

ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ ¹⁾

Ф. Г. Никс и В. Шокли, Нью-Йорк

ЧАСТЬ II.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СВЕРХСТРУКТУР

Теории, рассмотренные в первой части, касались преимущественно двух основных атрибутов превращений упорядочения: самого состояния порядка и энергетических величин. Мы рассмотрим теперь измерения энергии превращения, а также определения теплоемкостей при различных температурах и сравним их с теоретическими выводами. Затем мы опишем результаты рентгенографического исследования упорядоченных структур и сравним эти опытные данные с требованиями теории, помня, что по представлению о взаимодействии ближайших соседей в упорядоченной структуре каждый атом должен быть окружен наибольшим возможным числом неодинаковых с ним атомов.

Теория также показывает, как в некоторых простых случаях должна изменяться с концентрацией „точка Кюри для упорядочения“, температура, при которой при охлаждении появляется порядок на далеких расстояниях. Мы сравним и эти выводы теории с экспериментальными результатами. Наконец, мы рассмотрим влияние упорядочения на механические, магнитные и электрические свойства сплавов.

§ 14. Измерения теплосодержания

Точные измерения теплоемкостей при превращениях упорядочения — разупорядочения дают величины, которые можно сравнить с приведенными выше теоретическими выводами. Метод смешения, обычно применяемый для определения теплоемкостей твердых тел при высоких температурах, не дает здесь результатов, достаточно точных для сравнения с теорией, особенно в интересной области вблизи точки Кюри для упорядочения. Сайксом^{35R, 36N} и его сотрудниками было предложено видоизменение вакуумного калориметра Нернста для получения отдельных значений теплоемкостей при различ-

¹⁾ Продолжение, см. Успехи физич. наук, XX, 344, 1938.

ных температурах; до некоторой степени аналогичное видоизменение было независимо от него предложено Мозером^{36F}. Изменение, предложенное Сайксом, в основном заключается в применении образца в форме закрытого полого цилиндра, помещенного внутри второго полого медного цилиндра и теплоизолированного от него. Внешний цилиндр нагревается обычной навитой на него печью сопротивления, а внутренний цилиндр — образец, нагревается независимо небольшой вспомогательной нагревательной спиралью. Соответствующим подбором сил токов оба цилиндра могут поддерживаться при почти одинаковой температуре, и, следовательно, могут быть сведены к минимуму потери на излучение. Зная количество энергии, затрачиваемой на нагревание образца, и скорость возрастания температуры последнего, введя определенные поправки (на радиационные потери и т. п.), можно получать при различных температурах истинные теплоемкости.

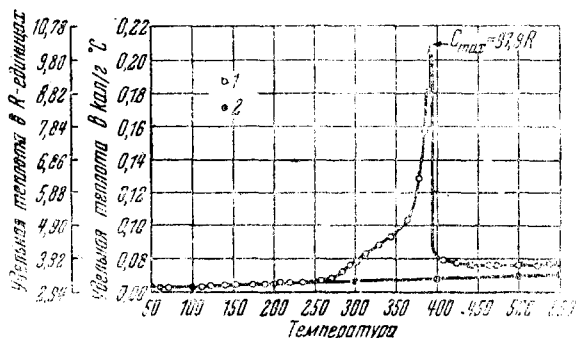


Рис. 33. Зависимость теплоемкости от температуры для сплава Cu_3Au изображается кривой 1. Кривая 2 вычислена из теплоемкостей Cu и Au по правилу смешения

Рис. 33 дает кривую зависимости „аномальной“ теплоемкости от температуры^{36K} (кривая со светлыми кружками) для сплава Cu_3Au , который был предварительно упорядочен путем медленного охлаждения со скоростью 30 град/час от 450°. Кривая, отмеченная черными кружками, была получена из опытных значений теплоемкостей для Cu и Au в предположении годности для сплава правила Коппа—Неймана. Наблюдаемые теплоемкости лишь незначительно отличаются от вычисленных по этому способу при температурах ниже 225°; при этой температуре мы замечаем, что начинается отступление от полной упорядоченности. Кривая теплоемкости имеет максимум примерно при 391° — точке Кюри для упорядочения. Выше нее она не совпадает сразу с прямой Коппа—Неймана, но приближается к последней при более высоких температурах. Таким образом аномальная теплоемкость наблюдается как выше, так и ниже точки Кюри.

Рис. 34 представляет аналогичную кривую для β -латуни, взятую

из работы Сайкса и Вилкинсона^{7Р}, показывающую со значительными подробностями ход теплоемкости вблизи точки Кюри для упорядочения. Рис. 4 (см. часть 1) был получен Мозером^{36F} также для β -латуни; он обнимает большую область температур, чем рис. 34. На последней кривой мы замечаем, что спад теплоемкости после достижения максимума простирается почти на 10° . Ниже мы вернемся к этому вопросу при сравнении опытной кривой с теорией.

На рис. 35 мы приводим кривые теплоемкости^{37P} для некоторых других концентраций сплава Cu—Zn . Последние содержат меньше Zn , чем β -латунь (рис. 4), и лежат в области $\alpha + \beta$, так что сплав состоит не из одной β -фазы, как на рис. 4, а представляет собой

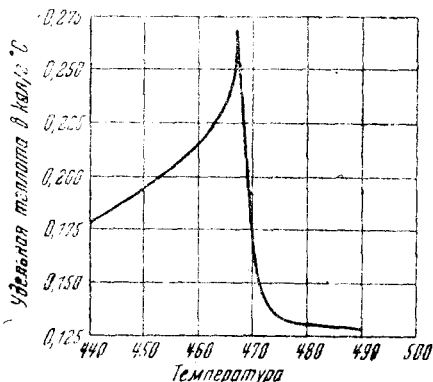


Рис. 34. Зависимость теплоемкости от температуры для β -латуни, содержащей 50,4 атомн. % Zn

смесь β -фазы с α -фазой. Самая нижняя кривая относится к чистой α -фазе; излом на кривой теплоемкости около 200° еще не может быть объяснен. Вторая кривая соответствует смеси α - и β -фазы, состоящей преимущественно из α -фазы. Остальные кривые соответствуют большему содержанию Zn и, следовательно, богаче β -фазой. Пик на кривых обусловлен наличием β -фазы, и высота его возрастает с увеличением содержания последней; однако, так как состав β -фазы изменяется лишь незначительно, то не происходит изменения точки Кюри для упорядочения.

Энергия превращения сплава может быть получена интегрированием кривой теплоемкости или определена непосредственно простым измерением энергии, необходимой для перевода частично упорядоченного образца от температуры T к температуре, лежащей

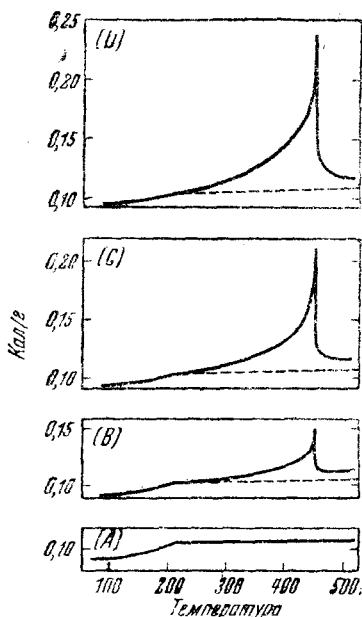


Рис. 35. Зависимость теплоемкости от температуры для ряда сплавов Cu—Zn . А — для чистой α -латуни, содержащей 36,80 атомн. % Zn ; В, С, D относятся к сплавам в области $\alpha + \beta$, содержащим соответственно 41,09; 43,44 и 45,64 атомн. % Zn

непосредственно выше точки Кюри для упорядочения. На рис. 36 представлена такая экспериментально полученная кривая^{36к} для сплава Cu_3Au с рассмотренными выше теоретическими кривыми, получающимися из теории Бете — Пайерльса. На рис. 37 мы даем зависимость энергии превращения от состава сплава для ряда сплавов $\text{Cu}—\text{Zn}$, определенную Сайксом и Вилкинсоном^{37р}. Возрастание энергии превращения с увеличением содержания Zn в двухфазной области $\alpha + \beta$, как и раньше, обусловлено увеличением содержания β -фазы. Кривая впервые показывает, как энергия превращения изменяется в функции от концентрации для сплавов, состоящих из

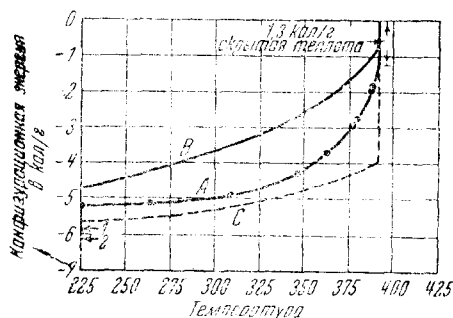


Рис. 36. Зависимость энергии превращения от температуры для Cu_3Au ; *A* — экспериментальная кривая, *B* — Брэгг и Вильямс, *C* — Пайерльс, 1 — полный порядок по Пайерльсу, 2 — полный порядок по Брэггу и Вильямсу

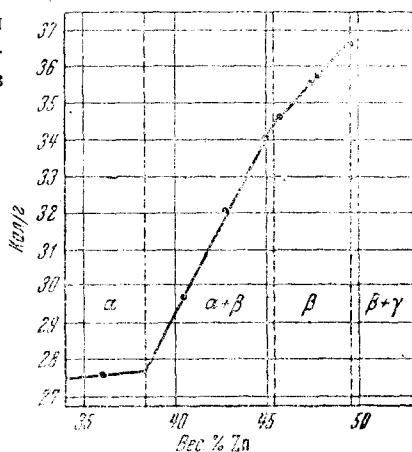


Рис. 37. Энергия, поглощаемая при превращении ряда сплавов $\text{Cu}—\text{Zn}$ от 240 до 500°С

чистой β -фазы, не обладающих составом CuZn , необходимым для образования идеальной сверхструктуры. Мы замечаем, что энергия, необходимая для перевода сплава из высокоупорядоченного состояния при 240° в неупорядоченное состояние при 500°, увеличивается с приближением содержания цинка к 50%, т. е. к CuZn . Результаты теоретического исследования Истхопа, представленные на рис. 25, показывают, что энергия превращения со стороны богатой медью β -фазы, соответствующей примерно 45 атомн. % Zn , должна быть в 0,78 раз больше энергии превращения сплава CuZn . Опыты Сайкса и Вилкинсона дают 0,75%, что представляет весьма хорошее согласие.

Сравнивая предсказания теории с экспериментальными кривыми теплоемкости, мы замечаем в общем качественное согласие с результатами Бете и Кирквуда, указанными на рис. 13 для сплавов 50—50 атомного состава, т. е. β -латуни, в частности, в отношении большой теплоемкости выше точки Кюри для порядка на дальних

расстояниях. Теория Брэгга—Вильямса требует, как указывалось выше, чтобы конфигурационная теплоемкость исчезла при температуре выше этой точки. Такое же общее поведение мы видим на рис. 33 для сплава Cu_3Au .

Согласие между теорией и опытом для теплоемкостей непосредственно ниже T_c не слишком удовлетворительно. По данным Сайкса и Джонса^{36H} конфигурационная теплоемкость в этой точке для хорошо упорядоченного Cu_3Au при отсутствии областей, между которыми имелся бы „сдвиг фазы“, составляет $62,0 R$, в то время как теория Брэгга—Вильямса дает (табл. 1) величину $2,4 R$. Экспериментально определенное значение для β -латуни равно $5,1 R$, в то время как теория Брэгга и Вильямса дает $1,5 R$; первое приближение Бете — $1,78 R$, Кирквуд — $2,21 R$. Мы замечаем, что непосредственно ниже T_c разупорядочение сплавов происходит быстрее, чем это следует из теории.

Не следует, однако, придавать серьезного значения количественному расхождению между теорией и опытом, потому что на теплоемкость, которая является производной, весьма сильно влияют маленькие ошибки в теории. Заметим, что для простой кубической решетки результаты Бете и Кирквуда отличаются друг от друга в два раза. В § 12 было приведено объяснение, принадлежащее Мотту; основываясь на электронной теории металлов, он указывает, что действующая упорядочивающая сила должна убывать скорее, чем этого требует любая из этих трех теорий. Результатом явятся более резкое исчезновение порядка, а следовательно, и более высокий пик на кривой теплоемкости.

Быстрый спад кривой зависимости теплоемкости от температуры для β -латуни в области температур непосредственно выше T_c обусловлен, можно думать, переходом когерентного во всем сплаве дальнего порядка на небольшие частично упорядоченные области. Это объяснение аналогично тому, как Мотт и Поттер^{37M} объясняли подобное поведение теплоемкости чистого Ni выше магнитной точки Кюри. Сайкс^{38A} утверждает, что подобное поведение вообще наблюдается в превращениях упорядочения — разупорядочения.

Кривые зависимости энергии превращения от температуры более удобны для сравнения теоретических значений с экспериментальными в окрестностях точки Кюри. На рис. 36 приведены теоретически и экспериментально определенные значения для такого превращения в Cu_3Au . И здесь сплав разупорядочивается быстрее при температурах, близких к точке Кюри упорядочения, чем это следует из теории Брэгга—Вильямса или Бете — Пайерльса, в то время, как для более низких температур получается лучшее согласие. Связь между критической температурой и энергией, необходимой для перевода сплава некоторой более низкой температуры до температуры непосредственно выше критической, примерно совпадает с получаемой из теории. Экспериментальное значение $\frac{RT_c}{E(T_c +)}$

равно 2,60 в сравнении с 2,19 по Брэггу — Вильямсу и 2,38 по Пайерльсу, как указано в табл. 1 (часть I).

Как указывалось в § 1, 2, 4 и 7 части I из работ Брэгга — Вильямса, Бете, Пайерльса и Шоки, следует существование скрытой теплоты для всех концентраций, за исключением сплава 50—50 атомн. %. По данным Сайкса и его сотрудников скрытая теплота наблюдалась в сплавах $\text{Cu}_3\text{Au}^{36\text{H}}$ и $\text{MgCd}^{37\text{V}}$, в то время, как при превращениях в β -латуни $^{37\text{P}}$ и $\text{Pd}^{37\text{V}}$, нет никаких указаний на скрытую теплоту. Из этих четырех случаев для сплавов Cu_3Au и CuZn получается согласие с теорией, для сплавов Cu_3Pd и MgCd такого согласия не получается.

Один из возможных способов объяснения этих расхождений был указан в § 13; там было показано, что характер влияния состояния порядка на дебаевскую температуру может обусловить наличие или отсутствие скрытой теплоты. Хотя правильное объяснение может оказаться совершенно иным, но измерение дебаевских температур этих сплавов представляло бы значительный интерес.

Изменения энтропии, связанные с уничтожением сверхструктуры, были вычислены различными теоретиками; результаты даны в табл. 1. Здесь приведена только конфигурационная часть энтропии с пренебрежением влияний колебаний решетки, электронной теплоемкости и др. Сайкс и Джонс $^{36\text{H}}$ считают, что для Cu_3Au изменение энтропии при переходе от совершенного порядка в состояние при температуре непосредственно выше T_c составляет $0,40 R$ на 1 г атом. Табл. 1 дает для соответствующей величины $\varphi(T_c-)$ значение 0,562 по теории Брэгга — Вильямса и около $0,46 R$ по теории Пайерльса. Последнее значение меньше полученного из теории Брэгга — Вильямса ввиду того, что выше T_c еще существует местное упорядочение; по теории же Брэгга — Вильямса сплав полностью разупорядочен уже при температуре непосредственно выше T_c . То обстоятельство, что экспериментальное значение меньше полученного Пайерльсом, может служить указанием на то, что порядок на близких расстояниях даже больше того, который следует из теории Пайерльса. На рис. 36 имеется еще другое расхождение с теорией Пайерльса: экспериментальная скрытая теплота меньше теоретической. Как указывалось выше, скрытая теплота может очень сильно зависеть от поведения дебаевской температуры, и в § 13 мы показали, как это может приводить к уменьшению энтропии и скрытой теплоты. Соответствующее изменение энтропии для β -латуни было вычислено Сайксом и Вилкинсоном путем экстраполяции к сплаву 50—50 состава и оказалось равным $0,51 R$. Как и в предыдущем случае, оно оказывается меньше значения $0,69 R$, вычисленного по теории Брэгга — Вильямса и значения $0,65 R$, получающегося с учетом порядка на близких расстояниях — из теорий Бете и Кирквуда. Согласие между теорией и опытом для превращения в β -латуни, хотя и не является полным, но все же достаточно для того, чтобы заставить большинство исследователей признать существование

сверхструктуры; совсем недавно это заключение было окончательно подтверждено рентгенографическими данными Джонса и Сайкса³⁷¹.

§ 15. Зависимость точки Кюри для дальнего порядка от состава сплава

Первые исследователи явлений упорядочения заметили, что то, что мы сейчас называем точкой Кюри для дальнего порядка, зависит от состава сплава. Даже малые отклонения состава от простого атомного отношения, необходимого для образования идеальной сверхструктуры, приводят к изменению температуры точки Кюри. Для области состава Cu_3Au имеющиеся данные^{27A, 31A} указывают, что избыток каждого металла стремится понизить эту критическую температуру упорядочения T_c . Теории, основанные на представлении о взаимодействии ближайших соседей, не дают для этого состава максимума критической температуры; по причинам, рассмотренным в § 7 части I, мы полагаем, что это расхождение связано не с математическим приближением, а скорее с определенными физическими свойствами, не учитываемыми теорией и характерными для системы $\text{Cu}-\text{Au}$. Эта точка зрения до некоторой степени подкрепляется данными, относящимися к другим системам, например к $\text{Cu}-\text{Pd}$, в которой упорядоченные структуры образуются при концентрациях, близких к CuPd , но, повидимому, совсем не образуются при концентрации^{32L}, точно соответствующей CuPd .

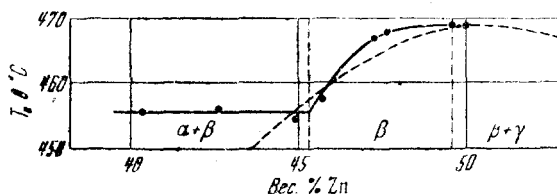


Рис. 38. Зависимость критической температуры упорядочения от состава. Пунктирная линия представляет эту зависимость по теории Истхона

Сплошная кривая на рис. 38 изображает зависимость критической температуры упорядочения от состава сплава для β -фазы латуни по данным Сайкса и Вилкинсона^{37P}. Мы замечаем спадание T_c с уменьшением содержания цинка по мере удаления от состава CuZn . Пунктирная кривая передает зависимость T_c от состава для сплава с пространственно-центрированной решеткой, вытекающую из рассмотренной в § 6 теории Истхона и оказывающуюся в хорошем согласии с опытом.

§ 16. Упорядоченные структуры

Прежде чем рассмотреть упорядоченные структуры, которые, как было показано, существуют в сплавах, мы дадим сначала краткий

обзор основных заключений теории по этому вопросу. Хотя это введение должно служить основой для сравнения теории с опытом, его основной целью является подробное описание некоторых важных сверхструктур.

В § 5 было показано, как в трех случаях гипотеза о взаимодействии ближайших соседей приводит к существованию определенных упорядоченных структур. Кратко говоря, дело обстоит следующим образом: согласно этой гипотезе атомы стремятся образовывать пары из неодинаковых атомов, причем энергия кристалла оказывается в $(-v)$ раз больше числа таких пар; следовательно, наинизшее энергетическое состояние соответствует максимальному числу таких пар. Для сплава состава АВ в пространственно-центрированной решетке это условие максимума пар неодинаковых атомов приводит к структуре CsCl. В последней каждый атом имеет своими ближайшими соседями только атомы другого сорта, и структура, приведенная на рис. 39 (С), является однозначно определенной. Для сплава состава АВ в гранецентрированной решетке теория однозначно приводит к расположению рис. 39 (В).

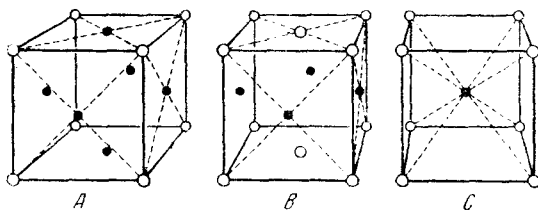


Рис. 39. Упорядоченные структуры (А) Cu_2Au , (В) CuAu : светлые кружки — атомы Au; черные кружки — атомы Cu; (С) CuZn : черные кружки — атомы Cu; светлые кружки — атомы Zn

Здесь каждый атом окружен восемью атомами другого сорта и четырьмя — того же сорта; здесь, не меняя типа решетки, невозможно получить окружения всеми соседями другого сорта. Любое расположение, в котором число неодинаковых соседей меньше восьми, будет обладать согласно теории большей энергией и, следовательно, не будет представлять устойчивого состояния при низких температурах. Третий вид сверхструктуры получается для сплавов состава AB_3 или A_3B в гранецентрированной решетке; он показан на рис. 39 (А); каждый атом компонента меньшей концентрации полностью окружен атомами другого сорта — в соответствии с условием минимума энергии. Для пространственно-центрированной решетки в случае сплава состава AB_2 и A_2B теория не приводит к определенной сверхструктуре; здесь возможны различные размещения атомов, которым соответствует одно и то же минимальное значение энергии. При последующем обсуждении мы увидим, что в одних случаях эти выводы оправдываются, а в других

ред. Последние случаи свидетельствуют о несостоятельности простой теории.

Сплавы системы $\text{Cu} - \text{Au}$ образуют изоморфный ряд твердых растворов и кристаллизуются в гранецентрированной решетке. Согласно нашей теории сверхструктуры должны появляться в Cu_3Au , CuAu и CuAu_3 . Для первых двух сплавов этот вывод оправдывается, как было показано рентгенографическими исследованиями Иогансона и Линде^{27А}; существование сверхструктуры в третьем случае нельзя считать доказанным^{36Б}. Структура Cu_3Au , повидимому, такая, как это следует из теории. Она обладает кубической симметрией и ее гранецентрированная решетка может быть, как это было сделано в § 7, представлена с помощью четырех простых кубических решеток, из коих три состоят из чистой меди, а четвертая — из чистого золота. Аналогично, расположение атомов в сплаве CuAu может быть представлено с помощью четырех таких решеток: двух — из меди и двух — из золота; расположение атомов, как показано на рис. 39 (В), обладает тетрагональной симметрией, четвертая ось перпендикулярна к плоскостям, попеременно содержащим атомы Au или Cu . Действительная решетка обладает этой тетрагональной симметрией; она обнаруживает небольшое искажение по сравнению с кубическим расположением атомов в неупорядоченном сплаве: в упорядоченном сплаве отношение осей $\frac{a}{c}$ составляет 1,080^{36Б}. Подобные упорядоченные структуры были найдены Иогансоном и Линде в сплавах, содержащих от 47 до 53 атомн. % Au и отпущенных в интервале температур от 400 до 200°. Во всех этих сплавах, за исключением, конечно, отвечающего составу 50—50, имеются лишние атомы Cu или Au сверх необходимых для образования сверхструктуры. Такие атомы, повидимому, занимают в решетке случайные положения. Этот вопрос вместе с близкими к нему будет обсужден в связи с зависимостью электрического сопротивления сплава от его состава.

Другая сверхструктура, отличающаяся от предсказываемых теорией, была найдена Иогансоном и Линде^{36Б}, также в системе $\text{Cu} - \text{Au}$. Она встречается в только что упомянутых сплавах с тетрагональной решеткой, содержащих от 47 до 53 атомн. % Au , если их быстро охладить после отпуска между 410 и 420°, а также в сплавах, содержащих от 36 до 47 или от 53 до 65 атомн. % Au при их отпуске в интервале температур от 400 до 200°. Эта сложная структура обладает орторомбической симметрией; на рис. 40 жирными сплошными линиями показана элементарная ячейка. Отметим, что эту структуру можно представить себе образованной из тетрагональной решетки рис. 39 (В) ступенчатыми сдвигами каждого пятого атома вдоль направления $[010]$, причем указанные структуры простираются до бесконечности в направлениях $[001]$ и $[100]$. Сплав, содержащий 50 атомн. % Au и обладающий орторомбической структурой, медленно переходит в тетрагональную ре-

шетку, если его отжечь при температурах между $200\text{—}380^\circ$. Эта структура, поскольку она сходна с тетрагональной формой, согласуется с представлением о взаимодействии ближайших соседей; однако границы, вдоль которых происходит „сдвиг фазы“, вносят лишние пары, образованные соседними атомами одного сорта.

Двумя другими системами, которые, подобно Cu—Au в неупо-

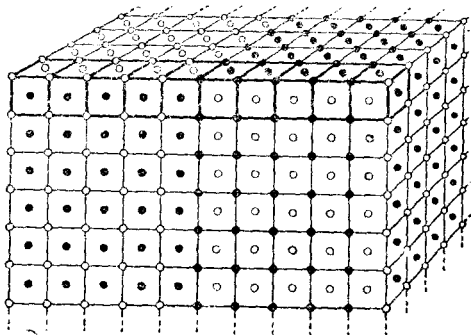


Рис. 40. Орторомбическая решетка CuAu . Элементарная ячейка выделена жирными прямыми. Светлые кружки — атомы Au ; черные кружки — атомы Cu

рядоченном состоянии при высоких температурах, образуют непрерывный ряд твердых растворов, являющихся Cu—Pd и Cu—Pt . Упорядоченный сплав Cu_3Pt , подобно Cu_3Au , в соответствии с теорией обладает кубической структурой рис. 39 (А). Раньше предполагалось, что упорядоченный сплав Cu_3Pd обладает точно таким же строением, однако последние наблюдения^{37Е} указывают, что небольшое искажение отношения осей сообщает ему тетраго-

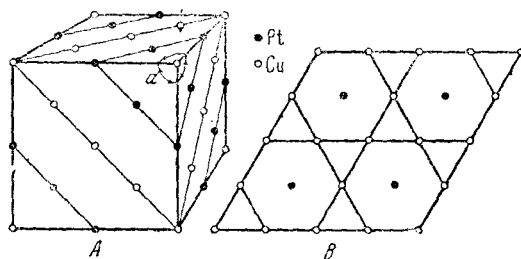


Рис. 41. А. Тригональная решетка CuPt . Чередующиеся плоскости (111) заняты атомами Cu и Pt . В. иллюстрация распределения избыточных атомов Pt в плоскостях (111) решетки CuPt , занятых атомами Cu , для сплава Cu_3Pt_5

нальную симметрию, но расположение атомов остается, повидимому, таким же, как в Cu_3Au . Для других составов наблюдается еще большее различие с Cu—Au . Упорядоченный сплав CuPt , хотя и состоит из чередующихся плоскостей, попеременно занятых

атомами Cu и Pt, но этими плоскостями являются плоскости (111), а не (100). Эта структура была впервые установлена Иогансоном и Линде^{27А} и обладает тригональной симметрией, как показано на рис. 41 (А). Здесь каждый атом имеет только 6 соседей другого сорта вместо 8, как в CuAu, и, очевидно, гипотеза взаимодействий ближайших соседей здесь не оправдывается. Линде^{27К} невольно распространил свои исследования на область сплавов, близких к CuPt. Он нашел, что в сплавах, содержащих больше 50 атомн. % Pt, лишние атомы Pt стремятся занять привилегированные положения, т. е. дополнительные атомы Pt располагаются в плоскостях (111), которые раньше целиком были заняты атомами Cu, и, кроме того, размещаются так, чтобы быть окруженными атомами Cu способом, указанным на рис. 41 (В). Эту структуру следует ожидать для сплава Cu₃Pt₅. Что же касается сплавов CuPt, содержащих избыток атомов меди (т. е. 51–60 атомн. % меди), то по имеющимся данным атомы Cu беспорядочно располагаются в тех плоскостях решетки CuPt, которые содержат атомы Pt. Этот результат согласуется с нашими выводами из приводимых ниже данных о зависимости и электрического сопротивления от состава сплава (рис. 48); оказывается, что сопротивление упорядоченных сплавов с избытком атомов Pt значительно меньше сопротивления тех же самых сплавов, но медленно охлажденных, в то время как сопротивление отпущенных сплавов с избытком атомов Cu (от 51 до 60 атомн. % меди) приближается к сопротивлению быстро охлажденных сплавов. Со сплавами Cu—Pd, содержащими от 37 до 48 атомн. % Pd, происходит еще более поразительное превращение^{25А, 27А}: неупорядоченные сплавы, обладающие гранецентрированной кубической решеткой, при охлаждении изменяют тип решетки и становятся упорядоченными, обладающими пространственно-центрированной решеткой, т. е. приобретают структуру β-латуни, к описанию которой мы сразу же перейдем.

Наиболее интересной из упорядоченных структур, получающихся из неупорядоченной пространственно-центрированной кубической решетки, является структура β-латуни. Когда в этой системе соответствующей термической обработкой создается упорядоченная структура, то в соответствии с выводами теории для пространственно-центрированной решетки АВ она оказывается структурой типа CsCl (рис. 39, С). Природа этого превращения была раньше предметом многих долгих дискуссий. Юм-Розери подчеркивал сходство между β-фазами различных сплавов. На основе подобных аналогий следовало бы ожидать превращений упорядочения в β-AgMg, β-AgZn, β-AgCd и β-AuZn. Сверхструктурные линии были найдены^{35Д} в β-фазе AgZn, которая, следовательно, похожа на упорядоченную β-латунь.

Другими интересными упорядоченными структурами, получающимися из неупорядоченной фазы с пространственно-центрированной решеткой являются Fe₃Al и FeAl. Упорядоченные области в системе Fe—Al были подвергнуты Брадлеем и Джеем^{32А} весьма

тщательному рентгенографическому изучению. Они исследовали сплавы, содержащие до 50% (атомных) Al, как в упорядоченном, так и в неупорядоченном состоянии. На рис. 42 (А) показана решетка Fe₃Al с обозначениями, позволяющими кратко описать распределение атомов по указанным узлам решетки при переходе к сплавам, содержащим больший процент Al. На рис. 42 (В) показан график по Брэдлею и Джену, изображающий зависимость числа отмеченных узлов, занятых атомами Al, от состава как закаленных, так и отпущенных сплавов. Сплошная прямая до 18 атомн. % Al *abcd* указывает на одинаковое распределение атомов Al между

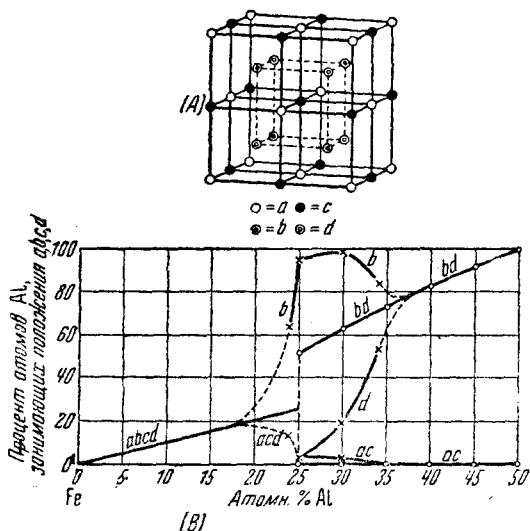


Рис. 42. (А). Увеличенная ячейка с указанием распределения атомов Al в упорядоченных сплавах Fe — Al. (Б). Распределение атомов Al между четырьмя положениями *a, b, c, d*. Сплошная кривая до 18 атомн. % Al представляет распределение как для быстро, так и медленно охлажденных сплавов. От 18 до 38 атомн. % Al кружки относятся к быстро охлажденным сплавам, крестики — к отпущенным сплавам. Кривая от 38 до 50 атомн. % Al относится как к быстро, так и к медленно охлажденным сплавам

положениями $abcd$ как для быстро охлажденных, так и отпущенных сплавов. При 18 атомн. % Al Брэдлей и Джой наблюдали размытость линий на рентгенограмме, которую они приписали упорядочению в отпущенных сплавах. Они не наблюдали сверхструктурных линий в отпущенных сплавах вплоть до 24 атомн. % Al; они считают, что при 24% Al около 62% узлов b заняты атомами Al, остальные атомы Al занимают положение acd . При 25 атомн. % Al при медленном охлаждении получается упорядоченный сплав Fe_3Al , в котором около 92% узлов b , занятых атомами Al. При перемещении в решетке Fe_3Al вдоль диагонали куба атомы Al встречаются через один центр малых кубов. Брэгг ^{8aA} указал, что

атомы Al стремятся располагаться возможно дальше друг от друга. В решетке Fe_3Al мы замечаем, что каждый атом Al стремится занять такое положение, когда не только его ближайшие соседи, но и следующие атомы принадлежали бы к другому сорту. Эта тенденция обсуждалась также Юмом-Розери и Поуэллем^{35N}. Переходя к сплавам с большим содержанием Al, отметим, что в отпущенных образцах добавочные атомы Al распределяются по узлам b и d , причем это распределение становится равномерным примерно при 40 атомн. % Al. Для состава FeAl как быстро охлажденные, так и отпущенные сплавы приобретают упорядоченную структуру типа β -латуни, причем в центрах кубов находятся атомы Al, а в углах — атомы Fe. Здесь снова атомы Al окружаются максимальным числом соседей другого сорта.

Структура, сходная с Fe_3Al , наблюдалась^{25B} в системе Fe — Si для сплава Fe_3Si .

Среди других упорядоченных структур представляют интерес плотно упакованная гексагональная структура Mg_8Cd ^{30B} со следующим распределением атомов:

$$\text{Mg} \left\{ \begin{array}{l} 0\ 0\ 0, \quad \frac{1}{6} \ \frac{1}{3} \ \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} \ 0\ 0, \quad \frac{2}{3} \ \frac{1}{3} \ \frac{1}{2}; \\ 0 \ \frac{1}{2} \ 0, \quad \frac{2}{3} \ \frac{5}{6} \ \frac{1}{2} \end{array} \right.$$

$$\text{Cd} \left\{ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0, \quad \frac{1}{6} \ \frac{5}{6} \ \frac{1}{2} \right.$$

и сходные структуры MgCd_3 ^{37W} и Ni_3Sn ^{37O}. Лейвс и Меллер^{37J} наблюдали также гексагональную плотно упакованную упорядоченную структуру в квази-бинарной системе Mg — AgCd₃ в области содержания Mg от 37 до 60 атомн. %. О несколько более сложной структуре сообщает Ралфс^{37V} для Ni_2MgSn . Элементарная ячейка сходна с элементарной ячейкой β -латуни, но вдвое ее больше. Брэдлей и Лу^{37C} недавно сообщили о сверхструктуре в тетрагональном Cr_2Al . Она образует пространственно-центрированную кубическую решетку; рассматривая плоскости 100, образованные попеременно вершинами и центрами кубов, мы найдем, что каждая третья плоскость содержит атомы Al, а остальные плоскости — атомы Cr.

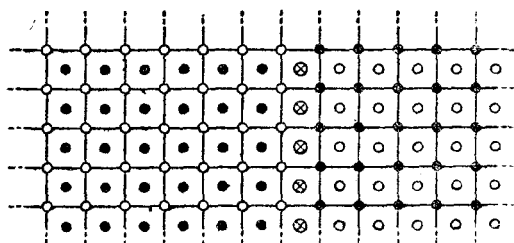
Гейслеров сплав, Cu_2MnAl в ферромагнитном состоянии в высокой степени упорядочен^{34F}, и согласно Брэдлею и Роджерсу^{34B} атомы в элементарной ячейке пространственно-центрированной решетки размещены следующим образом:

$$\begin{aligned}
 \text{Cu} & \left\{ \begin{array}{l} 000, \quad 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \quad 110 \\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2}00, \quad 0\frac{1}{2}0, \quad 00\frac{1}{2}; \end{array} \right. \\
 \text{Al} & \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \quad \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \quad \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \quad \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4} \\ \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \quad \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \quad \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \quad \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4} \end{array} \right. \\
 \text{Mn} & \left\{ \begin{array}{l} \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \quad \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \quad \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \quad \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4} \\ \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \quad \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \quad \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \quad \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4} \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

§ 17. Явления, которые могут указывать степень порядка

а) Степень дальнего порядка в высокоупорядоченном сплаве, в котором нет областей со „сдвигом фазы“, может быть с достаточной степенью точности определена сравнением интенсивностей рентгеновских сверхструктурных линий с линиями нормальной решетки. Пример такого определения был дан Брэдлеем и Джемом^{32А}, которые в своем тщательном исследовании упорядоченных сплавов Fe—Al смогли установить процентное отношение каждого типа узлов решетки, занятых атомами Al. Графическое изображение их результатов дано на рис. 42 (В). Агеев и Шойхет^{35А} дали соответствующие кривые для сплава CuAu.

Когда сплав упорядочен только частично и имеются небольшие области „сдвига фазы“, то появляется ряд возмущающих факторов, делающих определение степени порядка затруднительным, если даже не совсем невозможным. Борелиус, Иогансон и Линде^{28А} еще в 1928 г. рассмотрели возникающие при этом трудности. На рис. 43 мы воспроизвели чертеж из их статьи, изображаю-



○—Атом ●—Ватом ⊗—Атом ВилиА

Рис. 43. Области, сдвинутые по фазе друг относительно друга

щий подобные области „сдвига фазы“. Такое положение легко может встретиться в сплаве, подобном β-латуни. При упорядочении α-узлы могут быть заняты атомами меди в одной части кристалла и атомами цинка — в другой. Гранецентрированная кубическая решетка, примером которой является сплав Cu₃Au, может

быть разбита на четыре простых решетки, любая из которых может быть принята для размещения атомов Au. Здесь сравнительно большая сложность делает значительно более трудным заключение на основании рентгенограммы о степени порядка, чем в более простом случае β -латуни. Эти так называемые „области сдвига фазы“ случайно образуются по всему объему сплава; при этом происходит увеличение как размеров, так и степени порядка внутри области. Когда два зародыша, сдвинутые по фазе друг относительно друга, встречаются при определенных условиях, то они сливаются в одну когерентную упорядоченную группу. Можно думать, что этот процесс происходит аналогично росту зерна в металлах.

б) Присутствие малых упорядоченных зародышей обуславливает размытость сверхструктурных линий, в результате чего становится затруднительным определение отношения интенсивности сверхструктурных линий к интенсивности линий нормальной решетки. Поэтому подобные измерения для сплавов, не обладающих „когерентным“ во всем объеме дальним порядком, лишены значения для установления степени порядка. Сайкс и Джонс использовали размытость сверхструктурных линий для определения размеров этих зародышей, применяя формулу Шеррера—Селякова, которая связывает размер частиц с шириной линий на рентгенограмме.

с) Другой метод, предложенный для оценки степени порядка, основан на открытом Иогансоном и Линде^{27А} факте, что при упорядочении решетка сплава CuAu превращается из кубической в тетрагональную. Непосредственно ниже температуры Кюри упорядочения отношение осей мера „тетрагональности“ равно $a:c = 1,067$ и продолжает возрастать с понижением температуры и, наконец, когда сплав переходит в высоко упорядоченное состояние, достигает приблизительно 1,080. Борелиус и его сотрудники воспользовались значениями отношения осей как количественной мерой степени порядка сплава и полагают, что оно представляет наиболее надежную меру степени порядка, которую можно получить из рентгенографических данных. Они исходят из предположения, что именно упорядочение обуславливает деформацию кубической структуры, приводящую к тетрагональной или орторомбической решетке. Тот факт, что тетрагональность возрастает с увеличением степени порядка, является аргументом в пользу гипотезы Борелиуса, но имеется весьма мало других данных, ее подтверждающих. Рентгенограммы сплавов, закаленных от температур непосредственно ниже точки Кюри упорядочения, часто обнаруживают присутствие как неупорядоченной кубической, так и частично упорядоченной тетрагональной структуры CuAu^{30E, 32H}.

д) Другой метод, предложенный для определения степени порядка, заключается в измерении электрического сопротивления, которое, как мы показали в введении, весьма сильно зависит от упорядочения. При использовании подобных измерений нужно принимать во внимание влияние на электрическое сопротивление нормального теплового движения. Против этого метода могут быть

выдвинуты те же возражения, как и против использования интенсивности и ширины сверхструктурных линий, потому что на электрическое сопротивление также влияют размеры и распределение частично упорядоченных зародышей. Однако Сикс и Джонс показали, что для того, чтобы это влияние стало заметно, упорядоченные области должны достигнуть размеров, сравнимых со средней длиной свободного пути электронов проводимости. Существование „противоположных по фазе“ областей больших размеров будет несколько разупорядочивать сплав и, следовательно, давать большее сопротивление по сравнению с сопротивлением кристалла, в котором имеется „когерентный“ по всему объему порядок на дальних расстояниях. Однако подобно измерениям интенсивности рентгеновских сверхструктурных линий измерения электрического сопротивления являются удовлетворительной мерой дальнего порядка для однородного упорядоченного сплава при отсутствии малых „противоположных по фазе“ зародышей.

е) К числу физических свойств, зависящих от упорядочения, относится магнитная восприимчивость; это установлено для сплавов $\text{Cu} - \text{Au}$, которые мы подробнее рассмотрим ниже. Однако до настоящего времени получено очень мало данных, которые позволили бы установить соответствие между магнитными свойствами сплава и состоянием порядка.

ф) Явление упорядочения сплава, связанное с установлением как дальнего, так и близкого порядка, почти всегда сопровождается уменьшением объема. Так как изменения объема могут быть измерены с относительной высокой степенью точности, то подобного рода измерения, вероятно, могут оказаться полезными в качестве меры степени упорядочения.

г) Значение энергии, необходимой для превращения частично упорядоченного сплава находящегося в равновесии при температуре T , в неупорядоченный при температуре непосредственно выше T_c , а также знание энергии, необходимой для превращения высокоупорядоченного сплава в неупорядоченный, также может иметь значение для определения степени упорядочения.

§ 18. Поведение неравновесных сплавов

Время релаксации. Равновесное упорядоченное состояние сплава достигается обменом атомами местами типа, обуславливающего диффузию. Теория, основанная на этом представлении, была изложена в § 10. Там было показано, что отклонение системы от состояния равновесия убывает по показательному закону, в который входит определенное характеристическое „время релаксации“ τ . Эта величина зависит от температуры и определяется соотношением

$$\tau = A e^{\frac{W}{RT}}, \quad (18.1)$$

Здесь W представляет потенциальный барьер, который должен пр одолеть атом для того, чтобы произошел обмен местами.

Каждое состояние упорядочения является равновесным для определенной температуры θ , которой мы в наших рассуждениях будем пользоваться для обозначения состояния. Если действительная температура T больше (меньше) θ , то степень упорядочения больше (меньше) степени упорядочения, соответствующей равновесной температуре T , и стремится к последней. „Уравнение релаксации“ имеет следующий вид:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\tau} (T - \theta). \quad (18.2)$$

Сайкс и Эванс³⁶¹ измеряли сопротивления с целью определения скорости приближения проволоки из Cu_3Au к равновесию при различных температурах. В табл. 2 приведены некоторые из их значений времени релаксации для различных температур.

ТАБЛИЦА 2

Температура °C	в часах
361	8,7
350	14,4
321	64,0
300	212,0

ТАБЛИЦА 3

Температура °C	в часах
340	5,0
330	6,9
320	8,3
300	12,9
280	19,0

График зависимости $\lg \tau$ от $\frac{1}{T}$ дает прямую линию, откуда получается $A = 10^{-8,5}$ сек. и $\frac{W}{k} = 19,100^\circ\text{K}$ для постоянных уравнения (18,1). Эти величины имеют порядок, указываемый теорией Брэгга — Вильямса (§ 10).

Сайкс и Эванс произвели также измерения при постоянных скоростях охлаждения. Для нахождения отсюда времени релаксации нужно исследовать решения уравнения

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{T - \theta}{Ae^{\frac{W}{kT}}},$$

учитывая зависимость температуры T от времени t , и затем применить эти решения к нахождению из экспериментальных данных времени релаксации τ . Результаты даны в табл. 3.

Графическое изображение этих данных также дает прямолинейную зависимость между $\lg \tau$ и $\frac{1}{T}$, но с совсем другими значениями для $\frac{W}{k}$ и A : 8250°K и $10^{0,45}$ сек. Сравнение результатов, по-

лученных двумя методами, приводит к расхождению, которое слишком велико для того, чтобы его можно было объяснить ошибками эксперимента. Так например, при 300°C , определенное при постоянной температуре, оказалось равным 212 час., в то время как определение при охлаждении с постоянной скоростью дало 12,9 часа. Этот неутешительный факт может быть объяснен предположением, что сплав обладает двумя различными временами релаксации, которые получаются отдельно различными экспериментальными методами. Изложенная выше теория ничего не дает для объяснения этого обстоятельства, может быть, потому, что в ней предполагалось существование одного „когерентного“ по всему объему дальнего порядка.

Необратимые процессы. Теории Бете и Пайерльса, основанные по гипотезе о взаимодействии ближайших соседей, заставляют ожидать образования небольших упорядоченных областей при температурах значительно выше точки Кюри для порядка на дальних расстояниях. Закалка сплавов от температур выше T_c должна тогда сохранить эти области местного упорядочения в закаленных образцах и при комнатной температуре. Чем выше температура закалки, тем меньше должно быть количество таких областей местного упорядочения в образцах.

Сайкс и Джонс^{36H} измеряли теплоемкость сплава Cu_3Au , закаленного в воду от 450° , который по измерениям электрического сопротивления представлялся находящимся в полностью неупорядоченном состоянии. Сопротивление закаленного сплава, измеренное при комнатной температуре, приходилось на продолжение линейной части кривой зависимости сопротивления от температуры для температур выше точки Кюри упорядочения, экстраполированной к комнатной температуре (рис. 5). На рентгенограммах сверх-

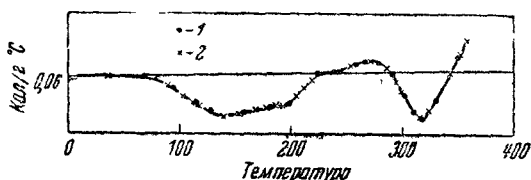


Рис. 44. Зависимость теплоемкости от температуры для сплава, предварительно закаленного в воду от 550°C

структурные линии не были обнаружены. Измерения теплоемкости открыли, однако, что произошло значительное местное упорядочение. На рис. 44 мы воспроизводим кривую зависимости теплоемкости от температуры, на которой видно начало возобновления выделения конфигурационной энергии при столь низкой температуре, как 60° , т. е. значительно ниже той точки (230°), где, как предполагалось раньше, прекращается обмен атомами местами. Количество энергии, выделяющейся между 60 и 230°C , тем больше,

чем выше температура закалки. Рентгенограммы, полученные методом задней съемки (метод Закса), с образцов, которые в течение 2 час. были нагреты до 130° , в результате чего выделилась значительная часть конфигурационной энергии, все-таки не обнаружили сверхструктурных линий. Проволоки из того же самого сплава, подвергнутые аналогичной термической обработке, показали сопротивление, характерное для неупорядоченного сплава. Сайкс и Джонс из ширины первых появляющихся на рентгенограммах сверхструктурных линий заключают, что упорядоченные области должны иметь линейные размеры порядка $5,5 \cdot 10^{-7}$ см или 14—20 атомных расстояний.

Эти интересные опыты показывают, что ни отсутствие рентгеновских сверхструктурных линий, ни электрическое сопротивление,

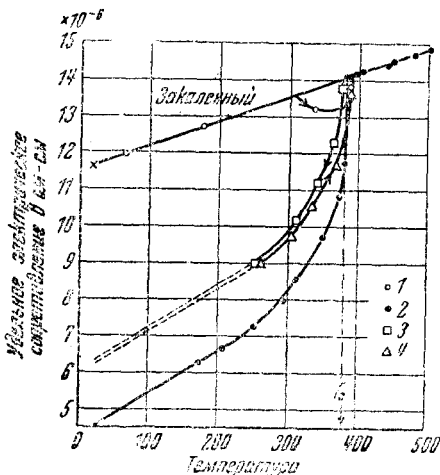


Рис. 45 Зависимость электрического сопротивления от температуры для CuAu. Кривая 1—равновесная кривая (рис. 5). Кривая 2 изображает изменение в сопротивлении со скоростью 1°C в 1 мин. ранее закаленного сплава. Кривая 3 представляет изменение сопротивления с температурой при охлаждении со скоростью 3°C в час. Кривая 4 показывает изменение сопротивления с температурой при повторном нагревании того же сплава со скоростью 30°C в 1 час.

которое считалось характерным для неупорядоченных сплавов, не могут считаться доказательством того, что сплав полностью неупорядочен. Изучение теплоемкости показывает, что такой сплав может обладать значительным местным упорядочением и что в некоторых случаях выделяется более 40% конфигурационной энергии, прежде чем упорядочение можно будет заметить рентгенографически или с помощью измерений сопротивления.

Сайкс и Джонс полагают, что росту зародышей упорядоченной фазы соответствует начальная впадина на кривой рис. 45; рост их происходит до момента соприкосновения поверхностей отдельных упорядоченных областей. Предполагая, что области упорядочения имеют форму кубов с d атомами вдоль длины одного ребра, можно считать, что „в первом приближении выделяемая энер-

гия составляет $\frac{1}{1 - \frac{6}{d}}$ полной энергии, если энергия любого атома определяется только характером его непосредственных соседей“.

Исходя из этих соображений, Сайкс и Джонс находят, что

размеры области к концу второй впадины на кривой теплоемкости рис. 44 составляют 12 атомов, т. е. представляют величину, сравнимую с 14—20 атомами, полученными из ширины сверхструктурных линий. Аналогичным способом они находят, что размеры области упорядочения к концу первой впадины составляют 6—3 атомов.

На рис. 45 представлены кривые зависимости сопротивления от температуры^{31, 36 Н} для сплава Cu_3Au при различных условиях нагревания и охлаждения. Сплошные кружки относятся к равновесному состоянию, достигаемому при чрезвычайно медленных скоростях охлаждения. Экстраполяцией прямолинейного отрезка равновесной кривой оси ординат получается точка $\times$, совпадающая с сопротивлением, полученным закалкой сплава в воду от некоторой температуры выше T_c . Если вновь нагреть этот закаленный сплав, то для сопротивления получится кривая, отмеченная светлыми кружками. Уменьшение сопротивления вследствие упорядочения началось не при 60° , т. е. при температуре, когда выделение тепла стало заметно на кривой теплоемкости рис. 45, а только около 310° ; это показывает, что образование мелких зародышей, обуславливающее выделение тепла в интервале от 60 до 230° , не влияет на электрическое сопротивление. На кривой, отмеченной квадратами, изображена зависимость сопротивления от температуры проволоки из того же сплава, охлаждаемой со скоростью 30° в час; сплав далек от равновесия, потому что сопротивление значительно выше (например при 250°) равновесного значения. Если сплав упорядочен однородно по всему объему, то при повторном нагревании он должен стремиться к соответствующему равновесному значению. Однако в действительности, когда сплав, который предварительно был охлажден со скоростью 30° в час, снова нагреть со скоростью 40° в час, то кривая (с треугольниками) оказывается немного ниже кривой охлаждения и имеет одинаковый ход в интервале от 250 до 330° . Сайкс и Эванс^{36 I} объясняют такое поведение предположением, что сплав, охлажденный со скоростью 30° в час, не был однороден в смысле упорядочения, но состоял из небольших высокоупорядоченных областей, каждая из которых находилась в равновесии при всех температурах в периоде охлаждения, а следовательно, и при нагревании до температур в 330° .

Появление различных точек Кюри для упорядочения при нагревании и при охлаждении, получающееся из измерений электрического сопротивления, заставило многих исследователей настаивать на существовании истинного гистерезиса. Последняя работа Сайкса и Эванса⁶¹ по изучению сплава Cu_3Au показала, что если имеется достаточно времени для установления равновесия, то различие между точками Кюри при нагревании и охлаждении сводится к нескольким градусам. По данным для Cu_3Au получаются две температуры Кюри, отделенные интервалом в 20° , очевидно, в том

случае, если скорости нагревания и охлаждения были слишком велики для того, чтобы могло устанавливаться равновесие. Имеющиеся данные не уничтожают нашей уверенности в том, что если производить нагревание и охлаждение достаточно медленно, то обе температуры Кюри совпадут. Борелиус^{37 В}, однако, думает, что в сплавах CuAu и CuPd существует истинный гистерезис; так, в случае последнего сплава он приводит для разности температур точек Кюри величину в 100° .

§ 19. Влияние упорядочения и состава сплава на электрическое сопротивление

На рис. 5 введения (часть I) было показано влияние однородного дальнего порядка на сопротивление сплава Cu_3Au . При комнатной температуре сопротивление R_r быстро охлажденного неупорядоченного сплава при отсутствии больших областей с дальним порядком оказалось равным $11,4 \cdot 10^{-6}$ ом см, в то время, как сплав, охлажденный достаточно медленно для того, чтобы обладать высокой степенью дальнего порядка по всему объему, обладает сопротивлением $R_0 = 4,3 \cdot 10^{-6}$ ом см. На рис. 46 показана зависимость R_0 и R_r от состава сплава для системы $\text{Cu} - \text{Au}$ ^{36 Е}. Плав-

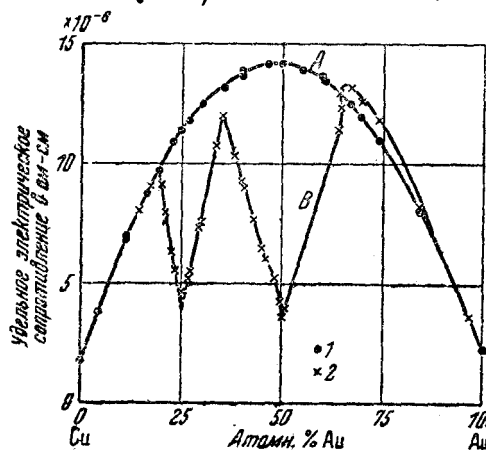


Рис. 46. Зависимость электрического сопротивления от состава для систем $\text{Cu} - \text{Au}$. А — для быстро охлажденных сплавов, В — для сплавов, отпущенных при 200°C ; 1 — быстрое охлаждение с 650°C , 2 — отжиг при 200°C

ная параболическая кривая А представляет зависимость электрического сопротивления, измеренного при комнатной температуре, от состава для сплавов, закаленных от 650° . Подобные сплавы, как это следует из приведенных выше рассуждений, не должны содержать упорядоченных областей, линейные размеры которых превышают $5,5 \cdot 10^{-7}$ см. Такие сплавы должны содержать много малых областей, обладающих высокой степенью порядка на близких расстояниях, но, как мы показали выше, последние не должны влиять на та-

кие свойства, как электрическое сопротивление. Кривая В на рис. 47 дает зависимость электрического сопротивления при комнатной температуре от состава для тех же сплавов, подвергнутых продолжительному отпуску при 200° . Подобная обра-

ботка при температуре, которая ниже T_c , но достаточно высока для того, чтобы обеспечить обмен атомов местами должна создать „когерентный“ по всему объему порядок на дальних расстояниях, обуславливающий появление упорядоченных структур. Рисунок показывает, что в некоторых областях — вблизи чистого Cu и чистого Au — R_0 и R_c совпадают, т. е. при этих составах сплавов степень дальнего порядка недостаточна для того, чтобы повлиять на электрическое сопротивление. В области от 18 до 65 атомн. % отпущенные сплавы обладают меньшим, а для составов Cu_3Au и CuAu — значительно меньшим сопротивлением, чем закаленные неупорядоченные сплавы. Значения для 25 атомн. % Au совпадают со значениями рис. 5 соответственно для закаленного и упорядоченного сплавов Cu_3Au .

Минимумы на кривой для отпущенных сплавов соответствуют 25 и 50 атомн. % Au. Отпуск сплавов в области от 65 до 85 атомн. % Au вызывает небольшое увеличение электрического сопротивления по сравнению с сопротивлением тех же сплавов, закаленных от 650° . Это увеличение может быть вызвано сегрегацией. Иогансон и Линде^{36 E} сообщают, однако, о наличии весьма слабых сверхструктурных линий в области CuAu_3 .

Рис. 47 дает графическое изображение подобных изменений для ряда сплавов $\text{Cu} - \text{Pd}^{27 A, 32 L}$. Их поведение аналогично поведению рассмотренных выше сплавов $\text{Cu} - \text{Au}$, за исключением поразительной разницы в симметрии вблизи составов Cu_3Pd и CuPd ; продолжительным отпуском не удалось вызвать упорядоченную структуру в сплаве, содержащем 50 атомн. % Pd. Упорядоченные сплавы составов, близких к Cu_3Pd , обладают структурой, сходной с Cu_3Au , но согласно последним данным^{37 E} решетки испытывает небольшое искажение, обуславливающее тетрагональную симметрию. Упорядоченные сплавы, содержащие от 37 до 48 атомн. % Pd, обладают пространственно-центрированной кубической решеткой типа $\text{CsCl}^{27 A, 32 L}$.

В некоторых сплавах избыточные атомы (по отношению к тем, которые необходимы для образования идеальной упорядоченной

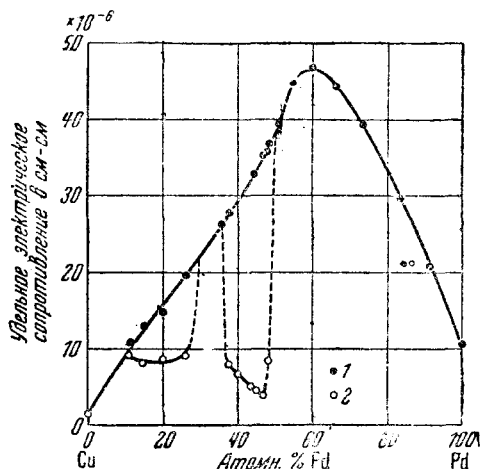


Рис. 47. Зависимость электрического сопротивления от состава для системы $\text{Cu} - \text{Pd}$, 1 — быстро охлажденные сплавы, 2 — отпущенные сплавы

структуры) сами распределяются упорядоченным образом в решетке. Можно было бы ожидать, что подобное размещение повлияет на электрическое сопротивление отпущенных сплавов, и, действительно, рис. 48 показывает такой эффект в сплавах Cu—Pt. При обсуждении в § 16 структуры упорядоченного сплава CuPt было упомянуто, что в упорядоченных сплавах, содержащих больше 50 атомн. % Pt, избыточные атомы Pt занимают определенные положения в плоскостях (111) упорядоченной решетки CuPt, занятых атомами Cu, таким образом, что при составе, соответствующем Cu_2Pt , каждый избыточный атом Pt окружен шестью атомами Cu [рис. 41 (B)]. С другой стороны, избыток атомов Cu в сплавах, содержащих более 50 атомн. % Cu, повидимому, беспорядочно размещается

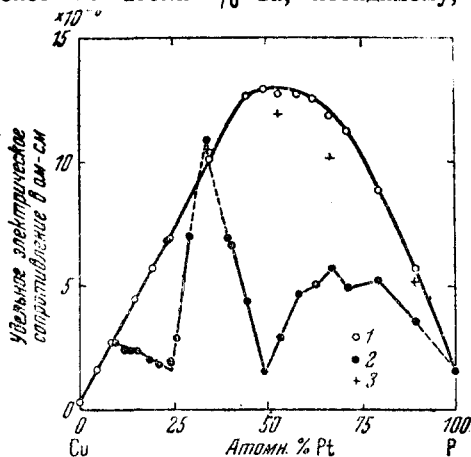


Рис. 48. Зависимость электрического сопротивления от состава для системы Cu—Pt, 1 — быстро охлажденные и холодно обработанные, 2 — отпущенные при 300°, 3 — быстро охлажденные от 900°

в плоскостях (111) упорядоченной структуры CuPt, занятых атомами Pt. Это заключение следует из рентгенографических данных и находится в согласии с характером кривой зависимости электрического сопротивления от состава для отпущенных сплавов. В области от 50 атомн. % Pt до почти чистой Pt отпущенные сплавы обладают заметно меньшим электрическим сопротивлением, чем закаленные или неупорядоченные сплавы. Однако отпущенные сплавы, содержащие избыток атомов Cu, обнаруживают значи-

тельное увеличение сопротивления с увеличением числа избыточных атомов Cu, и, наконец, около 37 атомн. % Pt сопротивление совпадает с сопротивлением закаленного сплава.

Возвращаясь к теории Истхопа, рассмотренной в § 5, напомним, что из нее следует существование сверхструктуры в сплавах, содержащих даже $\frac{1}{z}$ (z — число ближайших соседей каждого атома) атомов какого-либо сорта. Вряд ли имеются какие-нибудь опытные случаи, к которым строго применима эта теория. Для пространственно центрированной кубической решетки предельный атомный процент должен составлять 12,5; экспериментальное значение — 18 атомн. % Al в системе Fe—Al, показанное на рис. 42, выше теоретического. Таким образом в этом случае взаимодействие с атомами в следующем координационном слое оказывается менее действенным, чем этого требует теория. Теория Истхопа должна

быть применена к пространственно-центрированной кубической и простым кубическим решеткам. Применяя ее, однако, к граненцентрированной кубической решетке, где $z = 12$, мы замечаем, что образование сверхструктур начинается около 9, 11 и 19 атомн. % Pt, Pd и Au соответственно в сплавах этих металлов с медью. Эти значения нужно сравнить с 8,5 атомн. %, получающимися по формуле $\frac{1}{z}$. При настоящем состоянии теории, особенно в отношении зависимости энергии упорядочения от степени порядка и состава, нельзя сделать существенных заключений из сравнения опытных величин с теоретическими.

В последнем параграфе мы коснемся вопроса о том, как измерения электрического сопротивления могут быть применены в качестве критерия для установления присутствия упорядоченной фазы.

§ 20. Влияние упорядочения на механические свойства

Новак^{30G} сделал изобретение, что отпуск быстро охлажденного сплава CuPt, содержащего 50 атомн. % Pt, вызвал увеличение твердости по Бриннелю, аналогичное во многих отношениях наблюдаемому при старении закаленных сплавов.

На рис. 49 показана кривая, полученная при отпуске предварительно закаленного сплава CuPt, твердость которого возрастает с увеличением времени отпуска. Закалка задерживает при комнатной температуре неупорядоченную структуру, свойственную высоким температурам, а отпуск вызывает упорядочение

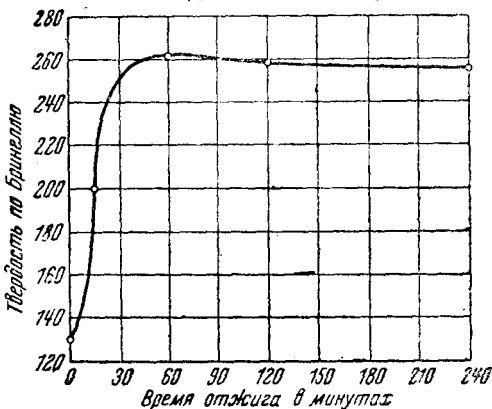


Рис. 49. Кривая старения для сплава CuPt. Сплав перед отпуском был быстро охлажден. Температура отпуска 540°

сплава. Высокоупорядоченный сплав CuPt обладает большей твердостью и сопротивлением разрыву, чем сплав того же состава в неупорядоченном состоянии. Аналогичное поведение наблюдалось у сплавов CuAu, CuPd и до некоторой степени у сплава Cu₃Au^{35Y}. Закс и Веерте^{31E} сообщают, что сопротивление сдвигу у предела упругости сплава Cu₃Au уменьшается при упорядочении приблизительно в том же отношении, как и электрическое сопротивление.

Рёль^{33G}, работая в лаборатории Грюнейзена, произвел измерения влияния упорядочения на модуль Юнга, который является гораздо более основным свойством, чем твердость и сопротивление

разрыву, для некоторых сплавов, относительно которых известно, что они при отпуске упорядочиваются. Он нашел, что модуль Юнга возрастает при упорядочении в сплавах Cu_3Pd и Cu_3Au и уменьшается — при упорядочении сплавов CuAu и CuPd .

§ 21. Влияние пластической деформации на упорядочение

Делингер и Граф^{30А} доказали, что пластическая деформация упорядоченного сплава CuAu разрушает порядок, обнаружив, что сверхструктурные линии отсутствуют на рентгенограмме пластически деформированного сплава. Шефер^{33Н} наблюдал аналогичное поведение в случае пластически деформированного упорядоченного сплава FeAl . Еще более убедительно это было показано Далем^{36А}

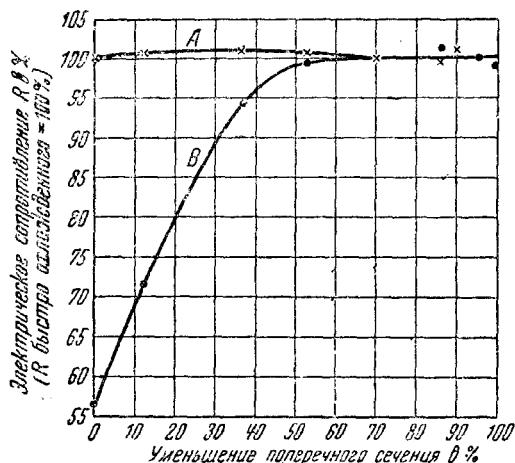


Рис. 50. Влияние пластической деформации на электрическое сопротивление сплава Cu_3Au ; 1 — быстрое охлаждение, 2 — отжиг

для сплава Cu_3Au и было использовано им, так же как в более позднее время Линде^{37К} для обнаружения упорядоченной фазы в таком случае, когда существование подобной структуры ускользало от обнаружения другими физическими методами.

Сильная пластическая деформация большинства чистых металлов и неупорядоченных твердых растворов вызывает только небольшие изменения в электрическом сопротивлении. Это изменение со-

ставляет около 2% для большинства чистых металлов, как Ag , Cu , Al , Ni , и для неупорядоченных твердых растворов, как, например, сплава железа с никелем, содержащего 35 атомн. % Ni . Имеются и исключения: изменение на 18% в случае хрупкого металла вольфрама и изменение на 50% в случае молибдена. Однако от такого хрупкого металла, как вольфрам, нельзя ожидать того же поведения при механической деформации при комнатной температуре, как от большинства более пластических металлов и сплавов. Рис. 50 изображает влияние холодной обработки или пластической деформации на электрическое сопротивление сплава Cu_3Au ^{36А}. За меру холодной обработки принято процентное уменьшение площади поперечного сечения холоднотянутой проволоки из сплава Cu_3Au . Кривая А рис. 50 дает изменение сопротивления в функ-

ции от степени холодной обработки для образцов, перед пластической деформацией закаленных в воду от высоких температур с целью сохранения неупорядоченного состояния. Мы замечаем, что даже после значительной деформации изменение сопротивления не достигает и 20%, как и следовало ожидать в случае холодной обработки неупорядоченного твердого раствора. Кривая *B* передает изменение электрического сопротивления в функции величины пластической деформации для образцов того же сплава, которые перед холодной обработкой были отпущены при низкой температуре с целью создания высоко упорядоченного состояния. Обе кривые замечательно хорошо иллюстрируют влияние пластической деформации на дальний порядок в сплаве по крайней мере в том отношении, как он проявляется в электрическом сопротивлении. Если судить по последнему, то „когерентная“ во всем объеме упорядоченная структура была разрушена после уменьшения площади поперечного сечения на 60%. Рентгенограммы, снятые в различных стадиях холодной обработки, показывают уменьшение интенсивности сверхструктурных линий с увеличением степени холодной обработки и их окончательное исчезновение приблизительно около 60% обжатия. Подобное значительное увеличение сопротивления при холодной обработке наблюдалось во всех изученных случаях, когда первоначально имелась сверхструктура.

На рис. 51 мы приводим результаты, недавно опубликованные Линде^{37K} и показывающие, как подобные исследования можно применить к установлению существования упорядоченных структур в системе $\text{Cu} - \text{Pt}$. Кривая *A* этого рисунка относится к изменению сопротивления, вызванному холодной обработкой отпущенного сплава $\text{Cu} - \text{Pt}$, содержащего 80 атом. % Pt . Рис. 48 показывает, что здесь имеется заметно выраженная разница между электрическими сопротивлениями сплава этого состава в закаленном и отпущенном состоянии. Кривая *B* на рис. 52 передает аналогичные измерения, сделанные для отпущенного сплава, содержащего 25 атом. % Pt , который, как известно из рентгенографических исследований, обладает сверхструктурой, аналогичной сверхструктуре сплава Cu_3Au .

Здесь мы хотели бы объяснить смысл точек, отмеченных кружками и крестиками, на кривых для неупорядоченных сплавов рис. 48. Линде^{37K} нашел, что применение холодной обработки к некото-

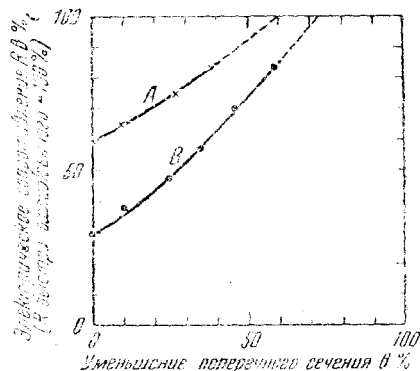


Рис. 51. Влияние пластической деформации на электрическое сопротивление предварительно отпущенных сплавов $\text{Cu} - \text{Pt}$, *A* = 80 атом. % Pt , *B* = 25 атом. % Pt

рым из закаленных сплавов, содержащих более 50 атомн. % Pt, производит увеличение сопротивления. Крастик и светлый кружок на одной абсциссе рис. 48 дают сопротивление того же сплава соответственно до и после холодной обработки. Таким образом в сплавах этих составов даже такое сильное охлаждение, как закалка в воду от 900° , не может предотвратить некоторой степени упорядочения. Небольшое упорядочение, образующееся, несмотря на такое охлаждение, очевидно, потом уничтожается холодной обработкой, так что, повидимому, только образцы, подвергнутые холодной обработке, представляют собой действительно неупорядоченные сплавы.

В системе Fe—Ni влияние холодной обработки на сопротивление было исследовано Далем^{36А} с целью получения сведений о существовании сверхструктуры. Он нашел, что Ni и сплавы Fe—Ni, содержащие менее 35 атомн. % Ni, испытывают только небольшие изменения сопротивления при холодной обработке, независи-

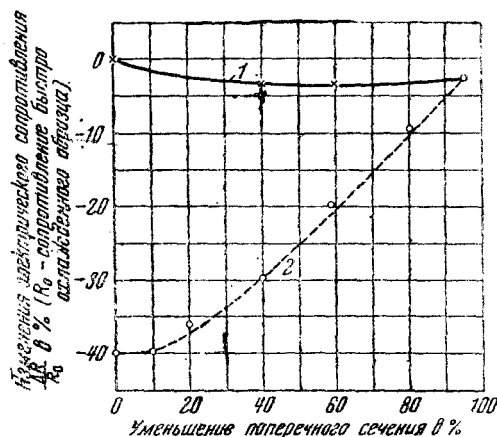


Рис. 52. Влияние пластической деформации на электрическое сопротивление Ni_3Mn ; 1 — быстрое охлаждение с 900° ; 2 — отжиг при 420°

мо от того, были ли образцы отпущены или быстро охлаждены; но все сплавы, содержащие от 40 до 90 атомн. % Ni, испытывают изменение сопротивления, превышающее то, которое следовало бы ожидать, если бы сплавы уже до холодной обработки находились в неупорядоченном состоянии; максимум наблюдается приблизительно при 75 атомн. % Ni. При любом составе сплава изменение ΔR при холодной обработке больше для тех сплавов, которые предварительно были отпущены в течение продолжительного времени, т. е. подвергнуты обработке, которая способствует образованию сверхструктуры, чем для сплавов, которые медленно охлаждались в печи от 900° . Сплавы, закаленные от 900° , также обнаруживают аналогичное изменение, причем ΔR больше того, которое следует ожидать в результате пластической деформации неупорядоченных сплавов. Эти данные вместе с общим поведением электрического сопротивления сплавов Fe—Ni в этой области концентраций для быстро охлажденных и отпущенных сплавов без холодной обработки указывают на существование сверхструктуры в области Ni_3Fe . Близость рассеивающих способностей атомов Fe и Ni для рентгеновских лучей делает почти, если не

совсем, невозможным рентгенографическое обнаружение сверхструктуры.

Даль^{36A} распространил подобные исследования на другую интересную систему Ni—Mn, где существование сверхструктуры ускользает от обнаружения благодаря почти тождественной рассеивающей способности для рентгеновских лучей атомов, образующих этот сплав. Здесь для сплавов, первоначально подвергнутых различным термическим обработкам, он исследует влияние холодной обработки не только на электрическое сопротивление, но и на магнитные свойства. Рис. 52 изображает изменение ΔR сопротивления при холодной обработке отпущенных и быстро охлажденных проволок из сплава Ni—Mn, содержащих 25 атомн. % Mn. Оно мало для быстро охлажденной проволоки, между тем как для отпущенной проволоки (как и в случае упорядоченного сплава Cu₃Au) получается большое значение. На рис. 53 мы приводим результаты магнитных измерений Даля, произведенных на том же сплаве, также обработанном. Сплав Ni₃Mn не ферромагнитен, если он был быстро охлажден, и остается таким даже после значительной холодной обработки; но в результате отпуска он обнаруживает сильный ферромагнетизм, который постепенно уничтожается с увеличением степени холодной обработки. Мы вернемся к обсуждению влияния холодной обработки на сверхструктуру позже, когда будем рассматривать различные критерии, позволяющие судить о существовании упорядоченной фазы.

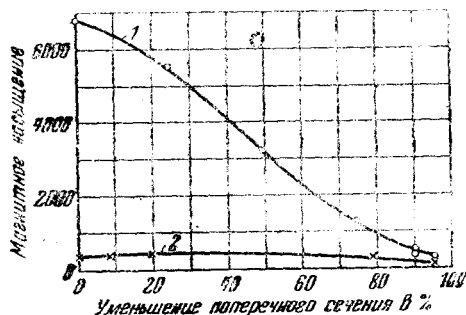


Рис. 53. Влияние пластической деформации на магнитное насыщение ($4\pi/100$) Ni₃Mn; 1—отжиг при 420°, 2—быстрое охлаждение

Рис. 54. Зависимость диамагнитной восприимчивости от состава для системы Cu—Au; 1—быстро охлажденные сплавы 2—отпущенные сплавы. The graph shows diamagnetic susceptibility (Диамагнитная восприимчивость на $\times 10^{-5}$) on the y-axis (0 to 0.2) versus composition (Атомн. % Au) on the x-axis (0 to 100). Curve 1 (quenched) starts at ~0.18 and decreases to ~0.05. Curve 2 (annealed) starts at ~0.18 and decreases to ~0.05, with a slight increase at 50% Au.

Рис. 54. Зависимость диамагнитной восприимчивости от состава для системы Cu—Au; 1—быстро охлажденные сплавы 2—отпущенные сплавы

§ 22. Влияние упорядочения на магнитные свойства

Парамагнитные и диамагнитные сплавы. О влиянии упорядочения на магнитные свойства сплавов впервые сообщили Фогт

и Зееман^{29B} для сплавов Cu_3Au и CuAu . Сплошная кривая на рис. 54 изображает диамагнитную восприимчивость ряда неупорядоченных сплавов $\text{Cu} - \text{Au}$. Упорядочение сплава Cu_3Au увеличило его диамагнитную восприимчивость на 18%, между тем как упорядочение CuAu вызвало уменьшение почти на ту же величину. Так как измерения были сделаны только для двух состояний, из которых одно предполагалось соответствующим идеальному порядку, а другое — полной неупорядоченности, то они не показывают, как магнитная восприимчивость зависит от степени упорядоченности на дальних расстояниях; равным образом неизвестно, влияет ли наличие близкого порядка на магнитную восприимчивость. Эти магнитные измерения

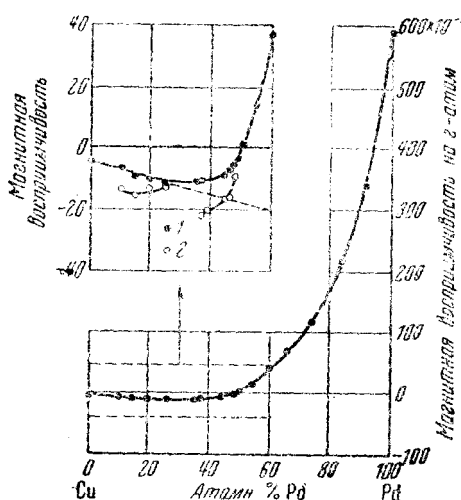


Рис. 55. Зависимость диамагнитной восприимчивости от состава для системы $\text{Cu} - \text{Pd}$; 1 — быстро охлажденные сплавы, 2 — отпущенные сплавы

были произведены еще до того, как было установлено существование местного упорядочения. Предполагается, что сплавы, к которым относится сплошная кривая, находятся в неупорядоченном состоянии, потому что для них не наблюдались сверхструктурные линии, или величина сопротивления соответствовала значениям для неупорядоченного сплава. На рис. 55 показано, как магнитная восприимчивость зависит от состава для ряда неупорядоченных сплавов $\text{Cu} - \text{Pd}$ ^{32L}. С прибавлением слабо парамагнитного Pd к слабо диамагнитному Cu сплавы становятся сначала более диамагнитными, пока концентрация Pd не достигает приблизительно 25 атомн. %; в этой точке кривая поворачивает вверх и быстро достигает высокого парамагнитного значения чистого Pd . При упорядочении сплавов составов, близких к Cu_3Pd и CuPd , обнаруживают увеличение диамагнитной восприимчивости; наибольшее изменение в области состава CuPd происходит около 37 атомн. % Pd , меньшие изменения происходят в сплавах с возрастающим содержанием Pd . Представляет некоторый интерес отметить, что минимум на кривой электрического сопротивления для упорядоченных сплавов в области состава CuPd встречается около 47 атомн. % Pd , между тем как для этого состава упорядочение производит наименьшее изменение магнитной восприимчивости. С другой стороны, в области состава Cu_3Pd максимальная степень упорядочения, определенная рентгенографически, приходится приблизительно на 17 атомн. % Pd , т. е. на ту же кон-

центрацию, где упорядочение оказывает наибольшее влияние как на электрическое сопротивление, так и на магнитную восприимчивость.

Влияние упорядочения на ферромагнитные сплавы. На рис. 52 и 53 представлены данные, свидетельствующие о наличии сверхструктуры в сплаве Ni_3Mn . Отпущенный сплав обнаруживает явление насыщения с магнитным моментом, даже превосходящим магнитный момент чистого Ni , между тем как тот же сплав в быстро охлажденном состоянии даже не ферромагнитен. Насыщение отпущенных сплавов показано на рис. 56^{31G}. Здесь показано намагничение при насыщении для ряда сплавов $\text{Ni}-\text{Mn}$ как быстро охлажденных, так и отпущенных при 450° . Отпуск существенно увеличивает намагничение при насыщении в сплавах, содержащих более 17 атомн. $\%$ Mn .

В области концентраций от 24 до 35 атомн. $\%$ Mn отпуск превращает неферромагнитный сплав в сильно ферромагнитный. Наличие сверхструктуры еще не установлено рентгенографически. Однако косвенные данные с очевидностью свидетельствуют о наличии сверхструктуры в отпущенном сплаве. Эта структура, очевидно, связана с сильно ферромагнитным состоянием.

Елингхауз^{36D} сообщил ряд интересных данных о связи между упорядочением и ферромагнитными свойствами в сплаве $\text{Fe}-\text{Pd}$, содержащем 50 атомн. $\%$ Pd . Сплав после быстрого охлаждения обладал коэрцитивной силой около 2 эрстед, после отпуска в 15 час. при 300° возросшей до 260 эрстед и при дальнейшем отпуске достигшей, наконец, устойчивого значения в 150 эрстед. Отпуск вызвал превращение гранцентрированной кубической решетки быстро охлажденного не упорядоченного сплава в упорядоченную тетрагональную структуру, аналогичную CuAu . Другие наблюдатели^{36K}, однако, сообщают, что они находят сверхструктуру только в области FePd_3 . Елингхауз^{36D} также сообщает о присутствии упорядоченной тетрагональной структуры типа CuAu в сплаве, содержащем 50 атомн. $\%$ Fe , 45 атомн. $\%$ Pt и 5 атомн. $\%$ Rh . С этой упорядоченной структурой связаны коэрцитивная сила в 1400 эрстед и остаточное намагничение в 3700 гауссов.

Был установлен ферромагнетизм сплавов хрома с платиной, содержащих от 20 до 50 атомн. $\%$ Cr ; максимум на кривой зависимости намагничения при насыщении от состава приходится на

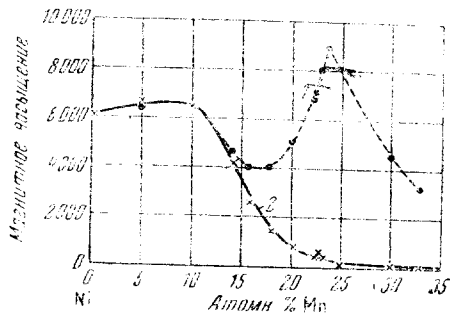


Рис. 56. Зависимость магнитного насыщения ($4\pi I_\infty$) от состава для ряда сплавов $\text{Ni}-\text{Mn}$; 1 — отжиг при 450° , 2 — быстрое охлаждение

концентрацию Cr около 30 атомн. $\%$. На намагничение при насыщении влияет термическая обработка; у отпущенных сплавов оно больше, чем у быстро охлажденных. Рентгенографическое исследование не обнаружило сверхструктурных линий в сплавах, содержащих менее 40 атомн. $\%$ Cr; выше 40 атомн. $\%$ такие линии наблюдались; интенсивность их возрастала с увеличением содержания Cr. В этой системе ферромагнетизм, очевидно, не связан с высокой степенью упорядоченности на дальних расстояниях, потому что сплав, содержащий 30 атомн. $\%$ Cr, в котором сверхструктурные линии не были обнаружены, обладает наивысшим ферромагнитным насыщением.

Знаменитые гейслеровы сплавы, как показало недавнее исследование, обладают упорядоченной структурой, связанной с их ферромагнетизмом. Брэдлей и Роджерс^{34B}, Гейслер^{31P} и др. показали, что сплав состава Cu_2AlMn ферромагнитен, если после отпуска его быстро охладить от температуры около 600° . Мы уже приводили структуру этой упорядоченной фазы, определенной Брэдлеем и Роджерсом.

Факко^{36B} воспользовался магнитными измерениями для обнаружения и изучения упорядоченных структур в сплавах систем Fe—Si, Fe—Al, Fe—Cr, Fe—V, Fe—Au и Fe—Sn. На рис. 57 мы воспроизводим измеренное Факко отношение $\frac{\sigma_0}{\sigma_{290}}$ магнитного

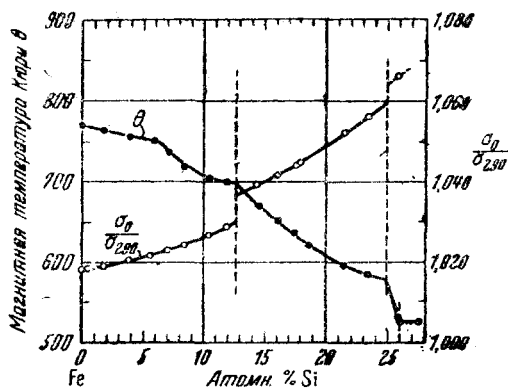


Рис. 57. Зависимость от состава сплавов Fe—Si магнитной температуры Кюри $\Theta^\circ\text{C}$ и отношения магнитного насыщения при 0°K к насыщению при 290°K

насыщения при 0°K к насыщению при 290°K для сплавов системы Fe—Si, содержащих до 30 атомн. $\%$ Si. Для отпущенных сплавов на кривой видны разрывы при 12,5 и 25 атомн. $\%$ Si. Последний состав соответствует хорошо известной упорядоченной фазе Fe_3Si . На кривой зависимости ферромагнитной точки Кюри от состава, показанной на том же рисунке, также имеется излом при 25 атомн.

$\%$ Si. Факко приписывает также значение излому этой кривой при 12,5 атомн. $\%$ Si. Вообще он считает, что появление таких особых точек, какие наблюдаются при 12,5 и 25 атомн. $\%$ Si, как на кривой для $\frac{\sigma_0}{\sigma_{290}}$, так и на кривой магнитной точки Кюри, как указание на присутствие упорядоченных

структур. Независимыми рентгенографическими данными^{25В} было установлено наличие упорядоченной структуры при 25 атомн. % Si, но мы не знаем убедительных рентгенографических данных, указывающих на существование сверхструктуры при 12,5 атомн. %. Факко находит аналогичный излом при 25 атомн. % Al на двух таких же кривых для сплавов Fe—Al, в которых, как хорошо известно, образуются упорядоченные структуры. Мы полагаем, что подобными данными можно только дополнять другие результаты, но что такие данные, которые приводит Факко, следует рассматривать — по крайней мере, в настоящее время, — как недостаточные для того, чтобы только с их помощью установить существование сверхструктуры.

Установлено, что некоторые из сплавов, применяемых для изготовления постоянных магнитов, обладают сверхструктурой в состоянии с высокой коэрцитивной силой. Примером является так называемый сплав Мишима^{3К}, содержащий Fe, Ni и Al. Бургерс и Снек^{35F} показали, однако, что коэрцитивная сила не пропорциональна интенсивности сверхструктурных линий. Мы не считаем установленным, что присутствие сверхструктуры обуславливает магнитные свойства, хотя увеличение коэрцитивной силы, вызванное отпуском, сопровождается появлением сверхструктуры.

§ 23. Критерии для установления присутствия упорядоченных структур

Как мы уже указывали, в сплавах, где образующие их атомы обладают почти одинаковыми рассеивающими способностями для рентгеновских лучей, присутствие упорядоченной структуры при обычной методике рентгенографических исследований ускользнет от наблюдения вследствие слабости сверхструктурных линий. Эти линии, как сообщалось в введении, появляются благодаря тому, что хотя рентгеновские лучи, рассеянные α -узлами, сдвинуты по фазе на 180° по отношению к лучам, рассеянными β -узлами, но различие рассеивающих способностей атомов обоих сортов предотвращает полное ослабление лучей. Если атомы обеих компонент обладают близкими рассеивающими способностями для рентгеновских лучей, то линии могут оказаться слишком слабыми, и их нельзя будет различить; если же различие рассеивающих способностей доста-

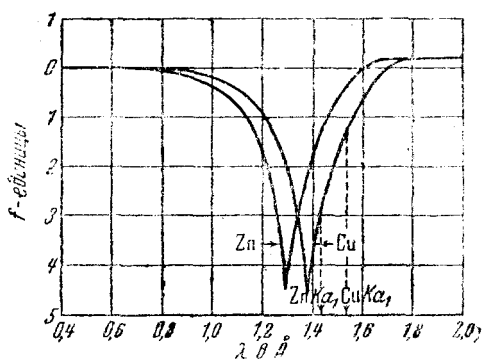


Рис. 58. Зависимость атомного фактора от длины волны для Zn и Cu

точно велико, то получатся интенсивные линии, как в случае упорядоченного сплава Cu_3Au на рис. 2.

Имеется, однако, следующее важное обстоятельство: хотя элементы, стоящие рядом в периодической таблице, обладают почти одинаковыми рассеивающими способностями почти для всех длин волн, однако существуют малые интервалы длин волн, для которых имеется заметное различие; умелым выбором применяемой длины волны рентгеновских лучей оказывается возможным обнаружить сверхструктурные линии в некоторых случаях, когда излучения Cu или $\text{FeK}\alpha$, обычно применяемые в подобных исследованиях, оказались не в состоянии показать присутствие сверхструктуры. На рис. 58 даны кривые атомного рассеяния по опытам Брадлея и Хопа^{32В} для Fe , взятые у Джонса и Сайкса³⁷¹ вместе с дополнительными данными о границах полос поглощения для Cu и Zn . Джонс и Сайкс, основываясь на данных рис. 58, выбрали излучение $\text{ZnK}\alpha$, как обладающее длиной волны, которая с наибольшей разностью в интенсивности рассеивается атомами Cu и Zn . Применяя излучение цинкового антикатада с медным фильтром, эти исследователи смогли впервые получить сверхструктурные линии для упорядоченной β -латуни. Брайлей и Роджерс^{34В} пользовались раньше тем же способом подбора подходящей длины волны рентгеновских лучей для изучения гейслеровых сплавов с целью определения мест атомов Cu и Mn . Точное знание кривых атомного фактора должно оказать огромную помощь в отыскании подходящего антикатада для изучения систем, в которых атомный компонент обладают близкими рассеивающими способностями.

Для установления присутствия упорядоченной структуры оказываются также весьма полезными многие косвенные методы. В сплавах, образующих изоморфные ряды твердых растворов, отпуск после закалки уменьшает электрическое сопротивление тех составов, в которых образуются упорядоченные структуры, как показано на рис. 46, 47, 48, а также наблюдалось в сплавах Ni—Mn и Fe—Ni . Это явление следует рассматривать как указание на образование сверхструктуры в той области концентраций, где подобный эффект наблюдается. Две такие области найдены в системе Ni—Mn , одна — вблизи Ni_3Mn и другая — вблизи NiMn . В системе Fe—Ni этот эффект наблюдается в сплавах, содержащих от 35 до 90 атомн. % Ni .

Изменения в электрическом сопротивлении однородного твердого раствора при охлаждении, аналогичные изменению, показанному для Cu_3Au на рис. 5, также могут быть использованы как указание на начало процесса упорядочения. Так как аналогичные изменения в электрическом сопротивлении вызываются также переменами в ферромагнитном состоянии, пользоваться подобными данными нужно с большой осторожностью.

Поразительные изменения в электрическом сопротивлении, вызываемые пластической деформацией, также могут быть использованы во многих случаях для указания на присутствие упорядоченной

структуры. То обстоятельство, что значительные изменения сопротивления вызываются холодной обработкой также и в вольфраме и в молибдене, заставляет с осторожностью истолковывать подобного рода данные, но мы полагаем, что порядок величины указанных выше изменений для Cu_3Au и CuPt может быть принят за твердое указание на то, что пластическая деформация разрушает сверхструктуру. Именно такого рода данные заставили Дала^{36А}, как указывалось одним из нас^{37Т}, считать возможным существование упорядочения в сплавах, близких к Ni_3Fe . Поведение электрического сопротивления и магнитных свойств при холодной обработке предварительно отпущенного сплава Ni_3Mn допускает подобное истолкование.

Предположения о природе β — β' -превращения в системе Cu — Zn были впервые высказаны Тамманом и Гейслером^{26А} на основании весьма неточных данных о теплоемкости. Точные измерения теплоемкостей Сайкса и его сотрудников^{36В, 36Н, 37Р} вместе с данными о зависимости электрического сопротивления от температуры так хорошо согласуются с теорией Брэгга—Вильямса, что, как стало обычным думать в последние годы, это превращение принадлежит к типу процессов упорядочения. Только недавно эта точка зрения была подтверждена упомянутыми выше рентгенографическими исследованиями Джонса и Сайкса³⁷¹. Мы считаем, что подобные измерения теплоемкостей имеют действительно большое значение для установления природы многих превращений.

Такие магнитные измерения, как принадлежащие Фалло^{36В}, также могут быть упомянуты в качестве имеющих значение в том случае, когда будут накоплены другие данные. Излом на кривой $\frac{\sigma_0}{\sigma_{290}}$ — рис. 57 при 12,5 атомн. % Si, бесспорно, аналогичен по своей природе излому при 25 атомн. % Si, где рентгенографически установлено существование сверхструктуры. Мы думаем, однако, что должно быть получено много других данных, прежде чем сможет быть приписано реальное значение подобным изломам.

Мы обязаны благодарностью ряду лиц, помогавших нам в составлении этой статьи. Мы также благодарны за дискуссии и сообщения специального характера Дж. Г. Кирквуду, Ф. Зейтцу и К. Сайксу. Особо мы благодарны К. К. Дарроу за усилия, затраченные на рукопись, которая находилась в неупорядоченном состоянии. Нам троим доставило удовольствие показать, что переход от беспорядка к порядку возможен не только в решетках, но и в литературе о решетках, хотя между этими двумя случаями имеется то важное и прискорбное различие, что при превращениях беспорядка в порядок в металлургическом случае энергия выделяется, а в литературном случае — поглощается.

Дополнение 1. Упрощение выражения для энергии взаимодействия ближайших соседей и энергий образования сллавоов

Связь между величинами Q

Рассмотрим решетку, содержащую N узлов, из коих каждый окружен z ближайшими соседями; тогда общее число пар равно

$$Q = \frac{1}{2} zN. \quad (A1.1)$$

Пусть Q состоит из Q_{AA} , Q_{BB} и Q_{AB} пар различных типов. Сначала представим себе, что модель сплава, состоящая из деревянных шариков и деревянных палочек, изображающих атомы и связи между парами, разделена на пары так, что на каждую пару приходится $\frac{1}{z}$ шарика с каждой стороны палочек. Тогда на каждую пару AA приходится $\frac{2}{z}$ шарика A и т. д. Если общее число шариков A и B в модели равно соответственно $F_A N$ и $F_B N$, то тогда мы должны иметь

$$F_A N = \frac{2}{z} Q_{AA} + \frac{1}{z} Q_{AB}, \quad (A1.2)$$

$$F_B N = \frac{2}{z} Q_{BB} + \frac{1}{z} Q_{AB}. \quad (A1.3)$$

Из этих уравнений следует

$$Q_{AA} = F_A Q - \frac{1}{2} Q_{AB}. \quad (A1.4)$$

$$Q_{BB} = F_B Q - \frac{1}{2} Q_{AB}. \quad (A1.5)$$

Рассмотрим, далее, энергию сплава по сравнению с энергией двух чистых кристаллов из A и B . Энергия кристалла из чистого A с $F_A N$ атомами в v_{AA} раз больше числа пар, которое равно $\frac{z}{2} F_A N = F_A Q$. Поэтому интересующая нас энергия равна

$$E = v_{AA} Q_{AA} + v_{BB} Q_{BB} + v_{AB} Q_{AB} - F_A v_{AA} Q - F_B v_{AB} Q. \quad (A1.6)$$

Это выражение сводится к

$$E = \left[v_{AB} - \frac{1}{2} (v_{AA} + v_{BB}) \right] Q_{AB}. \quad (A1.7)$$

Определим новую величину

$$v = \frac{1}{2} (v_{AA} + v_{BB}) - v_{AB}. \quad (A1.8)$$

Тогда

$$E = -v Q_{AB}. \quad (A1.9)$$

Значение v указано на следующей схеме:



Мы видим, что величина v должна быть положительна, потому что в противном случае при низких температурах сплав будет стремиться распадаться на чистые компоненты А и В, в противоречии с предположением, что мы имеем дело со сплавом, в котором при низких температурах образуется сверхструктура.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ ОТ СОСТАВА

Неупорядоченное состояние. Для неупорядоченного состояния вероятность того, что какой-либо узел занят атомом А, равна F_A , а что, он занят атомом В, равна F_B . Следовательно, вероятность того, что два соседних узла образуют пару АВ, равна $2F_A F_B$, где множитель 2 соответствует двум возможностям: АВ и ВА. Поэтому доля АВ пар равна $2F_A F_B$ и энергия

$$E(\text{неупоряд.}) = -2vQF_A F_B = -NvzF_A F_B. \quad (\text{A1.10})$$

Полностью упорядоченное состояние. Благодаря симметрии около 50 атомн. % мы должны рассмотреть только случай $F_A \leq F_B$. Наименьшая возможная энергия соответствует максимальной величине Q_{AB} и на основании уравнения (A1.4) — минимуму Q_{AA} . Наименьшее возможное значение Q_{AA} — ноль, и это можно осуществить для пространственно-центрированной решетки: рассмотрим полностью упорядоченный случай АВ; здесь нет пар АА и $Q_{AA} = 0$. Если заменить атомы А атомами В без перераспределения, т. е. не создавая пар АА, то тогда все значения $F_A < \frac{1}{2}$ могут быть получены с $Q_{AA} = 0$. Отсюда из (A1.4) и (A1.9) имеем

$$E = -vQ_{AB} = -2vQF_A = -NvzF_A. \quad (\text{A1.11})$$

Это уравнение применимо к $F_A \leq \frac{1}{2}$ для простой кубической и пространственно-центрированной кубической решетки. Для гранецентрированной решетки положение оказывается сложнее, потому что для $F_A > \frac{1}{4}$ невозможно избежать пар АА. Это приводит к излому при 25 атомн. % А на рис. 22.

Детальное построение кривой дано в ³⁸С.

Дополнение 2. Первое приближение Бете

Условие совместности

Мы предполагаем, что внутренняя область состоит из одного α -узла а граница — из z β -узлов и что нет таких двух β -узлов, которые были бы ближайшими соседями. Пусть энергия упорядочения для внешней области равна u , так что относительная вероятность атому А оказаться на границе по сравнению с вероятностью для атома В определяется бoльцмановским множителем

$$e^{-\frac{U}{kT}} = \epsilon. \quad (\text{A2.1})$$

Выберем произвольно $v_{AA} = v_{BB} = v$ и $v_{AB} = 0$; это законно по причинам, указанным в § 2. Отношение вероятности образования „неправильной“ пары (т. е. АА или ВВ) и вероятности „правильной“ (т. е. АВ)

равно

$$e^{-\frac{v}{kT}} = x = e^{-\frac{4E_n}{RTz}} \quad (\text{A2.2})$$

Предположим, что центральный атом принадлежит А, т. е. находится на „своем“ месте. Тогда относительная вероятность r_n найти n „незаконных“ атомов А на границе равна

$$r_n = \left(\frac{z}{n}\right) \epsilon^n x^n. \quad (\text{A2.3})$$

Предположим, что центральный атом принадлежит сорту В, т. е. находится на „чужом“ месте. Тогда аналогичное рассуждение дает для относительной вероятности найти n „незаконных“ атомов А на границе выражение

$$w_n = \left(\frac{z}{n}\right) \epsilon^n x^{z-n}, \quad (\text{A2.4})$$

потому что в этом случае каждый из $z-n$ „незаконных“ атомов В на границе дает энергию взаимодействия с „незаконным“ внутренним атомом В.

Соответственно, полная относительная вероятность того, что внутренний атом окажется „законным“, равна

$$r_i = \sum_{n=0}^z r_n = (1 + \epsilon x)^z, \quad (\text{A2.5})$$

а вероятность того, что он окажется „незаконным“,

$$w_i = \sum_{n=0}^z w_n = (\epsilon + x)^z. \quad (\text{A2.6})$$

Отсюда нормированная вероятность того, что центральный атом (занимающий α -узел) окажется на законном месте, равна

$$r_\alpha = \frac{r_i}{r_i + w_i}. \quad (\text{A2.7})$$

Вычислим далее относительную вероятность того, что атом на границе окажется „незаконным“. Она равна среднему (т. е. статистико-механическому среднему) числа „незаконных“ атомов на границе, деленному на z . Относительная вероятность найти на границе n незаконных атомов равна $r_n + w_n$. Умножение на n , усреднение и нормирование дают

$$n_{\alpha\beta} = x w_\beta = \frac{\sum_{n=0}^z n(r_n + w_n)}{\sum_{n=0}^z (r_n + w_n)} = z \frac{\epsilon x r_i + \epsilon w_i}{r_i + w_i} \quad (\text{A2.8})$$

Отсюда можно определить $r_\beta = 1 - w_\beta$, вероятность найти атом В в β -узле. Благодаря указанной в тексте симметрии мы должны иметь $r_\alpha = r_\beta$; это уравнение совместности можно теперь применить к определению и или эквивалентной величины ϵ .

Вместо равенства $r_\alpha = r_\beta$ воспользуемся соотношением $w_\alpha = w_\beta$ и умножим обе стороны на $r_i + w_i$. Тогда

$$w_i = \frac{\epsilon x r_i}{1 + \epsilon x} + \frac{\epsilon w_i}{\epsilon + x}. \quad (\text{A2.9})$$

Разделив на r_i и собрав члены, содержащие $\frac{w_i}{r_i}$, получим

$$\frac{w_i}{r_i} \left(1 - \frac{\epsilon}{\epsilon + x} \right) = \frac{w_i}{r_i} \frac{x}{\epsilon + x} = \frac{\epsilon x}{1 + \epsilon x}. \quad (\text{A2.10})$$

Подставляя значения w_i и r_i , находим

$$\left(\frac{\epsilon + x}{1 + \epsilon x} \right)^{z-1} = e = e^{-\frac{u}{2kT(z-1)}}. \quad (\text{A2.11})$$

Новая переменная $\delta = \frac{u}{2kT(z-1)}$ введена для удобства решения уравнения (A2.11) относительно x . Мы находим

$$x = \frac{\sinh h(z-2)\delta}{\sinh(z\delta)}. \quad (\text{A2.12})$$

Рис. 59 представляет график правой части этого уравнения для $z=6$ простой кубической решетки. Для δ , превышающих 0,5, правая часть уравнения (A2.12) незначительно отличается от функции $e^{-2\delta}$, изображенной штрихованной кривой. Отсюда для низких температур, т. е. малых x и больших δ , находим $\ln x = -\frac{v}{kT} \approx -2\delta =$

$$= -\frac{u}{kT(z-1)}, \text{ или } u = (z-1)v.$$

Это как раз и есть энергия упорядочения, приходящаяся при низких температурах на один атом на границе и обусловленная взаимодействием с его $(z-1)$ „законными“ внешними соседями. Легко видеть, что значения x , превосходящие x_c

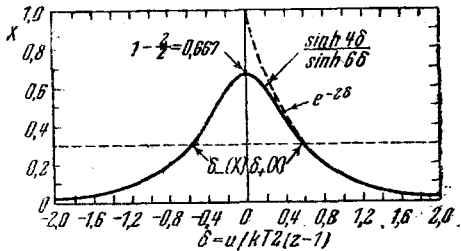


Рис. 59. Связь между δ и x для первого приближения Бете

$$x_c = 1 - \frac{2}{z}, \quad (\text{A2.13})$$

не встречаются на кривой. Каждому значению $x < x_c$ соответствуют два значения δ противоположных знаков. Это соответствует перемене знака u и находится в согласии с фактом эквивалентности α - и β -узлов. Выразив x и ϵ через δ , можно вычислить величины $r_\alpha = r_\beta = r$ и $w_\alpha = w_\beta = w$, и $S = 2 \left(r_\alpha - \frac{1}{2} \right)$ переходит в

$$S = \tanh z\delta. \quad (\text{A2.14})$$

Отрицательные значения S так же, как и отрицательные значения δ , соответствуют обмену α - и β -узлов.

Для $x > x_c$ не существует решений этого типа, и приходится положить $\epsilon = 1$, что приводит к $r_\alpha = r_\beta = w_\alpha = w_\beta = \frac{1}{2}$. Критическая температура определяется из соотношения

$$\frac{v}{kT_c} = -\ln x_c = -\ln \left(1 - \frac{2}{z}\right) \quad (\text{A2.15})$$

и

$$\frac{RT_c}{E_0} = -\frac{4}{z \ln \left(1 - \frac{2}{z}\right)} \quad (\text{A2.16})$$

Вычисление σ

Рассмотрим сначала упорядочение соседей. Внутри и на границе имеются z пар. Для „законного“ центрального атома число пар АВ равно $z - n$, а для „незаконного“ центрального атома оно равно n . Следовательно, в среднем, доля пар, являющихся парами АВ [т. е. величина q по определению (2.9)], равна

$$q = \frac{1}{z} \frac{\sum (z - n) r_n + \sum n w_n}{r_i + w_i}. \quad (\text{A2.17})$$

Поэтому согласно (2.11) величина σ , или, лучше, $\frac{E}{E_0} = 1 - \sigma$, оказывается после некоторых алгебраических выкладок равной

$$\begin{aligned} 1 - \sigma &= \frac{4}{z} \frac{\sum n r_n}{r_i + w_i} = \frac{4\epsilon x}{1 + \epsilon x} \frac{1}{1 + e^{\frac{z}{2} - 1}} = \\ &= \frac{2 \sinh(z - 2) \delta}{\sinh(2z - 2) \delta \cosh z \delta}. \end{aligned} \quad (\text{A2.18})$$

Вычисление разных величин при критической температуре T_c

Разложением в ряд вблизи критической температуры Бете находит для теплоемкости, отнесенной к одному грамм-атому, при температуре непосредственно ниже T_c

$$\begin{aligned} \frac{C}{R} &= \frac{1}{R} \frac{dE}{dT} = \frac{z}{4} (\ln x)^2 \frac{d(1 - \sigma)}{dx} = \\ &= \frac{z - 2}{4} \left(\frac{z}{z - 1}\right)^2 \left(\frac{3}{2} z - 1\right) \left(\lg \frac{z - 2}{z}\right)^2 \end{aligned} \quad (\text{A2.19})$$

Выше критической температуры $\epsilon = 1$, и

$$1 - \sigma = \frac{2x}{1 + x}. \quad (\text{A2.20})$$

Теплоемкость непосредственно выше T_c в

$$(3z - 2) \quad (\text{A2.21})$$

раз меньше теплоемкости непосредственно ниже T_c .

Для достижения T_c необходима $(1 - \sigma)$ -тая часть энергии E_0 ; в функции x_c и z получаем

$$\frac{E(T_c +)}{E_0} = 1 - c_c = \frac{2x_c}{1 + x_c} = \frac{z - 2}{z - 1}. \quad (A2.22)$$

Энтропию при T_c можно найти из изменения энтропии между T_c и $T = \infty$. Авторы вычислили эту величину, пользуясь простым выражением для $1 - \sigma$ в функции от x , и получили следующий результат:

$$\begin{aligned} S(\infty) - S(T_c) &= \int_{T_c}^{\infty} \frac{dE}{T} = \frac{E}{T} \Big|_{T_c}^{\infty} - \int_{T_c}^{\infty} E d\left(\frac{1}{T}\right) = \\ &= -\frac{E_c}{T_c} - \int_{x_c}^1 E_0(1 - \sigma) \left(-\frac{Rz}{4E_0}\right) \frac{dx}{x} = \\ &= \frac{z}{2} \left[-\ln\left(1 - \frac{1}{z}\right) + \frac{z-2}{2z-2} \lg\left(1 - \frac{2}{z}\right) \right] R. \end{aligned} \quad (A2.23)$$

С помощью этого выражения были получены значения энтропии в табл. 1.

$$z \rightarrow \infty$$

В теории Брэгга — Вильямса энергия упорядочения зависит от порядка во всех узлах решетки. Физически это равносильно предположению, что каждый β -узел является ближайшим соседом каждого α -узла и наоборот. Таким образом, если метод Бете правилен, то его результаты должны приближаться к результатам Брэгга — Вильямса при стремлении z к ∞ . Бете показав в своей работе, что это действительно имеет место

Дополнение 3. Выражение для свободной энергии в функции семиинвариантов Тиле

Мы выведем здесь установленное Кирквудом^{38В} соотношение между свободной энергией и семиинвариантами. Пусть энергия каждого из W дозволённых размещений составляет E_i , $i = 1, 2, \dots, W$. Тогда, как известно, свободная энергия определяется из соотношения

$$e^{-\frac{P}{kT}} = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (A3.1)$$

Рассмотрим уравнение

$$\sum e^{xE_i} = e^{\lambda_0 + x\lambda_1 + \frac{x^2\lambda_2}{2!} + \dots}, \quad (A3.2)$$

где для краткости положено

$$x = -\frac{1}{kT}. \quad (A3.3)$$

Если рассматривать это уравнение как тождество относительно x , то им можно воспользоваться для определения „семиинвариантов“ λ_i

и средние отклонения от среднего через

$$\Delta_n = [(E - E_{\text{ср}})^n]_{\text{ср}} = \frac{1}{\sum_0^n} \sum_{m=0}^n \left(\frac{n}{m} \right) \sum_m (-E_{\text{ср}})^{n-m} \quad (\text{A3.11})$$

найдем несколько первых λ

$$\left. \begin{aligned} \lambda_0 &= \ln \sum_0 = \ln W \\ \lambda_1 &= \frac{\sum_1}{\sum_0} = E_{\text{ср}}, \\ \lambda_2 &= [E^2]_{\text{ср}} - E_{\text{ср}}^2 = \Delta_2, \\ \lambda_3 &= [E^3]_{\text{ср}} - [3E^2]_{\text{ср}} \cdot E_{\text{ср}} + 2E_{\text{ср}}^3 = \Delta_3, \\ \lambda_4 &= \Delta_4 - 3\Delta_2^2. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A3.12})$$

Заменяя x через $-\frac{1}{kT}$, находим

$$-\frac{F}{kT} = D \left(-\frac{1}{kT} \right) = \lambda_0 - \frac{\lambda_1}{kT} + \frac{\lambda_2}{2!(kT)^2} + \dots \quad (\text{A3.13})$$

и умножая обе части уравнения на $-\frac{1}{kT}$ и обозначая $k \ln W$ через Φ , получаем

$$F = -T\Phi + E_{\text{ср}} - \frac{\Delta_2}{2!kT} + \frac{\Delta_3}{3!(kT)^2} - \frac{\Delta_4 - 3\Delta_2^2}{4!(kT)^3} + \dots, \quad (\text{A3.14})$$

т. е. уравнение (4.3) текста.

Дополнение 4. Применение метода Кирквуда

Вычисление второго момента

При вычислении моментов в методе Кирквуда оказывается удобным ввести некоторые новые переменные, связанные с парами ближайших соседних узлов. Таких пар имеется $\frac{zN}{2}$, и для каждой из них мы введем переменную p_i ($i = 1, 2, \dots, Q$), определяемую условиями: $p_i = 1$, если i -тая пара узлов занята атомами А и $p = 0$ во всех других случаях.

Для любого расположения атомов полное число пар АА равно

$$Q_{\text{AA}} = \sum_{i=1}^Q p_i \quad (\text{A4.1})$$

Вычислим величину

$$\Delta_2 = [(E - E_{\text{ср}})^2]_{\text{ср}}.$$

Усредняя по всем размещениям атомов, которым соответствует упорядочение S . В обозначениях дополнения 1 находим

$$\Delta_2 = 4v^2 [(Q_{\text{AA}}^2 - [Q_{\text{AA}}]_{\text{ср}}^2)]_{\text{ср}} \equiv 4v^2 \Delta. \quad (\text{A4.2})$$

Так как здесь мы имеем дело с такими решетками, как простая кубическая или пространственно-центрированная, то мы можем разделить все узлы на α -решетку, а β -решетку так, что каждое β соответствует паре ближайших соседних узлов — по одному в каждой решетке — оба узла никогда не окажутся в одной решетке. Ограничиваясь, далее, сплавом состава АВ, можем написать

$$r_\alpha = r_\beta = r = \frac{1+S}{2}, \quad w_\alpha = w_\beta = w = \frac{1-S}{2}. \quad (\text{A4.3})$$

Рассмотрим теперь пару, связанную с p_i . Атом этой пары, находящийся в α -узле, оказывается атомом А в r'_α -той части всех размещений; атом, находящийся в β -узле, оказывается атомом А в w'_β -той части размещений, так как размещения в α - и β -решетках независимы (подчеркиваем, что здесь мы имеем дело с априорными вероятностями), то пара АА будет появляться число раз, составляющее $r'_\alpha w'_\beta = rw$ -тую часть всех размещений. Следовательно, p_i равно единице для rw -той доли размещений и нулю — в остальных $(1-rw)$ случаях. Поэтому среднее значение p_i равно

$$[p_i]_{\text{ср}} = rw \cdot 1 + (1-rw) \cdot 0 = rw = \frac{1-S^2}{4} \quad (\text{A4.4})$$

Из уравнения (A4.2) находим

$$\begin{aligned} \Delta &= \sum_{i=1}^Q \sum_{j=1}^Q ([p_i p_j]_{\text{ср}} - [p_i]_{\text{ср}} \cdot [p_j]_{\text{ср}}) = \\ &= \sum_{i=1}^Q \sum_{j=1}^Q ([p_i p_j]_{\text{ср}} - r^2 w^2). \end{aligned} \quad (\text{A4.5})$$

В сумме членов $[p_i p_j]_{\text{ср}}$ встречаются четыре различных случая

- (1) $i=j$, оба узла p_i тождественны с двумя узлами p_i ,
- (2) p_i и p_j имеют общий α -узел,
- (3) p_i и p_j имеют общий β -узел,
- (4) p_i и p_j не имеют общих узлов.

В Δ входят Q членов типа (1); для каждого из них $p_i^2 = 1$ для rw -той части всех случаев; следовательно, $[p_i^2]_{\text{ср}} = rw$ и

$$\Delta(1) = Q(rw - r^2 w^2). \quad (\text{A4.6})$$

Для случая (2) имеются $\frac{N}{2}$ α -узла, для каждого из них можно $z(z-1)$ способами выбрать соседний β -узел; поэтому для этого случая число членов равно $(z-1)Q$. Часть всех размещений, дающих $p_i p_j = 1$, составляет $r_\alpha w_\beta w_\beta = rw^2$ (если пренебречь членами порядка $\frac{1}{N}$); следовательно,

$$\Delta(2) = (z-1)Q(rw^2 - r^2 w^2). \quad (\text{A4.7})$$

Аналогичное рассуждение дает для случая (3)

$$\Delta(3) = (z-1)Q(r^2 w - r^2 w^2). \quad (\text{A4.8})$$

Все остальные Q^2 члены в Δ принадлежат к 4-му типу; однако, хотя их и больше число, каждый из них в отдельности достаточно мал, так что Δ (4) такого же порядка величины, как и $\Delta(i)$ ($i = 1, 2, 3$). Величина $p_i p_j$ равна единице только для размещений, у которых оба атома А находятся в α -и в β -узлах. В $\frac{N}{2}$ α -узлах находятся $\frac{rN}{2}$ атома А. Два из них окажутся в указанных α -узлах в числе случаев, составляющем долю

$$\frac{\frac{1}{2} rN \left(\frac{1}{2} rN - 1 \right)}{\frac{1}{2} N \left(\frac{1}{2} N - 1 \right)} \quad (\text{A4.9})$$

от всех размещений. Комбинируя это выражение с аналогичным выражением для β -узлов, получаем

$$\begin{aligned} [p_i p_j]_{\text{ср}} - r^2 w^2 &= \frac{r^2 w^2 \left(1 - \frac{2}{rN} \right) \left(1 - \frac{2}{wN} \right)}{\left(1 - \frac{2}{N} \right)^2} - r^2 w^2 = \\ &= r^2 w^2 \left(\frac{4rw - 2}{Nr w} \right) + Q \left(\frac{1}{N^2} \right). \end{aligned} \quad (\text{A4.10})$$

Умножив на Q^2 и пренебрегая в окончательном результате величинами меньшими по порядку N , получим

$$\Delta(4) = zQ(2r^2 w^2 - rw). \quad (\text{A4.11})$$

Следовательно, величина Δ равна

$$\Delta = \Delta(1) + \Delta(2) + \Delta(3) + \Delta(4) = Qr^2 w^2 = Q \frac{(1 - S^2)^2}{10}. \quad (\text{A4.12})$$

Вычисление свободной энергии и других величин

Подставив этот результат в определение Δ_2

$$\Delta_2 = \frac{1}{4} v^2 Q (1 - S^2)^2 = \frac{1}{8} Nz v^2 (1 - S^2)^2 \quad (\text{A4.13})$$

и комбинируя с величиной $E_{\text{ср}}(S)$, вычисленной в § 3,

$$E_{\text{ср}}(S) = E_0 (1 - S^2) = \frac{1}{4} Nz v (1 - S^2), \quad (\text{A4.14})$$

получаем

$$\begin{aligned} F &= -T\Phi(S) + E_{\text{ср}} - \frac{\Delta_2}{2kT} + \dots = \\ &= E_0(1 - S^2) - TR \left[\ln 2 - \frac{1}{2} (1 + S) \ln(1 + S) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} (1 - S) \ln(1 - S) \right] - \frac{E_0^2 (1 - S^2)^2}{2kT} + \dots \end{aligned} \quad (\text{A4.15})$$

Кирквуд вводит переменную

$$\alpha = \frac{zv}{2kT} = \frac{2E_0}{RT}. \quad (\text{A4.16})$$

Тогда

$$-\frac{F}{NkT} = \left[\ln 2 - \frac{1}{2}(1+S) \ln(1+S) - \frac{1}{2}(1-S) \ln(1-S) \right] - \\ - \frac{\alpha}{2}(1-S^2) + \frac{\alpha^2}{4z}(1-S^2)^2 + \dots \quad (\text{A4.17})$$

Условие минимума F для данной температуры $\left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_\alpha = 0$ дает

$$S = \operatorname{tgh} \gamma S, \quad (\text{A4.18})$$

$$\gamma = \alpha - \frac{\alpha^2}{z}(1-S^2). \quad (\text{A4.19})$$

Решение этих уравнений приводит к значению S , отличному от нуля, только для α , превышающих определенное критическое значение α_c , соответствующее $S=0$ и $\gamma=1$ в уравнении (A4.19)

$$\alpha_c = \frac{1}{2}z \left\{ 1 - (1-4z)^{\frac{1}{2}} \right\}. \quad (\text{A4.20})$$

Вычисленные отсюда значения критической температуры

$$T_c = \frac{zv}{2kd_c} \quad (\text{A4.21})$$

даны в табл. 1. Кирквуд приводит также выражения для энергии, энтропии и теплоемкости, соответствующие равновесному состоянию, которое получается из условия минимума свободной энергии

$$\frac{E}{NkT} = \alpha(1-S^2) - \frac{\alpha^2}{z}(1-S^2)^2, \\ \frac{\Phi}{Nk} = \ln 2 - \frac{1}{2}[(1+S) \ln(1+S) + \\ + (1-S) \ln(1-S)] - \frac{\alpha^2}{4z}(1-S^2)^2, \quad (\text{A4.22})$$

$$\frac{C}{Nk} = \alpha^2 \left(\frac{S^2 \left[1 - \frac{2\alpha}{z}(1-S^2) \right]^2}{\cos h^2 \gamma S - \gamma - \frac{2\alpha^2 S^2}{z}} + \frac{(1-S^2)^2}{2z} \right). \quad (\text{A4.23})$$

Теплоемкость претерпевает разрыв при $\alpha = \alpha_c$. Значения ее по обе стороны разрыва соответственно равны

$$\frac{C}{Nk} = \alpha^2 \left(\frac{\left(1 + \frac{2\alpha}{z} \right)^2}{\frac{2}{3} - \frac{2\alpha}{z}} + \frac{1}{2z} \right) \quad (\text{A4.24})$$

и

$$\frac{C}{Nk} = \frac{\alpha^2}{2z}. \quad (\text{A4.25})$$

ПРЕДЕЛЬНОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ $T \rightarrow \infty$

Для $T \rightarrow \infty$ ряды Кирквуда быстро сходятся, и его приближенные выражения переходят в точные. Предельное выражение для энергии

$$\frac{E}{E_0} = 1 - \frac{2E_0}{kT}. \quad (\text{A4.26})$$

Читатель легко может сам убедиться, что теория Бете также приводит к этому выражению.

Дополнение 5. Вычисление из свободной энергии зависимости энергии от энтропии

Для получения соотношения между энергией и энтропией из разложения для свободной энергии, приведенного в дополнении 3, оказывается удобным принять за начало отсчета энергии $E_{\text{ср}}$. Введем величину

$$U = E - E_{\text{ср}} \quad (\text{A5.1})$$

и

$$F' = F - E_{\text{ср}}. \quad (\text{A5.2})$$

Представим энтропию в виде ряда по степени U

$$\Phi(U) = \Phi_0 + \Phi_1 U + \frac{\Phi_2}{2!} U^2 + \dots \quad (\text{A5.3})$$

С целью получения разложения F' по степеням $\frac{1}{T}$ положим

$$\frac{1}{T} = G, \quad (\text{A5.4})$$

$$\psi(G) = \frac{F - E_{\text{ср}}}{T} = \psi_0 + \psi_1 G + \frac{\psi_2}{2!} G^2 + \dots \quad (\text{A5.5})$$

Коэффициенты этого ряда весьма просто связаны с величинами λ_i

$$\left. \begin{aligned} \psi_0 &= -k\lambda_0 = -k \ln W, \\ \psi_1 &= \lambda_1 - E_{\text{ср}} = 0, \\ \psi_2 &= -\frac{\lambda_2}{k} = -\frac{\Delta_2}{k}, \\ \psi_3 &= +\frac{\lambda_3}{k^2} = +\frac{\Delta_3}{k^2}, \\ \psi_4 &= -\frac{\lambda_4}{k^3} = -\frac{\Delta_3 + 3\Delta_2^2}{k^3}, \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{A5.6})$$

Рассмотренные величины связаны соотношением

$$F' = U - T\Phi, \quad (\text{A5.7})$$

откуда находим

$$\psi(G) = \Phi(U) + UG. \quad (\text{A5.8})$$

Имеется и другое соотношение

$$T = \frac{dU}{d\Phi} \quad \text{или} \quad G = \frac{d\Phi(U)}{d\psi}. \quad (\text{A5.9})$$

Третье соотношение следует из уравнения

$$-T^2 \frac{d}{dt} \left(\frac{F'}{T} \right) = U \text{ или } U = \frac{d\psi(G)}{dG}. \quad (\text{A5.10})$$

Мы видим, что эти три уравнения симметричны относительно $\psi(G)$ и G , с одной стороны, и $\Phi(U)$ и U — с другой.

Для того чтобы решить эти уравнения, подставим (A5.10) в (A5.8)

$$\Phi \frac{d\psi(G)}{dG} = G \frac{d\psi(G)}{dG} - \psi(G). \quad (\text{A5.11})$$

В разложении обеих частей в ряды по степеням G можно приравнять коэффициенты при одинаковых степенях

$$\left. \begin{aligned} \Phi_0 &= -\psi_0, \\ \Phi_1 \psi_2 &= 0 \text{ или } \Phi_1 = 0, \\ \frac{\Phi_2}{2!} \psi_2^2 &= \frac{1}{2} \psi_2. \end{aligned} \right\} \quad (\text{A5.12})$$

Эти уравнения можно решить относительно Φ_i

$$\left. \begin{aligned} \Phi_0 &= -\psi_0 = k \ln W; \\ \Phi_1 &= \psi_1 = 0; \\ \Phi_2 &= \frac{1}{\psi_2}; & \psi_2 &= \frac{1}{\Phi_2} \\ \Phi_3 &= -\frac{\psi_3}{\psi_2^3}; & \psi_3 &= -\frac{\Phi_3}{\Phi_2^3} \\ \Phi_4 &= \frac{3\psi_2^2 - \psi_2\psi_4}{\psi_2^5}; & \psi_4 &= \frac{3\Phi_2^2 - \Phi_2\Phi_4}{\Phi_2^5} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A5.13})$$

Подставляя эти значения ψ_i в Δ_n и заменяя U через $E - E_{\text{ср}}$ и $k \ln W$ через $\Phi(S)$, получим указанное в тексте разложение (4.4).

ЛИТЕРАТУРА

1916

16A. N. Kurnakow, S. Zemczuzny a. M. Zasedatelev, J. Inst. Metals, 15, 305, 1916.

1919

19A. G. Tammann, Z. anorg. Chem., 107, 1, 1918.

1921

21A. G. Tammann, Lehrb. d. Metallographie, Leipzig, 1921, S. 325.

1922

22A. A. Fisher, The Mathematical Theory of Probabilities, 2 edit., Vol., 1, p. 191.

1923

23A. E. C. Bain, Chem. & Met. Eng. **28**, 65, 1923.

1924

24A. G. Borelius, Ann. d. Phys., **74**, 216, 1924.

24B. S. Holgersson u. E. Sedström, Ann. d. Phys., **75**, 143, 1924.

24C. E. Sedström, Ann. d. Phys., **75**, 549, 1924.

1925

25A. C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys., **78**, 439, 1925.

25B. G. Phragmén, Stahl u. Eisen, **45**, 299, 1925.

1926

26A. G. Tammann u. O. Heusler, Z. anorg. Chem., **158**, 349, 1926.

1927

27A. C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys., **82**, 449, 1927.

1928

28A. A. G. Borelius, C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. **86**, 291, 1928.

28B. W. Gorsky, Z. Physik, **50**, 64, 1928.

28C. M. LeBlanc, K. Richter u. E. Shiebold, Ann. d. Phys., **86**, 929, 1928.

28D. A. E. van Arkel u. J. Basart, Z. Krist., **68**, 475, 1928.

1929

29A. H. H. Potter, Proc. Phys. Soc. London, **41**, 135, 1929.

29B. H. J. Seemann u. E. Vogt, Ann. d. Phys., **2**, 976, 1929.

1930

30A. U. Dehlinger u. L. Graf, Z. Physik, **64**, 359, 1930.

30B. U. Dehlinger, Z. anorg. Chem., **194**, 224, 1930.

30C. C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys., **5**, 762, 1930.

30D. C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys., **6**, 458, 1930.

30E. K. Ohshima u. G. Sachs, Z. Physik, **63**, 210, 1930.

30F. H. J. Seemann Z. Physik, **62**, 824, 1930.

30G. L. Nowack, Z. Metallkunde, **22**, 94, 1930.

1931

31A. G. Grube, G. Schönmann, F. Vaupel u. W. Weber, Z. anorg. Chem., **201**, 41, 1931.

31B. J. L. Haughton a. R. J. M. Payne, J. Inst. Metals, **46**, 457, 1931.

31C. N. S. Kurnakow a. N. W. Ageew, J. Inst. Metals, **46**, 481, 1931.

31D. H. Röhl, Z. Physik, **69**, 309, 1931.

31E. G. Sachs u. J. Weerts, Z. Physik, **67**, 507, 1931.

31F. C. Wagner u. W. Schottky, Z. physik. Chem., B **11**, 163, 1931.

31G. S. Kaya, u. A. Kussmann, Z. Physik, **72**, 293, 1931.

1932

- 32A. A. J. Bradley a. A. H. Jay, Proc. Roy. Soc., A 136, 210, 1932.
 32E. A. J. Bradley a. R. A. H. Hope, Proc. Roy. Soc., A 136, 272, 1932.
 32C. U. Dehlinger, Z. Physik, 74, 267, 1932.
 32D. L. Graf, Z. Metallkunde, 24, 243, 1932.
 32F. L. Graf, Metallwirtsch., 11, 77, 1932.
 32F. L. Graf, Metallwirtsch., 11, 91, 1932.
 32G. M. LeBlanc u. G. Wehner, Ann. d. Phys., 14, 481, 1932.
 32H. G. Sachs, Z. Metallkunde, 24, 241, 1932.
 32I. H. J. Seemann, Z. Metallkunde, 24, 299, 1932.
 32J. E. M. Wise, W. S. Growell a. J. T. Eash, Trans. A. I. M. E., 99, 363, 1932.
 32K. J. H. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1932, p. 327.
 32L. B. Svensson, Ann. d. Phys., 14, 699, 1932.

1933.

- 33A. W. L. Bragg, Nature, 131, 749, 1933.
 33B. U. Dehlinger, Z. Physik, 83, 832, 1933.
 33C. L. Graf, Metallwirtsch., 12, 602, 1933.
 33D. L. Graf, Metallwirtsch., 12, 585, 1933.
 33E. E. R. Jette a. E. S. Greiner, A. I. M. E., 105, 259, 1933; (Iron & Steel Div.).
 33F. V. Pospisil, Ann. d. Phys., 18, 497, 1933.
 33G. H. Röhl, Ann. d. Physik, 18, 155, 1933.
 33H. K. Schäfer, Naturwiss., 21, 207, 1933.
 33I. H. J. Seemann, Z. Physik, 84, 557, 1933.
 33J. N. S. Kurnakow a. W. A. Nemilow, Z. anorg. Chem., 210, 1, 1933.
 33K. T. Mishima, Stahl u. Eisen, 53, 79, 1933.

1934

- 34A. G. Borelius, Ann. d. Phys., 20, 57, 1934.
 34B. A. J. Bradley a. J. W. Rodgers, Proc. Roy. Soc., A 144, 340, 1934.
 34C. W. L. Bragg a. E. J. Williams, Proc. Roy. Soc., London, A 145, 699, 1934.
 34D. W. S. Gorsky, Physik. Z. Sowjetunion, 6, 69, 1934.
 34E. W. S. Gorsky, Physik. Z. Sowjetunion, 6, 77, 1934.
 34F. O. Heusler, Ann. d. Phys., 19, 155, 1934.
 34G. H. J. Seemann, Z. Physik, 88, 14, 1934.
 34H. C. Sykes a. H. Evans, Proc. Roy. Soc., 145, 529, 1934.
 34I. R. Taylor, J. Inst. Metals, 54, 255, 1934.
 43J. L. Vegard u. A. Kloster, Z. Krist., 89, 560, 1934.
 34K. W. Broniewski et K. Wesolowski, C. R., 198, 569, 1934.
 34L. W. Broniewski et K. Wesolowski, C. R., 198, 370, 1934.

1935

- 35A. N. W. Ageew u. D. N. Shoyket, Ann. d. Phys., 23, 90, 1935.
 35B. H. A. Bethe, Proc. Roy. Soc., A 150, 552, 1935.
 35C. G. Borelius, Ann. d. Phys., 24, 489, 1935.
 35D. W. L. Bragg, J. Inst. Metals, 56, 275, 1935.
 35E. W. L. Bragg a. E. J. Williams, Proc. Roy. Soc., London, A 151, 540, 1935.
 35F. W. G. Burgers a. J. L. Snoek, Physica, 2, 1064, 1935.
 35G. E. Friederich u. A. Kussmann, Physik. Z., 36, 185, 1935.
 35H. R. Glocker, H. Pfister u. P. Wiest, Arch. Eisenhütt., 8, 561, 1935.

- 35I. W. S. Gorsky, *Physik. Z. Sowjetunion*, **8**, 562, 1935.
 35J. W. S. Gorsky, *Physik. Z. Sowjetunion*, **8**, 457, 1935.
 35K. W. S. Gorsky, *Physik. Z. Sowjetunion*, **8**, 443, 1935.
 35L. L. Graf, *Physik. Z.*, **36**, 49, 1935.
 35M. L. Graf u. A. Kussmann, *Physik. Z.*, **36**, 544, 1935.
 35N. W. Hume-Rothery u. H. M. Powell, *Z. Krist.*, **91**, 23, 1935.
 35O. H. J. Seemann, *Z. Physik*, **95**, 796, 1935.
 35P. H. J. Seemann, *Z. Physik*, **95**, 97, 1935.
 35Q. R. Smoluchowski, *Z. Physik*, **95**, 588, 1935.
 35R. C. Sykes, *Proc. Roy. Soc., A* **148**, 422, 1935.
 35S. S. Valentiner u. G. Becker, *Z. Physik*, **93**, 795, 1935.
 35T. S. Valentiner u. G. Becker, *Z. Physik*, **93**, 629, 1935.
 35U. L. Werestschiagin u. G. Kurdjumow, *Techn. Phys. USSR*, **2**, 431, 1935.
 35V. E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc., A* **152**, 231, 1935.
 35W. M. Le Blanc a. G. Weher, *Ann. d. Physik*, **23**, 570, 1935.
 35X. A. Schulze, *Z. Metallkunde*, **27**, 251, 1935.
 35Y. G. Sachs, *Praktische Metallkunde 3. T.*, Berlin, 1935, S. 68.

1936.

- 36A. O. Dahl, *Z. Metallkunde*, **28**, 133, 1936.
 36B. M. Fallot, *Ann. de physique*, **6**, 305, 1936.
 36C. E. R. Jette a. F. Foote, *Trans. A. I. M. E.*, **120**, 259, 1936.
 36D. W. Jellinghaus, *Z. tech. Physik*, **17**, 33, 1936.
 36E. C. H. Johansson u. J. O. Linde, *Ann. d. Physik*, **25**, 1, 1936.
 36F. H. Moser, *Physik. Z.*, **37**, 737, 1936.
 36G. R. Peierls, *Proc. Roy. Soc., A* **154**, 207, 1936.
 36H. C. Sykes a. F. W. Jones, *Proc. Roy. Soc., London*, **A 157**, 213, 1936.
 36I. C. Sykes a. H. Evans, *J. Inst. Metals*, **58**, 255, 1936.
 36J. R. H. Fowler, *Statistical Mechanics*, 2 edit., Cambridge Univ. Press, 1936.
 36K. M. Hansen, *Der Aufbau der Zweistofflegierungen*, Berlin, 1936.
 36L. W. Hume-Rothery, *The Structure of Metals and Alloys*, London, 1936, p. 83.
 36M. N. F. Mott a. H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford, 1936.
 36N. C. Sykes a. F. W. Jones, *J. Inst. Metals*, **59**, 257, 1936.

1937

- 37A. R. Becker, *Metallwirtsch.*, **16**, 573, 1937.
 37B. G. Borelius, *Proc. Phys. Soc.*, **49**, 77, 1937.
 37C. A. J. Bradley a. S. S. Lu, *Z. Krist.*, **96**, 20, 1937.
 37D. A. J. Bradley, A. H. Jay a. A. Taylor, *Phil. Mag.*, **23**, 545, 1937.
 37E. W. L. Bragg, C. Sykes a. A. J. Bradley, *Proc. Phys. Soc.*, **49**, 96, 1937.
 37F. U. Dehlinger, *Z. Physik*, **105**, 588, 1937.
 37G. E. Easthope, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **33**, 502, 1937.
 37H. H. Jones a. N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc., A* **162**, 49, 1937.
 37I. F. W. Jones a. C. Sykes, *Proc. Roy. Soc.*, **161**, 440, 1937.
 37J. F. Laves u. K. Moeller, *Z. Metallkunde*, **29**, 185, 1937.
 37K. J. O. Linde, *Ann. d. Phys.*, **30**, 151, 1937.
 37L. N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc.*, **49**, 258, 1937.
 37M. N. F. Mott a. H. H. Potter, *Nature*, **139**, 411, 1937.
 37N. P. Rahlfs, *Metallwirtsch.*, **16**, 640, 1937.
 37O. P. Rahlfs, *Metallwirtsch.*, **16**, 343, 1937.
 37P. C. Sykes a. H. Wilkinson, *J. Inst. Metals*, **61**, 1937.
 37Q. A. J. Bradley a. A. Taylor, *Nature*, **140**, 1012, 1937.
 37R. J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, **5**, 320, 1937.

- 37S. J. H. Van Vleck, J. Chem. Phys., 5, 556, 1937.
37T. F. C. Nix, J. App. Phys., 8, 783, 1937.
37U. N. F. Mott, Proc. Phys. Soc., 49, 108, 1937.
37V. T. S. Chang, Proc. Camb. Phil. Soc., 33, 524, 1937.
37W. K. Riederer, Z. Metallkunde, 29, 423, 1937.
37X. E. S. Greiner a. E. R. Jette, Trans. A. I. M. E., 125, 473, 1937.
37Y. T. S. Chang, Proc. Roy. Soc., London, 161 A 546, 1937.
37Z. R. Becker, Z. Metallkunde, 29, 245, 1937.
37ZZ. J. C. Slater, Abstract of Symposium on Structure of Metallic Physes, Cornell University, 1937.

1938

- 38A. Личное сообщение.
38B. J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 6, 70, 1938.
38C. W. Shockley, J. Chem. Phys., 6, 130, 1938.
38D. Личное сообщение Бере.
-