сплаве AuCu подробно изучен Делингером и Графом ⁶. Более сложный пример того же процесса в системе железо-алюминий изучался Брэдли и Джэем ⁷. Сущность происходящего при этом процессе изменения решетки ясна из рис. 4.

Рис. 4а изображает решетку сплава железа с алюминием, состав которого соответствует формуле Fe_3Al . Если этот сплав получать при быстром охлаждении расплава, то структура его будет такой, как представлено в левой части рисунка. Атомы железа расположены в вершинах кубов. В центрах кубов беспорядочно размещены разные количества атомов железа и алюминия. Число центров равно числу вершин, и поэтому, если половиня заштрихованных центров занята алюминием, то составу всего сплава отвечает формула Fe_3Al .

Если вместо закалки подвергнуть сплав медленному охлаждению или отпустить его, атомы алюминия расположатся в правильную систему, и получится структура, изображенная в правой части рисунка. Центры кубов в направлении, параллельном ребру, заняты

попеременно атомами железа и алюминия, и вся структура обладает более правильной симметрией. Нижняя часть рисунка изображает сплав Cu_3Au . В неупорядоченной структуре атомы обоих металлов беспорядочно размещены в узлах гранецентрированной кубической решетки. При отпуске атомы золота располагаются в вершинах кубов, центры же граней, число которых вдвое больше числа вершин, оказываются занятыми атомами меди. Сплав этот принадлежит к числу первых, изученных Иогансоном и Линде. Более сложное преобразование решетки происходит у сплава CuAu . Неупорядоченное состояние и тут изображается левой частью

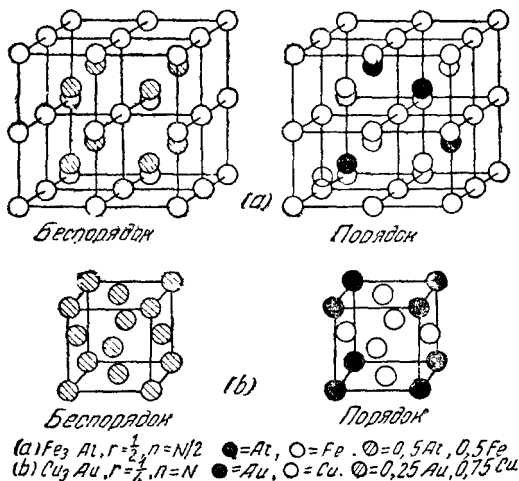


Рис. 4.

рис. 4b, хотя в данном случае имеется равное количество атомов золота и меди, произвольно распределенных между узлами решетки. При упорядочении структуры атомы золота и меди располагаются попеременно, слоями, параллельными одной из трех взаимно перпендикулярных граней куба. Кристалл сплава обладает тетрагональной симметрией, так как структура имеет теперь единственную четверную ось, перпендикулярную перемежающимся слоям атомов Cu и Au .

Подобное правильное распределение атомов между положениями более простой основной решетки называется сверхструктурой (*Überstruktur*). Присутствие сверхструктуры обнаруживается наличием добавочных линий на рентгенограмме Дебая, как показано на рис. 5. На всех трех дебаеграммах рисунка присутствует одна и та же система интенсивных линий. Эти линии принадлежат кубической пространственно-центрированной решетке, характерной для всех железо-алюминиевых сплавов с составом от Fe до FeAl . Если бы атомы железа и атомы алюминия были размещены в решетке произвольным образом, то при любом соотношении Fe и Al

получалась бы одна и та же простая рентгенограмма, идентичная с верхней рентгенограммой рисунка, полученной от сплава Fe_3Al , подвергнутого закалке. Средняя рентгенограмма соответствует отпущенному сплаву с тем же составом Fe_3Al . Добавочные линии, имеющиеся на рентгенограмме, указывают на то, что вследствие упорядоченного распределения разнородных атомов в решетке появились новые отражающие плоскости. Появление новых плоскостей, пожалуй, лучше всего иллюстрируется рис. 4б. В решетке, изображенной с левой стороны рисунка, в направлении, перпендикулярном грани куба, одинаковые плоскости повторяются с промежутком $\frac{a_w}{2}$, где a_w — ребро куба, тогда как в структуре, изображенной справа, где отделившиеся атомы золота занимают вершины кубов, расстояние между одинаковыми плоскостями равно уже a_w . Переводя это на язык дифракции рентгеновских лучей, в первом случае мы получаем отражения 200, 400 и т. д., тогда как во втором случае получают отражения 100, 200, 300. . . всех порядков. Добавочные линии на средней рентгенограмме рис. 5 обязаны своим возникновением сверхструктуре, изображенной на рис. 4а (справа). Нижняя рентгенограмма получена от сплава FeAl .

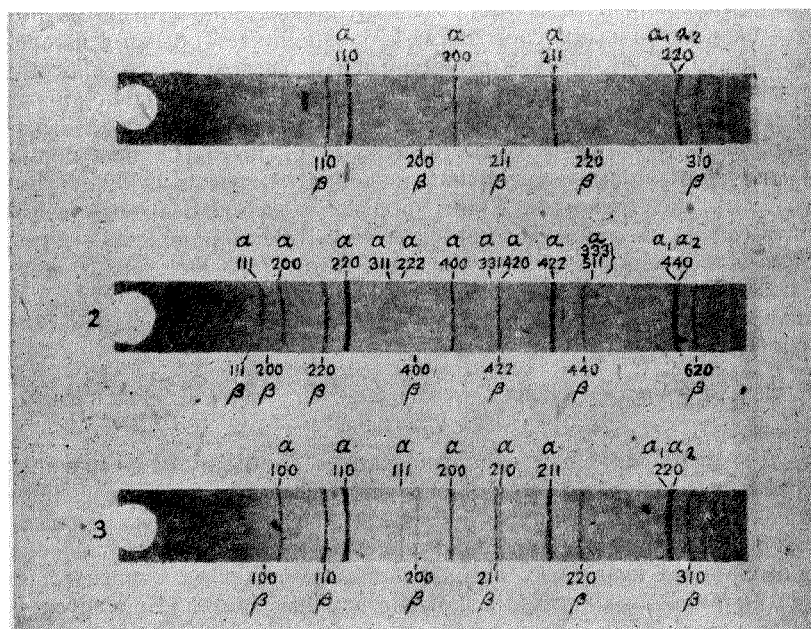


Рис. 5. Дебаеграммы сплавов $\text{Fe}-\text{Al}$, снятые на K -излучении железа. 1. Fe_3Al 25% Al , закалка 700°C ; пространственно-центрированная кубическая решетка. Произвольное распределение Fe и Al . 2. FeAl 25% Al . Отпущенный сплав. Состав идеально Fe_3Al . 3. FeAl 50% Al . Структура, CsCl как для закаленного, так и для отпущенного сплава

В этом сплаве атомы железа занимают вершины кубов, атомы алюминия — центры. В результате разделения атомов по этому правилу появляется новая система добавочных линий на рентгенограмме.

Если подобное разделение атомов происходит лишь частично, то линии сверхструктуры выходят менее интенсивными, при вполне произвольном распределении они совершенно исчезают. Путем фотометрирования линий сверхструктуры и сравнения их интенсивности с линиями основной (фазовой) решетки можно получить суждение о степени упорядоченности структуры. Брэдли и Джэй в вышеупомянутом исследовании проследили процесс разделения атомов для всех железо-алюминиевых сплавов, состав которых изменяется в промежутке между Fe и FeAl.

Подобные процессы перехода от упорядоченной структуры к беспорядочной и обратно (order-disorder transformations) отличаются некоторыми очень интересными особенностями. Прежде всего, они не похожи на обычные фазовые превращения. Мы не имеем в них двух отчетливо отграниченных фаз — вполне упорядоченной и вполне беспорядочной, — с резким переходом от одной к другой, как в случае перехода из твердого состояния в жидкое. Наоборот, наблюдаются все промежуточные стадии. С другой стороны, проблема эта представляет большой интерес в теоретическом отношении. Атомы распределяются между определенными положениями различными способами, что напоминает обычные школьные задачи, в которых требуется найти всевозможные способы размещения цветных шаров в ряде ящиков. Каждому из подобных размещений соответствует определенное значение энтропии, выражение которого может быть написано. С помощью некоторых чрезвычайно простых допущений можно также вычислить внутреннюю энергию структуры. Таким образом оказывается возможным найти путь к термодинамической трактовке проблемы — путь, чрезвычайно легко интерпретируемый и который мне лично, признаюсь, дал значительно более ясное представление о смысле таких терминов, как „свободная энергия“ и „термодинамическое равновесие“.

VIII. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ УПОРЯДОЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ

Течение процесса и отношение его к фазовым превращениям рассматриваются в работах Борелиуса, Йогансена и Линде⁸, Горского⁹, а также Делингера и Графа¹⁰. Недавно Е. Дж. Вильямсом и мной¹¹ было опубликовано теоретическое исследование, основанное на некоторых очень простых допущениях относительно энергии различных атомных конфигураций; работы Борелиуса¹² и Делингера¹³, появившиеся примерно в то же время, резюмируют выводы, к которым пришли упомянутые исследователи. Если я в данном разделе придерживаюсь нашего метода изложения, то лишь вполне отдавая должное работам названных авторов.

В общем случае, как впрочем выяснилось и из опытов с закаленными и отпущенными сплавами, очевидно, что упорядоченная

сверхструктура является стабильным состоянием при низких температурах, так как внутренняя энергия для упорядоченного распределения атомов меньше, чем для неупорядоченного. При высоких температурах тепловое движение атомов становится слишком сильным, и порядок оказывается нарушенным.

Проследим процесс превращения в сплаве, содержащем два рода атомов A и B , предполагая все время, что сплав находится в термодинамическом равновесии при любой температуре. Степень упорядоченности структуры может быть определена параметром S , изменяющимся от 1 для случая совершенно упорядоченной структуры до 0 для совершенно беспорядочного распределения. Величина S является линейной функцией вероятности нахождения данного атома в „правильной“ плоскости, т. е. в том положении, которое он должен был бы занимать в совершенно упорядоченной структуре.

При низких температурах все атомы занимают правильные положения. Предположим, что для перемещения одного атома A из правильного положения в какое-либо другое, „неправильное“ (включая сюда также перемещение атома B из какого-либо другого положения на его место, „неправильное“, поскольку там должен находиться атом A), требуется затратить работу W_0 . Спрашивается, сколько атомов при возрастании температуры будет находиться в любых моменты в неправильных положениях?

Если бы величина работы была постоянной, дело свелось бы к очень несложной термодинамической задаче. Ответ представлен непрерывной кривой рис. 6. При возрастании температуры все большее число атомов оказывается вне правильных положений. При очень высоких температурах кривая приближается к $S = 0$, и распределение становится вполне произвольным.

Однако мы не имеем права предполагать, что W_0 постоянно. Первоначально любой атом решетки занимает какое-либо положение во вполне упорядоченной структуре, и для того чтобы переместить его, необходимо преодолеть силы взаимодействия его с вполне определенными окружающими его атомами. Энергия, необходимая для этого, есть W_0 . При возрастании беспорядка некоторые из окружающих атомов окажутся в неправильных положениях, и работа перемещения A уменьшится. В конце концов, когда распределение атомов становится произвольным, различие между „правильными“ и „неправильными“ положениями исчезает, и атомы в среднем переходят из положения в положение без затраты работы. Мы можем принять, что в состоянии со степенью упорядоченности S работа перемещения равна $W = W_0 S$.

Если теперь изобразить на диаграмме состояние равновесия при

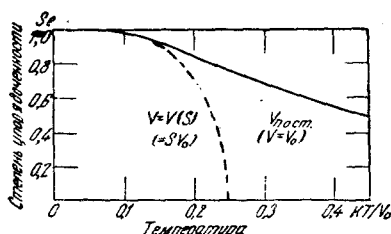


Рис. 6.

любой температуре, мы получим пунктирную кривую рис. 6. При низких температурах обе кривые совпадают, но по мере возрастания температуры структура оказывает все меньше сопротивления разрушающему ее тепловому движению, и под конец кривая круто падает вниз к значению $S=0$ (полный беспорядок). Выразаясь фигурально, можно сказать, что „в деморализованной структуре воцаряется полный беспорядок“. Очень важно отметить, что окончательное разрушение порядка наступает при некоторой определенной критической температуре T_k . В приблизительных рассуждениях для случая сплава с равным количеством атомов A и B , приведенных в нашей работе, критическая температура определяется соотношением

$$\frac{kT_k}{W_0} = 0,25, \quad (3)$$

где k — константа Больцмана. Более точный расчет Бете дает несколько меньшее значение T_k .

Факт наличия критической точки не обособлен в ряду подобных явлений. Аналогичное рассуждение применялось для объяснения точки Кюри у ферромагнитных веществ; недавно Фаулер¹⁴, идя сходным путем, объяснил существование критической точки, при которой молекулы твердого тела перестают вращаться. Свойство это является характерным термодинамическим признаком упорядоченной структуры, в которой сила, удерживающая какой-либо элемент в надлежащем ему положении, зависит от степени нахождения соседних элементов в положениях, им надлежащих, — от „общественного мнения“, если можно воспользоваться такой аналогией. Каждая такая структура подвержена внезапной „деморализации“, достигающей кульминационного пункта в критической точке.

Проследим теперь описанный переход в обычных процессах фазовых превращений. Начнем опять с низких температур, предполагая попрежнему сплав в состоянии равновесия; теплота, сообщаемая сплаву, затрачивается не только на возрастание теплового движения, но и на перемещение атомов из правильных положений в неправильные. Теплоемкость сплава поэтому должна быть выше нормальной, принимая нормальную величину теплоемкости в согласии с законом Дюлонга и Пти. Этот избыток теплоемкости, увеличиваясь с возрастанием температуры, достигает наибольшей величины в непосредственной близости критической точки, где изменение упорядоченности протекает наиболее интенсивно; затем теплоемкость внезапно уменьшается до нормального значения и остается такой выше критической температуры, так как дальнейшее изменение степени упорядоченности структуры уже невозможно.

Рис. 7 изображает изменение теплоемкости в зависимости от температуры для β -латуни приблизительноного состава CuZn . Около 470° этот сплав претерпевает хорошо известное превращение, причем выше этой температуры существует модификация β , ниже ее — модификация β' . Не может быть сомнения, что мы имеем здесь дело с переходом от упорядоченной структуры к беспорядочной.

При высоких температурах атомы Си и Zn произвольно распределены между узлами пространственно-центрированной кубической решетки. Ниже 470° атомы начинают разделяться, распределяясь между вершинами и центрами кубов. Форма кривой в точности совпадает с той, которую мы вывели теоретическим путем. Эта кривая получена Сайксом¹⁵, построившим остроумный прибор для проверки предсказаний нашей теории,—прибор, который по всей вероятности найдет себе широкое применение.

При этом, ни поглощения, ни выделения скрытой теплоты в критической точке не происходит. Степень упорядоченности, а следовательно, и внутренняя энергия являются непрерывными функциями температуры, хотя скорость изменения ее с температурой (теплоемкость) и терпит разрыв в критической точке. На кривой перехода β -латуни в β' -латунь не имеется горизонтального участка, характеризующего обычные фазовые превращения, а наблюдается лишь замедление скорости охлаждения.

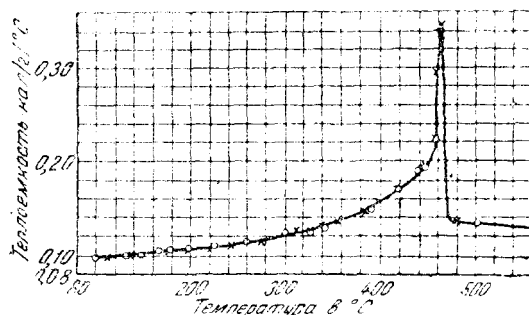


Рис. 7. Теплоемкость β -латуни, содержащей 49,06% Zn

Количественную проверку теории можно произвести следующим образом: мы видели, что критическая температура определяется соотношением

$$\frac{kT_c}{W_0} \sim 0,25.$$

Возможно также вычислить полное изменение энергии при переходе от беспорядка к порядку (без учета тепловых колебаний). Оно дается уравнением

$$E_0 - E_1 = \frac{NW_0}{8}, \quad (4)$$

в котором N есть число атомов в куске сплава. Для любой промежуточной степени упорядоченности S

$$E_0 - E_1 = \frac{NW_0 S^2}{8}.$$

Подставляя W_0 из (3),

$$E_0 - E_1 = \frac{Nk T_k S^2}{2} = \frac{RT_k S^2}{2}, \quad (5)$$

если принять N за Лошмидтово число, так что $Nk = R$.

Зная T_k , можно, таким образом, вычислить изменение энергии при упорядочении структуры. Величина этого изменения может

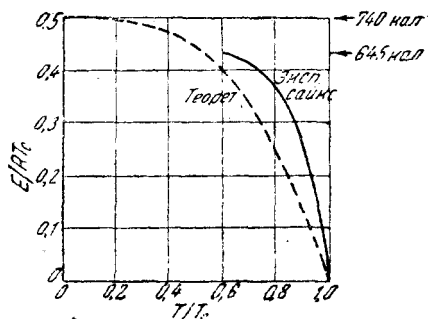


Рис. 8.

быть получена и экспериментально путем измерения на диаграмме рис. 7 площадей, ограниченных кривой наблюдаемой теплоемкости и кривой, представляющей собой нормальную теплоемкость, обязанную своим происхождением только тепловому движению атомов. Величина последней может быть определена с хорошей точностью. Сравнение теории с экспериментом проведено на рис. 8. Результаты сравнения в общем благоприятны для теории. Эксперимент показывает несколько более быстрое возрастание энергии, нежели предсказывает теория, но результирующее изменение ее близко совпадает с теоретическим. Именно, при критической температуре 470° теория дает цифру 740 кал, тогда как измерения Сайкса дали 640 кал для куска латуни весом $\frac{A_1 + A_2}{2}$,

где A_1 и A_2 — атомные веса цинка и меди.

Процесс перехода от беспорядка к порядку может быть также прослежен с помощью измерения электропроводности. Электрическое сопротивление при беспорядочном распределении атомов значительно превышает величину сопротивления, обязанного своим происхождением одним тепловым колебаниям атомов, причем избыток его не зависит от температуры. Причина электрического сопротивления в обоих случаях одна и та же: именно, постоянные нарушения решетки благодаря неправильностям произвольного распределения, в одном случае, и флуктуирующие нарушения решетки благодаря тепловому движению в другом. Рис. 9 показывает различие между теорией и экспериментом.

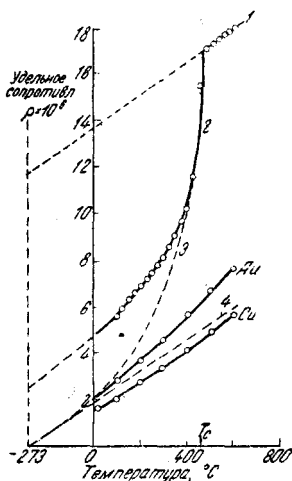


Рис. 9. Сплав AuCu. 1. $R_0 = R_a + \alpha_0 T$ полный беспорядок. 2. Экспериментальная кривая Курнакова и Агеева. 3. Теоретическая кривая (R_s) . Степень упорядоченности, соответствующая равновесию. 4. $R_1 = \alpha_1$ полный порядок

В случае сплава Cu_3Au процесс превращения протекает несколько иначе. Теоретическое исследование показывает, что при критической температуре структура внезапно переходит от беспорядка — выше температуры T_k — к частичному порядку — ниже T_k ($S \propto 0,4$) и при дальнейшем понижении температуры становится все более упорядоченной. Сайкс, измерявший теплоемкость сплава Cu_3Au , нашел, что последняя около критической температуры достигает очень высокого максимума, причем в этой точке имеет место большое изменение энергии. Повидимому, изменение теплоемкости здесь происходит скачкообразно, но переход оказывается несколько смягченным температурными градиентами в образце. Полное изменение энергии и в этом случае находится в хорошем соответствии с теоретически вычисленным значением.

IX. СРАВНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕХОДА ОТ БЕСПОРЯДОЧНОЙ СТРУКТУРЫ К УПОРЯДОЧЕННОЙ С ФАЗОВЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ

Состояние равновесия сплава можно определить, либо выражая условие, что в течение любого промежутка времени равное количество атомов переходит из упорядоченных положений в беспорядочные и наоборот, или же составляя выражение его „свободной энергии“ F и используя то обстоятельство, что при равновесии свободная энергия равна минимуму, т. е. $\frac{\partial F}{\partial S} = 0$. Такого формального пути придерживаются Борелиус и Делингер. Является уместным коснуться здесь соотношения между процессами упорядочения структуры и обычных фазовых переходов. Свободная энергия определяется, как

$$F = U - TS, \quad (6)$$

где U обозначает внутреннюю энергию, T — температуру, а S — энтропию структуры. Как во всех подобных вопросах, мы имеем здесь дело лишь с разностями величин F , U и S для двух различных состояний. При низких температурах условие минимума для F совпадает с условием минимума для U и требует $S = 0$, т. е. полной упорядоченности структуры. При высоких температурах член, содержащий S , становится значительным, так как вероятность беспорядочного распределения возрастает, и S уменьшается.

Основная трудность проблемы заключается в получении выражения для U . Мы основывались при этом на взаимодействиях в структуре сплава, тогда как Борелиус и Делингер принимают общие выражения внутренней энергии через степень упорядоченности и показывают, что путем подбора правильного выражения можно объяснить поведение сплава. Мы примем, что

$$U_s = U_0 + \alpha S^2, \quad (7)$$

как было указано в предыдущем. Разность энтропии для состояний с различной степенью упорядоченности является независимой (в пер-

вом приближении) от температуры и дается выражением

$$\varphi_s - \varphi_0 = k \lg \frac{P_s}{P_0}, \quad (8)$$

в котором P_s и P_0 обозначают вероятности двух состояний и могут быть непосредственно получены из геометрии структуры как функции S . P_0 для беспорядочного состояния больше, чем P_s для состояния со степенью упорядоченности S .

В случае фазового превращения, например перехода из жидкого состояния в твердое, кривая F, T для $F_{\text{жс}} - F_{\text{тс}}$ соответствует изображенной на рис. 10а. При определенной температуре $T_{\text{пл}}$ две кривые пересекаются. Так как вещество в равновесии обладает наинизшей возможной свободной энергией, ход изменения его изображается сплошной кривой рис. 10а, причем в точке плавления $T_{\text{пл}}$ происходит переход от твердого состояния к жидкому. Внезап-

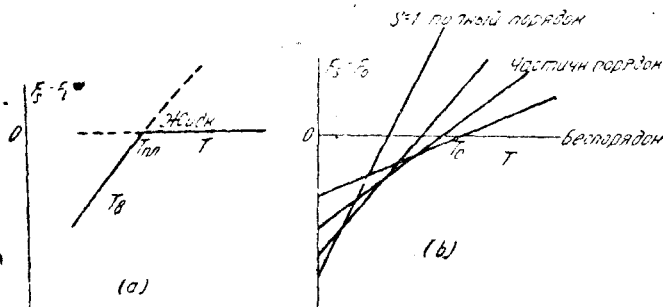


Рис. 10.

ное изменение направления кривой соответствует выделению скрытой теплоты, численно равной изменению $T \frac{dF}{dT}$. Сравним теперь с этой диаграммой диаграмму перехода от упорядоченного состояния к беспорядочному. В этом случае имеется еще переменный параметр S , определяющий степень упорядоченности структуры. Вместо двух кривых, соответствующих одна — жидкому, другая — твердому состоянию, мы имеем семейство кривых, соответствующих различным значениям параметра. Они показаны на рис. 10б.

Каждая из F, T -кривых представляет собой прямую линию, определяемую уравнением

$$F_s - F_0 = U_s - U_0 - T(\varphi_s - \varphi_0),$$

начинающуюся ниже оси абсцисс, так как разность $U_s - U_0$ отрицательна, и направленную вверх, так как отрицательно также и $\varphi_s - \varphi_0$ (ибо значение энтропии для беспорядочного состояния больше, чем для упорядоченного). Состояние равновесия при всех температурах является состоянием наинизшей свободной энергии. Это состояние изображается огибающей семейства кривых, как явствует из рисунка. При любой температуре степень упорядочен-

ности структуры сплава соответствует прямой, касающейся огибающей в точке, соответствующей данной температуре. При возрастании температуры кривая, в конце концов, сливается с линией полного беспорядка $S=0$, и поэтому, поскольку не происходит изменения $T \frac{dF}{dT}$, переход сплава к произвольному распределению не сопровождается выделением скрытой теплоты.

В случае сплава Cu_3Au огибающая пересекает прямую $S=0$, а не сливается с ней, и поэтому имеет место выделение скрытой теплоты.

Эренфест назвал фазовые превращения, происходящие без выделения скрытой теплоты, „фазовыми превращениями второго рода“. Описанные выше превращения в сплавах, как уже указано было Делингером, представляют собой пример эренфестовской концепции. Соотношение их с процессами обычных фазовых превращений весьма наглядно иллюстрируется с помощью F , T -диаграмм.

Х. ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ СПЛАВА

Сплав, который подвергается отпуску, не находится вначале в состоянии равновесия. При высокой температуре тепловое движение становится достаточно интенсивным, чтобы вызвать перераспределение атомов, и сплав постепенно приближается к состоянию равновесия. В большинстве случаев процессы, имеющие место при отпуске, чрезвычайно сложны с теоретической точки зрения, включая в себя, например, рост кристаллов или отделение новой твердой фазы. В частном случае перехода к упорядоченной структуре процесс представляется сравнительно простым, так что оказывается возможным дать теоретическое истолкование различного эффекта термической обработки.

Мы предположили выше, что сплав находится в состоянии равновесия, и атомы с легкостью меняют положение. Для этого требуется, чтобы каждый атом мог получить необходимое для перехода количество тепловой энергии W . Атомы металла колеблются с частотой, приблизительно равной 10^{13} колебаний в секунду, так что в течение одной секунды они производят огромное количество попыток переменить положение. Если при одной из этих попыток атом случайно будет обладать тепловой энергией порядка W и к тому же двигаться в должном направлении, то произойдет перемена положения.

В работе Вильямса и Брэгга вопрос подвергнут теоретическому рассмотрению, результаты которого в итоге могут быть представлены следующим образом. Время релаксации сплава τ определяется как время, за которое отклонение его от состояния равновесия достигает $\frac{1}{e}$ первоначальной величины; τ определяется по формуле

$$\tau = Ae^{\frac{W}{kT}},$$

где W — энергетический барьер, который должен быть преодолен, тогда как A — константа, порядок величины которой может быть

вычислен. A имеет величину около $10^{-12 \pm 2}$. Если нам известно время релаксации при какой-либо одной температуре, то это приближенное значение A дает возможность вычислять время релаксации для других температур. Если, например, τ при температуре T_1 равняется одной секунде, то мы находим, что для

$$\frac{T}{T_1} = 1,2 \quad \tau = 0,01 \text{ сек}$$

$$\frac{T}{T_1} = 1 \quad \tau = 1 \text{ сек. (по определению)}$$

$$\frac{T}{T_1} = 0,8 \quad \tau = 17 \text{ мин.}$$

$$\frac{T}{T_1} = 0,6 \quad \tau = 3 \text{ года.}$$

$$\frac{T}{T_1} = 0,5 \quad \tau = 30\,000 \text{ лет.}$$

Это в свою очередь дает возможность сравнивать эффекты быстрой, допустимой на практике, закалки и самого замедленного, в пределах возможности, отпуска. Если отпуск производится при охлаждении, в 10^5 раз более замедленном, чем при закалке, то сплав остается в состоянии, характерном для температуры на 30% более низкой, нежели та, что соблюдалась при закалке. Очень грубые определения скоростей служат для определения их пределов, так как τ меняется в зависимости от температуры с необычайной быстротой.

Полезно отметить, что, когда $\tau = 1$ сек, то kT равняется $W/30$. Иными словами, энергия барьера W приблизительно в 30 раз превышает среднюю энергию одной степени свободы.

Малочисленность разнообразных состояний, достижимых путем отпуска и закалки, объясняет редкость случаев, подобных Fe_3Al , Cu_3Au , CuAu , в которых сплав может сохраняться в упорядоченном или беспорядочном состоянии, при помощи термической обработки.

Критическая температура порядка величины T должна заключаться в пределах этого узкого ряда. В большинстве случаев либо сплав переходит к упорядоченному состоянию при любой скорости закалки (высокая T_k), либо атомное перемещение прекращается до того, как достигнута критическая температура, так что он постоянно пребывает в беспорядочном состоянии (низкая T_k).

В заключение я хочу рассмотреть картину строения сплава, к которой приводит весь этот ряд соображений. Рентгенографическое исследование твердого состояния вызвало необходимость пересмотреть с новых точек зрения многие из обобщений химии и в частности идею химической молекулы и связей валентности; новая механика объяснила различные типы атомных ассоциаций. Один из первоначальных результатов рентгенографического анализа — структура хлористого натрия — опровергнул существование „молекул NaCl “

—идею, уже тогда сомнительную. Было установлено, что равенство в числе атомов натрия и хлора в твердой структуре является следствием правильного чередования ионов Na^+ и Cl^- с равными и противоположными электростатическими зарядами. Идея молекулы как некоего целого еще сохраняется в применении к органическим молекулам, где образуются прямые связи между атомами, но там, где речь идет о неорганических соединениях, пересмотр ее необходим. Термин „валентность“ приобретает иное значение.

Понятие молекул еще менее применимо в случаях соединений, образуемых металлами. В неорганических соединениях, поскольку там нет молекул, уравнивание определенных электростатических зарядов положительных и отрицательных ионов требует, чтобы пропорция этих ионов выражалась целыми числами. Состав соединения выражается определенной формулой. Я должен несколько ограничить это утверждение, так как известны многие случаи, где, например, один двухвалентный ион может быть в той или иной степени заменен двумя одновалентными ионами, так что правило отношения целых чисел нарушается. Как бы то ни было, равновесие электростатических зарядов подчиняет состав определенным законам.

Иначе обстоит со сплавами. Все компоненты сплава электроположительны. Хотя законом Юм-Розери и теорией Джонса указывается наличие определенного числа атомов в элементарной ячейке, все же они не требуют, чтобы отношение разнородных атомов выражалось простым целыми числами. Эти целые числа входят в картину структуры лишь в том случае, если существует возможность образования упорядоченных сверхструктур. Идеальная сверхструктура требует простых отношений. Именно потому характерные особенности проявляются в фазах с составом, отвечающим этим идеальным соотношениям, как 1:1 или 1:3. Небольшой избыток той или иной компоненты портит идеальную сверхструктуру и непропорционально изменяет свойства сплава. Например, можно ожидать резкого минимума электрического сопротивления при составе, который допускает идеальную сверхструктуру.

Если заключить из этих особенностей, что существует „соединение“ CuZn или AuCu_3 и что избыточные атомы того или иного рода в случае неидеальной пропорции „растворены“ в этом соединении, то при слишком буквальном понимании такое заключение окажется ошибочным. Подобные формулы служат удобными ярлыками для рядов фаз, но из них не следует заключать, что существуют группы CuZn или AuCu_3 и отдельные растворенные атомы. Все атомы всякого металла играют одинаковую роль в структуре.

Естественно, что теория, как здесь и подчеркнуто, преувеличивает одни моменты и пренебрегает другими. Могут встретиться переходные случаи, свидетельствующие о приближении сплава к химическому соединению обычного типа, когда преобладающее значение приобретают иные факторы.

Наше понимание химической природы структуры сплавов

находится в увлекательной стадии, когда широкие горизонты нового знания открываются впереди, и я сочту себя удовлетворенным, если мне удалось с должной широтой обрисовать их перед вами.

— — —

ЛИТЕРАТУРА

1. A. J. Bradley a. J. Thewlis, Proc. Roy. Soc. A, **112**, 678, 1926.
2. A. J. Bradley a. C. H. Gregory, Phil. Mag., **12**, 143, 1931.
3. G. Tammann, Z. anorg. Chem., **107**, 1, 1919.
4. C. H. Johansson a. J. A. Linde, Ann. Physik, **78**, 439, 1925.
5. H. Jones, Proc. Roy. Soc., A **144**, 225, 1934.
6. U. Dehlinger u. L. Graf, Z. Physik, **64**, 359, 1930; **68**, 535, 1931, **74**, 267, 1932, **79**, 55, 1932; **83**, 832, 1933; Z. physik. Chem., **26**, 343, 1934.
7. A. J. Bradley a. A. H. Jay, Proc. Roy. Soc., **136**, 210, 1932.
8. G. Borelius, C. H. Johansson a. J. O. Linde, Ann. Physik, **86**, 291, 1928.
9. W. Gorsky, Z. Physik, **50**, 64, 1928.
10. U. Dehlinger u. L. Graf, Z. Physik **64**, 359, 1930; U. Dehlinger, Z. Physik, **68**, 535, 1931; **74**, 267, 1932; **79**, 55, 1932, **83**, 832, 1933.
11. W. L. Bragg a. E. J. Williams, Proc. Roy. Soc., A **145**, 699, 1934.
12. G. Borelius, Ann. Physik, **20**, 57, 1934.
13. U. Dehlinger, Z. physik. Chem., **26**, 343, 1934.
14. R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc., A **149**, 1, 1935.
15. C. Sykes, Proc. Roy. Soc., **143**, 422, 1935.
16. W. Hume-Rothery, J. Inst. Metals, **35**, 315, 1926.