

009.570.5

A-23

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Н. В. АГЕЕВ

Х И М И Я

МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

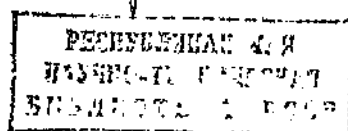
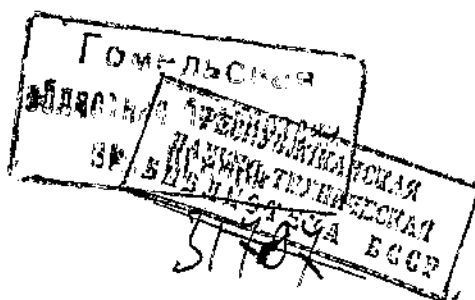
А-23

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Н. В. АГЕЕВ

Деп.

ХИМИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1941 ЛЕНИНГРАД

Ответственный редактор

акад. *Н. С. Курнаков*

*Посвящаю
памяти учителя
НИКОЛАЯ СЕМЕНОВИЧА
КУРНАКОВА*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Работа моя протекала в основном в области изучения металлических сплавов, и настоящая монография представляет результат моих исследований за период с 1925 по 1940 г. Направление моей работы было указано мне моим руководителем академиком Н. С. Курнаковым, привившим мне интерес к этой обширной области химии.

Н. Агеев

Ленинград—Москва
1939—1940

ВВЕДЕНИЕ

Развитие химии, являющейся одной из старейших наук, вызвано было с самого начала требованиями практической жизни. Самой древней химической операцией, применявшейся за 3000—4000 лет до н. э. было получение металлов и сплавов.

Практическая химия в области получения и обработки металлов и сплавов значительно опередила теорию. Теория химии, постепенно развившаяся из представлений древнегреческих философов, через период алхимии и флогистона, в представления современной научной химии, лишь с начала текущего столетия дала возможность поставить исследования по выяснению природы металлов и сплавов.

В развитии химии как науки большое значение приобрел спор двух химиков — Пруста и Бертолле. Значительное и успешное развитие методов аналитической химии в XVII столетии поставило на очередь вопрос о составе химических индивидуумов. Постоянство состава химического индивидуума отстаивал в споре Пруст. Наличие в природе различного рода стекол, сплавов дало возможность Бертолле считать возможным существование химических соединений переменного состава. Спор кончился, как принято считать, победой Пруста. Эта победа наметила путь дальнейшего развития химии. Выявление химических соединений и установление их состава стало важнейшей задачей химии. Химия металлических сплавов в начале своего возникновения, опираясь на общие положения теории химии, приняла за основу образующихся интерметаллических индивидуумов также химические соединения постоянного состава. Задачей химии металлических сплавов в этот период было нахождение состава этих соединений и условий их образования. Положительное значение этого периода заключается в распространении основных положений химии на область металлических сплавов. Эта новая обширная область привлекла к себе внимание химиков. Развитие старых методов экспериментального исследования и введения ряда новых в конце XIX и начале XX столетий дало возможность значительно продвинуть вопрос о природе металлических сплавов. Применение физических методов к изучению химических проблем вызвало к жизни физико-химический анализ. Измерение физических свойств спла-

вов и построение диаграммы состав—свойство привело к возможности рассмотрения сплавов с совершенно новой точки зрения. Наличие интерметаллических фаз, обладающих однородностью в значительной области концентраций, указало на большую склонность металлов образовывать твердые растворы. Фазы переменного состава оказались более частым явлением, чем интерметаллические соединения определенного состава. Систематический анализ физических свойств сплавов дал возможность классифицировать интерметаллические фазы переменного состава и установить деление их на дальтониды и бертоллиды.

Дальнейший прогресс химии металлических сплавов тесно связан с общим ходом развития физики. Введение в экспериментальную практику новых совершенных орудий исследования, как лучи Рентгена, электронная дифракция, способствовало в значительной мере развитию теоретической физики и коренному изменению многих основных положений этой науки.

Лучи Рентгена дали возможность глубже проникнуть в природу сплавов и найти многие закономерности между свойствами и структурой.

Современная волновая механика дала начало построению электронной теории металлов на более рациональной основе, чем это было возможно раньше. Электронная теория металлов, не остановившись на выводе основных свойств металлического состояния, привела в последние годы к выяснению природы интерметаллических фаз и твердых растворов, обосновав теоретически многие закономерности, отмеченные ранее экспериментально.

Развитие науки о металлических сплавах не могло бы быть полным без одновременного применения химических и физических методов. Использование всех данных химии и физики дает возможность наиболее детально набросать картину строения и свойств металлических сплавов.

Задачей химии металлических сплавов в настоящее время является решение вопроса о природе интерметаллических фаз на основе экспериментальных и теоретических данных химии и физики. Природа интерметаллических фаз может быть установлена путем изучения их структуры, свойств и применением электронной теории для объяснения наблюдающихся явлений.

Развитие химии металлических сплавов обусловлено работой многих исследователей как в прошлом, так и в настоящее время. Эта монография, главным образом, содержит материал, полученный автором в его исследовательской работе по химии металлических сплавов.

СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

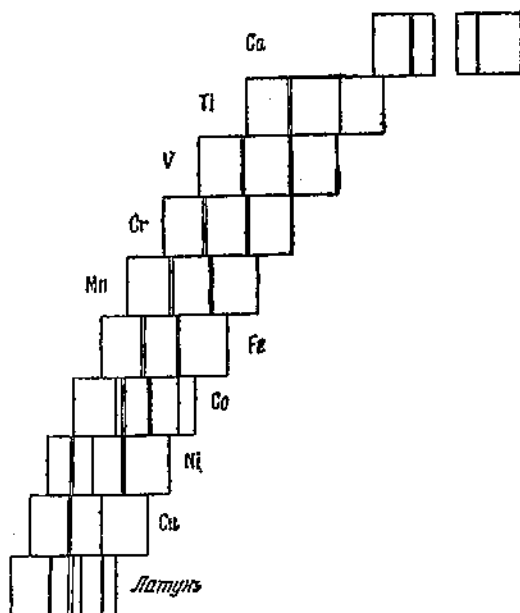
СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Естественная периодическая система элементов, открытая Д. И. Менделеевым, является в настоящее время основой классификации элементов. Элементы в периодической системе были расположены в порядке возрастания атомного веса. Химические свойства элементов оказались периодической функцией их атомного веса. Однако уже Менделеев обнаружил некоторые места в таблице элементов, где нарушалась указанная основная закономерность периодической системы.

Открытие рентгеновских лучей и привлечение их к изучению строения атомов дало возможность Мозели путем изучения рентгеновского спектра элементов показать, что периодичность химических свойств элементов является функцией не атомного веса, а атомного номера.

Атомный номер, указывающий положение элемента в периодической системе, определяется числом внешних электронов или зарядом ядра атома.

Схемы полученных Мозели фотографий рентгеновских спектров некоторых элементов представлены на фиг. 1. По горизонтальной оси расположены длины волн рентгеновского спектра. Отдель-



Фиг. 1. Рентгеновские спектры некоторых элементов (Мозели).

ные фотографии расположены так, что соответствующие по длине волны участки спектра приходятся друг под другом. Совершенно определенно проявляется закономерное смещение линий спектра. При переходе от одного элемента таблицы Менделеева к соседнему линии спектра смещаются на определенную величину. Длина волны уменьшается при переходе от элементов, расположенных в начале таблицы Менделеева, к расположенным в конце. Мозели установил не только качественную картину изменения рентгеновского спектра элементов, но вывел и количественное соотношение между спектром элемента и положением его в таблице Менделеева.

Рассмотрение полного спектра рентгеновских лучей какого-либо элемента приводит к заключению, что все линии спектра могут быть разбиты на группы. Каждая такая группа, или серия, как принято называть, характеризуется определенным значением критического напряжения, т. е. минимальной разностью потенциалов, вызывающей появление данной серии линий. Серии обозначаются в порядке убывания их критического напряжения так: К-серия, L-серия, M-серия, N-серия и т. д.

Изучение рентгеновских спектров дает возможность установить закономерность строения атома и обосновать периодическую систему Менделеева.

Атом состоит из имеющего положительный заряд ядра очень малого размера (10^{-13} см), но заключающего в себе почти всю массу атома, и облака электронов вокруг этого ядра. Число электронов атома определяется положительным зарядом ядра и равно атомному номеру элемента. Электроны атома могут обладать не любой энергией, но имеют лишь вполне определенные значения энергии. Эти значения энергии называются уровнями энергии и определяют собой энергию стационарного движения электрона в атоме, при котором не происходит излучения. Согласно теории Бора, процесс излучения есть переход электрона из одного стационарного состояния с энергией E_1 в другое с меньшей энергией E_2 . При этом возникает рентгеновское излучение

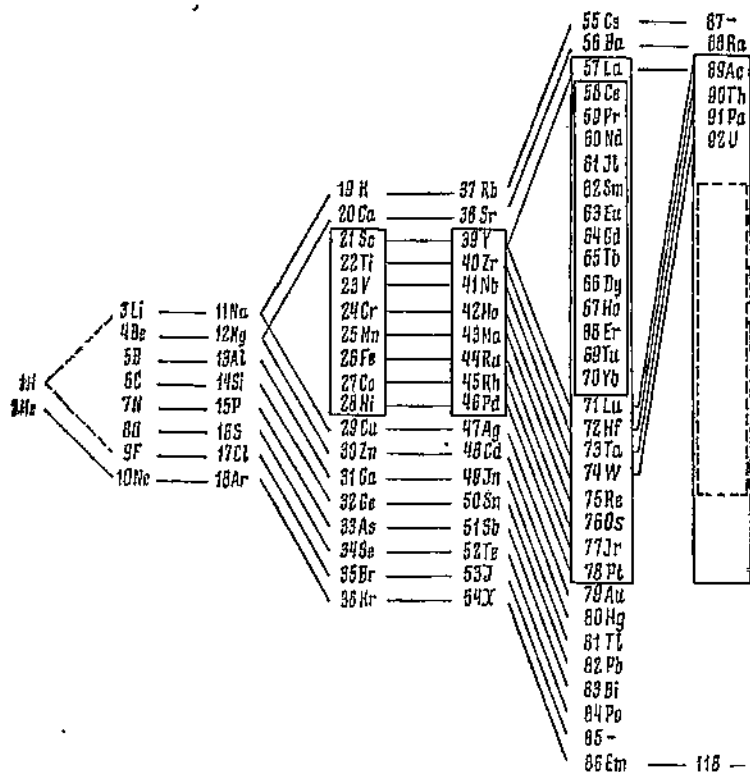
$$E_1 - E_2 = h\nu.$$

Изучая рентгеновские спектры, возможно установить уровни энергии атома и расположение электронов по этим уровням.

В табл. 1 приведены данные для всех элементов периодической системы о расположении электронов по уровням. Таблица эта указывает на возможность разделения элементов на ряды и группы, как это и сделано в периодической системе элементов Менделеева.

На фиг. 2 представлена периодическая система элементов в форме, дающей наиболее наглядное представление о связи ее со строением атома. Наименьшей способностью к образованию всякого рода соединений обладают элементы He, Ne, Ar, Kr и

Хе, являющиеся в этом отношении инертными. Эта группа инертных газов обладает законченным строением внешней валентной электронной оболочки. Недостроенность валентной электронной оболочки у других элементов обуславливает их склонность к взаимодействию. Наиболее склонны к соединению те элементы, которые взаимно дополняют друг друга в отношении числа



Фиг. 2. Периодическая система элементов по Бору.

валентных электронов, имитируя электронное строение соответствующего инертного газа.

Элементы по их склонности к взаимному соединению могут быть разбиты на две группы. Одну группу образуют элементы, которые для создания электронной оболочки инертного газа требуют присоединения электронов. Эти элементы называются неметаллами. Другой ряд элементов, наоборот, обладает лишними электронами против ближайшего инертного газа. Эти лишние электроны легко могут быть отданы атомом с образованием соответственно заряженного иона. Элементы, склонные отдавать электроны, носят название металлов. Металлы, следовательно, занимают опреде-

Таблица 1а

Строение атома

Элемент и атомный номер	Квантовые числа									
	$n=1$	2		3			4			
	$l=0$	0	1	0	1	2	0	1	2	3
1 H . . .	1									
2 He . . .	2									
3 Li . . .	2	1								
4 Be . . .	2	2								
5 B . . .	2	2	1							
6 C . . .	2	2	2							
7 N . . .	2	2	3							
8 O . . .	2	2	4							
9 F . . .	2	2	5							
10 Ne . . .	2	2	6							
11 Na . . .	2	2	6	1						
12 Mg . . .	2	2	6	2						
13 Al . . .	2	2	6	2	1					
14 Si . . .	2	2	6	2	2					
15 P . . .	2	2	6	2	3					
16 S . . .	2	2	6	2	4					
17 Cl . . .	2	2	6	2	5					
18 Ar . . .	2	2	6	2	6					
19 K . . .	2	2	6	2	6		1			
20 Ca . . .	2	2	6	2	6		2			
21 Sc . . .	2	2	6	2	6	1	2			
22 Ti . . .	2	2	6	2	6	2	2			
23 V . . .	2	2	6	2	6	3	2			
24 Cr . . .	2	2	6	2	6	5	1			
25 Mn . . .	2	2	6	2	6	5	2			
26 Fe . . .	2	2	6	2	6	6	2			
27 Co . . .	2	2	6	2	6	7	2			
28 Ni . . .	2	2	6	2	6	8	2			
29 Cu . . .	2	2	6	2	6	10	1			
30 Zn . . .	2	2	6	2	6	10	2			
31 Ga . . .	2	2	6	2	6	10	2	1		
32 Ge . . .	2	2	6	2	6	10	2	2		
33 As . . .	2	2	6	2	6	10	2	3		
34 Se . . .	2	2	6	2	6	10	2	4		
35 Br . . .	2	2	6	2	6	10	2	5		
36 Kr . . .	2	2	6	2	6	10	2	6		

Строение атома

Элемент и атомный номер	Квантовые числа										
	$n=1$	2	3	4				5		6	
	$l=—$	—	—	0	1	2	3	0	1	2	0
37 Rb . . .	2	8	18	2	6			1			
38 Sr . . .	2	8	18	2	6			2			
39 Y . . .	2	8	18	2	6	1		2			
40 Zr . . .	2	8	18	2	6	2		2			
41 Nb . . .	2	8	18	2	6	4		1			
42 Mo . . .	2	8	18	2	6	5		1			
43 Ma . . .	2	8	18	2	6	6		1			
44 Ru . . .	2	8	18	2	6	7		1			
45 Rh . . .	2	8	18	2	6	8		1			
46 Pd . . .	2	8	18	2	6	10		—			
47 Ag . . .	2	8	18	2	6	10		1			
48 Cd . . .	2	8	18	2	6	10		2			
49 In . . .	2	8	18	2	6	10		2	1		
50 Sn . . .	2	8	18	2	6	10		2	2		
51 Sb . . .	2	8	18	2	6	10		2	3		
52 Te . . .	2	8	18	2	6	10		2	4		
53 J . . .	2	8	18	2	6	10		2	5		
54 Xe . . .	2	8	18	2	6	10		2	6		
55 Cs . . .	2	8	18	2	6	10		2	6		1
56 Ba . . .	2	8	18	2	6	10		2	6		2
57 La . . .	2	8	18	2	6	10		2	6	1	2
58 Ce . . .	2	8	18	2	6	10	1	2	6	1	2
59 Pr . . .	2	8	18	2	6	10	2	2	6	1	2
60 Nd . . .	2	8	18	2	6	10	3	2	6	1	2
61 II . . .	2	8	18	2	6	10	4	2	6	1	2
62 Sm . . .	2	8	18	2	6	10	5	2	6	1	2
63 Eu . . .	2	8	18	2	6	10	6	2	6	1	2
64 Gd . . .	2	8	18	2	6	10	7	2	6	1	2
65 Tb . . .	2	8	18	2	6	10	8	2	6	1	2
66 Dy . . .	2	8	18	2	6	10	9	2	6	1	2
67 Ho . . .	2	8	18	2	6	10	10	2	6	1	2
68 Er . . .	2	8	18	2	6	10	11	2	6	1	2
69 Tu . . .	2	8	18	2	6	10	12	2	6	1	2
70 Yb . . .	2	8	18	2	6	10	13	2	6	1	2
71 Lu . . .	2	8	18	2	6	10	14	2	7	1	2
72 Hf . . .	2	8	18	2	6	10	14	2	6	2	2

Строение атома

Элемент и атомный номер	Квантовые числа										
	$n=1$	2	3	4	5			6			7
	$l=—$	—	—	—	0	1	2	0	1	2	0
73 Ta . . .	2	8	18	32	2	6	3	2			
74 W . . .	2	8	18	32	2	6	4	2			
75 Re . . .	2	8	18	32	2	6	5	2			
76 Os . . .	2	8	18	32	2	6	6	2			
77 Ir . . .	2	8	18	32	2	6	7	2			
78 Pt . . .	2	8	18	32	2	6	8	2			
79 Au . . .	2	8	18	32	2	6	10	1			
80 Hg . . .	2	8	18	32	2	6	10	2			
81 Tl . . .	2	8	18	32	2	6	10	2	1		
82 Pb . . .	2	8	18	32	2	6	10	2	2		
83 Bi . . .	2	8	18	32	2	6	10	2	3		
84 Po . . .	2	8	18	32	2	6	10	2	4		
85 — . . .	2	8	18	32	2	6	10	2	5		
86 Rn . . .	2	8	18	32	2	6	10	2	6		
87 — . . .	2	8	18	32	2	6	10	2	6		1
88 Ra . . .	2	8	18	32	2	6	10	2	6		2
89 Ac . . .	2	8	18	32	2	6	10	2	6	1	2
90 Th . . .	2	8	18	32	2	6	10	2	6	2	2
91 Pa . . .	2	8	18	32	2	6	10	2	6	3	2
92 U . . .	2	8	18	32	2	6	10	2	6	4	2

ленное положение в периодической системе, обусловленное их атомным строением. Свойства, как химические, так и физические, металлических веществ обусловлены вышеуказанной склонностью их атомов отдавать валентные электроны.

Установив положение металлов в периодической системе и характерную особенность их атомов, можно перейти к рассмотрению металлической связи, современной теории строения металлов и их свойств.

Все известные в настоящее время металлы являются веществами кристаллическими, т. е. при переходе в твердое состояние атомы их располагаются в пространственную решетку. Изучение кристаллического строения металлов сделалось возможным после открытия лучей Рентгена и привлечения их, по указанию Лауэ, к изучению расположения атомов в кристаллах. Как показали исследования последних лет, уже в жидком состоянии металл имеет области, расположение атомов в которых напоминает приблизительно расположение их в твердом металлическом

кристалле. При высоких температурах, далеко отстоящих от температуры кристаллизации, таких областей очень мало. По мере приближения жидкого металла к температуре кристаллизации расположение его атомов все более подчиняется закономерности, характерной для строения твердого металла. В большинстве случаев металл кристаллизуется не в виде одного кристалла, а в виде агрегата мелких кристаллитов, беспорядочно ориентированных друг относительно друга. Составляющие агрегат кристаллы не имеют правильной внешней формы, отражающей их внутреннее строение. Внешняя форма их зависит от встреченных ими при росте внешних препятствий, как-то: стенки сосуда, окружающие кристаллы. На фиг. 3 дана фотография микро-структуры металла, показывающая его строение из отдельных кристаллических зерен (полиэдров). Каждое такое кристаллическое зерно имеет закономерное расположение атомов в пространственную решетку. Вследствие различной ориентировки зерен, на границе их правильное расположение атомов должно нарушаться. Об-



Фиг. 3. Структура металла (полиэдр). $\times 50$.

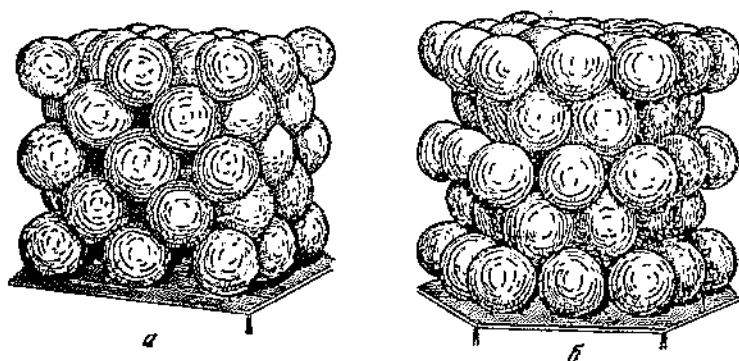
ласть нарушения пространственной решетки, вероятно, приближается по строению к аморфным веществам. Размеры области нарушения зависят от целого ряда факторов, из которых можно указать размеры зерна, взаимную ориентировку зерен, природу атомов, составляющих решетку, состояние, в котором находится пространственная решетка.

Границы зерен это не единственное место нарушения правильности строения кристаллической пространственной решетки. Все реальные кристаллы надо рассматривать как мозаичные, в большей или меньшей степени. В реальном кристалле пространственная решетка не является правильной во всем кристалле. Кристалл состоит из отдельных блоков, ненарушенных областей, ориентировка которых незначительно отличается друг от друга. Степень мозаичности реального кристалла может быть различной, но она всегда должна учитываться при рассмотрении реального кристалла.

При кристаллографическом рассмотрении пространственной решетки последняя принимается как предельный идеальный случай без реальных искажений. Эта идеализированная пространственная решетка прежде всего рассматривается как бесконечная,

чем устраняются искажения, возможные в пограничном слое. Кристаллическая решетка принимается за действительно однородный дисконтинуум в отличие от газовой однородности, которая является статистической.

Пространственная кристаллическая решетка металлов состоит из закономерно расположенных положительно заряженных ионов, окруженных почти свободными электронами. При описании пространственной решетки положение ионов задается указанием среднего положения их центра тяжести. Ионы в решетке колеблются около некоторого среднего положения. Амплитуда этого колебания зависит от температуры, увеличиваясь вместе с последней. При изучении вопросов, связанных со структурой, принято приписывать ионам сферическую форму. Весь имеющийся в настоящее время опытный материал и теоретические предста-



Фиг. 4. Плотные упаковки атомов в решетке.

a — кубическая, *б* — гексагональная.

вления дают возможность принять, что шаровая симметрия ионов довольно близко во многих случаях отвечает действительности. Несомненно, в некоторых случаях сферическую форму ионам приписать нельзя.

Пространственную решетку возможно рассматривать тремя различными способами. Во-первых, заданием элемента структуры и указанием трех его трансляций по величине и направлению; во-вторых, заданием элементарной ячейки: ее формы, размера и размещения в ней атомов и, в-третьих, рассмотрением атомных плоскостей, для чего указывают их положение, расстояния между ними и расположение в них атомов.

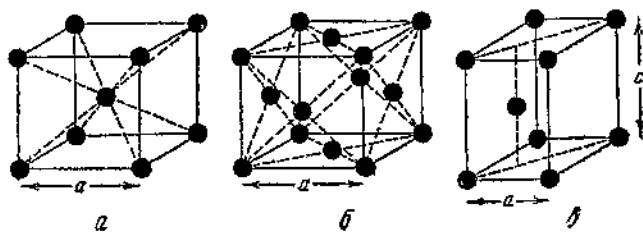
Среди металлов наиболее часто встречаются три типа пространственных решеток: кубическая с центрированными гранями, кубическая центрированная и гексагональная с плотной упаковкой атомов.

Кубическая с центрированными гранями и гексагональная плотная упаковки представляют наиболее компактное пространственное размещение атомов (ионов) со сферической симметрией.

На фиг. 4 представлены обе указанные структуры. Объем, занимаемый шарами, по отношению ко всему объему решетки равен для обеих рассматриваемых решеток 74% .

Кубическая центрированная решетка имеет менее плотное размещение атомов. Объем, занимаемый атомами, — около 68% по отношению к объему всей решетки.

Элементарные ячейки всех трех типов представлены на фиг. 5. Точками указаны средние положения центра тяжести атомов. Размеры ячейки задаются указанием параметров, т. е. ребер элементарной ячейки. Единицей измерения служит ангстрем ($\text{\AA}$), равный 10^{-8} см. Для кубических ячеек достаточно задать один параметр a , для гексагональной системы необходимо указать два параметра a и c . Расположение атомов в ячейке указывается их координатами, выраженными в длинах стороны элементарной



Фиг. 5. Элементарные ячейки.

a — куб центрированный, b — куб центрированный, c — гексагональная плотная упаковка.

ячейки. Для изображенных на фиг. 5 трех элементарных ячеек координаты составляющих их атомов будут: для куба с центрированными гранями

I атом	0	0	0
II атом	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
III атом	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
IV атом	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

для куба центрированного

I атом	0	0	0
II атом	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

для гексагональной с плотной упаковкой

I атом	0	0	0
II атом	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$

Просматривая таблицу периодической системы Менделеева, можно видеть, что кристаллическая структура элементов меняется также периодически и элементы, попадающие в одну подгруппу периодической системы, имеют одинаковое кристаллическое строение. Примером подобного рода закономерности может служить подгруппа щелочных металлов, членами которой являются

литий, натрий, калий, рубидий и цезий. Все эти металлы имеют решетку куба центрированного. Побочная подгруппа первой группы, т. е. металлы медь, серебро, золото, имеет решетку куба с центрированными гранями. Металлы второй группы имеют гексагональный тип решетки. Подгруппа мышьяка, сурьмы и висмута образует ромбоэдрическую решетку. Металлы шестой группы — хром, молибден, вольфрам — все имеют решетку центрированного куба. Для металлов переходной восьмой группы наиболее характерны решетки с наиболее плотной упаковкой атомов: куб с центрированными гранями и гексагональная плотная упаковка.

При сохранении одной кристаллической формы в пределах данной подгруппы наблюдается одновременно закономерное изменение постоянной решетки при увеличении атомного номера элемента подгруппы. Это увеличение постоянной решетки с увеличением атомного номера находится в связи с увеличением размера (радиуса) атомов при переходе от более легких элементов к более тяжелым.

Необходимо отметить, что многие химические элементы образуют не одну кристаллическую форму, а две и даже более. Это явление, носящее название аллотропии, в последнее время иногда отвергается как самостоятельное и наличие его приписывается загрязнению вещества присутствующими в нем посторонними примесями. Никаких теоретических обоснований, опровергающих возможность образования элементом двух кристаллических форм в настоящее время нет. Вопрос этот для каждого отдельного элемента может решаться опытным путем на чистых образцах веществ. Примеры аллотропии элементов довольно часты. Железо известно в форме α с решеткой куба центрированного и в форме γ с решеткой куба с центрированными гранями. Первая форма существует при температурах ниже 910° , а вторая — выше этой температуры. Олово ниже 18° имеет кубическую решетку типа алмаза, выше 18° — центрированную тетрагональную. Первая форма называется серым оловом, вторая — белым. Кобальт при нормальной температуре имеет гексагональную плотную упаковку атомов, а при высокой — кубическую с центрированными гранями. Марганец также известен в четырех аллотропических видоизменениях, отличающихся по структуре и существующих при различных температурах.

Образование металлами кристаллической решетки и характер ее обуславливаются наличием определенного рода связи, соединяющей отдельные металлические атомы в стройное целое — металлический кристалл. Металлические атомы образуют кристалл с помощью металлической связи. Природа металлической связи оставалась долгое время неясной, лишь развитие современной теоретической физики и применение волновой механики к проблеме металлического состояния дали возможность решить или, вернее, значительно приблизиться к решению этого вопроса.

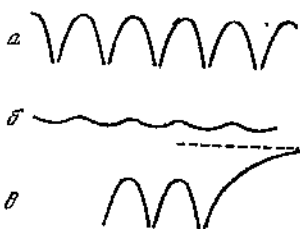
Общая энергия кристаллической решетки металла складывается из четырех частей:

$$E = E_i + E_e + E_{ie} + E_k.$$

Первые три члена представляют потенциальную энергию решетки, которая складывается из: E_i — энергии электростатического взаимодействия ионов, E_e — энергии электростатического взаимодействия электронов и E_{ie} — потенциальной энергии взаимодействия ионов и электронов. Последний член E_k представляет кинетическую энергию электронов решетки. Для упрощения в выражение общей энергии решетки не введен член, отвечающий энергии колебания ионов, а также совершенно не учитывается столкновение электронов между собой.

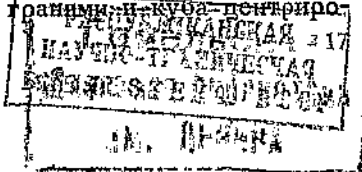
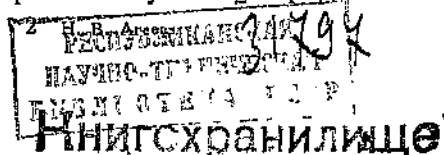
Определение путем расчета потенциальной энергии металлической решетки может быть сделано методом Вигнера и Зейца. Этот метод применим к одновалентным металлам первой группы периодической системы Менделеева, т. е. щелочным металлам, и меди, серебру и золоту. Эти металлы имеют решетки куба с центрированным и куба с центрированными гранями. Атомы этих металлов имеют один валентный электрон, движущийся в поле иона с замкнутой электронной структурой. В кристаллической решетке металла, если считать ионы находящимися в покое в состоянии равновесия, потенциал является периодической функцией с периодом, равным межатомному расстоянию. Если изобразить изменение потенциала решетки вдоль прямой, проходящей через ядра атомов, являющихся ближайшими соседями, то получится кривая, изображенная на фиг. 6, а. При изображении изменения потенциала вдоль прямой, не проходящей через ядра атомов, можно получить кривую, представленную на фиг. 6, б. На поверхности металла периодичность нарушается, и кривая потенциала будет иметь вид, изображенный на фиг. 6, в. Потенциал решетки можно считать постоянным, за исключением мест, близких к ионам.

Валентные электроны в атомной решетке будут взаимно отталкиваться, поэтому можно считать, что вокруг каждого электрона можно построить сферу, причем пребывание второго электрона в этой сфере очень мало вероятно. Пользуясь тем, что рассматриваемые металлы первой группы периодической системы содержат один электрон на атом, Вигнер и Зейц разбивают всю решетку на атомные полиэдры. Каждый атомный полиэдр содержит один ион и один электрон. Деление на атомные полиэдры для решеток куба с центрированными

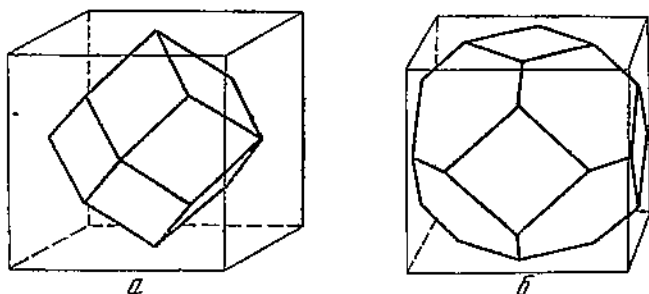


Фиг. 6. Изменение потенциала металлической решетки.

а — через центры атомов, б — между атомами, в — на поверхности металла.



ванного представлено на фиг. 7. Для куба с центрированными гранями (фиг. 7, а) проводятся плоскости, делящие пополам линии, соединяющие каждый из атомов с его ближайшими соседями, которые и образуют атомный полиэдр, окружающий каждый атом решетки. Для куба центрированного плоскости строятся перпендикулярно линиям, соединяющим ближайших соседей данного атома и следующий ряд соседей. Атомный полиэдр в этом случае имеет вид, представленный на фиг. 7, б. Вблизи границ атомного полиэдра силовое поле очень мало, а в центре полиэдра оно имеет сферическую симметрию. Полная потенциальная энергия решетки равняется сумме: 1) энергии взаимодействия электрона и иона в пределах атомного полиэдра и 2) энергии взаимодействия полиэдров между собой. Каждый атомный полиэдр содержит один



Фиг. 7. Атомные полиэдры.

а — куб с центрированными гранями, б — куб центрированный.

электрон и один ион и, следовательно, электрически нейтрален. Кроме того, он по форме очень близок к сфере. Основываясь на этом, можно считать, что энергия взаимодействия полиэдров между собой очень мала и ею можно пренебречь, определяя лишь энергию изолированного полиэдра, который с достаточной степенью приближения может рассматриваться как сфера эквивалентного объема. Все остальные члены, выражающие потенциальную энергию решетки, могут быть опущены.

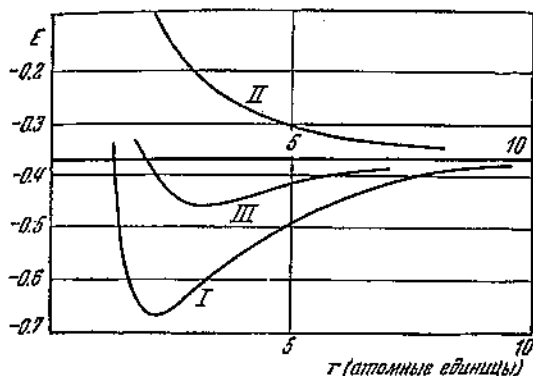
Пользуясь указанным методом и применяя волновое уравнение Шредингера, Вигнер и Зейц произвели подсчеты энергии для натрия, Зейц — для лития и Фукс — для меди и серебра. На фиг. 8 даны результаты подсчета в виде кривой I.

Кинетическую энергию электронов в металлической решетке можно определить, пользуясь формулой для средней энергии Ферми:

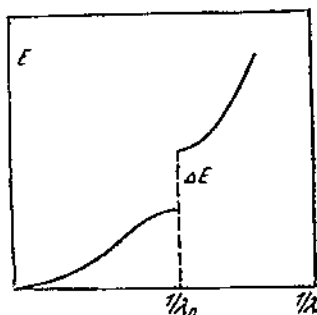
$$E_F = \frac{3}{10} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{m r_0^2}.$$

Изменение E_F в зависимости от r_0 представлено на фиг. 8 в виде кривой II. Результат суммирования потенциальной и кинетической энергии представлен на той же фиг. 8 кривой III.

Энергия электрона в кристаллической решетке не может принимать любые значения, но ограничивается рядом более или менее широких полос энергии, отделенных одна от другой промежутками. Образование этих полос энергии связано с закономерным расположением атомов в кристаллической решетке и взаимодействием электронных волн с атомными плоскостями. Электроны, движущиеся в кристаллической решетке с различными скоростями, связаны с волнами де-Бройля, длина которых может быть определена из соотношения $\lambda = h/mv$, где h — постоянная планка, m —



Фиг. 8. Энергия электронов в металлическом натрии, выраженная в единицах Ридберга (13.25 eV).



Фиг. 9. Кривая энергии электронов в металле, как функция их длины волны.

масса электрона и v — его скорость. Энергия электрона будет выражаться:

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{h^2}{2m\lambda^2}.$$

При рассмотрении конечного объема кристаллической решетки металла образующиеся волны де-Бройля будут стоячими волнами с данной волны, зависящей от размеров выбранного объема металла. Изменение энергии в зависимости от обратной величины длины волны для определенного направления кристаллической решетки представлено на фиг. 9. Кривая эта показывает, что изменение энергии с уменьшением длины волны происходит плавно лишь до некоторого определенного значения длины волны λ_0 . При этой длине волны кривая изменения энергии имеет разрыв ΔE .

Разрыв на кривой энергии отвечает длине волны, подпадающей под условие отражения Брэггов при нормальном падении ее на атомные плоскости кристалла. Рассмотрим уравнение Брэггов и применим его к случаю электронных волн в металле. Уравнение Брэггов имеет вид:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

и устанавливает связь между длиной волны λ , межатомным рас-

стоянием d и углом скольжения θ . При рассмотрении перемещения энергии в направлении, перпендикулярном к атомным плоскостям кристалла, угол скольжения равен 90° и уравнение Брэггов принимает вид:

$$n\lambda = 2d.$$

Рассмотрение частного случая кубической решетки как более простого дает возможность в дальнейшем распространить задачу на более сложные случаи. В случае кубической решетки имеется следующая связь между межплоскостным расстоянием d_{hkl} , параметром a ячейки решетки и индексами плоскости hkl

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

Подставив выражение d_{hkl} в формулу Брэггов и уничтожив n путем введения его в порядок, указываемый индексами hkl , получим:

$$\lambda = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

Из этого выражения видно, что длина волны, подпадающая под условие дифракции Брэггов, зависит для данной кристаллической решетки от индексов атомной плоскости, так как параметр решетки есть величина постоянная. Подставляя в приведенную выше формулу все возможные значения индексов, получим длины волн, при которых будет наблюдаться разрыв на кривой энергии, т. е. получим границы отдельных зон Бриллюэна. С помощью полученного выражения можно определить положение границ зон Бриллюэна только для простой кубической решетки, для которой имеют место все отражения от имеющихся в атомной пространственной решетке плоскостей. Так как среди металлов не образуется простой кубической пространственной решетки, то случай, рассмотренный выше, не имеет практического значения.

Металлы очень часто кристаллизуются в решетках куба центрального и куба с центрированными гранями. Поэтому необходимо остановиться на этих двух случаях. В обоих указанных случаях, кроме условия Брэггов, имеется еще одно ограничивающее условие, регулирующее появление отражений от той или другой из атомных плоскостей.

В выражение для интенсивности отражений от атомных плоскостей

$$J_{hkl} = c \Sigma^2$$

входит структурный фактор Σ , обращение которого в нуль приводит к погасанию отражения. Все остальные факторы, входящие

в формулу подсчета интенсивности, в нуль не обращаются и, следовательно, не могут являться причиной отсутствия отражения.

Структурный фактор Σ может быть в общем случае представлен выражением:

$$\Sigma = e^{2\pi i(hm + kn + lp)} + e^{2\pi i(hm' + kn' + lp')} + \dots,$$

в котором hkl — индексы плоскости, дающей отражение, m, n, p и m', n', p' — координаты атомов элементарной ячейки.

В случае ячейки куба центрированного, состоящей из двух атомов с координатами 000 и $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, выражение для структурного фактора примет вид:

$$\Sigma = 1 + e^{\pi i(h+k+l)}.$$

Условием обращения Σ в нуль будет равенство $h+k+l$ нечетному числу. Все атомные плоскости решетки куба центрированного, сумма индексов которых равна нечетному числу, не будут давать отражения. При построении энергетических зон Бриллюэна указанные особенности взаимодействия электронных волн с пространственной решеткой должны быть приняты во внимание.

Для решетки куба с центрированными гранями выражение для структурного множителя примет вид:

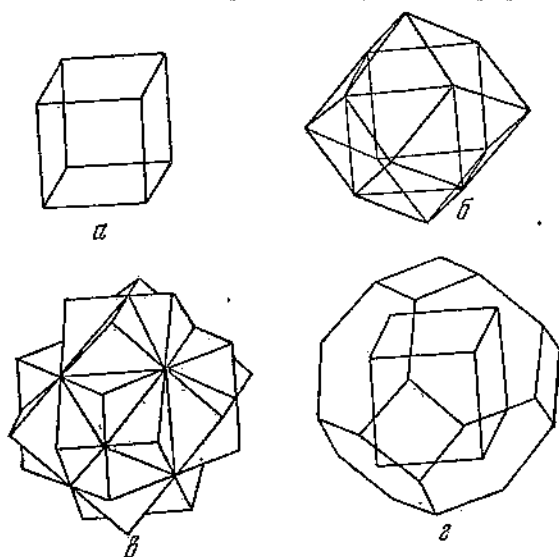
$$\Sigma = 1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)},$$

так как координаты атомов элементарной ячейки в этом случае будут 000 ; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Отсутствовать будут отражения от плоскостей, имеющих смешанные индексы частью четные, частью нечетные, так как в этом случае структурный фактор решетки куба с центрированными гранями обращается в нуль.

Для наглядного решения вопроса о зонах Бриллюэна пользуются обычно способом обратной решетки, введенным Эвальдом.

Построение зон Бриллюэна в пространстве представляется довольно сложной операцией. Решение этой задачи для практических случаев упрощается тем, что для металлов имеет значение лишь первая энергетическая зона Бриллюэна. Для примера рассмотрим построение зон Бриллюэна для простой кубической решетки. Первая зона представляет собой куб с ребром $\frac{1}{d}$ и представлена на фиг. 10,а. Вторая зона представляет собой

пространство, заключенное между зоной первой и изображенным на фиг. 10,б правильным додекаэдром. Третья зона расположена между додекаэдром второй зоны и объемом, представленным на фиг. 10,в. Четвертая зона имеет внешний вид фиг. 10,г и объем ее соответствует разнице объемов фиг. 10,в и 10,г. Простая кубическая решетка среди металлов не встречается, но зоны Бриллюэна для нее легко дают возможность перейти к энергетическим зонам решетки куба центрированного и куба с центрированными гранями.



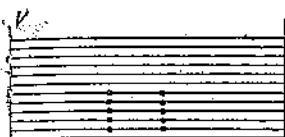
Фиг. 10. Зоны Бриллюэна для кубической решетки.

В решетке куба центрированного плоскости $\{100\}$ имеют структурный фактор нуль и поэтому на плоскостях куба не будет аномального скачка в изменении энергии. Первой энергетической зоной Бриллюэна будет, следовательно, в этом случае додекаэдр, представленный на фиг. 10,б. Для куба с центрированными гранями отсутствуют отражения от плоскостей $\{100\}$ и $\{110\}$, и первой отражающей плоскостью является $\{111\}$ и затем

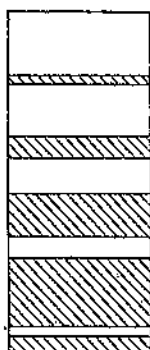
$\{200\}$, поэтому первая зона Бриллюэна образована плоскостями, представленными на фиг. 10,г.

Рассмотрев, таким образом, образование энергетических зон Бриллюэна, можно перейти к вопросу о действительном состоянии электронов в металлической решетке, которое будет определяться расположением их по зонам Бриллюэна или, иначе говоря, заполнением зон Бриллюэна. Вначале рассмотрим схематическую модель (фиг. 11). Металл представляет собой потенциальное углубление с постоянным потенциалом внутри металла и возрастающим до определенной величины по границам, как это и показано жирной линией на фиг. 11. Тонкие горизонтальные линии внутри фигуры представляют энергетические уровни, заполняемые электронами, показанными точками. Электроны заполняют вначале наиболее низкие уровни, причем это заполнение подчиняется принципу Паули, т. е. на каждом энергетическом уровне не может быть более двух электронов. Действительные энергетические соотношения внутри реального металла,

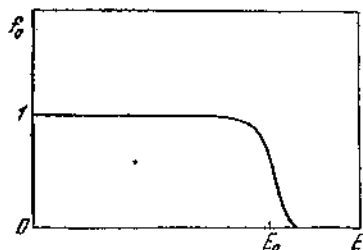
конечно, значительно отличаются от приведенной схематической модели фиг. 11. Во-первых, энергетические уровни в кристаллической решетке металла расплываются в полосы энергии, схематически представленные на фиг. 12, из которой видно, что заштрихованные — разрешенные области энергии чередуются с запрещенными полосами энергии. Во-вторых, для определения размещения электронов применяются статистические методы. Электронный газ не подчиняется, однако, классической статистике, являясь в значительной степени „вырожденным“. Для решения поставленного вопроса была разработана специальная новая статистика



Фиг. 11. Модель металла.



Фиг. 12.
Полосы энергии
в металле.



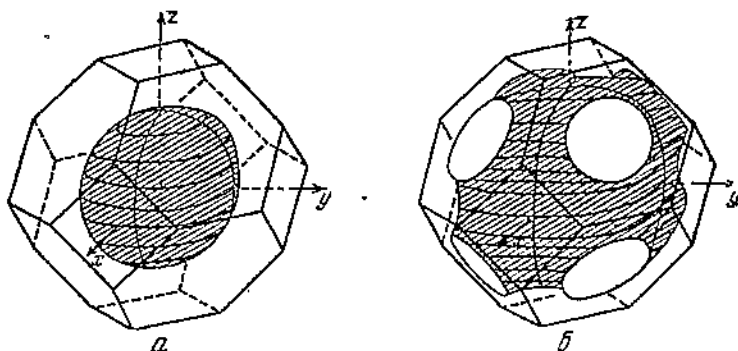
Фиг. 13. Кривая распределения
Ферми—Дирака.

Ферми-Дирака, в основу которой положен принцип статистики Бозе-Эйнштейна о неразличимости частиц и принцип запрета Паули. Статистика Ферми-Дирака дает функцию распределения по фазовым элементам в виде кривой (фиг. 13). При изменении энергии функция распределения равна или единице, или нулю, и оба эти значения соединяются крутым спадом, который тем резче, чем ниже температура.

Пользуясь функцией распределения статистики Ферми-Дирака, можно подсчитать заполнение энергетических зон в металле. На фиг. 14 показан вид первой зоны Бриллюэна для решетки куба с центрированными гранями и расположение в ней поверхности постоянной энергии Ферми. На фиг. 14,а зона Бриллюэна почти пуста, энергия электронов мала и поверхность Ферми почти сферическая. На фиг. 14,б представлен случай, соответствующий почти полностью заполненной первой зоне Бриллюэна. Энергия электронов велика, и поверхность постоянной энергии пересекает боковые поверхности зоны по довольно большим кругам.

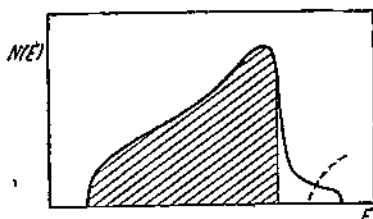
Заполнение электронами энергетических зон Бриллюэна в металлах может быть представлено в очень удобной графической форме путем построения числа состояний электрона на интервал энергии, или так называемой плотности состояний. На

фиг. 15 дано в общих чертах построение плотности состояний для первой зоны Бриллюэна. На оси абсцисс отложена энергия E , а по оси ординат — число состояний электрона на интервал энергии $N(E)$. Заштрихованная часть представляет заполненную часть зоны Бриллюэна. Граница заполнения проходит в пределах первой зоны Бриллюэна.



Фиг. 14. Заполнение зон Бриллюэна (поверхность Ферми).

Свойства металлов и даже их кристаллическая структура в значительной мере определяются характером заполнения зон

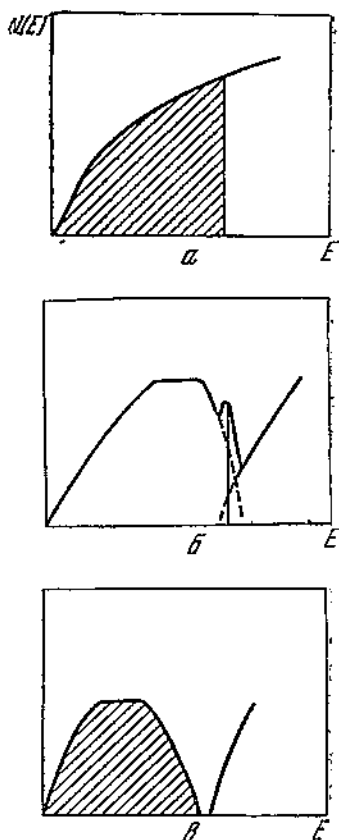


Фиг. 15. Плотность состояний в зоне Бриллюэна.

Бриллюэна, поэтому надо несколько остановиться на общих соображениях, отмечающих эти закономерности. Электропроводность металлов зависит от полноты заполнения зон Бриллюэна. Если все состояния данной зоны заняты электронами, то общая величина электрического тока этих электронов будет равна нулю, так как количества движущихся в противоположные стороны электронов

будут равны и будут обладать одинаковой скоростью. Если зона заполнена частично, т. е. поверхность постоянной энергии проходит внутри зоны разрешенной энергии, то количества движущихся в противоположные стороны электронов могут быть неравны, так как электроны в этом случае могут перейти в состояния с большей энергией в пределах той же зоны. Кристалл будет изолятором в том случае, если в нем электроны, находящиеся в любой зоне Бриллюэна, заполняют ее полностью, т. е. граница заполнения (поверхность Ферми) проходит по границе зоны. Кристалл будет проводником в случае частичного заполнения одной или нескольких зон Бриллюэна, т. е. при расположении границы заполнения внутри одной из зон Бриллюэна. На

фиг. 16 представлены возможные случаи диаграмм плотности состояний для кристаллов, являющихся проводниками. Случай первый относится к металлам первой группы периодической системы (щелочные металлы и медь, серебро, золото), имеющим кубическую решетку. Первая зона Бриллюэна в этом случае не может быть заполнена полностью и характер заполнения ее виден из фиг. 16,а. Двухвалентные металлы второй группы могли бы полностью заполнить первую энергетическую зону Бриллюэна, и в таком случае они были бы изоляторами. Так как они обладают металлической проводимостью, то единственное возможное предположение — о наложении у них первой и второй зон Бриллюэна. Характер заполнения зон, получающегося при этом, представлен на фиг. 16,б. Наконец, металлическая проводимость наблюдается у полупроводников, расположение энергетических зон которых и их заполнение представлены на фиг. 16,в. Кристалл, в котором заполненная и пустая энергетические зоны разделены небольшим энергетическим промежутком, будет изолятором при низких температурах, при повышении температуры часть электронов может перейти в более высокую пустую зону и кристалл делается проводником.



Фиг. 16. Плотность состояний $N(E)$ металлов и полупроводников.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Бриллюэн. Квантовая статистика. 1934.
2. Г. Бете и А. Зоммерфельд. Электронная теория металлов. 1938.
3. N. F. Mott and H. Jones. The Theory of the Properties of Metals and Alloys. 1936.
4. A. H. Wilson. The Theory of Metals. 1936.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

При образовании твердых растворов атомы растворяющегося элемента и атомы растворителя образуют общую кристаллическую пространственную решетку. Решетка растворителя под влиянием посторонних атомов изменяется в энергетическом отношении и в отношении пространственного распределения атомов. Общая деформация решетки при образовании твердого раствора в значительной мере обуславливается изменением энергетического состояния решетки.

В случае растворения элемента, обладающего большим числом валентных электронов, например при растворении металлов второй группы (Mg, Zn, Cd) в металлах первой группы (Cu, Ag, Au) периодической системы, количество электронов, приходящихся на один атом, увеличивается, т. е. увеличивается, как принято теперь говорить, электронная концентрация. При увеличении числа электронов в решетке они заполняют вначале низшую энергетическую зону, так называемую первую зону Бриллюэна. Когда низшая зона будет заполнена, то может начаться заполнение следующей энергетической зоны.

Увеличение электронной концентрации связано с увеличением энергии электронов и с уменьшением их длины волны. Минимальная длина волны электронов в металле может быть определена:

$$\lambda_{\min} = 2 \left(\frac{\pi V}{3N} \right)^{1/3},$$

где V — объем металла, а N — число электронов в этом объеме. Из этого выражения видно, что увеличение числа электронов в данном объеме металла вызывает понижение минимальной длины волны электронов, что, как было показано, вызовет соответствующее увеличение кинетической энергии электронов. Повышение электронной концентрации не может быть неограниченно большим для данной кристаллической решетки. Предел электронной концентрации может быть подсчитан.

Большой интерес представляет подсчет предела электронной концентрации для решетки куба с центрированными гранями. Критическая длина волны должна подчиняться условию Брэггов:

$$\lambda_c = 2d \sin \theta,$$

при условии перпендикулярного ее падения, т. е. при $\theta = 90^\circ$ и $\sin \theta = 1$, на плоскость с наименьшими индексами из числа дающих отражения для данной решетки. Для куба с центрированными гранями, как было показано выше, первой плоскостью, дающей отражения, будет плоскость с индексами $\{111\}$, и выражение Брэггов примет вид:

$$\lambda_c = 2d.$$

Как известно из кристаллографии, межплоскостное расстояние

для кубических решеток связано с параметром решетки и с индексами плоскостей зависимостью

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

Для рассматриваемого случая получается:

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}.$$

Подстановка в уравнение Брэггов дает:

$$\lambda_c = \frac{2a}{\sqrt{3}}.$$

Параметр может быть заменен через объем четырех атомов, составляющих ячейку куба с центрированными гранями. Объем V , разделенный на число атомов, находящихся в нем, дает объем одного атома. Для получения объема элементарной ячейки куба с центрированными гранями необходимо объем одного атома умножить на четыре. И, наконец, параметр получается извлечением кубического корня из объема элементарной ячейки

$$a = \sqrt[3]{\frac{4V}{N_A}}.$$

После подстановки полученного выражения параметра в формулу для критической длины волны получается:

$$\lambda_c = \frac{2 \sqrt[3]{\frac{4V}{N_A}}}{\sqrt{3}}.$$

Критическая длина волны будет являться и минимальной для данной кристаллической решетки, поэтому можно приравнять

$$\lambda_c = \lambda_{\min},$$

откуда

$$2 \sqrt[3]{\frac{\pi V}{3N}} = 2 \frac{\sqrt[3]{\frac{4V}{N_A}}}{\sqrt{3}}.$$

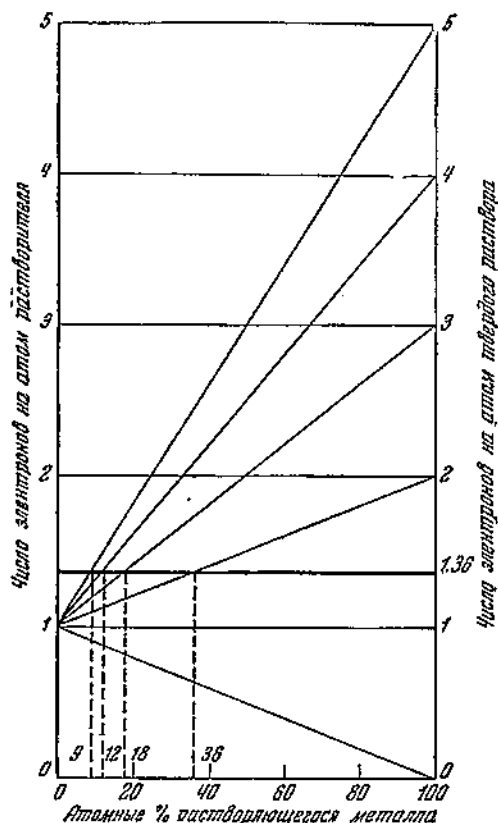
После соответствующих преобразований получается:

$$\frac{N}{N_A} = \frac{\pi \sqrt{3}}{4} = 1.360.$$

Это критическая электронная концентрация для решетки куба с центрированными гранями. Иначе говоря, это максимальное число электронов, приходящихся на один атом, при котором решетка куба с центрированными гранями может существовать.

Пользуясь изложенными основами теории Джонеса, можно показать, что концентрации валентных электронов играет существенную роль в способности металлов образовывать твердые растворы.

Прежде всего необходимо рассмотреть, при каких условиях, с точки зрения теории Джонеса, возможно образование непрерывного ряда твердых растворов. Влияние электронной концентрации на способность металлов, имеющих пространственную решетку куба с центрированными гранями, образовать твердые



Фиг. 17. Влияние электронной концентрации на образование твердых растворов.

растворы изображено графически на фиг. 17. По оси абсцисс отложен состав сплавов в атомных процентах, по оси ординат — электронная концентрация, т. е. диаграмма в целом представляет изменение электронной концентрации при введении в одновалентный металл какого-либо элемента с валентностью 0, 1, 2, 3, 4, 5. Критическая электронная концентрация для решетки куба с центрированными гранями (1.360) показана горизонтальной жирной линией. Примем, что растворитель имеет один валентный электрон на атом, а растворяющиеся атомы имеют нулевую валентность, тогда при полной замене всех атомов растворителя электронной концентрация понизится от единицы до нуля. При наличии у растворителя решетки куба с центрированными гранями критическая электронная концентрация (1.360) не будет

достигнута и, следовательно, возможно образование непрерывного ряда твердых растворов. Оставив тот же растворитель и вводя атомы, обладающие одним валентным электроном, можно получить постоянство электронной концентрации при изменении состава твердого раствора от 0 до 100 атомных процентов. При растворении двухвалентного металла в том же одновалентном растворителе при полной замене всех атомов решетки можно получить электронную концентрацию, равную двум. Следовательно, критическая концентрация будет достигнута раньше полной замены атомов в решетке, и непрерывного ряда твердых

растворов в этих условиях получить нельзя. Как видно из фиг. 17, прямая изменения электронной концентрации при растворении двухвалентного металла в одновалентном пересекает горизонталь критической электронной концентрации куба с центрированными гранями (1.360) при 36 ат. % растворяющегося металла, это и будет пределом насыщения для данного твердого раствора. Дальнейшее увеличение числа валентных электронов у растворяющихся атомов приведет к еще менее благоприятным условиям для образования непрерывного ряда твердых растворов, и, следовательно, возможна будет лишь ограниченная растворимость при еще меньшем пределе насыщения. При растворении трехвалентного, четырехвалентного и пятивалентного металла в одновалентном критическая электронная концентрация и предел насыщения твердого раствора будут достигаться соответственно при 18, 12 и 9 ат. %, как видно из диаграммы фиг. 17. Несколько особое положение занимает случай равенства числа валентных электронов обоих растворяющихся металлов. Электронная концентрация при образовании такого раствора сохраняется постоянной, как было отмечено выше для двухвалентных металлов. Однако этот случай имеет более широкое значение и может быть распространен на более высоковалентные металлы, так как во всех этих случаях постоянство электронной концентрации влечет неизменность величины заполнения зоны Бриллюэна с изменением состава, а следовательно, имеется полная возможность получить непрерывный ряд твердых растворов.

Образование непрерывного ряда твердых растворов двумя металлами возможно при условии, что электронная концентрация ниже критической или постоянна в пределах однородности твердого раствора. Выполнение этого условия необходимо для образования непрерывного ряда твердых растворов, но оно недостаточно для заключения о характере взаимодействия металлов. Целый ряд металлов, для которых формулированные условия точно выполняются, не образуют непрерывных рядов твердых растворов, так как электронная концентрация — это лишь один из факторов, но не единственный.

Примерами, подтверждающими правильность установленной зависимости образования непрерывного ряда твердых растворов от электронной концентрации, могут быть системы: Cu—Au, Ag—Au, As—Sb, Sb—Bi, Mo—W, Cu—Ni, Au—Pd, Cu—Pt, Au—Ni, Co—Ni, Fe—Co, Fe—Ni, Fe—Pd, Fe—Pt, Co—Pt, Ni—Pd, Ni—Pt, Cu—Pd, Rh—Pd, Rh—Pt, Pd—Ag, Pd—Pt, Ir—Pt, в которых металлам Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh, Ir приписывается нулевая валентность, металлы Au, Ag, Cu являются одновалентными, As, Sb, Bi — пятивалентными, Mo, W относятся к одной подгруппе, но имеют аномалии в заполнении электронных уравнений.

Влияние электронной концентрации и, следовательно, связь способности образовать неограниченные твердые растворы

с периодической системой элементов вызывает, как следствие, необходимость одинаковой кристаллической структуры металлов, образующих непрерывный твердый раствор. Как известно, металлы, расположенные в одной подгруппе периодической системы, т. е. обладающие одинаковым числом валентных электронов, имеют и одинаковую кристаллическую структуру. Из приведенных выше примеров металлы переходной группы и золото, серебро, медь имеют решетку куба с центрированными гранями; мышьяк, сурьма, висмут — ромбоэдрическую решетку; молибден и вольфрам — куб центрированный. Наблюдая, что лишь металлы, обладающие одинаковыми кристаллическими решетками, образуют непрерывные ряды твердых растворов, приходили к заключению, что аналогичность кристаллической структуры является условием, необходимым для подобного рода взаимодействия металлов. Можно думать, что условие это является лишь следствием необходимости сохранить постоянство электронной концентрации или иметь ее ниже критической при образовании неограниченного твердого раствора.

Примеры влияния электронной концентрации на ограниченную растворимость были установлены в работах Юм-Розери, а также могут наблюдаться в целом ряде систем при условии, если другие факторы своим влиянием не скрывают этой закономерности.

В качестве примеров установленной закономерности можно привести ряд систем, в которых растворителями являются медь, серебро и золото. Все три металла имеют простанственную решетку куба с центрированными гранями и находятся в первой группе периодической системы; обладая одним валентным электроном, они имеют электронную концентрацию, равную единице. Критическая электронная концентрация для этих металлов будет, следовательно, как показано выше,

$$\frac{N}{N_A} = 1.360.$$

В табл. 2 приведены экспериментальные данные электронной концентрации при предельной концентрации твердых растворов в меди, серебре и золоте.

Электронная концентрация $\frac{N}{N_A}$ указана для большинства систем для минимальной и максимальной концентрации твердого раствора, так как растворимость в большинстве случаев меняется с изменением температуры. В последнем столбце таблицы приведены данные о разнице диаметров атомов, составляющих твердый раствор, в процентах. Разница эта имеет очень большое влияние на способность металлов образовать твердые растворы. При разнице в диаметрах атомов более 10% резко падает предельная электронная концентрация, что можно заметить на целом ряде систем. Один из таких случаев приведен в табл. 2: это система медь — олово. Можно назвать еще целый ряд систем,

Таблица 2

Электронная концентрация при предельной растворимости

Система	$\frac{N}{Na}$ в пределах	Разница диаметров атомов, %	Система	$\frac{N}{Na}$ в пределах	Разница диаметров атомов, %
Cu—Zn . .	1.324—1.388	7.2	Ag—Hg . .	1.300—1.349	7.0
Cu—Al . .	1.317—1.400	8.9	Ag—Al . .	1.348—1.434	2.9
Cu—Ga . .	1.290—1.400	6.6	Ag—In . .	1.380—1.400	8.1
Cu—Si . .	1.420	8.3	Ag—Sn . .	1.290—1.366	8.9
Cu—Ge . .	1.315—1.360	8.5	Ag—Sb . .	1.200—1.284	10.7
Cu—Sn . .	1.225—1.276	19.3	Au—Zn . .	1.137—1.300	4.5
Ag—Mg . .	1.274—1.320	10.0	Au—Cd . .	1.280—1.350	5.4
Ag—Zn . .	1.330—1.367	4.7	Au—Al . .	1.316	2.7
Ag—Cd . .	1.360—1.440	5.2	Au—Sn . .	1.147—1.354	9.1

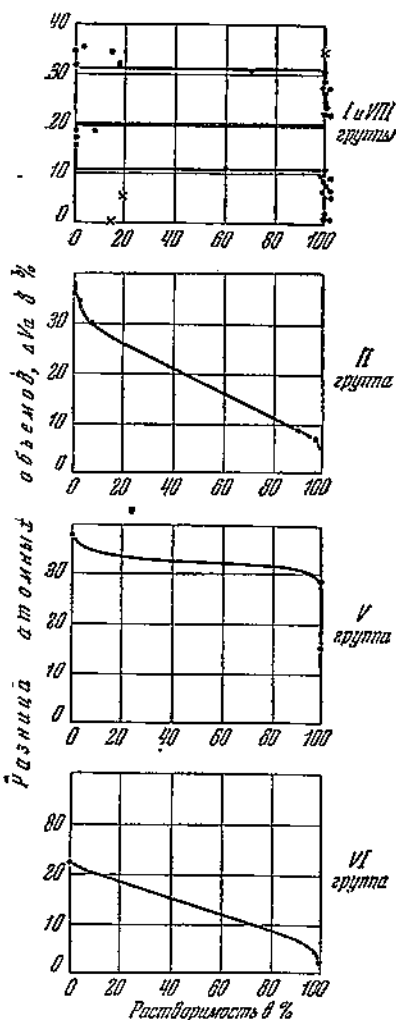
подтверждающих влияние размера атома на предельную электронную концентрацию: Cu—Be, Cu—Mg, Cu—Cd, Cu—Hg, Cu—In, Cu—Sb, Ag—Be, Ag—Tl являются системами, в которых разница размеров атомов, составляющих твердый раствор больше 10%, и предельная электронная концентрация не достигают критической величины для решетки куба с центрированными гранями (1.360).

Если изменение электронного состояния решетки металла обуславливает способность к образованию твердых растворов, как следствие энергетической деформации, то соотношение размеров атомов, образующих твердый раствор, вызовет пространственную деформацию, которая может рассматриваться как второй фактор, обуславливающий склонность металлов к взаимному растворению.

Как было показано, образовать непрерывный ряд твердых растворов склонны, согласно правилу электронной концентрации, металлы первой и восьмой групп периодической системы между собой, а также металлы в пределах второй, пятой и шестой групп. Если просмотреть все возможные комбинации указанных выше металлов, то, оказывается, не все пары металлов, для которых возможна полная растворимость, действительно ее обнаруживают. Примерами, нарушающими эту закономерность, могут служить системы: Fe—Ag, Co—Ag, Ni—Ag, Cu—Ag, Rh—Ag, Rh—Au, Ag—Ir, Au—Ir.

Если подсчитать разницу в атомных объемах для исследованных систем металлов первой и восьмой групп периодической системы и изобразить растворимость металлов в зависимости от разницы атомных объемов, выраженной в процентах, то получится диаграмма, представленная на фиг. 18. Металлы, для которых разность атомных объемов находится в пределах до 10%

или от 20 до 30%, дают полную растворимость, при разнице атомных объемов в пределах от 10 до 20% или больше 30% металлы почти не растворимы в твердом состоянии. Металлы



Фиг. 18. Разница атомных объемов и растворимость металлов.

второй, пятой и шестой групп дают полную растворимость при малой разнице атомных объемов и полное отсутствие растворимости при увеличении относительной разницы атомных объемов за некоторые пределы (фиг. 18). Системы Fe—Cu, Co—Cu обнаруживают очень ограниченную растворимость при малой разнице атомных объемов, а система Ni—Au дает обратное нарушение — полную растворимость при большой разнице атомных объемов. Все эти немногочисленные нарушения указывают на наличие дополнительных факторов, обуславливающих взаимную растворимость металлов, кроме электронной концентрации и соотношения атомных объемов.

Большое число систем, образованных металлами первой и восьмой групп, еще не исследовано. Исследование этих систем представляет интерес, так как уже сейчас, сопоставляя атомные объемы, можно предвидеть характер взаимодействия компонентов этих систем. Неограниченную растворимость можно ожидать в системах: Pd—Ir, Pd—Co, Rh—Ir, Ru—Os, Co—Rh, Co—Ir, Ni—Rh; отсутствие растворимости должны обнаружить системы: Ni—Ir, Cu—Ir, Fe—Ir.

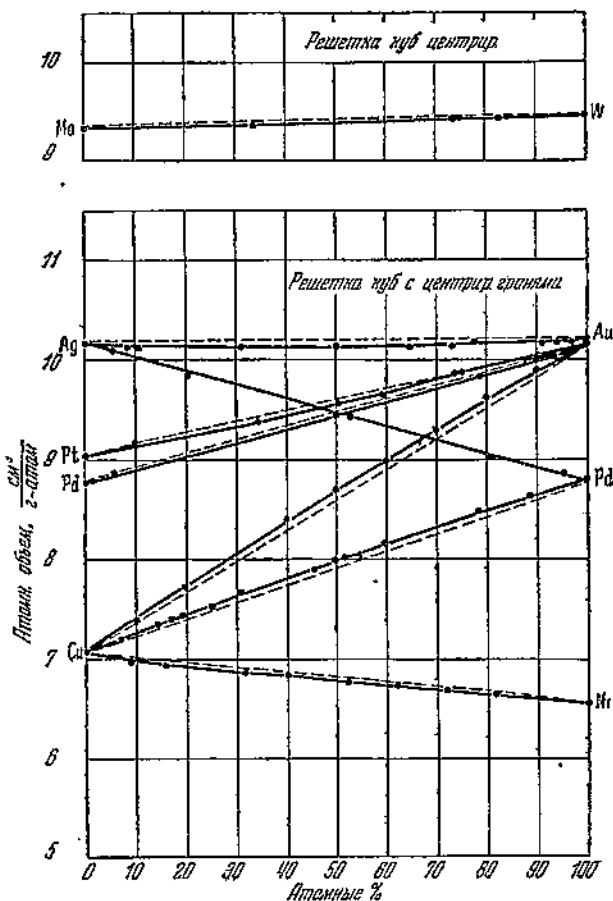
Среди металлов восьмой группы имеются два с гексагональной решеткой — рутений и осмий. На системах, образованных этими двумя элементами с остальными металлами, обладающими решеткой куба

с центрированными гранями, можно решить вопрос о непрерывном изменении симметрии решетки в пределах однородного твердого раствора. До настоящего времени возможность такого рода отрицалась, большей частью было распространено мнение, что неограниченная растворимость в твердом состоянии возможна при оди-

наковых кристаллических решетках компонентов. Имеющиеся исследования системы не дают примера, который бы указывал на возможность изменения симметрии в пределах однородного твердого раствора. Исследования этого вопроса иногда встречаются с экспериментальными трудностями, как указывает работа Агеева с Кузнецовым по изучению сплавов платина — рутений.

Одним из признаков образования твердого раствора является изменение параметра решетки с составом, что указывает на изменение размеров атомной решетки при замене одних атомов другими. На фиг. 19 показано изменение атомного объема при образовании твердых растворов металлами, имеющими одинаковые решетки куба с центрированными гранями (Ag, Au, Cu, Ni, Pt, Pd) и куба центрированного (Mo, W). При близости атомных объемов компонентов твердые растворы (Au—Ag, Mo—W) образуются с уменьшением атомного объема (сжатием). По мере увеличения разницы атомных объемов компонентов величина сжатия уменьшается (Cu—Ni),

достигает нуля (Au—Pd, Au—Pt, Ag—Pd) при разнице около 9—10% и затем переходит в расширение (Cu—Pd, Au—Cu). Этого рода закономерность уже отмечалась в свое время Заком при сопоставлении параметров твердых растворов. Взаимодействие между электронами и ионами, вероятно, обуславливает наблюдающиеся изменения. Детального анализа этого явления не имеется.



Фиг. 19. Изменение атомного объема твердых растворов.

При ограниченной растворимости в твердом состоянии склонность металлов к образованию твердого раствора в значительной мере определяется соотношением размеров атомов. Если критическая электронная концентрация, как показано выше, ставит предел растворимости металлов в твердом состоянии, то эту закономерность можно обнаружить лишь при благоприятном соотношении размеров атомов. Как показал Юм-Розери, разница не должна превышать 14—15%, чтобы предел насыщения твердого раствора достигал критической электронной концентрации. При наличии очень большой разницы в размерах атомов образуется тип твердых растворов внедрения, когда атомы растворяющиеся располагаются между атомами растворителя, не замещающая их. Твердые растворы внедрения образуются, по данным Хэгга, при растворения таких элементов, как водород, азот, углерод в металлах. Сравнение плотности, определенной экспериментально, с вычисленной из рентгенографических данных при различных возможных предположениях о размещении атомов дает возможность решить вопрос о строении твердого раствора. На фиг. 20 представлены результаты сопоставления плотности для твердого раствора натрия в свинце. Экспериментально определенная плотность совпадает с плотностью, вычисленной при предположении замещения атомов свинца атомами натрия, тогда как кривая плотности, вычисленная при предположении внедрения, лежит значительно выше. Твердый раствор натрия в свинце должен быть отнесен к типу замещения.

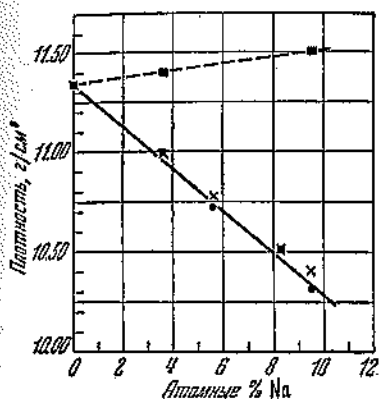
Свойства твердых растворов. Особенности строения твердых растворов обуславливают и характерное изменение свойств их при изменении состава. Твердые растворы, обладающие целым рядом ценных свойств, в настоящее время используются наибольшим распространением в качестве промышленных сплавов. Наибольшее значение из свойств твердых растворов имеют в отношении их промышленного применения механические и электрические свойства.

Целым рядом систематических работ Курнакова и его учеников было установлено, что при образовании твердого раствора свойства, в зависимости от состава, меняются по дугообразной кривой. На фиг. 21 представлено изменение электросопротивления для твердых растворов меди с золотом. Изменение твердости имеет аналогичный ход. В этом отношении твердые растворы резко отличаются от механических смесей. Для общей теории твердых растворов весьма важно установить причины изменения свойств при образовании твердых растворов.

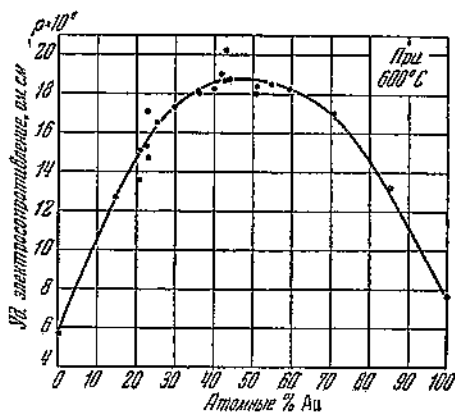
Механические свойства твердого тела зависят от целого ряда факторов. Как было установлено, в результате изучения однокристаллических образцов, деформация металлов происходит путем скольжения по определенным кристаллическим плоскостям. Симметрия кристалла, характер межуатомного взаимодействия и ориентировка кристаллических плоскостей по отношению

к действующей силе определяют сопротивляемость деформации, а следовательно, и механические свойства металлов.

При образовании твердого раствора, как правило, симметрия кристалла сохраняется и, следовательно, изменение механических свойств в этом случае может быть полностью отнесено за счет изменения характера межуатомного взаимодействия. Введение постороннего атома нарушает однородность силового поля кристаллической решетки. Вследствие внутренней диффузии указанные узлы неоднородности меняют непрерывно свое положение, создавая общее повышение сопротивления скольжению. Энергия электронов или заполнение зон Бриллюэна значения не имеет, так как при образовании твердых растворов металлами с одинаковым числом валентных электронов, т. е. при неизменности



Фиг. 20. Плотность твердого раствора натрия в свинце.



Фиг. 21. Электросопротивление твердых растворов золота с медью.

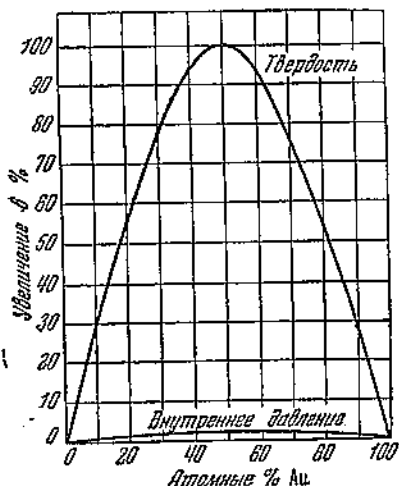
заполнения зон Бриллюэна, механические свойства все же возрастают. Таким образом, изменение механических свойств при образовании твердых растворов определяется не силой связи отдельных атомов между собой в решетке, а изменением общей симметрии электрического поля решетки под влиянием введенных посторонних атомов, перемещающихся по узлам решетки. К такому заключению можно прийти, используя рассуждения, приведенные Мелем. Как мера притяжения между разнородными атомами, по указанию Меля, может быть принято внутреннее давление, которое вычисляется на основании формулы:

$$\pi_0 = \frac{R}{V_A \cdot \alpha_s},$$

где π_0 — внутреннее давление, R — газовая постоянная, V_A — атомный объем и α_s — коэффициент объемного термического расширения. На фиг. 22 приведена кривая изменения твердости и внутреннего давления в процентах для сплавов серебра с золотом.

Для приводимой в качестве примера системы внутреннее давление дает увеличение в 20%, тогда как твердость 104%. Таким образом, только одна пятидесятая увеличения твердости, по указанию Меля, может быть отнесена за счет притяжения между разнородными атомами. Максимум твердости для большинства систем с непрерывным рядом твердых растворов приходится на 50 ат. %, так как при этом имеет место максимальное искажение силового поля кристаллической решетки.

Ограниченная растворимость в твердом состоянии вызывает также повышение твердости. Из закономерностей, отмеченных

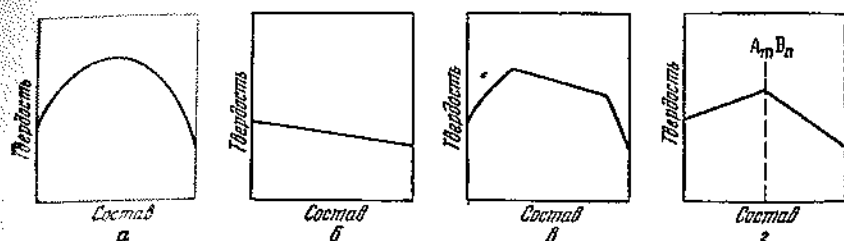


Фиг. 22. Изменение твердости и внутреннего давления в сплавах золота с серебром.

при изучении изменения твердости в случае ограниченной растворимости, можно указать лишь на некоторую связь предела растворимости и изменения механических свойств. Чем меньше предел растворимости, тем в некоторых случаях значительнее повышение твердости. Надо думать, что эта зависимость обусловлена влиянием как на твердость, так и на предел растворимости одного фактора. Установить, что это за фактор, а также открыть связь изменения свойств с новейшими данными электронной теории твердых растворов не представляется возможным без дальнейших исследований. Сопоставление имеющихся в литературе данных невозможно из-за несравнимости условий отдельных исследований.

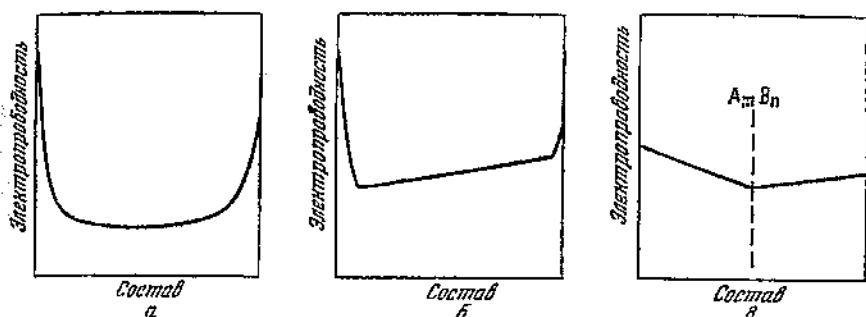
Систематическая работа Курнакова и Жемчужного по исследованию твердости металлических систем позволила установить общие закономерности. Изменение твердости металлических систем зависит от характера взаимодействия металлов и может быть представлено в виде диаграммы состав — твердость (фиг. 23). Из приведенных диаграмм видно, что образование твердых растворов вызывает изменение твердости по дугообразной кривой, механическая смесь кристаллов обоих металлов характеризуется прямолинейным изменением твердости, ограниченная растворимость обладает кривой изменения твердости с перегибами, отвечающими границе насыщения твердого раствора, и, наконец образование химического соединения дает характерный перелом кривой изменения твердости на ординате состава химического соединения.

Действительные кривые изменения твердости с составом в пределах твердого раствора могут отличаться от схематической



Фиг. 23. Диаграммы твердость — состав по Курнакову и Жемчужному.

а — твердые растворы, б — механические смеси, в — ограниченная растворимость, г — химическое соединение.

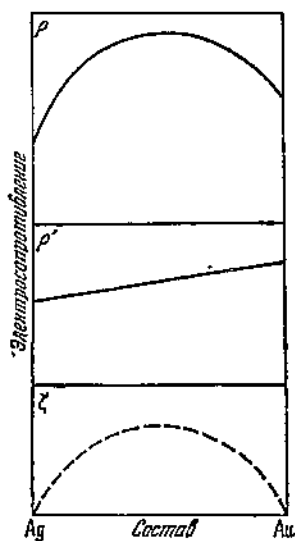


Фиг. 24. Диаграммы электропроводность — состав по Курнакову и Жемчужному.

а — твердые растворы, б — ограниченная растворимость, в — химическое соединение.

кривой, представленной на фиг. 23. В некоторых случаях кривые твердости могут быть несимметричны, как, например, в сплавах платины с никелем (Курнаков и Немчилов), золота с медью (Курнаков, Жемчужный и Заседателев).

Изменение электросопротивления в зависимости от состава твердого раствора аналогично в общих чертах изменению твердости. На фиг. 24 приведены кривые изменения электропроводности для непрерывного ряда твердых растворов, для случая ограниченной растворимости в твердом состоянии и для интерметаллического соединения по данным Курнакова и Жемчужного. Электропроводность твердого раствора уменьшается по мере увеличения концентрации и достигает минимума при какой-то средней концентрации. Это уменьшение электропроводности из-за введения постороннего атома в решетку чистого металла может быть объяснено



Фиг. 25. Электросопротивление твердых растворов золота и серебра.

затруднением движения электрона в искаженном силовом поле решетки или аномальным рассеиванием электронов посторонними атомами. Чем больше концентрация посторонних атомов, тем больше искаженных мест в решетке и тем больше аномально рассеивающих центров в решетке.

Электросопротивление твердых растворов, согласно Матти-сону, может быть представлено в виде суммы двух членов $\rho = \rho' + \varphi$, где ρ' — вычисленное по закону простого смещения сопротивление, зависящее от температуры, φ — некоторое добавочное сопротивление, зависящее от концентрации, но не зависящее от температуры. Сопротивление сплавов серебра с золотом может быть графически разложено на составляющие ρ' и φ (фиг. 25). Первый член ρ' — обычное сопротивление, вызванное тепловым движением атомов, и второй член φ — это сопротивление, вызванное неодинаковостью атомов.

ЛИТЕРАТУРА

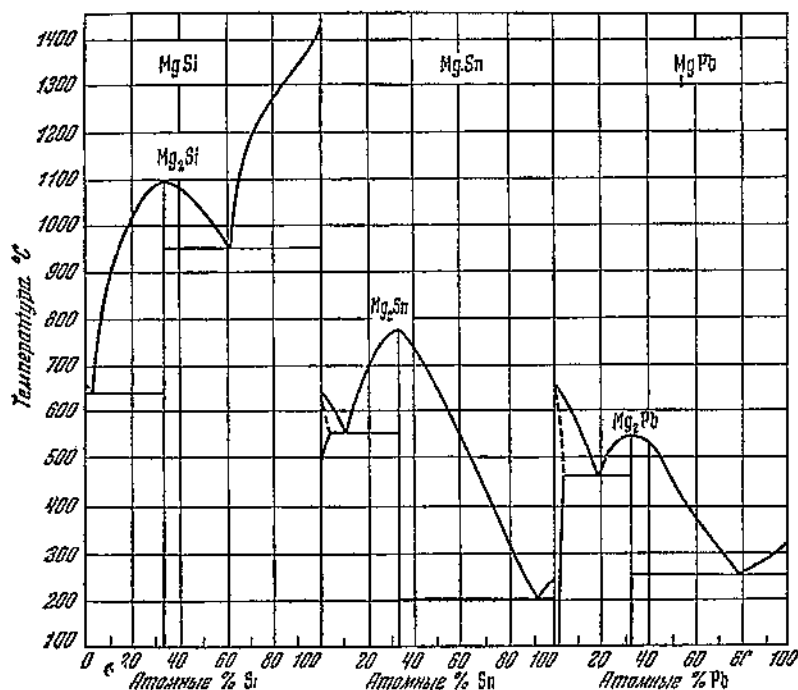
1. Н. Агеев. Неограниченная растворимость металлов в твердом состоянии. Доклады Академии Наук СССР, 19, (1—2), 1938, 35.
2. В. Юм-Розери. Структура металлов и сплавов. 1938.
3. Н. С. Курнаков. Собрание избранных работ. Т. II, 1938.
4. Н. В. Агеев. О природе интерметаллических фаз переменного состава. Известия Сектора физико-химического анализа АН СССР, 8, 1936, 175.

ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ФАЗЫ

Многие металлы, взаимодействуя, образуют системы с рядом интерметаллических фаз. В первые годы изучения металлических систем каждой такой фазе давалась определенная формула и считалось, что основой каждой из фаз является определенное химическое соединение. В тех случаях, когда область однородности фаз достаточно узка, формула химического соединения, являющегося основой фазы, может быть легко выведена. В случае широкой области однородности определение формулы химического соединения часто встречало затруднения. Развитие методики физико-химического анализа, разработанной Курнаковым и его учениками, позволило более определенно решить вопрос о природе фаз. Построение диаграммы состав — свойство дало возможность установить общие признаки образования химического соединения. Химическое соединение характеризуется сингулярной точкой на изотермах свойств. Состав, отвечающий этой точке, остается неизменным при изменении факторов равновесия системы.

Металлы редко образуют химические соединения, подчиняющиеся обычным правилам валентности. Нормальные валентные соединения большей частью образуются с элементами четвертой, пятой и шестой группы периодической системы. На фиг. 26 для примера приведены диаграммы состояния систем, образованных магнием с элементами четвертой группы периодической системы.

Во всех приведенных системах образуются химические соединения Mg_2Si , Mg_2Sn , Mg_2Pb , подчиняющиеся правилу валентности, имеющие одинаковые кристаллические решетки и закономерно изменяющие температуру плавления в зависимости от положения в периодической системе. Чем больше атомный номер элемента четвертой группы, образующего соединения, тем ниже температура плавления химического соединения. Чем резче выражен метал-

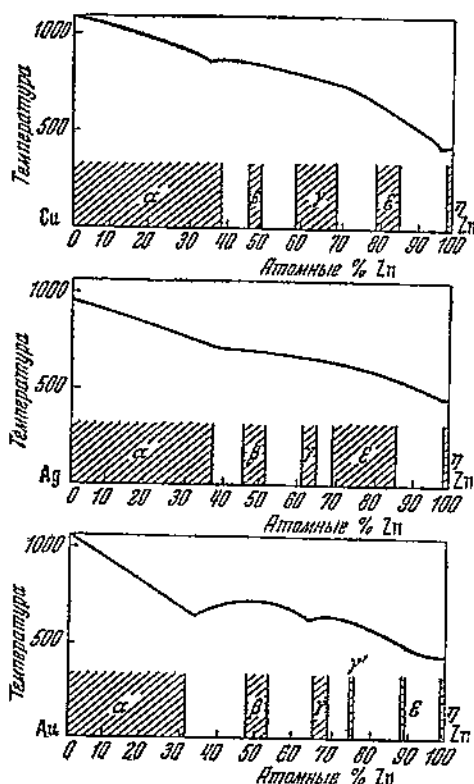


Фиг. 26. Нормальные валентные соединения.

лический характер элемента, тем менее устойчиво химическое соединение, им образуемое. Все три вышеприведенные нормальные химические соединения не образуют твердых растворов, что типично для этого ряда соединений.

В большинстве случаев образующиеся в металлических системах интерметаллические фазы не подчиняются нормальным правилам валентности. Вестгрэн и Фрагмен, изучая с помощью рентгеновских лучей кристаллическую структуру фаз в системах, образованных металлами первой группы (Cu, Ag, Au) с элементами других групп, указали на аналогичность строения как диаграмм состояния, так и кристаллической структуры образующихся фаз. Эта аналогичность строения может быть рассмотрена на примере трех диаграмм: медь — цинк, серебро — цинк и зо-

лота — цинк (фиг. 27). На всех трех диаграммах одинаковыми буквами обозначены фазы, имеющие аналогичную кристаллическую структуру. На примере этих систем Вестгрен и Фрагмен установили разницу между химическим соединением и твердым раствором. В идеальном твердом растворе все атомы структурно эквивалентны, тогда как в идеальном химическом соединении структурно эквивалентны только атомы, эквивалентные и химически.



Фиг. 27. Фазы систем медь—цинк, серебро—цинк и золото—цинк при нормальной температуре.

Юм-Розери первый отметил, что интерметаллические фазы сложных систем образуются при определенном отношении числа электронов к числу атомов. Закономерность эта известна под названием правила Юм-Розери. Как пример, Юм-Розери указал на β -фазы латунного типа, в которых отношение числа электронов к атомам равно 3:2. Вестгрен и Фрагмен значительно продвинули вопрос по проверке правила Юм-Розери. Ими было показано, что фаза β находится при отношении электронов к атомам, равном 3:2 в системах: Cu—Zn, Ag—Zn, Ag—Cd, Au—Zn, Au—Cd, Cu—Al, Cu—Sn; фаза γ при отношении 21:13, в системах: Cu—Zn, Cu—Cd, Cu—Al, Cu—Sn, Fe—Zn, Co—Zn, Ni—Zn, Ag—Zn, Au—Zn; фаза ϵ при отношении 7:4 в системах: Cu—Zn, Cu—Cd, Cu—Sn, Ag—Zn, Ag—Cd, Ag—Sn, Au—Zn, Au—Cd, Au—Sn.

При этом фазы β имеют решетки куба центрированного, фазы γ — сложные кубические решетки типа γ -латуни и фазы ϵ — гексагональные решетки с плотной укладкой атомов. В системах Ag—Al, Au—Al и Cu—Si при отношении электронов к атомам 3:2 обнаружены фазы со структурой β -марганца.

Теория, разработанная впервые Джонесом для фаз γ латунного типа, дала теоретические обоснования правилу Юм-Розери. Выше было показано, что растворимость какого-либо металла

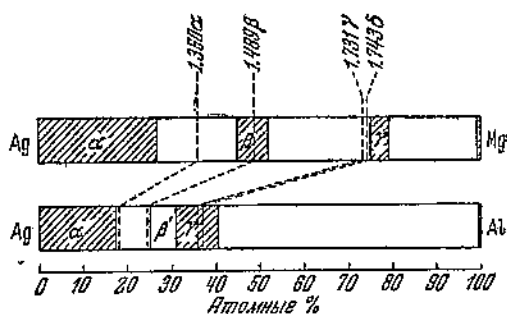
в одновалентном металле первой группы периодической системы (Cu, Ag, Au) лимитируется критической электронной концентрацией для кубической гранецентрированной решетки. При дальнейшем увеличении числа электронов на атом решетка растворителя делается неустойчивой и образуется другая, обладающая большей величиной критической электронной концентрации. В большинстве систем, образованных одновалентными металлами — медью, серебром и золотом — с металлами других групп, по достижении критической электронной концентрации для решетки растворителя образуется так называемая фаза β с пространственно-центрированной кубической решеткой. Подсчет критической электронной концентрации для такой решетки, произведенный указанным выше методом, принимая во внимание первую плоскость, дающую отражение в пространственно-центрированной кубической решетке $\{110\}$, дает:

$$\frac{N}{N_A} = \frac{\pi \sqrt{2}}{3} = 1.489.$$

Области однородности при нормальной температуре для фаз систем серебро — магний и серебро — алюминий представлены на фиг. 28. Фаза β сплавов серебра с магнием

имеет решетку пространственно-центрированного куба, а фаза β' сплавов серебра с алюминием — кубическую решетку с 20 атомами в элементарной ячейке (β -марганец). В обеих фазах электронная концентрация приблизительно совпадает с теоретически вычисленными величинами. В системе серебро — алюминий при температуре выше 600° имеется фаза β , кристаллическая структура которой неизвестна, но можно предполагать, что она имеет решетку пространственно-центрированного куба.

Теория Джонеса объясняет правило Юм-Розери тем, что электроны при образовании устойчивой кристаллической решетки должны по своей энергии располагаться в пределах первой зоны Бриллюэна. При заполнении первой зоны Бриллюэна решетка делается неустойчивой, так как следующие электроны должны обладать гораздо большей энергией, вследствие разрыва или энергетического скачка между первой и второй зонами Бриллюэна. Критическая электронная концентрация и указывает тот



Фиг. 28. Фазы систем магний — серебро и алюминий — серебро при нормальной температуре.

предел, до которого может доходить количество электронов на атом в первой зоне Бриллюэна для данной кристаллической решетки. Упорядоченное расположение атомов в фазе β системы серебро—магний вносит некоторые усложнения в образование зон Бриллюэна. Зоны Бриллюэна разбиваются на более мелкие из-за наличия так называемой сверхструктуры, так как при этом появляются разрывы в значениях энергии на дополнительных плоскостях, которые при статистическом расположении атомов в отражении не участвуют. Однако еще при исследовании структуры γ -латуни Джонес показал, что при построении зон Бриллюэна со сложными решетками приходится принимать во внимание не все возможные плоскости, а лишь дающие наиболее интенсивное отражение. При упорядоченном расположении атомов такими плоскостями будут структурные [т. е. для фазы β (110), (200) и т. д.], которые и являются определяющими структуру. Зоны Бриллюэна, образованные сверхструктурными плоскостями [для фазы β (100), (111) и т. д.], будут иметь подчиненное значение, но все же их влияние на структуру и свойства должно быть учтено, так как появление их увеличивает связанность электронов.

При дальнейшем изменении состава за структурой β обычно образуется в системах латунного типа структура со сложной кубической решеткой. В рассматриваемых системах серебра с магнием и серебра с алюминием фазы γ имеют гексагональную решетку с отношением осей $c:a$ в первой от 1.580 до 1.600 и во второй от 1.625 до 1.588. Подсчитанная электронная концентрация для первой зоны Бриллюэна в указанных решетках меняется в пределах 1.731—1.736 для систем серебро—магний и 1.743—1.731 для системы серебро—алюминий. Из этих данных видно, что электронная концентрация 1.731 может быть границей первой зоны Бриллюэна как в кубической решетке фаз γ латунного типа с 52 атомами в ячейке, так и в гексагональной плотной решетке с отношением осей $c:a=1.58$. В системах серебро—магний и серебро—алюминий вместо кубических образуются гексагональные решетки фаз γ . В системе серебро—магний фаза γ имеет первую зону заполненной, и часть электронов ее располагается в более высокой энергетической зоне. В системе серебро—алюминий отсутствие детального исследования фазы γ не дает возможности уверенно рассмотреть заполнение энергетических зон.

Можно ли считать указанные интерметаллические фазы химическими соединениями? Вопрос этот прежде всего должен быть рассмотрен с точки зрения связи между атомами. Металлическую связь, которую в последнее время удалось интерпретировать не только качественно, но и количественно, нельзя все же считать изученной во всех деталях. Лишь в простейших случаях имеется возможность разобраться во всех явлениях и произвести подсчет. Более сложные случаи ждут своего разрешения, но уже сейчас

видно, что характер поведения электронов в различных фазах может сильно различаться.

В твердых растворах атомы расположены по узлам решетки статистически, и поэтому распределение плотности электронов точно отвечает по характеру распределения чистым металлам, т. е. плотность эта постоянна в пределах решетки, за исключением мест, близких к ионам.

В случае химических соединений атомы располагаются упорядоченно, заряд их ионов часто различен; естественно, что плотность распределения электронов в решетке не может быть столь постоянна, как в чистом металле или твердом растворе.

Зоны Бриллюэна для решетки чистого металла и твердого раствора совершенно аналогичны при одинаковой кристаллической решетке, только заполнение их может различаться.

В химическом соединении с упорядоченным расположением атомов зоны Бриллюэна будут меньше по сравнению с твердым раствором такого же состава и такого же кристаллического строения. Это дробление на более мелкие энергетические зоны приводит к тому, что появляются дополнительные разрывы энергии и часть электронов оказывается не столь свободной, как в чистых металлах и твердых растворах. Примеры подобного рода химических соединений, имеющих упорядоченное расположение атомов, можно наблюдать в системах серебро—магний (AgMg), золото—цинк (AuZn), золото—медь (AuCu , AuCu_3), медь—сурьма (Cu_3Sb). Полная упорядоченность может быть при стехиометрическом соотношении атомов. При введении избыточных атомов степень упорядоченности падает, образуется твердый раствор в химическом соединении, причем сверхструктура слабеет, энергетические разрывы, отвечающие ей, получают меньшее развитие и состояние сплава приближается к состоянию статистического твердого раствора.

В некоторых случаях упорядоченность сохраняется до температуры плавления, как, например, в соединениях AgMg , AuZn , Cu_3Sb , в других случаях пропадает в твердом состоянии, как, например, в химических соединениях AuCu_3 и AuCu . В последнем случае химические соединения переходят при определенной температуре в твердый раствор того же состава.

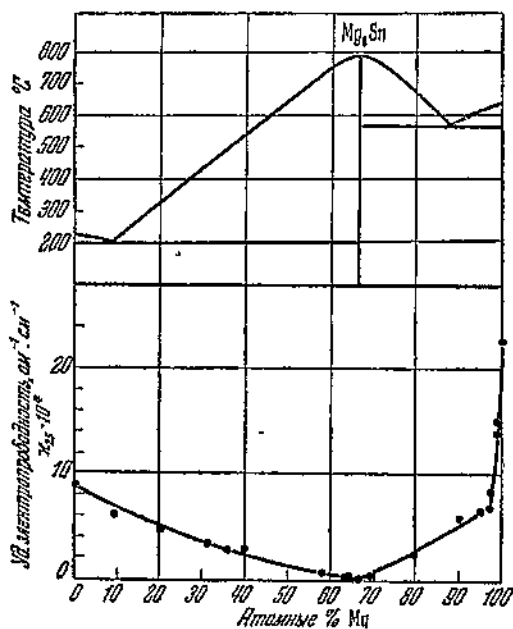
Фазы, основой которых являются определенные химические соединения, могут быть названы дальтонидами. Дальтониды характеризуются тем, что состав химического соединения находится в пределах однородности фазы и, следовательно, такая фаза обладает сингулярной точкой на изотермах свойств.

Некоторые фазы, обнаруженные в металлических системах, не обладают сингулярной точкой в пределах однородности и называются, по предложению Н. С. Курнакова, бертоллидами. Такого рода фазы известны в системах свинец—натрий (фаза β), железо—сурьма (фаза ϵ), висмут—таллий (фаза γ).

Дальтони́ды. Дальтони́дом называется фаза, основой которой является определенное химическое соединение. Дальтони́д может быть фазой постоянного состава, в этом случае химическое соединение не образует твердых растворов. Понятия „дальтони́д“ и „химическое соединение“ в этом случае равнозначны. При образовании химическим соединением твердых растворов дальтони́д является фазой переменного состава. В этом случае фаза называется дальтони́дом, а химическое соединение

является лишь основой этой фазы, отвечая точно определенному стехиометрическому соотношению компонентов. Химическое соединение проявляется сингулярной точкой на изотермических кривых изменения свойств с составом. Появление сингулярной точки обуславливается в случае химического соединения характерным для него строением кристаллической решетки.

В качестве дальтони́да постоянного состава может быть приведена фаза Mg_2Sn в системе магний—олово. Фаза эта обладает максимумом температуры плавления, выделяющим ее из ряда



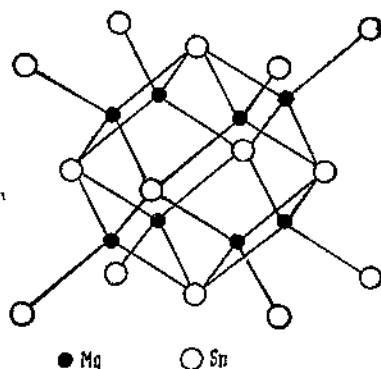
Фиг. 29. Электропроводность сплавов олово — магний.

промежуточных сплавов, как это видно на диаграмме состояния, полученной Курнаковым и Степановым (фиг. 29). Приведенная на той же фиг. 29 кривая изменения электропроводности, по данным Степанова, имеет сингулярную точку, лежащую на ординате, отвечающей химическому соединению Mg_2Sn . Это химическое соединение может рассматриваться как независимый компонент системы и обладает особыми свойствами и особой кристаллической структурой. Строение элементарной ячейки химического соединения (дальтони́да) Mg_2Sn представлено на фиг. 30. Атомы магния и олова расположены в ячейке упорядоченно. Ячейка является кубической, типа плавикового шпата, но может быть представлена и описана в косоугольных координатных осях (фиг. 30). Ячейка химического соединения содержит при этом два атома магния и один атом олова. По данным Юм-Розери

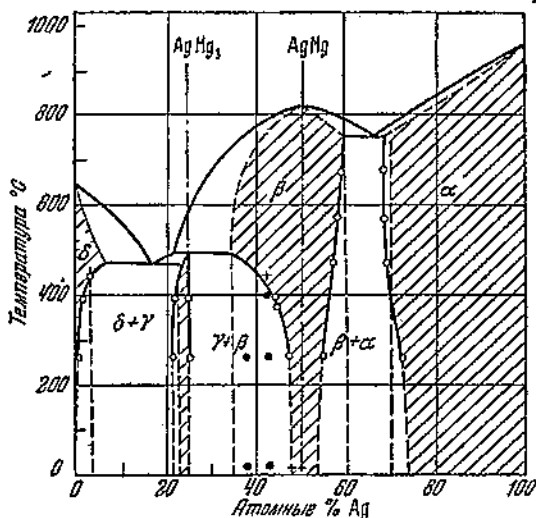
химическое соединение в системе магний—олово имеет формулу Mg_4Sn_2 , согласно лизу. Таким образом, число атомов ячейки и молекулы химического соединения не совпадают в данном случае, если принять безошибочность экспериментальных данных.

Более распространены среди металлических сплавов фазы дальтонида с широким интервалом однородности. Примером такого дальтонида может служить фаза β системы серебро—магний. Фаза β расположена в пределах от 47.8 до 55.0 ат. % Ag и имеет максимум температуры плавления, расположенный при 806° и 50 ат. %, как видно на диаграмме системы (фиг. 31), по данным Жемчужного и Агеева с Кузнецовым.

Смирнов и Курнаков измерили электропроводность и твердость сплавов магния с серебром. Данные эти подтвердили наличие в системе химического соединения $AgMg$, образующего твердые растворы с обоими компонентами. Химическое соединение $AgMg$ на кривых электропроводности и температурного коэффициента электросопротивления отмечается максимумом этих свойств, точно находящимся при соотношении компонентов $Ag:Mg=1:1$, а на кривых твердости—минимумом. При изменении концентрации твердых растворов в обе стороны от ординаты химиче-



Фиг. 30. Элементарная ячейка химического соединения Mg_2Sn .



Фиг. 31. Диаграмма состояния системы магний—серебро.

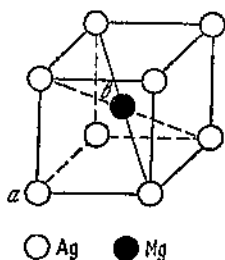
— — — однофазные сплавы, • — двухфазные сплавы, O — рентгеновское определение границы.

ского соединения AgMg твердость возрастает, а электропроводность понижается.

Оуэн и Престон определили методом Дебая структуру соединения AgMg . Соединение это имеет кубическую центрированную ячейку типа хлористого цезия, содержащую один атом серебра и один атом магния (фиг. 32). Координаты атомов ячейки

$$\begin{array}{l} \text{Ag} \quad 0 \quad 0 \quad 0 \\ \text{Mg} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \end{array}$$

Во всех случаях основой дальтонида является определенное химическое соединение, имеющее упорядоченное расположение атомов, при котором эквивалентные кристаллографические места решетки занимают идентичные в химическом отношении атомы.

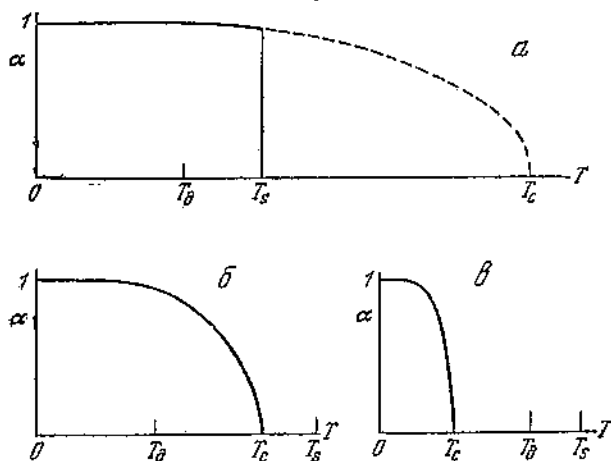


Фиг. 32. Элементарная ячейка.

Теория упорядоченности была разработана в последние годы рядом исследователей, среди которых надо назвать в первую очередь Брэгга и Вильямса. Остановимся на некоторых результатах этой теории с тем, чтобы выявить характер образования дальтонидов.

Упорядоченное расположение атомов в металлическом сплаве зависит от температуры. Под степенью упорядоченности понимается отношение числа атомов, расположенных упорядоченно, к общему числу атомов решетки. При упорядоченном расположении всех атомов степень упорядоченности равна единице ($\alpha=1$); при полном отсутствии упорядоченности в расположении атомов степень ее равна нулю ($\alpha=0$). При промежуточных величинах упорядоченности степень ее колеблется между единицей и нулем. Чем выше температура, тем ниже степень упорядоченности, и при некоторой температуре она доходит до нуля. Эта температура может быть названа критической температурой упорядоченности и обозначена T_c . Выше этой температуры превалирует тепловое движение, разрушающее упорядоченное расположение атомов сплава. Ниже этой температуры кинетическая энергия теплового движения атомов недостаточна для нарушения наиболее плотного упорядоченного расположения атомов. Критическая температура упорядоченности различна для сплавов различных металлов и может быть в отдельных случаях как выше, так и ниже температуры плавления сплава. В первом случае (фиг. 33, а) сплав кристаллизуется из жидкого состояния с упорядоченным расположением атомов. Во втором случае упорядоченность появляется уже в твердом состоянии ниже критической температуры T_c (фиг. 33, б). Образование упорядоченной структуры зависит от возможности перемещения атомов, их диффузии. При низких температурах, при которых диффузия пре-

кращается, образование упорядоченного расположения атомов делается невозможным. На фиг. 33, а и б, представлено изменение степени упорядоченности в зависимости от температуры и положение критической температуры диффузии T_d , ниже которой диффузия в сплаве отсутствует. В обоих случаях T_d лежит ниже температуры кристаллизации T_s и критической температуры упорядоченности T_c , а следовательно, имеется возможность образования упорядоченного строения в сплаве. При расположении температур T_d , T_s и T_c , как представлено на фиг. 33, в,



Фиг. 33. Критическая температура упорядочения.

образование упорядоченного расположения атомов в сплаве невозможно, так как диффузия прекращается при более высокой температуре, чем появляется возможность образования химического соединения.

Среди металлических сплавов известны оба возможные случая образования упорядоченного строения. Химические соединения AgMg , AuZn , Cu_3Sb образуются из жидкого состояния. Химические соединения AuCu , AuCu_3 образуются из твердого раствора.

Физико-химический анализ дальтонидов позволит с достаточной полнотой характеризовать этот интересный тип интерметаллических фаз и перейти к изучению более сложных случаев взаимодействия металлов.

Система золото — медь. Исследование Курнакова и Жемчужного, произведенное термическим методом, показало образование золотом и медью непрерывного ряда твердых растворов.

Новое исследование Курнакова, Жемчужного и Заседателева дало возможность установить, что твердые растворы золота с медью при понижении температуры образуют два химических соединения AuCu и AuCu_3 , хорошо обнаруживаемые как терми-

ческим методом, так и методами электросопротивления и твердости.

Работа Бейна, произведенная рентгеновским методом, впервые показала, что сплавы, отвечающие по составу определенным химическим соединениям, имеют упорядоченное расположение атомов.

Весьма подробно эта система была изучена рентгенографическим методом Иоганссоном и Линде, которые показали, что решетка соединений отличается от решетки твердых растворов, и установили тип решетки для обоих химических соединений.

В последние годы появилось большое число исследований диаграммы состояния сплавов золота с медью в твердом состоянии, произведенных различными методами, но главным образом методом измерения электросопротивления при высоких температурах. Результаты исследований, проведенных Грубе, Шенманом, Фаупелем и Вебером, Курнаковым и Агеевым, Поспишиль и Брониевским с Веселовским, подтвердили наличие в системе золото — медь химических соединений AuCu и AuCu_3 . В противоречии с этими данными находятся результаты работ Хойтона с Пейном и Ле Блана с Венером, указывающих на образование в данном системе, кроме химических соединений AuCu и AuCu_3 , еще одного, отвечающего формуле Au_2Cu_3 . Исследователи расходятся, однако, в мнениях о пределах существования этого соединения. По данным Хойтона с Пейном, химическое соединение Au_2Cu_3 существует лишь при температурах около 300° , тогда как Ле Блан и Венер обнаруживают его при комнатной температуре.

В результате сопоставления и критического рассмотрения всех имеющихся в литературе данных по системе золото — медь Агеевым построена диаграмма состояния сплавов этой системы (фиг. 34). Ликвидус и солидус диаграммы состояния изображены по данным Курнакова и Жемчужного. Температуры образования химических соединений AuCu и AuCu_3 взяты из кривых нагревания, так как при охлаждении сплавы эти обнаруживают значительное переохлаждение. Наиболее надежные результаты различных исследователей дают среднюю величину температуры превращения для AuCu 431° и для AuCu_3 402° . Концентрационные пределы существования твердых растворов, отвечающих химическим соединениям AuCu и AuCu_3 , показаны на диаграмме (фиг. 34). Твердые растворы химического соединения AuCu_3 находятся в пределах от 19 до 38 ат. $\frac{1}{100}$ Au и химического соединения AuCu в пределах от 39 до 70 ат. $\frac{1}{100}$ Au . Недостаточность данных о химическом соединении AuCu_3 и их противоречивость не дают возможности признать доказанным существование этого соединения в системе золото — медь и вынуждают воздержаться от помещения его на диаграмме состояния. Рентгенографические исследования Фрагмена показали отсутствие упорядоченного расположения атомов в сплаве, отвечающем по составу Au_3Cu и, следовательно, указывают на отсут-

ствие этого химического соединения. В работе Грубе с сотрудниками отмечена фаза δ , находящаяся в области около 75 ат. % Au. Изотермы электропроводности не указывают на образование химического соединения, однако намечается ненормальный ход их в этой области (Курнаков и Агеев; Поспишил).

Для исследования дальтони́дов, образующихся в твердом состоянии, могут быть взяты фазы, отвечающие химическим соединениям AuCu и AuCu_3 . До исследования твердых растворов, образованных этими соединениями, необходимо установить точно кристаллическую структуру химических соединений, являющихся основой обоих дальтони́дов.

Кристаллическое строение химических соединений AuCu и AuCu_3 было определено в работе Иоганссона и Линде и повторено Агеевым и Шойхетом.

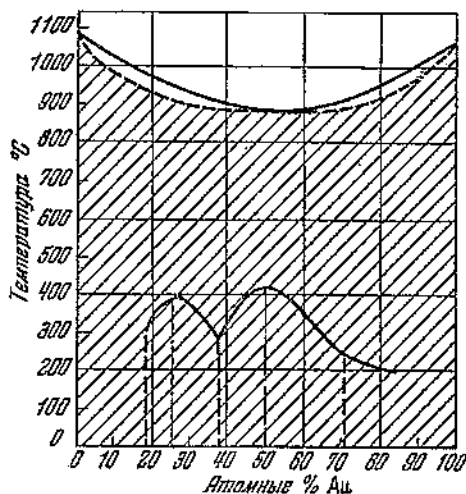
Химическое соединение AuCu_3 относится к кубической системе, и параметр элементарной ячейки, определенный по рентгенограмме Дебая, равен 3.746 Å. Число атомов в элементарной ячейке равно 4, как показывает плотность химического соединения AuCu_3 , равная 12.10 по определению Поспишила.

На основании погасания отражений на рентгенограмме Дебая химическое соединение AuCu_3 может быть отнесено к одной из следующих пространственных групп T' , T'_h , T'_d , O' , O'_h . Исходя из формулы химического соединения AuCu_3 и значности положений точек в отобранных выше пространственных группах, можно определять координаты атомов в элементарной ячейке. Размещение одного атома золота и трех атомов меди в элементарной ячейке может быть произведено на основании сравнения интенсивности колец Дебая, подсчитанных для различных возможных случаев расположения атомов с определенными экспериментально, путем микрофотометрирования рентгенограммы. Расположение атомов для элементарной ячейки химического соединения AuCu_3 может быть принято на основании расчетов и сопоставлений

один атом Au 0 0 0

три атома Cu $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$.

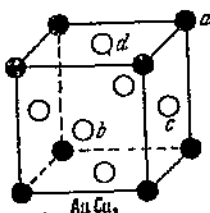
Расположение это представлено на фиг. 35, а. Пространственная



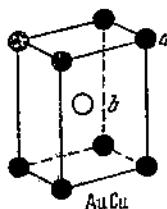
Фиг. 34. Диаграмма состояния системы медь — золото.

группа, отвечающая химическому соединению AuCu_3 , может быть принята O_h' .

Химическое соединение AuCu имеет по данным Иоганссона и Линде тетрагональную решетку, что подтверждают и наши исследования. Параметры элементарной ячейки равны $a=2.800 \text{ \AA}$, $c=3.652 \text{ \AA}$ и $c:a=1.304$. Плотность по данным Рёля для химического соединения AuCu равна 14.95 и, следовательно,



Фиг. 35. Элементарные ячейки AuCu_3 и AuCu .



число атомов в элементарной ячейке 2. Отсутствие погасаний на рентгенограмме Дебая дает возможность отнести химическое соединение AuCu к одной из пространственных групп C_{4v}' , C_{2v}' , S_4' , V_4' , C_{4h}' , D_4' , D_{2h}' . Проведя все необходимые подсчеты, как и в случае химического соединения AuCu_3 ,

можно найти координаты атомов, установить их расположение и указать пространственную группу. Результаты получаются следующие:

один атом Au	0 0 0
один атом Cu	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$.

Указанное расположение представлено на фиг. 35, б. Пространственная группа, отвечающая химическому соединению AuCu , может быть принята D_{4h}' .

Если атомы меди и золота в решетках химических соединений полностью размещаются так, как указано на фиг. 35, то упорядоченность считается полной. Однако в зависимости от состояния сплава упорядоченность может нарушаться, и тогда часть атомов будет располагаться не упорядоченно, а статистически. В предельном случае все атомы могут быть расположены статистически, как это и бывает в твердых растворах. Число атомов, находящихся на своих местах, может быть определено рентгенографически, путем экспериментального измерения отношения интенсивностей сверхструктурной и структурной линий рентгенограммы Дебая. Для примера рассмотрим определение степени упорядоченности химического соединения AuCu_3 . Для решения поставленной задачи были выбраны две линии: сверхструктурная (123) и структурная (004). Выбор этих линий обусловлен следующими соображениями, дающими возможность с наименьшими погрешностями сравнивать интенсивность двух линий рентгенограммы Дебая: 1) эти линии имеют приблизительно равную величину интенсивности, 2) они являются соседними на рентгенограмме, следовательно, угол θ для них близок по величине, 3) они находятся в области рентгенограммы с небольшим срав-

нительно фоном, 4) они расположены в области $\sin \theta$, для которых атомный рассеивающий фактор f_c для медных лучей определен экспериментально. Отношение интенсивностей $S_{123} : S_{004}$ измеренное путем микрофотометрирования рентгенограммы, оказалось для сплава, отвечающего по составу химическому соединению AuCu_3 , равным 1.25.

Структурный фактор структурной линии (004) не зависит от расположения атомов в ячейке, а только от состава, и его можно подсчитать теоретически по формуле:

$$\Sigma_{004} = f_{\text{Au}} + 3f_{\text{Cu}}$$

Зная его, можно вычислить структурный фактор для сверхструктурной линии (123) по формуле:

$$\Sigma_{123} = \Sigma_{004} \sqrt{\frac{A_{004} \cdot L_{004} \cdot H_{004}}{A_{123} \cdot L_{123} \cdot H_{123}}} \cdot \frac{S_{123}}{S_{004}},$$

где A — фактор поглощения, L — фактор Лоренца, H — фактор, повторяемости.

Для химического соединения AuCu_3 структурный фактор $\Sigma_{004} = 66.6$ и структурный фактор $\Sigma_{123} = 27.8$. Из формул для структурных факторов линий (004) и (123)

$$\begin{aligned} \Sigma_{004} &= f_a + 3f_{b,c,d} \\ \Sigma_{123} &= f_a - f_{b,c,d} \end{aligned}$$

получаем:

$$f_a + f_{b,c,d} = \frac{\Sigma_{004} + \Sigma_{123}}{2},$$

$$f_{b,c,d} = \frac{\Sigma_{004} - \Sigma_{123}}{4}.$$

Пользуясь этими формулами, можно подсчитать атомный рассеивающий фактор атомов, находящихся в положении a и b, c, d (фиг. 35, а). Так как атомный рассеивающий фактор изменяется в зависимости от $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, то необходимо привести структурные факторы Σ_{004} и Σ_{123} к одному значению $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Если привести структурный фактор Σ_{004} к $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0.499$, отвечающему Σ_{123} , то он будет равен $\Sigma_{004} = 70.4$. Теперь находим из двух вышеприведенных уравнений f_a и $f_{b,c,d}$ атомные факторы рассеивания атомов, находящихся в положениях a и b, c, d , которые равны $f_a = 38.5$ и $f_{b,c,d} = 10.6$. Зная атомные рассеивающие факторы для меди и золота, для того же $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, находим, сколько процен-

тов атомов золота и меди расположено упорядоченно в положениях a и b, c, d —

$$X_a = \frac{(f_a - f_{Cu}) 100}{f_{Au} - f_{Cu}} = 84.4.$$

Принимая общее число атомов за 100, находим, что в положении a находится 21 атом золота, расположенный упорядоченно, и в положениях b, c, d , следовательно, должно быть упорядоченно расположено 63 атома меди. Общее число атомов, расположенных упорядоченно, $21 + 63 = 84$ и, следовательно, степень упорядоченности $\alpha = 0.84$. В химическом соединении $AuCu_3$ около 16% атомов расположены статистически.

Аналогичный подсчет для химического соединения $AuCu$ дает степень упорядоченности $\alpha = 0.89$. В этом случае 11% атомов расположено статистически. Опять химическое соединение $AuCu$ не имеет полной упорядоченности, возможной для него теоретически, она оказывается пониженной.

Для изучения строения твердых растворов, образованных химическими соединениями $AuCu_3$ и $AuCu$, которые можно назвать концентрированными молекулярными твердыми растворами, были приготовлены сплавы состава, указанного в табл. 3.

Таблица 3

Состав сплавов в пределах молекулярных твердых растворов системы золото—медь

Ау, ат. %	Ау, ат. %	Ау, ат. %	Ау, ат. %
20.18	29.49	41.17	54.40
22.68	35.37	43.32	59.22
24.90		50.24	

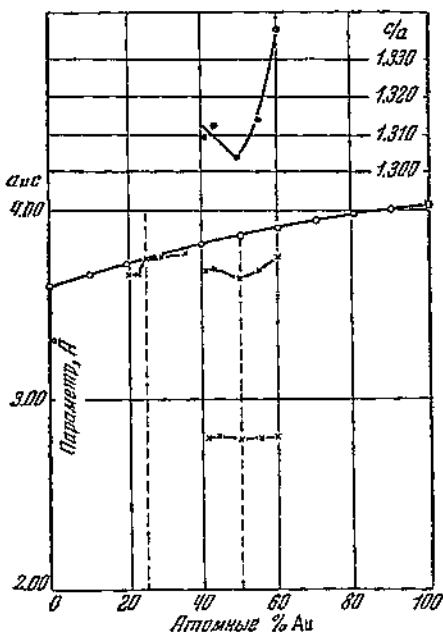
Для получения рентгенограмм Дебая применялись проволоки и цилиндры, диаметром 0.6—0.8 мм, приготовленные из порошка. Проволоки и порошок для приведения в равновесное состояние подвергались отжигу в течение 24 час. при 500° в вакуированной стеклянной трубке и затем медленному охлаждению в течение 10 дней до комнатной температуры.

Съемка производилась в камерах Дебая, с диаметром цилиндров 57.3 и 45.0 мм. Образец во время съемки вращался. Для съемки применялось медное излучение K_α (1.539 Å), выбранное потому, что для него известен атомный рассеивающий фактор для меди, а атомный рассеивающий фактор для золота может быть подсчитан на основании теории Томаса—Ферми, так как K —край полосы поглощения золота лежит далеко от длины волны медного излучения, и, следовательно, атомный фактор рассеива-

ния золота в медных лучах не является аномальным. Медное излучение фильтровалось никелевой фольгой толщиной 6 μ для поглощения β -излучения меди. Для измерения интенсивности колец Дебая рентгенограммы фотометрировались на регистрирующем микрофотометре Молля при увеличении в семь раз.

Образование твердых растворов вызывает изменение параметров решетки. Изменение параметров в пределах твердых растворов химических соединений AuCu_3 и AuCu было определено путем подсчета по линиям рентгенограмм с наибольшим углом θ . В случае твердых растворов в AuCu_3 для определения параметров служили линии (133) и (024), имеющие угол θ , равный 65° . Параметры твердых растворов в AuCu определялись по линиям (224) и (024) с углом θ около $70-75^\circ$. Изменение параметров твердых растворов приведено на фиг. 36. Обращают на себя внимание два факта. Во-первых, ординаты, отвечающие химическим соединениям AuCu_3 и AuCu , выделяются своими параметрами, находясь в максимумах или минимумах кривых изменения параметров с составом. Параметры указывают на сингулярность ординат химических соединений наравне с другими физическими свойствами. И, во-вторых, изменение параметров в пределах твердых растворов происходит криволинейно. Концентрированные молекулярные твердые растворы в этом отношении не отличаются от обычных твердых растворов, в большинстве случаев обнаруживающих отступления от закона Вегарда. Для сравнения на фиг. 36 приведена кривая изменения параметра закаленных сплавов, построенная по данным ван-Аркеля и Базарта, из которой видно, что атомные твердые растворы в этой системе обнаруживают отступления от прямой линии в изменении параметра с концентрацией.

Химические соединения AuCu_3 и AuCu проявляют и свои индивидуальные свойства. Как видно из фиг. 36, параметр химического соединения AuCu_3 лежит на максимуме кривой, а параметры химического соединения AuCu образуют минимумы. Плотность обнаруживает аналогичный ход в пределах твердых



Фиг. 36. Изменение параметров в системе медь — золото.

растворов обоих химических соединений. Химическое соединение AuCu_3 обладает наименьшей плотностью в ряду своих твердых растворов, тогда как химическое соединение AuCu выделяется своей большой плотностью.

При образовании твердых растворов молекулярного типа изменяются, кроме параметров ячеек, также и расположения атомов в элементарной ячейке. Полная упорядоченность, при которой все атомы распределяются по своим местам, может быть только при стехиометрическом соотношении компонентов, т. е. при концентрации 50 ат. $\%$, отвечающей формуле химического соединения AuCu , и 25 ат. $\%$ для AuCu_3 . При полной упорядоченности в химическом соединении AuCu_3 атомы золота занимают положение a и меди — положения b , c , d ; в химическом соединении AuCu атомы золота находятся в положении a и меди — в положении b (фиг. 35). Как было показано выше, даже химические соединения не имеют полной упорядоченности, которая нарушается в них из-за теплового движения атомов. Часть атомов при этом оказывается не на своих местах, и степень упорядоченности делается меньше единицы. Прибавка избыточных атомов к химическим соединениям естественно должна понизить степень упорядоченности, так как введенные избыточные атомы не могут располагаться на своих местах. Считая, что все атомы, какие только могут, размещаются упорядоченно, можно подсчитать теоретически максимально возможную степень упорядоченности для твердого раствора заданного состава. Подсчет показывает, что эта максимально возможная в молекулярном твердом растворе степень упорядоченности изменяется прямолинейно с составом, в дальнейшем она будет называться теоретической степенью упорядоченности.

Степень упорядоченности молекулярного твердого раствора можно определить экспериментально, пользуясь методом, изложенным выше, при определении степени упорядоченности химических соединений. Результаты представлены в табл. 4 для химических соединений AuCu_3 и AuCu . Изменение степени упорядоченности в зависимости от концентрации для молекулярных твердых растворов в химических соединениях AuCu_3 и AuCu дано на диаграмме (фиг. 37). Теоретически возможная степень упорядоченности для всех сплавов выше, чем определенная экспериментально. При образовании химическим соединением молекулярных твердых растворов число атомов, расположенных упорядоченно, снижается.

В результате параллельного исследования молекулярных твердых растворов двух химических соединений в системе золото — медь можно отметить общие черты в строении этих концентрированных молекулярных твердых растворов. Как показало экспериментальное исследование, химические соединения AuCu_3 и AuCu имеют пониженную степень упорядоченности против возможной теоретически. Это понижение степени упоря-

доченности может быть приписано тепловому состоянию сплава. При повышении температуры степень упорядоченности постепенно падает до некоторого предела, при котором происходит скачком полное исчезновение упорядоченности. При введении избыточных атомов и образовании ими твердого раствора степень упорядоченности уменьшается против чистого соединения. Это уменьшение степени упорядоченности, однако, не отвечает предположению об установлении в твердом растворе максимально возможной степени упорядоченности.

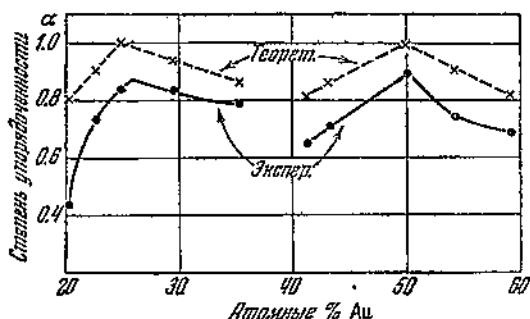
Неупорядоченность твердых растворов может быть разбита на две части: концентрационную и тепловую. Концентрационная неупорядоченность за-

висит исключительно от количества введенных избыточных атомов, она пропорциональна концентрации твердого раствора и в химическом соединении полностью отсутствует, так как в нем все атомы могут занять предназначенные им места ячейки. Тепловая неупорядоченность может проявляться как в молекулярном твердом рас-

творе, так и в химическом соединении. Как показывает опыт, в химических соединениях AuCu_3 и AuCu эта неупорядоченность достигает приблизительно 11—16% при отмеченных выше условиях термической обработки. При образовании твердых растворов в химических соединениях тепловая неупорядоченность изменяется с концентрацией не прямолинейно, а по определенной кривой (фиг. 37).

Добавка к химическим соединениям AuCu_3 и AuCu атомов меди и золота влияет различно на понижение степени упорядоченности. Первые добавки атомов меди мало понижают степень упорядоченности, а при дальнейшем введении меди наблюдается более крутой ход кривых. Золото дает обратную закономерность: вначале крутое падение степени упорядоченности, а затем более пологое изменение ее с концентрацией твердого раствора. Кривые понижения степени упорядоченности в молекулярных твердых растворах AuCu_3 и AuCu обращены выпуклостью в сторону меди.

При образовании твердых растворов в интервале между 25 и 50 ат. % Au, т. е. между обоими химическими соединениями AuCu_3 и AuCu , можно предполагать упорядоченное замещение атомов при переходе от одного соединения к другому, т. е. непре-



Фиг. 37. Степень упорядоченности (α) твердых растворов в AuCu_3 и AuCu .

Таблица 4

Степень упорядоченности твердых растворов в химических соединениях AuCu_3 и AuCu

(S_1 — структурная, S_2 — сверхструктурная)

Au, ат. %	$\frac{S_2}{S_1}$	θ_{10} атомов, расположенных упорядоченно	Степень упорядоченности
20.18	0.21	44	0.44
22.68	1.00	74	0.74
24.90	1.25	84	0.84
29.49	0.48	84	0.84
35.37	0.39	79	0.79
41.17	0.37	63	0.63
43.32	0.49	71	0.71
50.24	0.81	89	0.89
54.40	0.40	74	0.74
59.22	0.38	69	0.69

рывный ряд твердых растворов молекулярного типа между химическими соединениями. При таком непрерывном переходе атомы меди должны замещать атомы золота, или наоборот, в положении d ($1/2 \ 1/2 \ 0$), (фиг. 35). Подсчет структурных факторов для двух случаев: 1) упорядоченного замещения и 2) статистического показал, что имеет место статистическое замещение.

При образовании твердого раствора электросопротивление и твердость резко увеличиваются. Ход кривой изменения электросопротивления и твердости с концентрацией в пределах твердого раствора был установлен экспериментально работами Матиссена и Курнакова с Жемчужным. Позднее Хюендаль, Борелиус и Нордхейм установили теоретически зависимость электросопротивления от концентрации для статистических твердых растворов. Зависимость эта лишь приближенная. Хюендаль и Борелиус пользовались в своих работах моделью атома Бора, тогда как Нордхейм производил вычисления, пользуясь представлениями волновой механики.

Борелиус и Нордхейм указали на возможность образования химических соединений, не дающих возможности вычислять электросопротивление их на основании формул, выведенных для статистических твердых растворов. Электросопротивление химического соединения приближается к чистым металлам. Блох показал, что электрон в совершенно периодическом силовом поле может двигаться без затраты энергии. Периодичность силового поля кристаллической решетки нарушается из-за теплового колебания и перемещения атомов, из-за присутствия посторонних атомов и из-за неориентированности электронных орбит атомов. Из этого видно, что полная периодичность силового поля кристаллической

решетки может иметь место лишь при очень низких температурах и в чистых металлах. Упорядоченное расположение атомов химических соединений также дает периодическое силовое поле, следствием чего является приближение свойств химических соединений к свойствам чистых металлов.

Можно указать много исследований, в которых отмечалось, что химические соединения приближаются по свойствам к чистым металлам. Весьма подробная и тщательная работа в этом направлении принадлежит Степанову. Хорошим примером могут служить также сплавы золота с медью.

При образовании химическим соединением твердых растворов, названных выше концентрированными молекулярными твердыми растворами, степень упорядоченности уменьшается, как было показано выше, и, следовательно, периодичность силового поля падает. Это нарушение периодичности силового поля вызывает, естественно, изменение свойств: электропроводность уменьшается, твердость растет. Степень изменения этих свойств должна зависеть от степени упорядоченности.

В табл. 5 приведена степень изменения электропроводности, подсчитанная по данным работы Курнакова и Агеева, и твердости, по данным Курнакова, Жемчужного и Заседателяева, для обоих химических соединений AuCu_3 и AuCu .

Таблица 5

Изменение электропроводности и твердости твердых растворов AuCu_3 и AuCu

Ау, ат. %	Степень упорядоченности α	Электропроводность при 25° $\lambda \cdot 10^{-6}$	Изменение электропроводности	Твердость H_B	Изменение твердости
20.18	0.44	0.100	0.76	60	0.64
22.68	0.74	0.118	0.89	58	0.69
24.90	0.84	0.132	1.00	44	1.00
29.49	0.84	0.104	0.79	74	0.33
35.37	0.79	0.071	0.54	96	0.17
41.17	0.63	0.083	0.40	210	0.33
43.32	0.71	0.119	0.58	199	0.42
50.24	0.89	0.206	1.00	126	1.00
54.40	0.74	0.123	0.60	182	0.56
59.22	0.69	0.092	0.45	205	0.37

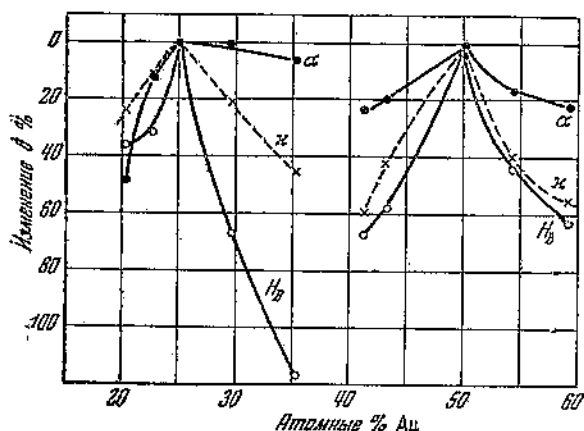
На фиг. 38 данные табл. 5 представлены графически, причем верхняя кривая относится к степени упорядоченности, средняя — к электропроводности и нижняя — к твердости.

Из приведенных данных видно, что при образовании молекулярного твердого раствора свойства изменяются значительно,

чем степень упорядоченности, но общий ход кривых изменения в обоих случаях аналогичен.

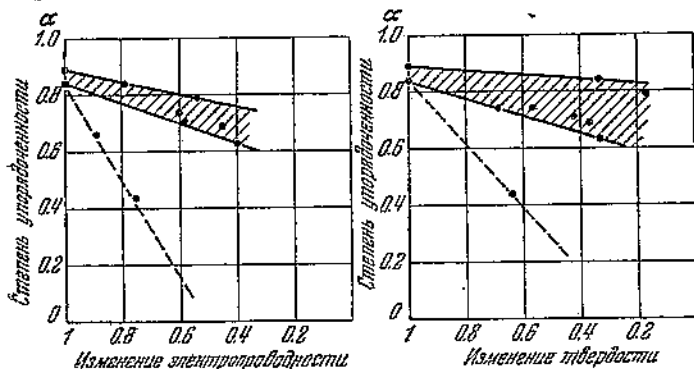
Если представить изменение свойств (электронепроводности и твердости) в зависимости от степени

упорядоченности, то получим диаграммы, представленные на фиг. 39. Положение точек указывает, что существует вполне определенное изменение свойств в зависимости от степени упорядоченности. Некоторый разброс точек на диаграммах фиг. 39 указывает на наличие ошибок эксперимента, но в общем закономерная связь степени упорядоченности и свойств молекулярных твердых растворов видна достаточно отчетливо.



Фиг. 38. Изменение степени упорядоченности и свойств твердых растворов в AuCu_3 и AuCu . α — степень упорядоченности, κ — электропроводность, H_B — твердость.

Система магний—серебро. Впервые сплавы магния с серебром исследовал Паркинсон, обративший внимание на



Фиг. 39. Зависимость свойств от степени упорядоченности.

хрупкость сплавов, их легкую окисляемость на воздухе и отличие их по цвету от взятых металлов.

В 1906 г. Жемчужный изучил диаграмму плавкости системы магний—серебро. Согласно его данным, в системе образуется два химических соединения AgMg и AgMg_3 . Полученная на осно-

вании кривых охлаждения линия солидуса указывала на образование серебром и химическим соединением AgMg ограниченных областей твердых растворов. Химическому соединению AgMg отвечает значительный максимум на диаграмме плоскости при 806° .

Смирнов и Курнаков измерили электропроводность и твердость сплавов магния с серебром. Они подтвердили наличие в системе химических соединений AgMg и AgMg_2 и ряда твердых растворов. Полученные ими данные указывают, что твердые растворы в химическом соединении AgMg (фаза β) занимают область от 34.5 до 60 ат. % Ag . Химическое соединение AgMg на кривых электропроводности и температурного коэффициента электросопротивления отмечается максимумом этих свойств, точно находящимся при соотношении компонентов $\text{Ag}:\text{Mg}=1:1$, а на кривых твердости максимумом.

Структура фазы β определена Агеевым и Кузнецовым по рентгенограмме Дебая для сплава, содержащего 50.69 ат. % Ag , т. е. очень близкого к химическому соединению AgMg . Расчет рентгенограммы и определение интенсивностей колец Дебая фотометрированием подтвердили данные Оуэна и Престона о структуре этой фазы.

Фаза β имеет структуру типа хлористого цезия с параметром, равным $3.3046 \text{ \AA}$ для сплава вышеуказанного состава. Определение удельного веса, равного 6.102, подтвердило наличие двух атомов в элементарной ячейке. Рентгенограммы Дебая и удельные веса медленно охлажденных сплавов в интервале от 43.13 до 57.77 ат. % Ag подтверждают эту структуру.

Граница фазы β определена методом предизионного измерения параметра по Престону. Результаты определения положены в основу построения области однородности фазы β на диаграмме состояния системы серебро — магний на фиг. 31.

Параметр ячейки фазы β увеличивается при увеличении концентрации магния в ней. 1 ат. % магния, добавленный к химическому соединению AgMg , увеличивает параметр в среднем на $0.0079 \text{ \AA}$, а добавка серебра к этому химическому соединению уменьшает параметр на $0.0024 \text{ \AA}$ на каждый атомный процент, т. е. магний вызывает в три раза большее изменение параметра химического соединения AgMg , чем серебро. На кривой изменения параметра в пределах фазы β в зависимости от состава в точке, отвечающей составу химического соединения AgMg (50 ат. %), имеется излом, и кривая приобретает более крутой ход в сторону, богатую магнием.

Химическое соединение AgMg образует твердые растворы, в связи с чем интересно проследить расположение атомов в пределах фазы β с точки зрения изменения степени упорядоченности с составом.

Для шести сплавов различного состава из области фазы β , отожженных при 660° и медленно охлажденных до комнатной температуры, были сняты рентгенограммы Дебая при помощи

медного излучения с никелевым фильтром. Полученные рентгенограммы фотометрировались на микрофотометре Kosh-Goss при увеличении в 6 раз. Для определения интенсивности и подсчета упорядоченности были выбраны близкие по интенсивности и соседние по расположению на рентгенограмме линии от плоскостей с индексами (002) и (012). Первая из них — структурная, и вторая — сверхструктурная для решетки типа хлористого цезия. Интенсивность экспериментальная определялась по кривой фотометрирования при помощи формулы:

$$S = \lg \frac{L_0}{L},$$

где S — экспериментально найденное почернение, принимаемое пропорциональным интенсивности, L_0 и L — величины, измеренные на кривой фотометрирования и выражающие интенсивность света, прошедшего через фон и через линию рентгенограммы. Из двух полученных для двух половин рентгенограммы значений S вычислялась средняя величина, которая и служила для подсчета степени упорядоченности.

Теоретически интенсивность подсчитывалась по формуле:

$$I_{hkl} = C \cdot A \cdot H \cdot L \cdot \Sigma^2$$

где C — коэффициент пропорциональности, A — фактор поглощения, L — фактор Лоренца и поляризационный, H — фактор повторяемости данной плоскости, Σ — структурный фактор. Тепловой фактор не учитывался. Фактор поглощения A определялся по кривым Блэка при помощи формулы, выведенной Клаассеном. Фактор повторяемости H взят из таблицы Глокера. Фактор Лоренца и поляризационный определялись по специально построенным кривым.

Для фазы β , имеющей кубическую ячейку типа хлористого цезия с двумя атомами, координаты которых 000 и $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, структурный фактор равен: $\Sigma_{002} = f_{Ag} + f_{Mg}$ — для линий с четной суммой индексов и $\Sigma_{012} = f_{Ag} - f_{Mg}$ — для линий с нечетной суммой индексов при условии, что в ячейке находится один атом серебра и один атом магния. Здесь f_{Ag} и f_{Mg} — атомные факторы рассеивания рентгеновских лучей атомами серебра и магния (соответственно), взятые из таблиц.

Примером может служить расчет степени упорядоченности для сплава с 47.71 ат. % Ag.

Отношение экспериментально найденных интенсивностей $S_{012} : S_{002}$ для сплава с 47.71 ат. % Ag равно 1.313. Пользуясь формулой для подсчета интенсивностей

$$\frac{S_{012}}{S_{002}} = \frac{A_{012} \cdot H_{012} \cdot L_{012} \cdot \Sigma_{012}^2}{A_{002} \cdot H_{002} \cdot L_{002} \cdot \Sigma_{002}^2} = 1.313,$$

получаем

$$\Sigma_{012 \text{ экв.}} = \Sigma_{002} \sqrt{1.312 \frac{A_{002} \cdot H_{002} \cdot L_{002}}{A_{012} \cdot H_{012} \cdot L_{012}}} = 21.61,$$

где Σ_{002} — структурный фактор для отражений от плоскостей с индексами (002), вычисленный с учетом состава сплава. Для дальнейших вычислений структурные факторы для структурной и сверхструктурной линий приводятся к одному значению $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, поэтому приводим структурный фактор Σ_{002} к $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, отвечающему линии (012):

$$\Sigma_{002 \text{ прил.}} = f_{\text{Ag}(012)} + f_{\text{Mg}(012)} = 35.09.$$

Положение двух атомов в ячейке соединения обозначено буквами a и b (фиг. 32) и, следовательно,

$$\Sigma_{002 \text{ прил.}} = f_a + f_b,$$

$$\Sigma_{012 \text{ экв.}} = f_a - f_b,$$

где f_a и f_b — атомные факторы рассеивания для атомов, находящихся в положениях a и b . Из двух приведенных выше уравнений получаем:

$$f_a = \frac{\Sigma_{002 \text{ прил.}} + \Sigma_{012 \text{ экв.}}}{2} = 28.35,$$

$$f_b = \frac{\Sigma_{002 \text{ прил.}} - \Sigma_{012 \text{ экв.}}}{2} = 6.74.$$

Теперь можно сосчитать число атомов, расположенных упорядоченно, пользуясь пропорциональностью атомных рассеивающих факторов количеству атомов серебра и магния, находящихся в данном положении. Число атомов серебра в положении a будет:

$$X_a = \frac{f_a - f_{\text{Mg}}}{f_{\text{Ag}} - f_{\text{Mg}}} = 47.58.$$

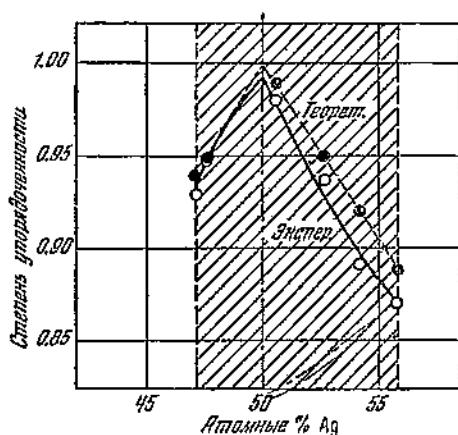
Таким образом, упорядоченно может быть расположено 95.16 атомов из каждых 100. Степень упорядоченности будет для этого сплава 0.95. В табл. 6 приведены данные расчета степени упорядоченности для сплавов в области фазы β .

На фиг. 40 представлено изменение степени упорядоченности в зависимости от состава сплавов в пределах фазы β . Две крайние точки получены измерением интенсивности для сплавов, находящихся в двухфазных областях, и отнесением полученной степени упорядоченности к концентрации, отвечающей границе фазы β . Из диаграммы фиг. 40 видно, что химическому соединению AgMg отвечает максимум степени упорядоченности.

Таблица 6

Степень упорядоченности фазы β системы серебро — магний

Ag, ат. %	$\frac{S_{012}}{S_{002}}$	% атомов, расположенных упорядоченно	Степень упорядоченности
47.2	1.256	93.3	0.93
47.71	1.313	95.2	0.95
50.69	1.299	97.9	0.98
52.68	1.094	94.0	0.94
54.13	0.975	88.9	0.89
55.80	0.897	87.2	0.87

Фиг. 40. Изменение степени упорядоченности фазы β системы серебро — магний в зависимости от состава.

Избыток атомов серебра и магния против стехиометрического соотношения вызывает понижение степени упорядоченности, но характер изменения не одинаков в обе стороны от ординаты, отвечающей 50 ат. %. Первые добавки атомов серебра вызывают резкое падение степени упорядоченности, в противоположность атомам магния, которые вначале незначительно изменяют степень упорядоченности. При дальнейшем увеличении количества избыточных атомов в сторону

серебра падение степени упорядоченности замедляется, а в сторону магния, наоборот, увеличивается. Таким образом, наблюдается закономерность, отмеченная выше на сплавах золота с медью. Факт этот показывает, что характер изменения степени упорядоченности с составом не зависит от кристаллической структуры образующих фазу металлов, так как все отмеченные выше сплавы сохраняют закономерность, хотя кристаллическое строение образующих металлов различно: золото, медь, серебро — куб с центрированными гранями, магний — гексагональная плотная упаковка.

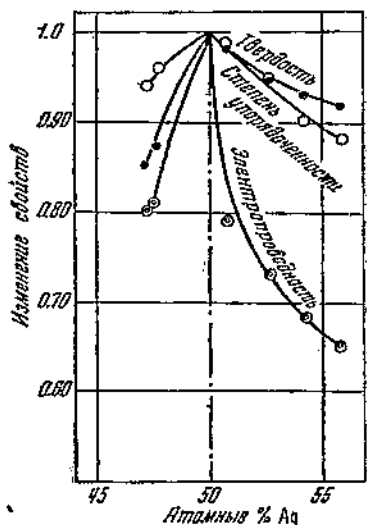
На фиг. 41 сопоставлено изменение степени упорядоченности, электропроводности и твердости для фазы β . По горизонтальной оси отложен состав сплавов, а по вертикальной — изменение свойств по отношению к свойствам химического соединения AgMg ,

принятым за единицу. Видно полное соответствие между изменением степени упорядоченности, электропроводности и твердости.

Совокупность приведенных выше данных позволяет считать, что основой фазы β является химическое соединение AgMg . Составу этого соединения отвечают максимум степени упорядоченности атомов в решетке, максимум электропроводности и температурного коэффициента электросопротивления и минимум твердости, по сравнению с другими сплавами в пределах фазы β . Избыточные атомы серебра и магния, образуя твердый раствор, понижают степень упорядоченности и соответственно изменяют свойства.

Вопрос о рациональности рассмотрения фаз дальтони́дов, аналогичных фазе β системы серебро—магний, как твердых растворов в интерметаллическом соединении решается положительно. В последнее время весьма часто высказывались мнения о недопустимости рассмотрения фаз с упорядоченным расположением атомов как фаз, основой которых являются химические соединения. Как пример таких взглядов можно указать работу Брэгга и Вильямса. Однако в последующей работе этих авторов указывается: „... the alloys solidifies from the melt directly into a highly ordered state, having a closer resemblance to a chemical compound of the ordinary type.“ Таким образом, фаза β системы магний—серебро с упорядоченным расположением атомов, сохраняющимся до температуры плавления, по мнению Брэгга и Вильямса, может рассматриваться как близкая к обычным химическим соединениям. Эта точка зрения вполне согласуется с высказываемой школой Курнакова. Среди интерметаллических фаз редко встречаются резко выраженные типы. Большей частью металлы склонны образовывать фазы промежуточного типа между истинными химическими соединениями и твердыми растворами, что и затрудняет их классификацию и часто служит предметом недоразумений, из-за отсутствия общепринятой терминологии и классификации этих фаз.

Система золото—цинк. Диаграмма состояния сплавов золота с цинком была исследована Фогелем методами термического анализа и микроструктуры и Сальдау методами термического анализа, измерения электросопротивления при высоких температурах и микроструктуры. Около 50 ат. % в сплавах золота



Фиг. 41. Изменение свойств и упорядоченности фазы β системы серебро—магний.

с цинком образуется однородная фаза β , имеющая пределы однородности от 47.5 до 52 ат. % Au, по данным Агеева и Шойхета.

Структура фазы β была определена по рентгенограмме Дебая для сплава с 50.49 ат. % Au. Расчет рентгенограммы и определение интенсивностей колец Дебая, проведенные Агеевым и Шойхетом, подтвердили данные Вестгрена и Фрагмена и Оуэна с Престоном о структуре этой фазы. Фаза β имеет решетку типа хлористого цезия с двумя атомами в элементарной ячейке.

Расположение атомов фазы β и степень упорядоченности определялись Агеевым и Шойхетом методами, описанными выше. Так как структура фазы β системы золото—цинк аналогична структуре фазы β системы магний—серебро, а для последней дан подробный пример расчета, то в данном случае можно ограничиться результатами. Результаты подсчета упорядоченности для сплавов в области фазы β системы золото—цинк даны в табл. 7.

Таблица 7

Степень упорядоченности фазы β системы золото—цинк

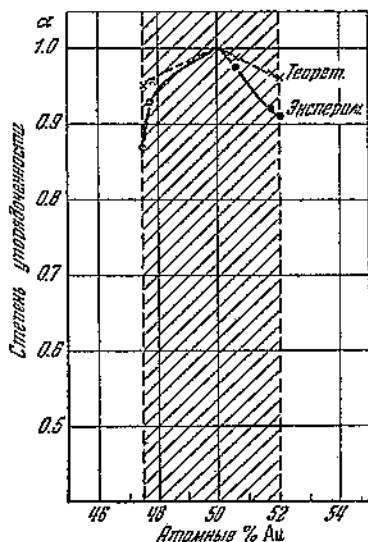
Au, ат. %	$\frac{S_{012}}{S_{002}}$	% атомов, расположенных упорядоченно	Степень упорядоченности
47.50	0.837	86.7	0.87
47.56	1.044	93.3	0.93
50.49	1.075	67.5	0.98
51.72	0.900	92.0	0.92
52.00	0.845	91.3	0.91

На фиг. 42 представлено изменение степени упорядоченности для сплавов фазы β . Две крайние точки получены измерением интенсивности для сплавов, находящихся в двухфазных областях, и отнесением полученной степени упорядоченности к концентрации, отвечающей границе фазы β . Из диаграммы видно, что максимальная величина степени упорядоченности относится к сплаву с 50 ат. %. Избыток атомов золота или цинка против стехиометрического соотношения вызывает понижение степени упорядоченности. Характер изменения степени упорядоченности с составом в пределах фазы β совпадает с наблюдавшимся ранее в системах золота с медью, магния с серебром и железа с алюминием (Брэдлей и Джей). Выпуклость кривых во всех случаях обращена в сторону элемента с меньшим порядковым номером.

Сопоставление кривой изменения степени упорядоченности с изотермами электропроводности, приведенными в работе Сальдау, указывает на аналогичность хода кривых в обоих случаях.

Детальное сравнение не представляется возможным из-за малого числа экспериментальных определений электропроводности в пределах однородности фазы β системы золото — цинк. Изотермы электропроводности при различных температурах, приведенные в работе Сальдау, дают возможность считать, что упорядоченное расположение сохраняется в случае фазы β до температуры плавления, так как максимум электропроводности на ординате химического соединения AuZn сохраняется до высоких температур. Для проверки указанного положения и для выяснения возможности получить сплавы фазы β , с неупорядоченным расположением атомов, была проведена закалка сплава с 50,49 ат. % Au от температуры 600° после выдержки в течение 10 мин. Полученная с закаленного сплава рентгенограмма не отличалась от рентгенограммы медленно охлажденного сплава. Интенсивность линии рентгенограммы в обоих случаях совпадает. Получение рентгенограмм при высоких температурах, проведенное в работе Оуэна и Эдмундса, показало, что до 577° сохраняются сверхструктурные линии. При более высоких температурах получить рентгенограммы сплавов в пределах фазы β системы золото — цинк не удалось вследствие улетучивания цинка и изменения состава.

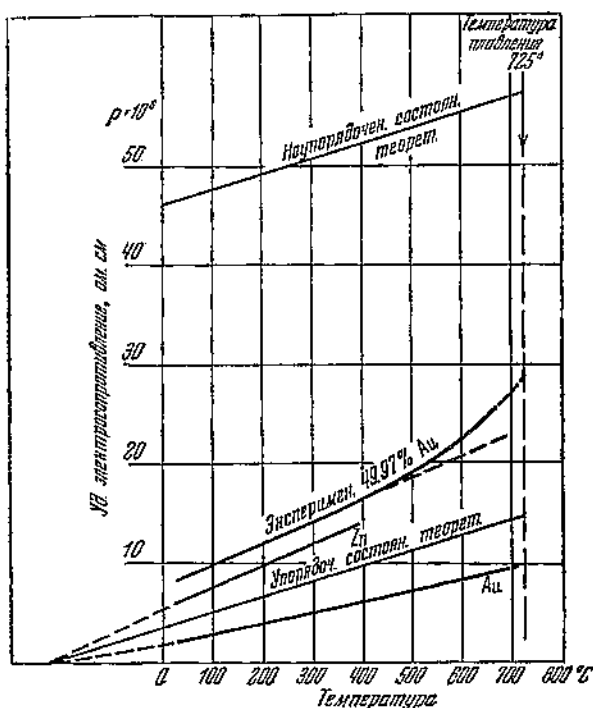
Изучение электросопротивления при высоких температурах может дать указание о характере изменений в расположении атомов. На фиг. 43 представлена кривая электросопротивления, построенная по данным Сальдау для сплава с 49,97 ат. % Au . На той же диаграмме даны кривые изменения электросопротивления для золота и цинка, экспериментально полученные Сальдау, а также подсчитанные кривые электросопротивления для случаев полного неупорядочения, полного упорядочения и указана температура плавления данного сплава. Рассмотрение экспериментальной кривой электросопротивления для сплава дает возможность считать, что последний в исходном состоянии имеет некоторые нарушения в строении, вызывающие более высокое электросопротивление, чем возможное при полном упорядочении. При повышении температуры электросопротивление возрастает закономерно до 500° . При дальнейшем повышении температуры скорость возрастания электросопротивления увеличивается и кривая начинает напоминать своим ходом кривые



Фиг. 42. Изменение степени упорядоченности фазы β системы золото — цинк.

электросопротивления, характерные для случаев нарушения упорядоченности вблизи критической температуры упорядочения, как, например, в сплавах золота с медью. Степень упорядоченности не доходит до нуля при температуре плавления, и сплав плавится, переходя непосредственно из упорядоченного состояния в жидкое.

Сопоставление всех рассмотренных случаев образования дальтонинов указывает на наличие некоторых общих законо-



Фиг. 43. Изменение электросопротивления для сплава с 49,97 ат. % Au.

мерностей, кроме тех, которые уже были ранее отмечены. Прежде всего степень упорядоченности химических соединений получается различной в зависимости от образования их из жидкого или из твердого растворов. Химические соединения AgMg и AuZn имеют степень упорядоченности 0,98 и образуются непосредственно из жидкого раствора. Химические соединения AuCu и AuCu_3 имеют степень упорядоченности 0,89 и 0,84 и образуются из твердого раствора. Дальтонины, образующиеся из твердого раствора, имеют пониженную степень упорядоченности против более устойчивых упорядоченных фаз, существующих до температуры плавления.

Во всех случаях дальтонида обнаруживают определенный эффект влияния избыточного атома на изменение степени упорядоченности с концентрацией. Кривые изменения степени упорядоченности с составом обращены выпуклостью к ординате компонента с меньшим атомным номером.

Изменение свойств в пределах дальтонида в значительной мере зависит от степени упорядоченности, как видно из фиг. 39.

Бертоллиды. Значительное число интерметаллических фаз не имеет сингулярных точек на изотермах изменения свойств в зависимости от состава. Эти фазы, названные Курнаковым бертоллидами, в последние годы были детально исследованы с помощью рентгеновских лучей. Характер изменения их свойств нашел свое обоснование в особенностях их кристаллического строения.

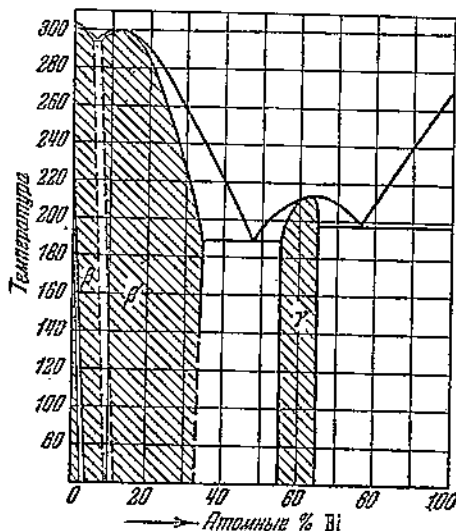
Рентгеновский анализ фаз бертоллидного типа показал, что фазы эти имеют упорядоченное расположение атомов. Степень упорядоченности изменяется в пределах однородности бертоллида в зависимости от состава, но не достигает максимальной величины, теоретически возможной для данной кристаллической решетки. Проведенные расчеты показывают, что полная упорядоченность могла бы быть достигнута за пределами однородности бертоллида. Бертоллидная фаза является как бы обрывком дальтонида и ее можно рассматривать, как молекулярный твердый раствор в химическом соединении, самостоятельно не существующем и могущем быть обнаруженным лишь в твердом растворе. Такое химическое соединение названо, по предложению Агеева, мнимым (*imaginaire*).

Причин, вызывающих появление фаз бертоллидного типа, указать в настоящее время нельзя. Возможно, что соотношения размеров атомов компонентов затрудняют образование полной упорядоченности при данном типе кристаллической решетки. Лишь при избытке одного рода атомов фаза делается устойчивой и может существовать, таким образом, в определенном интервале концентраций. Вопрос этот еще требует детального исследования. Количество экспериментального материала еще невелико, но некоторые примеры образования бертоллидов в металлических системах могут быть рассмотрены.

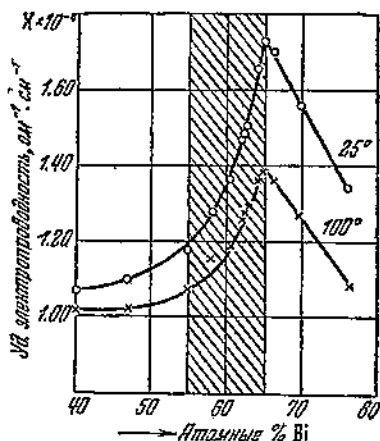
Система висмут—таллий. Фаза γ сплавов таллия с висмутом является типичным представителем бертоллидов. На фиг. 44 представлена диаграмма состояния системы таллий—висмут, из которой видно, что фаза γ является самостоятельной фазой и отделена от соседних фаз этой системы областями эвтектических смесей. Полученные в работе Курнакова, Агеевой и Агеева данные для электропроводности при 25 и 100° представлены на фиг. 45. В области фазы γ электропроводность и температурный коэффициент электросопротивления обнаруживают плавное изменение в зависимости от концентрации. Максимум электропроводности фаз γ совпадает с границей ее твер-

дого раствора со стороны висмута. Рентгенографический анализ показал, что решетка фазы γ принадлежит к ромбоэдрической и очень близка к решетке чистого висмута. Расположение атомов установить не представляется возможным вследствие близости атомных номеров таллия и висмута. В последнее время Оландер сделал интересную попытку определить расположение атомов в решетке фазы γ сплавов таллия с висмутом. По его данным, фаза γ имеет гексагональную решетку, содержащую три атома в элементарной ячейке. Путем измерения температурного

коэффициента электродного потенциала, изменяющегося в зависимости



Фиг. 44. Диаграмма состояния системы таллий — висмут.



Фиг. 45. Электропроводность фазы γ в системе таллий — висмут.

от степени упорядоченности, Оландер определил, что максимальная упорядоченность фазы γ отвечает составу Bi_2Tl , причем лишь около двух третей всех элементарных ячеек имеет упорядоченное расположение атомов. Изменение электропроводности (фиг. 45) в пределах фазы γ согласуется с этими данными, т. е. кривая повышается в сторону состава, отвечающего Bi_2Tl .

Можно рассматривать, следовательно, фазу γ как молекулярный твердый раствор таллия в химическом соединении Bi_2Tl , лежащем по составу за пределами однородности фазы γ , т. е. являющемся мнимым.

Система свинец — натрий. Интересный пример молекулярных твердых растворов бертоллидного типа представляет фаза β системы свинец — натрий. Фаза эта принадлежит к типу бертоллидов, как было указано Курнаковым и Погодиным на основании изучения фазы β методами термического анализа, твердости, электропроводности и давления истечения.

Фаза β была изучена рентгенографическим методом Цинтлем и Хардером с подробным определением ее строения.

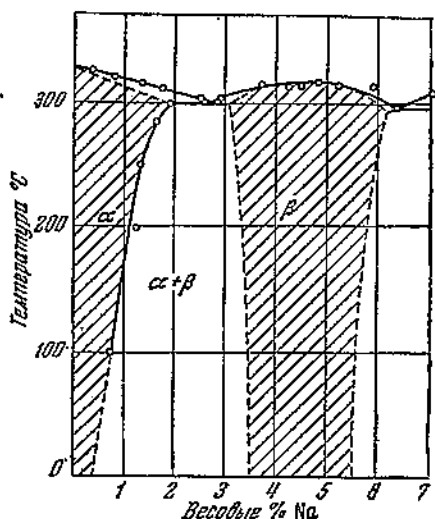
Диаграмма состояния, построенная Агеевым, Шойхетом и Талызиным для системы свинец—натрий в области фазы β , представлена на фиг. 46.

Согласно работе Цинтля и Хардера, фаза β имеет кубическую решетку с параметром $4.875 \text{ \AA}$, практически не изменяющимся с концентрацией. Элементарная ячейка содержит четыре атома, как показывает измерение плотности. Область однородности фазы β находится самое большее в пределах от 27 до 35 ат. % Na. В этих пределах нельзя поместить ни одно из химических соединений, молекулы которых содержат четыре атома.

(Pb_3Na 25 ат. % Na; Pb_2Na_2 50 ат. % Na; PbNa_3 75 ат. % Na). Рассмотрение интенсивностей отражений приводит авторов к выводу, что фаза β имеет частично упорядоченное расположение атомов свинца и натрия. Атомы натрия занимают положения 000 , а в положениях $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ находятся, главным образом, атомы свинца и частично атомы натрия, расположенные статистически.

В том случае, если бы трехзначные положения были заняты исключительно атомами свинца, имело бы место образование химического соединения Pb_3Na , которое, однако, не может образоваться, так как концентрация 25 ат. % Na (3.57 вес. % Na) находится за пределами существования однородной области фазы β . Можно рассматривать фазу β как твердый раствор атомов натрия в химическом соединении Pb_3Na . Химическое соединение Pb_3Na является мнимым, а фаза β —это молекулярный твердый раствор в мнимом химическом соединении.

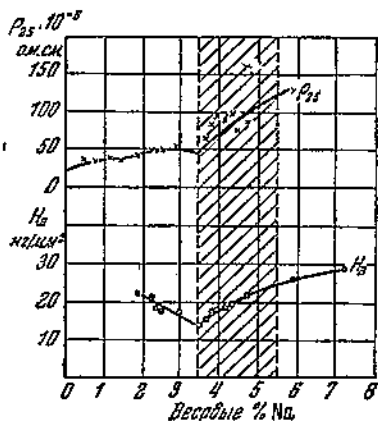
Степень упорядоченности в пределах фазы β должна меняться постепенно и плавно без сингулярной точки. Исследование в этом направлении еще не закончено полностью, но предварительные результаты, полученные Агеевым и Шойхетом, действительно указывают на такого рода закономерность в пределах фазы β . Общий характер изменения степени упорядоченности, установленной выше для молекулярных твердых растворов в случае дальтонилов (Au—Cu , Ag—Mg , Au—Zn) сохраняется и в системе свинец—натрий в фазе типа бертоллидов. Степень



Фиг. 46. Диаграмма состояния системы свинец—натрий.

упорядоченности меняется таким образом, что максимум ее находится на границе фазы β , богатой свинцом, и по мере увеличения содержания натрия постепенно снижается к границе фазы β , богатой натрием.

Свойства зависят, как было показано выше, от степени упорядоченности в пределах концентрированных молекулярных твердых растворов, и естественно предполагать, что максимальная величина твердости и электросопротивления будет находиться на границе фазы β , богатой натрием. Результаты измерения свойств фазы β , по данным Курнакова, Погодина и Зорина, при-



Фиг. 17. Свойства фазы β системы свинец — натрий. ρ_{25} — удельное электросопротивление в ом · см, H_B — твердость по Бринеллю в кг/мм².

веденны на фиг. 47. Хотя точки на кривой электросопротивления в пределах фазы β разбросаны, все же видна общая тенденция к повышению с увеличением содержания натрия. Кривая твердости дает совершенно закономерный ход в пределах фазы β , указывая на повышение с увеличением содержания натрия, т. е. с уменьшением степени упорядоченности.

Изменение свойств и рентгенографические данные согласно указывают на принадлежность фазы β к молекулярным твердым растворам бертоллидного типа. От фаз, обладающих сингулярной точкой (дальтонидов), фаза β свинцово-натриевых сплавов, не обладающая сингулярной точкой (бертоллид), отличается тем, что химическое соединение, являющееся растворителем, находится за пределами реального существования фазы, т. е. может быть названо мнимым.

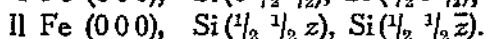
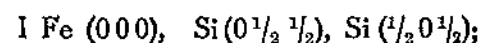
Система железо — кремний. Исследование системы железо — кремний, произведенное Курнаковым и Уразовым, показало существование в пределах концентрации от 70.78 до 75.46 ат. % однородной фазы переменного состава, названной исследователями лебоитом.

Лебоит имеет тетрагональную решетку, и область однородности его, по данным Фрагмена, находится между 69 и 70.7 ат. % Si, а по данным Хаугтона и Беккера, между 69.4 и 71.9 ат. % Si. По определению Агеева, Курнакова, Гусевой и Коненко-Грачевой область однородности лебоита находится между 69 и 70.4 ат. % Si. Микроскопические наблюдения показывают, что сплавы, расположенные между фазой δ и лебоитом, имеют перитектическую структуру (фиг. 48).

Кристаллическое строение лебоита было исследовано впервые Фрагменом. Произведенные Агеевым и Гусевой расчеты рентгенограмм Дебая показали в общих чертах совпадение с результатами работы Фрагмена. Фаза ζ (лебоит) имеет тетрагональную элементарную ячейку с параметрами $a=2.68 \text{ \AA}$ и $c=5.10 \text{ \AA}$.

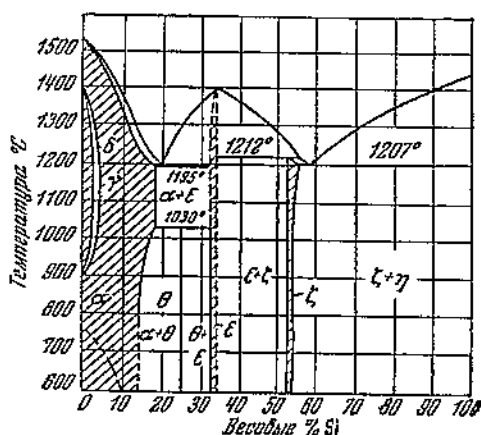
Проведенное индиферирование рентгенограммы и сравнение с таблицами погасания отражений, составленными Германном, дает возможность считать, что структура лебоита относится к одной из следующих пространственных групп: C_4' , C_{4v}' , S_4 , C_{4h}' , D_4' , D_{4h}' .

Из перечисленных групп наиболее симметричная D_{4h}' была проверена дальнейшим расчетом. Лебоит содержит, по определению Фрагмена, в элементарной ячейке три атома: один атом железа и два атома кремния. Поэтому элементарная ячейка должна иметь одно однозначное положение и два двужначных. Координаты положений, приведенные в структурных таблицах, дают возможность выбрать лишь два возможных случая размещения атомов:



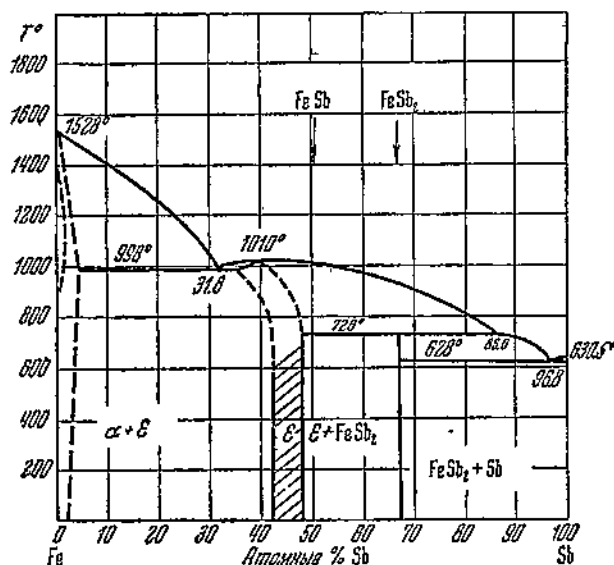
Все остальные комбинации координат атомов не могут быть реализованы, так как повторяют только что приведенные комбинации или показывают невозможность размещения атомов железа и кремния, имеющих определенные размеры, по данным положениям ячейки. Учитывая размеры атомов железа и кремния, можно показать, что параметры z и $\bar{z}$ атомов кремния во втором случае размещения должны быть взяты равными $\frac{1}{4}$ и $\frac{3}{4}$, или очень близкими к этим величинам.

Для выяснения, какая из двух возможностей реализована в ячейке лебоита, был произведен подсчет интенсивности для указанных случаев. Результаты произведенного подсчета и экспериментально определенная интенсивность для сплава с 69 ат. % Si, состоящего почти из одного лебоита, показывает совпадение экспериментально определенной интенсивности с подсчитанной для случаев упорядоченного и неупорядоченного расположения



Фиг. 48. Диаграмма состояния системы железо — кремний.

атомов при координатах 000, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{4}$. Для окончательного решения вопроса о строении лебонта, необходимо выяснить, имеет ли место упорядоченное расположение атомов железа и кремния в данной ячейке или неупорядоченное. Сравнение рассчитанных диаграмм интенсивности показало, что как неупорядоченное расположение атомов, так и упорядоченное и частично упорядоченное имеют совершенно аналогичный ход изменения интенсивности линий рентгенограммы, совпадающий с экспериментальными данными.



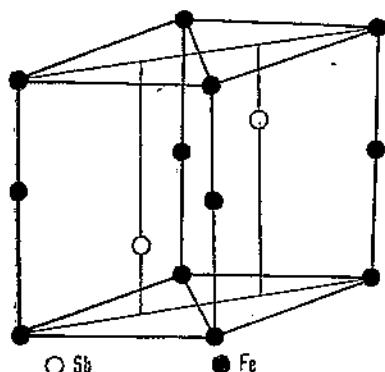
Фиг. 49. Диаграмма состояния системы железо — сурьма.

Попытка решить вопрос о расположении атомов железа и кремния по узлам решетки, принимая во внимание их размеры, также не увенчалась успехом в виду близости радиусов атомов железа и кремния.

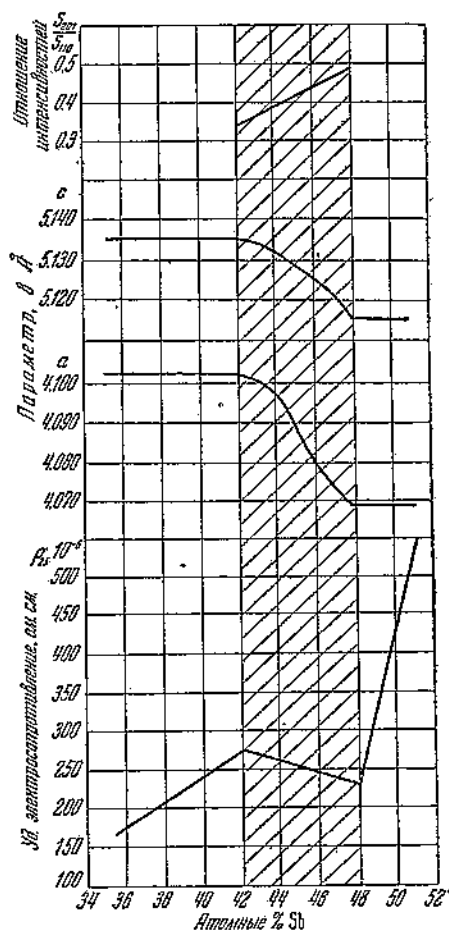
Возможно лишь гипотетическое предположение о том, что лебонт является бертоллидом, представляя собой молекулярный твердый раствор кремния в мнимом химическом соединении FeSi_2 , состав которого находится при 66.6 ат. % Si за пределами однородности фазы. Прямых доказательств, подтверждающих высказанное предположение, не имеется.

Система железо — сурьма. В системе железо — сурьма имеется фаза δ , существующая при концентрации от 43.0 до 47.7 ат. % Sb, как видно из диаграммы фиг. 49. Фаза имеет, по данным работы Хэгга, структуру мышьяковистого никеля, и элементарная ячейка ее содержит два атома железа и два сурьмы, расположенные упорядоченно. Избыточные же

атомы железа распределены статистически. Элементарная ячейка фазы ϵ представлена на фиг. 50. Детальное исследование фазы ϵ , проведенное Агеевым и Макаровым, показало, что фазу ϵ можно рассматривать как бертоллид или молекулярный твердый раствор железа в минимом химическом соединении FeSb . На фиг. 51 представлено изменение параметров элементарной ячейки фазы ϵ , указывающее на область однородности ее, изменение электросопротивления и изменение отношения интенсивности для двух линий рентгенограммы (201) и (110). Кривая электросопротивления плавно меняется в пределах фазы ϵ , достигая минимума на границе, богатой сурьмой, т.е. обращенной в сторону химического соединения FeSb . Из хода кривой видно, что



Фиг. 50. Элементарная ячейка фазы ϵ системы железо — сурьма.



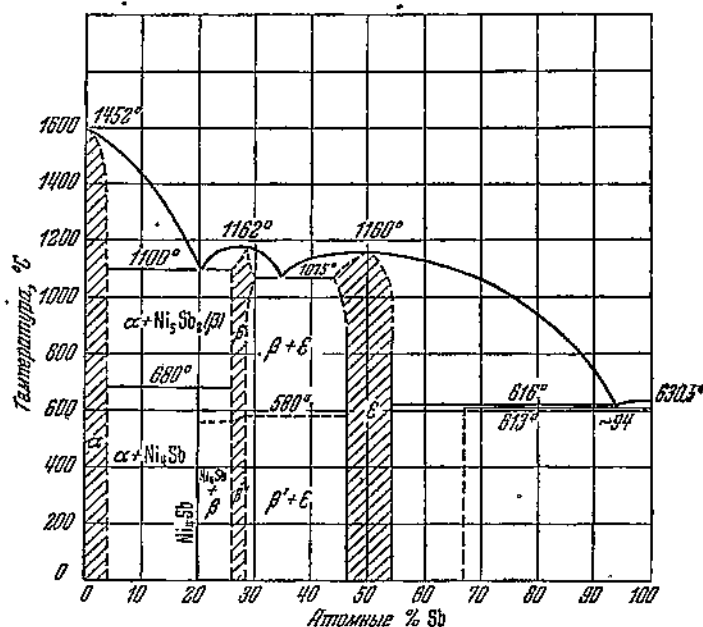
Фиг. 51. Изменение структуры и свойств фазы ϵ системы железо — сурьма.

R_{25} — удельное электросопротивление при 25° , a и c — параметры, S_{201}/S_{110} — отношение интенсивностей.

степень упорядоченности в пределах фазы ϵ должна падать при удалении от ординаты минимума химического соединения FeSb . Изменение отношения интенсивности отражений двух плоскостей на рентгенограмме с составом также указывает на закономерный ход изменения упорядоченности с составом. Полной упорядо-

ченности в пределах фазы ε достигнуть не удастся, так как состав соединения FeSb находится за пределами фазы.

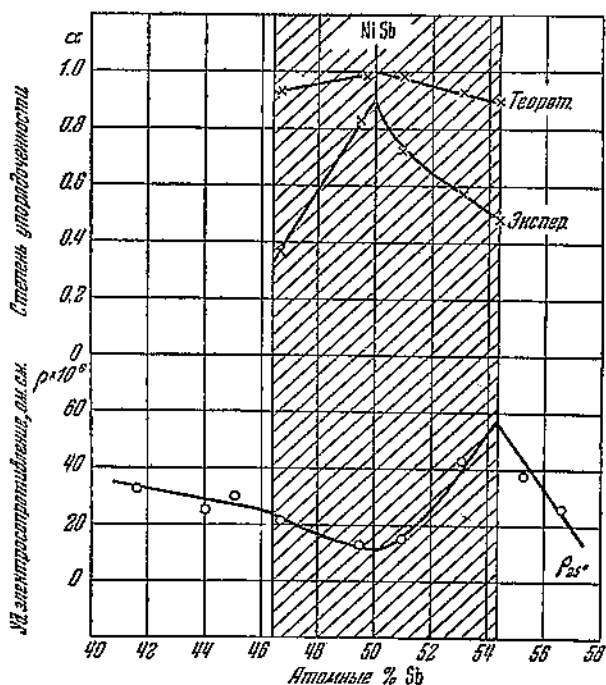
Фазы Курнакова. Исходя из общих закономерностей в образовании дальтони́дов и бертолли́дов, Курнаков указал на возможность обнаружить непосредственно экспериментальным исследованием интерметаллические фазы в тройных системах, дающие переход от фазы бертоллидного типа к фазе дальтони́дного типа. Один из таких случаев образования фазы, обнаруживающей переход от дальтони́да к бертоллиду, был изучен Агеевым и Макаровым в системе железо—сурьма—никель.



Фиг. 52. Диаграмма состояния системы никель—сурьма.

В сплавах железа с сурьмой, как было показано выше, имеется фаза ε бертоллидного типа, представляющая собой твердый раствор атомов железа в минимом соединении FeSb . Аналогичная фаза имеется в сплавах двойной системы никель—сурьма (фиг. 52). Фаза ε системы никель—сурьма имеет аналогичную кристаллическую структуру с одноименной фазой системы железо—сурьма, но отличаются тем, что состав химического соединения NiSb попадает в область однородности фазы. И следовательно, фаза системы никель—сурьма должна быть отнесена к дальтони́дам. Изменение электросопротивления и степени упорядоченности подтверждает сказанное (фиг. 53). Приведенные на той же диаграмме изменения параметров элементарной ячейки намечают область однородности фазы ε . Обе фазы ε в системах

железо — сурьма и никель — сурьма изоморфны и, следовательно, приготовляя тройные сплавы, можно наблюдать непрерывный переход бертоллида системы железо — сурьма в дальтонида системы никель — сурьма. На фиг. 54 дана проекция диаграммы состояния тройной системы железо — никель — сурьма в области, богатой сурьмой. Показана область однородности фазы δ и линия сингулярности химического соединения NiSb , постепенно выходящая за пределы фазы δ . Схема степени упорядоченности

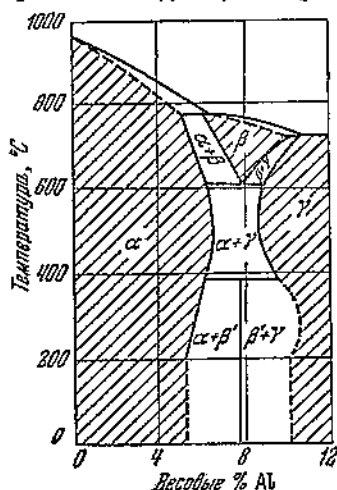


Фиг. 53. Изменение степени упорядоченности (схема) и удельного электросопротивления фазы δ системы никель — сурьма.

в разрезах, параллельных стороне никель — сурьма тройной системы, показывает постепенное смещение сингулярной ординаты химического соединения с максимумом упорядоченности к границе фазы δ , богатой сурьмой. На фиг. 55 представлены схематические данные изменения степени упорядоченности по разрезам тройной системы железо — никель — сурьма.

Подобный же результат был получен и для системы железо — сурьма — кобальт, с той лишь разницей, что фаза δ системы кобальт — сурьма находится на границе между дальтонидом и бертоллидом. Химическое соединение CoSb расположено почти на границе фазы δ двойной системы кобальт — сурьма и, следо-

Полученная диаграмма приведена на фиг. 56. Построена эта диаграмма на основании микроскопического и рентгенографического исследований, а также путем измерения твердости закаленных при различных температурах сплавов. Для определения границы α твердого раствора был употреблен рентгенографический метод, впервые примененный для этой цели Агеевым и Заксом на сплавах серебра с медью. Полученная кривая насыщения α твердого раствора представлена на фиг. 56. Фаза β' находится точно при 25 ат. % Al, как указал еще Петренко, а также Вестгрен и Бредлей. Эта фаза имеет кристаллическое строение, аналогичное β -марганцу. Фаза β' существует лишь до температуры около 390° . При 400° она распадается в смесь двух фаз $\alpha + \gamma$, которые, в свою очередь, при температуре около 600° дают новую фазу β . Граница фазы γ была при температурах ниже 400° определена микроскопически, а выше этой температуры при помощи рентгенографического исследования, так как микроскопическое определение выше 400° оказалось неприменимым. Смесь фаз $\alpha + \gamma$ и однородную фазу γ путем травления часто различить затруднительно. Граница фазы β , существующей выше 600° , была определена Хоаром и Раунтри и показана на диаграмме по их данным. Твердый раствор α был впервые изучен Вестгреном и Бредлеем, показавшими, что параметр в пределах твердого раствора уменьшается и доходит до величины $4.053 \text{ \AA}$.



Фиг. 56. Диаграмма состояния системы серебро — алюминий.

Более подробно фаза α системы серебро — алюминий была исследована Фельпсом и Девеем, определившими изменение параметра и плотности в пределах этой фазы. Сравнение плотности, подсчитанной и определенной экспериментально, привело авторов к заключению об образовании в твердом растворе α молекул химического соединения Ag_2Al . Последующие исследования вскрыли ошибку в опытах Фельпса и Девея и, следовательно, опровергли их выводы. Изменение параметра твердого раствора α было определено Агеевым с Шойхетом, Барреттом и Иетте с Фут при полном согласии полученных результатов. Подсчет плотности по данным определения параметра, исходя из предположения о простом замещении атомов в твердом растворе α , показывает полное совпадение по величине плотности, определенной экспериментально и подсчитанной по рентгенографическим данным Агеева с Шойхетом, Барретта

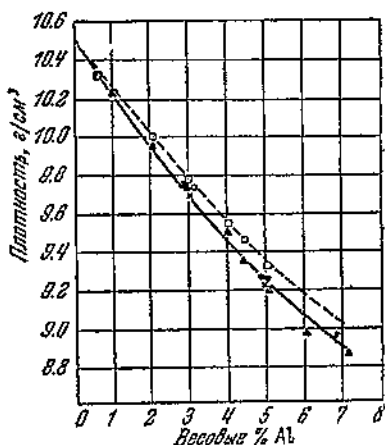
и Вестгрена с Бредлеем. Данные Фельпса и Девея в этом отношении расходятся со всеми остальными. Результаты сравнения плотности представлены на фиг. 57.

Из рентгенографического исследования фазы α следует, что она представляет собой твердый раствор, построенный путем замещения атомов.

Фаза β' , отвечающая по составу точно формуле химического соединения Ag_3Al , имеет статистическое расположение 20 атомов в элементарной ячейке по определению Фагерберга и Вестгрена.

Мало вероятно образование этим химическим соединением молекулярного твердого раствора в пределах фазы α . Помня о существовании мнимых химических соединений, примем, что в фазе имеет место образование молекулярного твердого раствора мнимым химическим соединением. Фаза α имеет элементарную ячейку, состоящую из четырех атомов. Будем считать, что в чистом виде мнимое химическое соединение Ag_3Al будет иметь один атом алюминия на три атома серебра. Следовательно, при 25 ат. % Al на 100 атомов будет приходиться 25 атомов алюминия и 75 атомов серебра. Все эти атомы могут находиться на своих местах при концентрации 25 ат. % Al, и, следовательно, теоретически при этой концентрации возможна полная упорядоченность, и степень ее будет равна единице. Предельная концентрация фазы α при комнатной температуре равна 17.7 ат. % алюминия (5.1 вес. % Al). При этой концентрации теоретически из 1000 атомов могут быть расположены упорядоченно 177 атомов алюминия и 531 атом серебра. Следовательно, степень упорядоченности должна быть в этом твердом растворе 0.71. Экспериментально на рентгенограммах твердого раствора α сверхструктурных линий обнаружено не было, что является прямым указанием на отсутствие упорядоченного расположения атомов.

Измерение плотности твердого раствора и подсчет ее при предположении простого замещения атомов серебра атомами алюминия показывает полное совпадение двух величин. Измерение плотности для сплавов, могущих быть полученными как в состоянии упорядоченного расположения атомов, так и при статистическом распределении их, показывает, что упорядочен-



Фиг. 57. Плотность твердого раствора алюминия в серебре.

○ — Барретт, экспер.; × — Барретт, подсчит.; ▲ — Фальпис-Девей, экспер.; □ — Фальпис-Девей, подсчит.; * — Агнес-Шойхет, подсчит.

ность вызывает повышение плотности, но весьма незначительное, находящееся почти в пределах погрешности опыта. Если даже для чистых химических соединений величина изменения плотности ничтожно мала, то тем меньше остается надежд ожидать ее значительного изменения в разбавленных молекулярных твердых растворах. Возможно, что будут найдены случаи, обнаруживающие более значительное изменение плотности при переходе от статистического расположения атомов к упорядоченному. Имеющиеся в настоящее время наблюдения за изменением объема и плотности сплавов (Вестгрен и Алмин, Билтц) не дают возможности надеяться на это.

Можно считать, что измерения плотности очень мало могут дать в отношении обнаружения молекулярного строения в разбавленных твердых растворах.

Существуют различные другие методы решения вопроса о строении разбавленных молекулярных твердых растворов; они будут рассмотрены на других металлических системах.

Твердый раствор натрия в свинце. Диаграмма состояния сплавов свинца с натрием уже была дана выше в связи с рассмотрением фазы β этой системы (фиг. 45).

Рентгенографически сплавы свинца с натрием изучали Цинтль и Хардер. Для фазы α была указана решетка куба с центрированными гранями и определено изменение параметра в пределах твердого раствора. Параметр свинца равен 4.943 Å и параметр сплава, содержащего 15.3 ат. % Na, равен 4.932 Å.

Норбери, изучая зависимость изменения твердости от изменения среднего атомного объема, установил аномальное изменение ее для твердого раствора натрия в свинце. Объяснение отступления в сплавах свинец-натрий от установленной им на других системах закономерности Норбери видит в образовании молекулярного твердого раствора.

Агеевым с Талызиным было произведено определение параметра твердого раствора натрия в свинце. Были приготовлены сплавы, содержащие 0.41, 0.67, 1.00 и 1.16 вес. % Na. После приготовления сплавов, отлитых в стальную изложницу, они были подвергнуты отжигу для выравнивания концентрации твердого раствора при 250° в течение 24 час. и затем при 290° в течение 4 час. После отжига были произведены закалка в воде и приготовление порошка сплавов для рентгенографического анализа. Приготовленный порошок вновь отжигался при 290° в стеклянных трубках под вакуумом в течение 4 час. и закаливался в спирте.

Для прецизионного определения параметра была применена камера Престона. Результаты подсчета плотности приведены на фиг. 20.

Экспериментально определенная плотность близко совпадает с подсчитанной на основании рентгенографически определенного

параметра при предположении простого замещения атомами натрия атомов свинца в твердом растворе.

Если произвести подсчет среднего атомного объема для сплава с 1 ат. % Na, то полученная величина совпадает с величиной, приводимой Норбери в его работе. Нарушение закономерности, установленной Норбери, для твердого раствора α в системе свинец—натрий не дает права утверждать, что твердый раствор α системы свинец—натрий принадлежит к молекулярным твердым растворам. Изменение твердости твердого раствора зависит не от одного лишь изменения среднего атомного объема; и другие факторы, влияющие на изменение твердости, вероятно, очень сильно сказываются в системе свинец—натрий. Дальнейших выводов из работы Норбери сделать нельзя.

Твердый раствор сурьмы в свинце. Выяснение природы и строения твердых растворов может быть произведено термодинамическим методом. Наиболее наглядно в применении к металлическим системам метод этот представлен в работе Эндрюса и Джонстона.

К системе свинец—сурьма в области, богатой свинцом, термодинамический метод исследования природы твердого раствора был применен в работах Яп Чу-фей и Джеффери. В результате термодинамических подсчетов оба автора приходят к различным выводам. Яп Чу-фей считает, что твердый раствор сурьмы в свинце выше 150° представляет собой раствор двухатомной сурьмы в свинце. Джеффери пришел к выводу, что твердый раствор сурьмы в свинце должен представлять собой твердый раствор химического соединения Pb_2Sb в свинце.

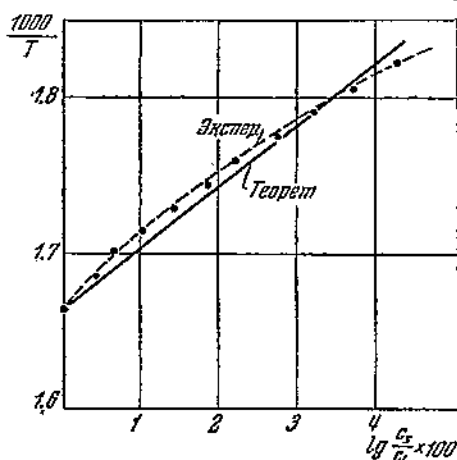
В виду интереса вопроса о строении твердого раствора сурьмы в свинце Агеевым с Кротовым было проведено исследование этого твердого раствора методами термодинамического и рентгенографического анализ.

Термодинамический метод применим лишь к идеальным растворам, образование которых не сопровождается поглощением или выделением тепла, а также объемными изменениями. Если считать, что раствор сурьмы в жидком и твердом свинце подчиняется основным условиям для идеальных растворов, то можно применить для исследования его выражение

$$\lg \frac{C_S}{C_L} = \frac{Q}{2.3 \cdot R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Pb}} \right),$$

где C_S и C_L —концентрация свинца в твердой и жидкой фазах, выраженная в молекулярных процентах, Q —скрытая теплота плавления свинца в калориях на моль, R —газовая постоянная, равная 1.988 кал/градус, T_{Pb} —температура плавления свинца по абсолютной шкале температур, T —температура равновесия

жидкой и твердой фаз заданной концентрации. Из приведенного выражения видно, что зависимость $\lg C_S/C_L$ от $\frac{1}{T}$ выражается прямой линией при условии, что принятые нами для идеальных растворов положения действительно осуществляются в системе свинец—сурьма. Наклон полученной прямой дает возможность определить скрытую теплоту плавления растворителя, в данном случае свинца. Для определения концентрации жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии, была использована диаграмма состояния системы свинец—сурьма, построенная по данным различных исследователей. Концентрации жидкой и твердой фаз в атомных процентах определялись в интервале от 275 до 325° через каждые 5°. Подсчитав логарифм отношения концентрации



Фиг. 58. Зависимость $\lg C_S/C_L$ от $1000/T$ для твердого раствора сурьмы в свинце.

твердой и жидкой фаз, можно построить графическую зависимость величин $1000/T$ от $\lg C_S/C_L$, которая и представлена на фиг. 58 (экспер.).

Как видно из диаграммы, точки не могут быть размещены точно на прямой линии, как этого требует ранее приведенная термодинамическая зависимость. Такого рода нарушение закономерностей, характерных для идеальных растворов, заставило Яп Чу-фя и Джеффери принять молекулярное строение растворов сурьмы в свинце.

Соответствующие подсчеты показывают, что отсту-

пления от прямолинейной закономерности во всех случаях, за исключением одного, отвечающего наибольшей из исследованных концентраций, не превышает 2°. Отступление от прямолинейной зависимости на фиг. 58 может быть, следовательно, объяснено погрешностью термического анализа, которая обычно в лучших случаях около 2°. Выводы Яп Чу-фя и Джеффери можно считать ошибочными.

Рентгенографический анализ твердого раствора и измерение его плотности показывают возможность его построения простым замещением атомов свинца атомами сурьмы.

Термодинамический анализ дает возможность решения вопроса о строении твердого раствора. Недостаточная точность термических данных, однако, служит часто препятствием к однозначному решению вопроса.

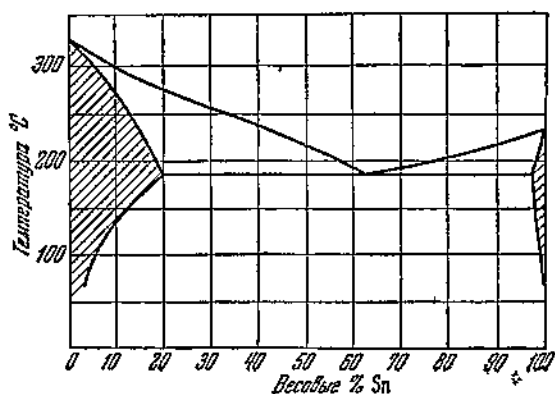
ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Агеев. Физико-химическое исследование интерметаллических молекулярных твердых растворов. Известия Академии Наук СССР, сер. хим., 2, 1936, 285.
2. Н. В. Агеев и В. Г. Кузнецов. Рентгенографическое исследование сплавов магния с серебром. Известия Академии Наук СССР, сер. хим. 2, 1937, 289.
3. Н. В. Агеев Н. Н. Курнаков, Л. Н. Гусева и О. К. Копенко-Грачева. Физико-химическое исследование ферросилиция. Металлург, 1, 1940, 5.
4. Е. С. Макаров. Изучение закономерностей строения дальтонилов и бертоллидов в системах железа — сурьма — никель и железо — сурьма — кобальт. Диссертация. 1940—1941.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ СМЕСИ

Простейшим примером взаимодействия металлических фаз является образование ими эвтектических смесей. На фиг. 59

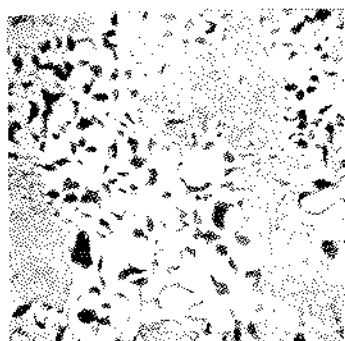


Фиг. 59. Диаграмма состояния системы свинец — олово.

дана диаграмма состояния сплавов свинца с оловом, типичная для систем с эвтектической точкой. Эвтектический сплав, обладая наинизшей температурой кристаллизации, обнаруживает характерную микроструктуру. Микроструктура эвтектического сплава свинец — олово представлена на фиг. 60 (вклейка). Эвтектические сплавы обнаруживают большое раз-

нообразие структур, примеры которых можно найти в работах Брэди и Портвена. Очевидно, это разнообразие строения эвтектик обусловлено разницей свойств двух совместно кристаллизующихся фаз. Такие свойства, как скорость кристаллизации, склонность к переохлаждению, так же как и кристаллическое строение обеих фаз, могут значительно отличаться в различных системах, что обуславливает как ход кристаллизации, так и получающуюся структуру.

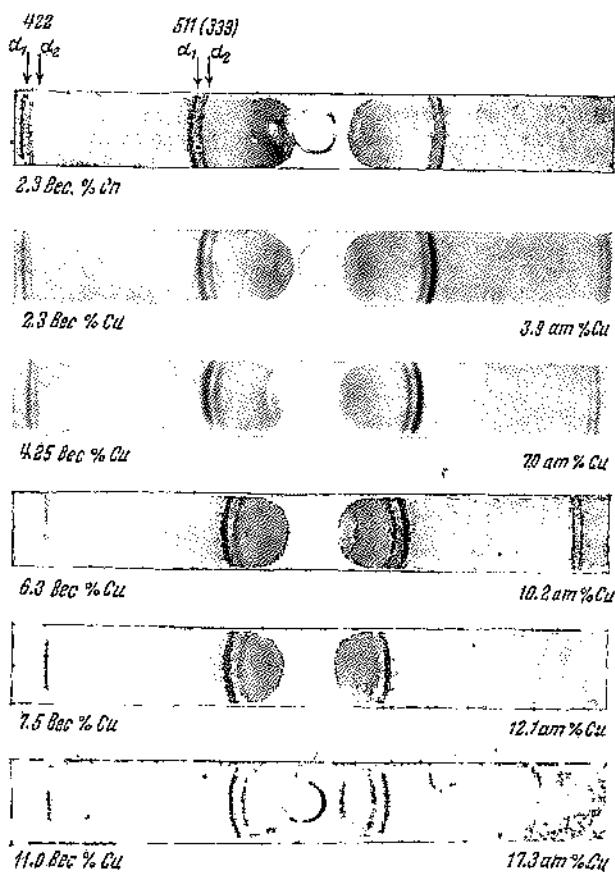
Большое влияние на строение эвтектик имеет скорость охлаждения при кристаллизации. На фиг. 61 (вклейка) представлена микроструктура эвтектического сплава системы свинец — олово после быстрого охлаждения. Быстрое охлаждение осуществлялось внесением железного тигля с расплавленной на газовой горелке массой в смесь льда с поваренной солью (-21.3°). При сравнении со структурой того же сплава после очень медленного охлаждения



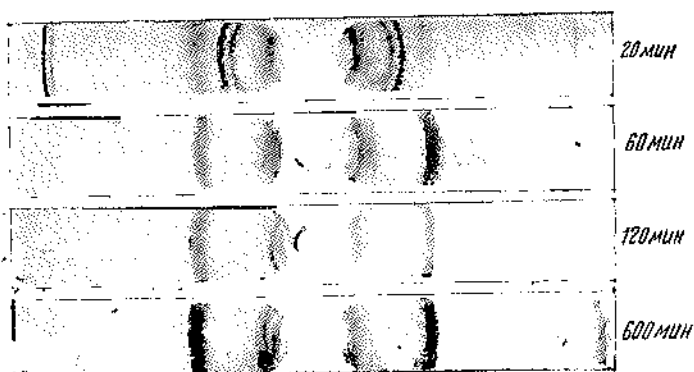
Фиг. 60. Сплав олова с 36 вес. $\%$ Рb, медленно охлажденный. $\times 90$.



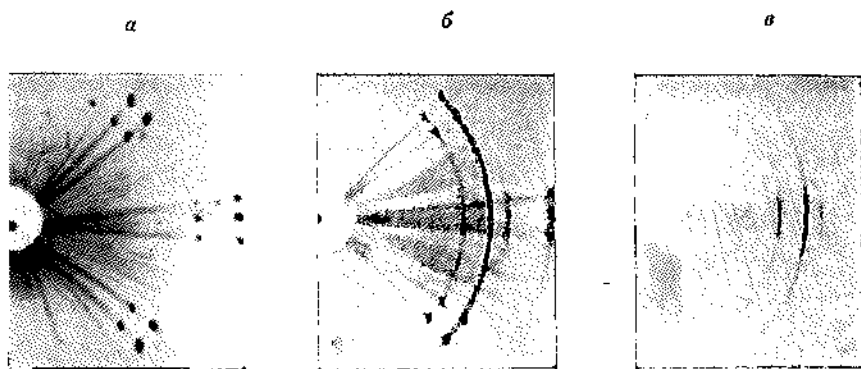
Фиг. 61. Сплав олова с 36 вес. $\%$ Рb, быстро охлажденный. $\times 120$.



Фиг. 71. Рентгенограммы закаленных от 770° сплавов серебра с медью.



Фиг. 72. Рентгенограммы медно-серебряного сплава с 6,3 вес. $\%$ Cu, закаленного при 880° и стареющего при 250° .



Фиг. 74. Рентгенограммы монокристалла твердого раствора с 6,5 вес. $\%$ Cu, распадающегося при старении.

а — закаленный при 800° , б — отпущенный в течение 20 мин. при 250° , в — отпущенный в течение 40 мин. при 250° .

в нагретой бане с инфузорной землей (фиг. 60), на фиг. 61 видно значительное измельчение структуры в результате быстрого охлаждения.

Работы последних лет, все чаще и чаще связывающие крупность строения сплава с его механическими, физическими и даже химическими свойствами, подтвердили мнение о большом (а часто и главным) влиянии этого фактора на свойства различных сплавов. Появление в физической химии учения о коллоидном состоянии материи наиболее ярко показало, какое большое влияние имеет степень дисперсности вещества на его свойства.

Учение о дисперсоидах все более и более внедряется в металлографию, завоевывая по праву почетное место.

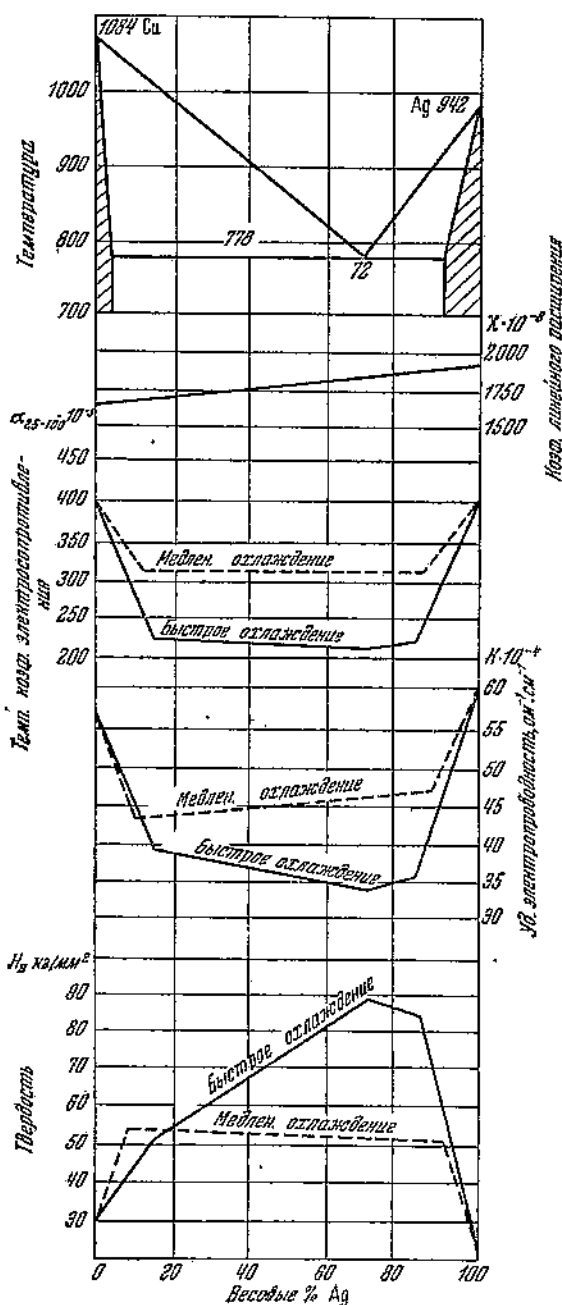
Изучение систем свинец — олово, серебро — медь (Агеев, Погодин и Курнаков), цинк — кадмий (Глазунов и Матвеев) показало, что в зависимости от скорости охлаждения структура эвтектик может получаться различной крупности.

Свойства эвтектик как механические, так и физические в значительной мере обусловлены их характерным мелким строением. Курнаков и Жемчужный указали, что эвтектические смеси, представляя собой механическую смесь двух фаз, должны обнаруживать прямолинейный ход кривых состав — свойство, как показано на фиг. 23 и 24. Прямолинейный ход изменения кривой свойства (твердости) с составом для эвтектических смесей сохраняется, однако, лишь для сплавов, находящихся в равновесном состоянии, т. е. хорошо отожженных или медленно охлажденных.

Опыты Робертс-Аустена, Сапожникова, Глазунова и Матвеева, Курнакова и Ахназарова, Агеева, Погодина и Курнакова показали, что в результате быстрого охлаждения эвтектический сплав приобретает особые свойства, выделяющие его из ряда промежуточных. Это аномальное поведение эвтектического сплава было объяснено как результат совместной быстрой кристаллизации двух фаз при эвтектической кристаллизации. Это явление получило название термического наклепа и может быть также названо кристаллизационным наклепом. Термический наклеп может быть значительно ослаблен, а во многих случаях и полностью уничтожен последующим отжигом сплава в твердом состоянии.

На фиг. 62 представлено изменение различных свойств для сплавов серебра с медью в результате быстрого и медленного охлаждения. Особенно значительно в зависимости от скорости охлаждения при кристаллизации меняется твердость, электрические свойства меняются менее резко и коэффициент линейного расширения сохраняет прямолинейный ход с составом и после быстрого охлаждения.

Термический наклеп в некоторых сплавах сохраняется весьма устойчиво. Как показала работа Глазунова и Матвеева по изучению свойств сплавов цинка с кадмием, только многократными отжигами с промежуточной механической деформацией возможно уничтожить результаты термического наклепа и привести свой-



Фиг. 62. Свойства сплавов меди с серебром в зависимости от скорости охлаждения.

ства к прямолинейному изменению с составом.

Легкость, с которой некоторые эвтектические сплавы принимают термический наклеп, позволила Сальдау отвергать влияние скорости охлаждения на особые свойства эвтектик.

Особые свойства эвтектик, по его мнению, должны быть приписаны мелкости их строения по сравнению с соседними сплавами, и, следовательно, проявление аномальных свойств может быть наблюдаемо и в равновесных эвтектических смесях.

Попробуем сопоставить весь имеющийся опытный материал и сделать выводы. Только приняв во внимание все опытные данные, можно прийти к правильным выводам. Рассмотрение изолированных опытов и данных отдельных исследований может привести только к ошибочным заключениям.

Опытный материал, имеющийся по вопросу об аномальных свойствах эвтектик, показывает следующее.

1. Эвтектики выделяются по свойствам из ряда промежуточных эвтектических смесей, как показано на системах свинец — олово, медь — серебро, цинк — кадмий, золото — кадмий, золото — цинк.

2. В ряде систем путем медленного охлаждения или отжига можно получить прямолинейное изменение свойств с составом, причем в некоторых случаях (свинец — олово) это достигается сравнительно легко, в других (кадмий — цинк) с большим трудом.

3. В части изученных систем даже отжигом не удалось получить прямолинейного изменения свойств с составом. Аномальное поведение эвтектики сохранялось и после отжига.

Указанные экспериментальные данные позволяют считать, что предельное равновесное состояние эвтектических смесей характеризуется прямолинейным изменением свойств без особого выделения сплава эвтектического состава. Это предельное состояние равновесия достигается в различных металлических системах с различной степенью легкости и в некоторых случаях, вероятно, вообще не может быть достигнуто в условиях проведенных экспериментов.

В обычных условиях кристаллизации эвтектических сплавов эвтектика выделяется из ряда промежуточных смесей своими особыми свойствами. Характер диаграммы состав — свойство при этом зависит от природы составляющих эвтектику компонентов, от строения и свойств избыточной составляющей и самой эвтектики, от мелкости строения структурных составляющих и от величины кристаллизационного (термического) наклепа. Большинство этих факторов зависит, главным образом, от скорости охлаждения при кристаллизации. Значение каждого из этих факторов различно в отдельных металлических системах. Поэтому для эвтектических систем аномальный характер изменения свойств может быть приписан в каждом конкретном случае тому или другому фактору. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют рассматривать два фактора: мелкость строения и кристаллизационный наклеп, остальные возможные факторы не затронуты экспериментальной работой.

Критическое рассмотрение всего экспериментального материала показывает, что аномальное поведение эвтектик есть результат совместного влияния целого ряда факторов, часто еще не изученных. Выводы о причинах особых свойств эвтектик на основании изолированных опытов и наблюдений приводили и будут приводить к ошибкам. Вопрос об особых свойствах эвтектик является хорошим примером, показывающим необходимость судить о явлениях природы не по изолированным фактам, а по совокупности всех опытных данных и с учетом условий, породивших полученный результат.

Особые аномальные свойства эвтектик находят и практическое применение в технике. Обработка силуминов (сплав алю-

миния с 11% кремния), носящая название модифицирования, основана на склонности эвтектики системы алюминий — кремний под влиянием введения натрия или содержащих его солей давать мелкую структуру, обладающую высокими механическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

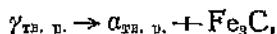
1. Н. В. Агеев, С. А. Погодин и Н. С. Курнаков. Аномальные свойства эвтектик высокой дисперсности. Известия Института физико-химического анализа, 4, (1), 1928, 23.
2. П. Я. Сальдау. Особые свойства эвтектических и эвтектоидных сплавов в двойных металлических системах. J. Inst. Metals, 41, (1), 1929, 289.

ЭВТЕКТОИДНЫЙ РАСПАД

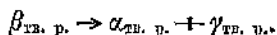
Распад твердых растворов в эвтектоидную смесь уже с давних пор является объектом многочисленных и разносторонних исследований. Это превращение твердых растворов имеет очень большое практическое значение, являясь основой всей термической обработки стали. Наиболее подробно это превращение изучено в сплавах железа с углеродом. Выдающееся промышленное значение этих распространенных сплавов обуславливается в значительной степени эвтектоидным распадом, позволяющим менять соответствующей термической обработкой важнейшие их свойства.

Сплавов с эвтектоидным превращением известно в настоящее время значительное количество, и в химии сплавов должны быть рассмотрены те основные положения, которые характеризуют этот род превращений.

Первой основной характеристикой всех превращений, происходящих в сплавах, является диаграмма состояния. Пользуясь диаграммой состояния, можно разобраться в характере эвтектоидного превращения и установить его основные черты. Два основных типа эвтектоидных превращений могут быть охарактеризованы на примере диаграмм состояния сплавов железа с углеродом и меди с алюминием, приведенных на фиг. 63. В первом случае эвтектоидное превращение вызвано наличием аллотропических превращений чистого железа, переходом γ -железа в α -железо и различной растворимостью углерода в обоих разновидностях железа. Во втором случае эвтектоидное превращение претерпевает самостоятельная фаза, распадающаяся при 540° в смесь двух фаз. В сплавах железа с углеродом эвтектоидный распад может быть представлен так:



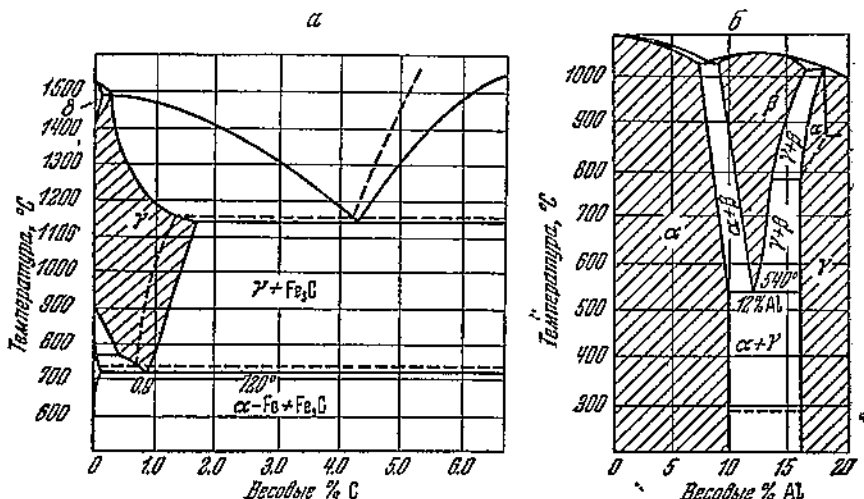
в медно-алюминиевых



В обоих случаях одна фаза распадается в результате охлаждения на две фазы. Весьма существенным для эвтектоидного

превращения, происходящего в твердом состоянии, является тот факт, что кристаллическое строение всех трех фаз различно и что состав их также различен.

В результате эвтектоидного превращения должно измениться, во-первых, кристаллическое строение, т. е. пространственное расположение узлов решетки, и, во-вторых, концентрация или пространственное распределение атомов двух родов. Как кристаллическое строение, так и концентрационное распределение меняются значительно. Так, в сплавах железа с углеродом твердый раствор имеет решетку куба с центрированными гранями, превращающуюся при эвтектоидном распаде в смесь твердого



Фиг. 63. Диаграммы систем с эвтектоидным превращением:
а — железо — углерод, б — медь — алюминий.

раствора с решеткой куба центрированного и химического соединения с ромбической решеткой. Концентрация также при этом меняется. γ -Твердый раствор содержит 0.9% C, а образующиеся из него фазы: α -твердый раствор 0.04% C и Fe_3C 6.67% C. В сплавах меди с алюминизм фаза β с решеткой куба центрированного превращается в фазу α с решеткой куба с центрированными гранями и в фазу γ с кубической решеткой, содержащей 52 атома в ячейке. Концентрация меняется от 12.5% Al для фазы β , до 9.5% Al для фазы α и 16% Al для фазы γ .

Если считать, исходя из общей теории твердых растворов, что распределение атомов обоих родов в истинном твердом растворе равномерно, то при эвтектоидном распаде должно произойти значительное в концентрационном отношении перемещение атомов. Пространственное перемещение атомов может быть определено, основываясь на измерении толщины пластинки структурных

составляющих эвтектоидных смесей. Толщина эта для железо-углеродистого эвтектоида (перлита) колеблется около 1μ по измерениям Н. Т. Беляева. В наиболее чистом виде эвтектоидный распад происходит в сплаве, отвечающем эвтектоидной точке. В случае сплавов железа с углеродом эта точка отвечает 0.9% С, а в медно-алюминиевых сплавах 12.5% Al. В сплавах до- и за-эвтектоидных распад происходит более сложно, так как вначале выделяется избыток одной из фаз, а затем уже происходит эвтектоидный распад.

Эвтектоидный распад, требуя значительных диффузионных перемещений атомов по узлам решетки, должен зависеть в значительной мере от скорости охлаждения.

Большое промышленное значение эвтектоидного превращения в сплавах железа с углеродом заставило исследователей обратить на него внимание. В результате проведенных работ было показано, что скорость охлаждения оказывает значительное влияние на строение и свойства эвтектоидной смеси. При достаточно большой скорости охлаждения эвтектоидный распад можно полностью задержать и зафиксировать фазу, существующую в равновесном состоянии при высокой температуре. Операция эта, носящая название закалки, дает возможность получить в сплавах железа с углеродом твердый раствор, аустенит (фаза γ) в метастабильном состоянии. При уменьшении скорости охлаждения распад твердого раствора — аустенита задержать полностью не удается и в результате начавшегося распада образуется состояние, названное мартенситом. Мартенсит получается в результате стремления решетки γ перейти в решетку α при условии, что изменение концентрации не может произойти с достаточной скоростью и препятствует перестройке решетки. Получается некоторая промежуточная решетка тетрагональная с углеродом, распределенным в ней статистически. Тетрагональная решетка мартенсита ближе к решетке α -железа, чем к решетке γ -железа и может быть рассматриваема как искаженная, деформированная решетка α -железа. Отношение осей тетрагональной решетки мартенсита плавно меняется с составом, указывая, что мартенсит можно считать твердым раствором углерода в α -железе.

Дальнейшее уменьшение скорости охлаждения приводит к прогрессирующему развитию распада твердого раствора γ (аустенита) с образованием мелкодисперсной смеси тех же составляющих, что и при полном равновесном распаде, т. е. феррита (α -железа) и цементита (Fe_3C). Структурная составляющая, имеющая коллоидные размеры частиц феррита и цементита, называется троститом.

С дальнейшим уменьшением скорости охлаждения величина частиц смеси возрастает и образуется структурная составляющая сорбит, имеющая частицы, уже различимые при большом увеличении в микроскоп.

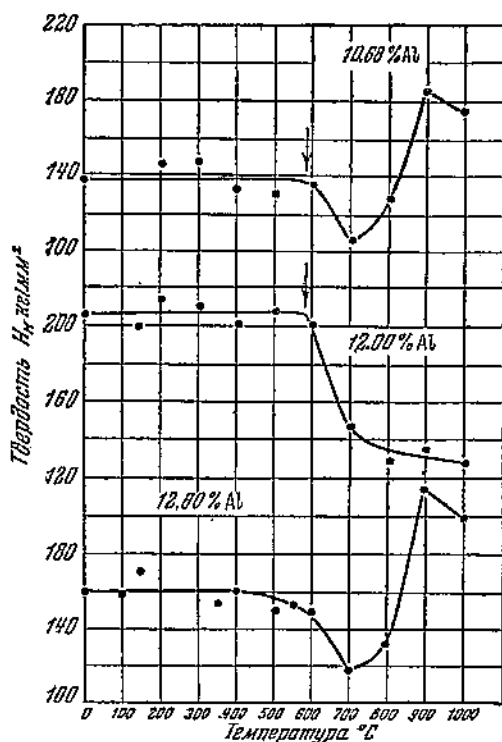
Следующая стадия развития частиц эвтектоидной смеси будет перлит, т. е. равновесная структурная составляющая, эвтектоидная смесь, состоящая из пластинок феррита и цементита.

Рассмотренный пример железо-углеродистого эвтектоида дает представление о влиянии скорости охлаждения на эвтектоидные превращения. В зависимости от скорости охлаждения эвтектоидный распад можно разделить на две стадии. В первой стадии почти полностью отсутствует диффузия и образуется твердый раствор

мартенсит, во второй стадии диффузия дает возможность твердому раствору распасться на смесь двух фаз. В сплавах меди с алюминием влияние скорости охлаждения в общем аналогично рассмотренному выше случаю железо-углеродистых сплавов. Но скорость охлаждения во всех случаях эвтектоидного распада не является единственным фактором, обуславливающим получение той или другой структурной составляющей. Может оказывать влияние целый ряд факторов, как-то: напряжения, возникающие в металле при быстром охлаждении вследствие объемных изменений, химический состав сплава и положение эвтектоидной точки по отношению к слагающим эвтектоидную смесь фазам, взаимные скорости диффузии атомов. Влиянием дополни-

тельных факторов можно объяснить невозможность получить закалкой при больших скоростях охлаждения в углеродистой стали чистый аустенит и в алюминиевой бронзе фазу β . В обоих случаях получается мартенситная структура, характерная для начавшегося уже распада. Мартенситное строение наиболее характерно для эвтектоидных сплавов, подвергнутых закалке. Выяснение природы мартенсита в значительной степени должно способствовать построению теории закалки.

Большой практический и теоретический интерес представляет изменение твердости при закалке в связи с образованием мар-



Фиг. 64. Изменение твердости при закалке от различных температур медно-алюминиевых сплавов.

тенситной структуры. На фиг. 64 приведены результаты изменения твердости медно-алюминиевых сплавов с 10,68, 12,09 и 12,60% Al в зависимости от температуры закалки. Как показывает кривая для эвтектоидного сплава с 12,09% Al, твердость остается постоянной до 600°, а затем резко падает, что совпадает с образованием игольчатой мартенситной структуры, и мало меняется при дальнейшем повышении температуры закалки. Изменение твердости для сплавов до- и заэвтектоидных обнаруживает большую сложность процесса закалки в этих сплавах по сравнению с эвтектоидным сплавом. Пользуясь кривой изменения твердости для эвтектоидного сплава, диаграммой состояния и наблюдающимися изменениями структуры, можно легко понять обе кривые для сплавов с 10,68 и 12,60% Al. До температуры эвтектоидного превращения изменения твердости не наблюдаются. Выше 600° твердость резко падает, что связано с исчезновением эвтектоидной смеси и образованием игольчатой структуры и что вполне подтверждается кривой изменения твердости для эвтектоидного сплава, в котором падение твердости выражено более резко из-за большего количества эвтектоидной смеси. Дальнейшее повышение температуры закалки вызывает повышение твердости, причем в этом интервале происходит растворение избыточных твердых растворов α или γ в фазе β . Это изменение концентрации фазы β совпадает с повышением твердости при закалке. После перехода всего количества избыточных фаз в твердый раствор β (температуры выше 900°) твердость несколько уменьшается с повышением температуры закалки.

При закалке эвтектоидной стали, как известно, твердость возрастает с 200 до 600 по Бринеллю. Это повышение твердости связано с образованием мартенсита вместо перлита (эвтектоидной смеси). Из сопоставления закалки обоих эвтектоидов (стального и бронзового) можно видеть, что появление мартенситной структуры не во всех случаях должно быть связано с повышением твердости. Твердость не является наиболее характерным свойством и признаком мартенситного строения. Наиболее определенным признаком мартенситного строения является игольчатая форма микроструктуры. Весьма важна для выяснения процесса образования мартенситной структуры определенная закономерная в кристаллографическом отношении ориентировка игл мартенсита. Мартенситным строением называется игольчатая, кристаллографически ориентированная структура, образовавшаяся в результате быстрого охлаждения эвтектоидных сплавов. Хотя первоначально название мартенсита было дано структурной составляющей закаленных сталей, можно распространить его на все аналогичные структуры других металлических систем, имеющих эвтектоидные превращения.

В результате применения рентгеновского метода можно определить точно ориентировку игл мартенсита в сплавах различных металлических систем. Для решения этой задачи необходимо

получить монокристаллы соответствующих эвтектоидных сплавов. Способы получения монокристаллов и методы определения ориентировки рассматриваются в соответствующих руководствах по кристаллографии металлов. Ориентировка мартенсита определена для многих эвтектоидных сплавов главным образом Курдюмовым и его сотрудниками. В сплавах железа с углеродом ориентировка мартенсита по отношению к первоначальному кристаллу аустенита может быть представлена по данным Курдюмова и Закса. Плоскость (011) и направление $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ тетрагональной решетки мартенсита параллельны соответственно плоскости (111) и направлению [101] аустенита. Эта ориентировка, по данным Меля, точно отвечает ориентировке α -железа по отношению к решетке γ -железа при образовании видманштетовой структуры. Можно считать, что ориентировка мартенсита в основном обуславливается переходом γ -решетки в α -решетку и образующийся одновременно с α -решеткой цементит (Fe_3C) имеет второстепенное влияние на ориентировку. Причиной этого является близость эвтектоидной точки (0.9% C) к железному концу диаграммы состояния, т. е. к α -железу, и удаленностью ее от цементита (6.67% C).

В других системах, где эвтектоидная точка более симметрично расположена по отношению к фазам, составляющим эвтектоидную смесь, наблюдается образование двух ориентировок. Одна из них в системе медь — алюминий проявляется в области преобладающего влияния фазы α и вторая в области преобладания фазы γ .

Эта сравнительно простая схема образования ориентировок мартенситовой структуры часто усложняется наложением ряда ориентировок, что особенно легко наблюдать при отпуске. Так как отпуск может сопутствовать закалке при некоторых условиях, то практически явления закалки в кристаллографическом отношении должны протекать очень сложно, затрудняя их элементарный разбор и приводя исследователей к ошибкам относительно истинной природы процессов, происходящих при термической обработке.

Изменения, происходящие при отпуске эвтектоидных сплавов, обычно ведут прежде всего к распаду метастабильного твердого раствора (мартенсита) и затем к укрупнению выделившихся частиц отдельных фаз. Поэтому, хотя характер изменения строения будет при отпуске любых эвтектоидных сплавов аналогичен, изменения свойств могут значительно разниться от случая к случаю. При отпуске эвтектоидной стали твердость, как правило, падает. При отпуске алюминиевой бронзы твердость растет. Эта разница в поведении сплавов обуславливается различным соотношением величин твердости составляющих, участвующих в процессе отпуска. В стали этими составляющими будут мартенсит, феррит и цементит, а в алюминиевой бронзе β -составляющая, α -фаза и γ -фаза. Кристаллографические изменения при отпуске

и закалке также, конечно, несколько влияют на изменения свойств сплавов при термической обработке.

Последний вопрос, который желательно разъяснить, почему мартенсит стали тверд? Мнения исследователей очень разнообразны по этому вопросу. Чаще всего считают, что твердость мартенсита должна быть приписана мелкости строения и наличию искажений в решетке этого метастабильного твердого раствора. Решение этого вопроса можно получить, сравнивая мартенсит различных систем, обладающий различными свойствами. Мартенсит стали — твердый, хрупкий. Мартенсит алюминиевой бронзы β' — мягкий, пластичный. Эта разница находит объяснение в строении обоих твердых растворов аустенита стали и фазы β медно-алюминиевых сплавов, из которых происходит образование промежуточных решеток мартенситового типа. В первом случае атомы углерода расположены между атомами железа, занимающими узлы решетки (твердый раствор внедрения); при быстром охлаждении атомы железа не имеют возможности быстро перестроиться из-за мешающих атомов углерода и создается сильно деформированная искаженная решетка, обладающая большим сопротивлением пластической деформации. Во втором случае твердый раствор построен из атомов меди и алюминия, размещенных по углам решетки (твердый раствор замещения), и, следовательно, сопротивление перестройке гораздо меньше, и возникающая промежуточная решетка более пластична. Мелкость строения, хотя и играет роль, но едва ли ей может быть приписано основное значение в повышении твердости мартенсита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Агеев и Г. В. Курдюмов. Эвтектоидный распад твердого раствора β медно-алюминиевых сплавов. Металлург, 1932, 9, 3.
2. Г. В. Курдюмов. Общие закономерности фазовых превращений в эвтектоидных сплавах. Известия Академии Наук СССР, сер. хим., 2, 1936, 271.

КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

Большое практическое значение за последнее время приобрели превращения в сплавах, связанные с изменением концентрации насыщения отдельных металлических фаз с температурой. Это изменение растворимости, встречающееся почти в любой металлической системе, позволяет путем соответствующей термической обработки изменять свойства и значительно повышать в ряде случаев механические характеристики.

Впервые явление это было обнаружено Вильмом на дуралюмине. Этот сплав, закаленный от 500° и выдерживаемый при комнатной температуре, изменял самопроизвольно свои механические свойства в сторону их повышения. Это явление было названо старением и первое разъяснение его природы было дано

Мерика, Вальтенберг и Скотт. Твердый раствор, полученный закалкой, является пересыщенным и стремится при комнатной температуре выделить избыток CuAl_2 . Эти выделяющиеся частицы (кристаллиты) и изменяют свойства сплава. Сплавы, подвергавшиеся старению при повышенных температурах 150, 200°, действительно обнаруживают выделение частиц CuAl_2 при длительных выдержках. В случае кратковременной выдержки при указанных температурах, а также любой выдержки при комнатной температуре, выделений в микроскоп обнаружить не удалось, хотя свойства резко менялись. Теория старения, объясняющая изменение свойств распадом твердого раствора, была дополнена предположением о выделении CuAl_2 и Mg_2Si в мелкодисперсной форме, а также теорией, разработанной Джеффрисом и Арчером. Согласно последней мелко дисперсные выделения коллоидного размера не видны в микроскоп, но могут значительно менять механические свойства, играя роль шипов, заклинивающих плоскости скольжения в отдельных кристаллитах. Максимального значения эти изменения свойств будут достигать при какой-то оптимальной величине выделившихся частиц. Эта величина частиц получила название критической.

Вскоре рентгеновские лучи были привлечены к решению вопроса о старении сплавов. Попытки Шмида и Вассермана обнаружить рентгеновским методом дисперсную фазу успехом не увенчались, подтвердив лишь результаты микроскопических наблюдений. Разработанный позже метод прецизионного измерения параметра был привлечен к решению вопроса о изменении концентрации твердого раствора при старении. Исходя из того положения, что параметр меняется закономерно с изменением концентрации твердого раствора, можно, определяя изменение параметра при старении, судить об изменении концентрации твердого раствора и, следовательно, устанавливать количество выделившейся в процессе старения дисперсной фазы. Опыты Шмида и Вассермана, Гёлера и Закса, Гейлер и Престона показали, что при повышенных температурах старения происходит распад твердого раствора и изменение его концентрации, при старении в условиях комнатной температуры изменений, связанных с распадом твердого раствора, не обнаружено, при одновременном резком изменении механических характеристик сплава.

Этот результат заставил исследователей предположить, что весь процесс старения может быть разбит на три стадии. Первая — подготовительная, идущая внутри твердого раствора с перегруппировкой атомов, концентрированием их в определенных местах будущего образования дисперсных выделений. Вторая стадия — самый процесс распада твердого раствора с выделением дисперсной составляющей. Третья стадия — коагуляция частиц дисперсной составляющей.

Прямое изучение первой стадии процесса старения методом измерения интенсивности рентгеновских лучей было проведено

для дуралюмина Хенгстенбергом и Вассерманом. В результате этой работы было показано, что при естественном старении действительно происходит перегруппировка и концентрирование медных атомов в отдельных местах решетки.

Усовершенствовав микроскопический метод, Финк и Смиг на сплавах алюминия с медью и алюминия с магнием показали, что можно наблюдать выделение дисперсной фазы в самые ранние стадии распада твердого раствора, даже до обнаружения изменения параметра. На основании этих наблюдений исследователи предлагают считать, что первоначальная теория Мерика может полностью объяснить все факты, наблюдающиеся в процессе старения, и все изменения свойств.

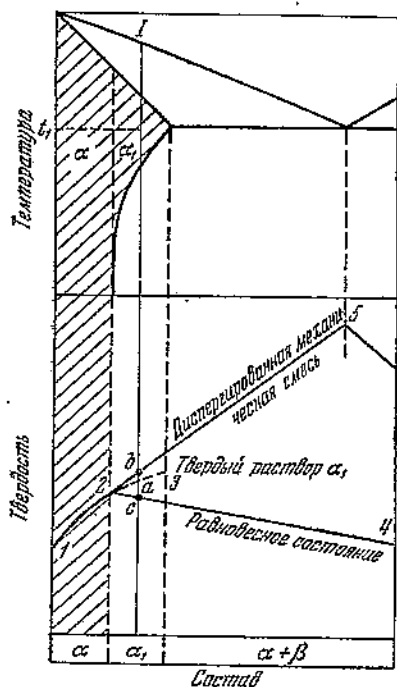
Вот в общих чертах развитие теории старения сплавов, приписывающей все изменения, происходящие при старении, распаду твердого раствора в процессе перехода из неравновесного состояния в равновесное.

Проверкой теории служит обычно возможность объяснить все известные экспериментальные факты с помощью положений, развиваемых данной теорией. В этом отношении теория старения, основанная на распаде твердого раствора, в некоторых стадиях своего развития встречала затруднения. Так, Конно впервые было обнаружено, что электросопротивление при старении изменяется параллельно твердости. Такое изменение свойств, как указывали Бенедикс, Френкель с Шейером, Хонда и Мейсснер, противоречит теории старения, основанной на распаде твердого раствора. Согласно основным законам учения о сплавах, выраженным в работах Курнакова с Жемчужным и Гюртлера, твердость и электросопротивление выше при образовании двумя металлами твердых растворов, чем при кристаллизации их в виде механических смесей. Отсюда как будто бы следует, что распад твердого раствора, т. е. образование механической смеси, должен сопровождаться уменьшением твердости и электросопротивления. Это утверждение о несогласии опыта с теорией основано на игнорировании условий, при которых выведены основные законы об изменении свойств сплавов в зависимости от природы взаимодействия металлов. Основные положения учения о сплавах выведены в предположении равновесного состояния, а при старении система находится в неустойчивом состоянии, стремящемся к равновесию. В условиях неравновесного состояния соотношение свойств меняется, как показывают более поздние работы Курнакова и его учеников. При этом изменения свойств с изменением степени дисперсности скорее подтверждают, чем опровергают теорию старения, основанную на распаде твердого раствора.

Изменение свойств при старении согласуется как с теорией распада твердого раствора, так и с работами по изучению влияния дисперсности на свойства металлических сплавов.

Проследим за изменением твердости сплава, обладающего способностью стареть, в различных его состояниях. На фиг. 65

твердость сплава должна соответствовать случаю равновесного состояния. Такой закаленный сплав при комнатной температуре будет содержать некоторый избыток компонента В против равновесного состояния и будет стремиться выделить этот избыток и перейти в устойчивое при данной температуре состояние. При такого рода выделении избытка компонента В степень дисперсности сплава будет падать, переходя от атомно-дисперсного твердого



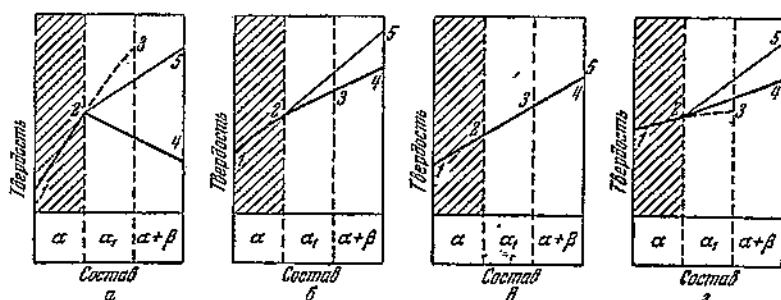
Фиг. 65. Старение сплава (схема).

Фиг. 66. Изменение твердости при старении (схема).

Твердость, согласно данным работ Курнакова и его учеников, должна пройти через максимум (фиг. 65 от $a \rightarrow b \rightarrow c$), т. е. изменение со временем будет идти, как показано на фиг. 66.

Изменение электросопротивления может идти параллельно изменению твердости, как видно из работы Агеева, Погодина и Курнакова по изучению дисперсных эвтектических сплавов, что совпадает с данными Конно. Изменение электросопротивления в обратную сторону при старении в условиях повышенной температуры, замеченное впервые Френкелем, объясняется зависимостью скорости

перехода атомного дисперсоида в грубодисперсную смесь от температурных условий: ускоряясь с повышением температуры и даже меняя при достаточно высокой температуре несколько характер самого процесса распада. При этих условиях легко пропустить максимум и попасть сразу на понижающуюся ветвь кривой между α и ϵ . Такого рода влияние температуры на изменение свойств при старении хорошо видно на кривых, полученных Гийе, Дюран и Галибур для сплавов типа дуралюмин. Кривые эти указывают, что выше некоторой определенной температуры старения увеличения твердости не наблюдается и даже заметно некоторое падение ее. При 15, 50, 100 и 200° твердость при старении дуралюмина увеличивается, а при 300° уже начинает падать. Кроме температуры имеют значение свойства компонентов системы и их твердых растворов. Теоретически можно представить пять типов старения, из которых один уже был рассмотрен выше (фиг. 65



Фиг. 67. Возможные случаи старения сплавов (схема).

и 66). Четыре остальных представлены на фиг. 67 и 68. Если изменение твердости в пределах твердого раствора в зависимости от концентрации очень велико (фиг. 67,а), то твердый раствор α_1 тверже дисперсной механической смеси и твердость при старении будет меняться, как показано на фиг. 68,а (второй тип).

Если компонент В очень хрупок и твердость раствора α_1 и твердость сплава в равновесном состоянии совпадают (фиг. 67,б), то твердость будет меняться при старении, как показано на фиг. 68,б (третий тип). При четвертом типе старения (фиг. 67,в), в виду хрупкости компонента В, механическая смесь даже при большой степени дисперсности твердости не увеличивает, твердость же твердого раствора α совпадает также с твердостью сплавов в отожженном состоянии. В этом случае никакого изменения свойств при старении не наблюдается (фиг. 68,в).

В пятом случае (фиг. 67,г) изменение твердости с концентрацией в твердом растворе α очень мало и твердый раствор α_1 менее тверд, чем отожженная механическая смесь. Свойства при старении меняются, как указано на фиг. 68,г.

Каждый тип старения характеризуется, следовательно, тремя основными точками: 1) закаленный сплав, 2) старевший при комнатной или повышенной температуре и 3) отожженный, находящийся в равновесном состоянии при данных условиях.

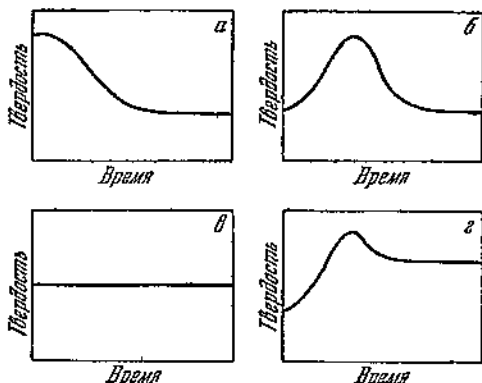
Чаще всего исследователями наблюдался первый из приведенных выше типов. В сплаве алюминия с 4.3% Cu и с 0.8% Mn твердость по Шору, как указывают Портвен и Ле Шателье, для закаленного при 520° сплава равна 15, для отпущенного при 110° в течение 300 час. 25 и для отожженного всего 11. Такой же случай обнаруживают сплавы железа с вольфрамом, исследованные Сайкс. Сплав, содержащий 15% W, имеет после закалки от 1500°

твердость по Бринеллю 139, после старения при 800° в течение 2 час. 201 и в отожженном состоянии 132. По данным Гейлер, алюминиевый сплав, содержащий 0.72% Mg, 0.39% Si, 5.16% Cu, имел твердость по Бринеллю: закаленный 68, старевший 18 дней при комнатной температуре 110, медленно охлажденный 64. Хансон и Гейлер для алюминиевого сплава с 4.98% Cu указывают в закаленном состоянии твердость по Бринеллю 72, после 5 дней старения при комнатной температуре 81 и медленно охлажденного 43. Приведенных примеров достаточно для иллюстрации этого типа старения.

Другой тип старения, часто встречающийся, это тип пятый, например, сплавы свинца с сурьмой.

Рассмотрим для примера сплав с 2% Sb в отношении изменения электропроводности и твердости при старении на основании исследований Дина, Цикрика и Никса. В закаленном от 235° состоянии твердость по Бринеллю 5.9, после 412 час. старения при комнатной температуре 24.2 и в отожженном состоянии 8.4; электропроводность, выраженная в долях от электропроводности чистого свинца, равна в закаленном от 235° состоянии 0.84, после 125 дней старения 0.94 и после отжига при 120° в течение семи недель 0.92.

По работе Френкеля сплавы серебра с медью также дают результаты старения, согласные с этим типом. Один из сплавов, закаленный от 700°, обнаружил твердость по Бринеллю—Маейру 50, после 90 мин. старения при 287° 107 и после медленного охлаждения 57.



Фиг. 68. Возможные случаи изменений твердости при старении (схема).

Тип третий также встречается иногда в сплавах. Три указанных случая старения (первый, третий и пятый) имеют общую черту — это увеличение свойств при старении и затем уменьшение их. Эти случаи наиболее интересны для практики, использующей улучшение механических свойств при старении этих сплавов. Совершенно отличными являются два другие типа: второй и четвертый. Они менее интересны для практических целей, но теоретический интерес их не уступает ранее рассмотренным типам.

Френкель приводит изменение электросопротивления при старении сплава серебра с медью, которое идет не параллельно изменению твердости. Следовательно, один сплав может обнаруживать различный ход изменения отдельных свойств. Такое изменение свойств при старении может быть объяснено влиянием нескольких факторов на свойства сплавов. Превалирующее влияние одного или другого фактора на данное свойство может соответствующим образом сказываться на характере изменения кривых свойств при старении. Что это за факторы, может быть выяснено путем соответствующих исследований сплавов отдельных мегаллических систем.

Из всего сказанного видно, что теория, объясняющая явление старения как распад твердого раствора, вполне применима для объяснения всех изменений, происходящих при старении, и несколько не противоречит основным законам учения о сплавах. Эта теория заслуживает тем большего внимания, что многочисленные работы последних лет указывают, что старение наблюдается во всех сплавах, обладающих ограниченной растворимостью, изменяющейся с температурой в твердом состоянии. По наглядной простоте и обобщению многочисленных примеров старения эта теория не имеет в настоящее время конкурентов.

Распад твердого раствора, связанный с изменением концентрации его и имеющий место в сплавах металлических систем, изменяющих концентрацию твердого раствора с температурой, может быть назван концентрационным распадом. Это название оправдывается тем, что изменение концентрации является основой всех изменений, происходящих в сплавах при старении.

Ряд других теорий, предлагавшихся чтобы обойти мнимые трудности, не заслуживает в настоящее время внимания. Так, теория, предложенная в свое время Френкелем и Мейссером, не могла обобщить весь имевшийся экспериментальный материал, требуя наличия точки аллотропного превращения в алюминии, а следовательно, и в каждом стареющем сплаве. На других попытках решить вопрос о старении сплавов можно не останавливаться, как на не имеющих значения в настоящее время.

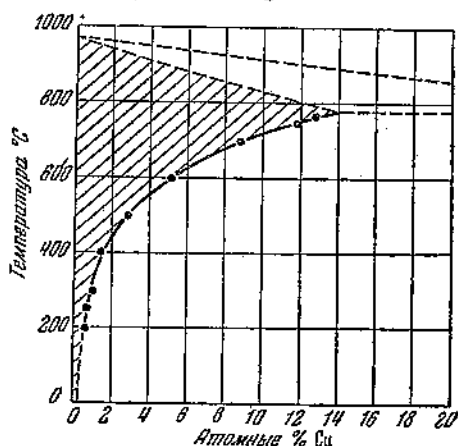
Развитие теории, предложенной Мерики, должно быть признано в настоящее время наиболее целесообразной формой решения проблемы старения сплавов (концентрационного распада). Можно считать, что концентрационному распаду подвергаются сплавы металлических систем, обладающие ограниченной растворимостью

в твердом состоянии, меняющейся с температурой. Все изменения свойств, наблюдающиеся при концентрационном старении, обусловлены процессом распада твердого раствора. Процесс распада твердого раствора может быть разбит на три периода. Первый подготовительный период перегруппировки атомов твердого раствора с образованием групп, или „узлов“, или центров, вокруг которых в дальнейшем происходит выделение второй составляющей. Второй период собственно распада твердого раствора с выделением дисперсной составляющей. Третий период, наконец, — коагуляция выделившихся частиц или их рост. Развитие этих отдельных процессов-периодов и их соотношение по времени, температуре и концентрации может быть совершенно различно в различных сплавах.

Выяснение процесса концентрационного распада для твердых растворов различных металлических систем позволит пролить новый свет как на механизм самого процесса, так и на факторы, обуславливающие получение наилучших в практическом отношении качеств сплавов. В качестве некоторого примера изучения сплавов в указанном направлении можно привести сплавы серебра с медью, исследованные в свое время Агеевым, Хансеном и Заком, и сплавы алюминия с серебром, исследованные Агеевым и Скрыбиной.

Сплавы серебра с медью. Изучение процесса концентрационного превращения требует прежде всего знания диаграммы состояния. Для сплавов серебра с медью диаграмма состояния изучалась неоднократно. На фиг. 69 представлена часть диаграммы состояния этой системы.

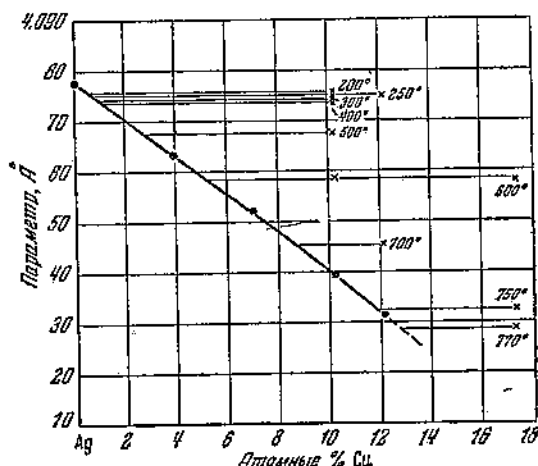
Твердые растворы, как известно, имеют переменный параметр кристаллической решетки, плавно меняющийся с изменением концентрации. На фиг. 70 представлено изменение параметра твердого раствора меди в серебре, определенное на сплавах, закаленных от различных температур. Это определение было проведено с помощью прецизионных рентгенограмм, представленных на фиг. 71 (вклейка), где ясно видно смещение колец Дебая, отвечающих плоскости (115), указывающее на уменьшение постоянной решетки серебра под влиянием атомов меди, входящих в твердый



Фиг. 69. Диаграмма растворимости меди в серебре.

раствор. Пользуясь прецизионными рентгенограммами, можно следить за изменением концентраций твердого раствора при старении.

На фиг. 72 (вклейка) даны рентгенограммы сплава серебра с 6.3% меди, закаленного от 800° и отпущенного (старевшего) различное время при 250°. На рентгенограмме закаленного сплава видны линии, отвечающие твердому раствору, полученному закалкой. По мере выдержки при 250° эти линии, не меняя своего положения, теряют интенсивность. Одновременно на некотором расстоянии от первых линий появляется вторая система линий, вначале очень размытых, и постепенно, по мере дальнейшей выдержки, приобретающих резкость и в конце концов раздваивающихся в дублет. На

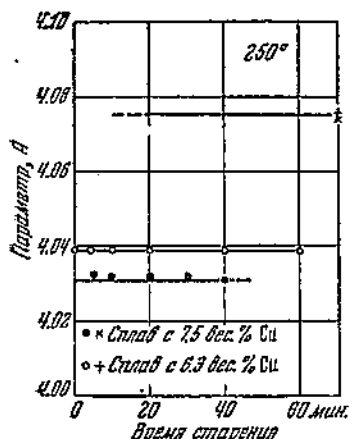


Фиг. 70. Параметр твердого раствора меди в серебре.

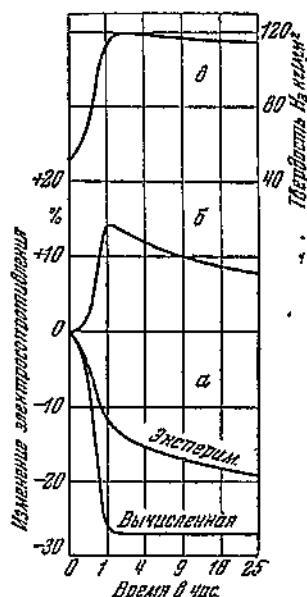
основании этих рентгенограмм можно подсчитать параметр, изменение которого и представлено на фиг. 73. При температурах 200 и 300° характер изменения рентгенограмм и параметров такой же. Описанные изменения рентгенограмм и параметров указывают, что процесс концентрационного распада твердого раствора меди в серебре происходит путем полного распада твердого раствора в отдельных частях сплава с выделением всей избыточной фазы в этих локализованных частях стареющего сплава. В процессе превращения, таким образом, сплав с 6.3% Cu состоит из областей однородного твердого раствора, содержащего 6.3% Cu, и областей твердого раствора с 0.5% Cu с выделениями дисперсной составляющей, богатой медью. С течением времени старения количество твердого раствора с 6.3% Cu уменьшается, а количество твердого раствора с 0.5% Cu увеличивается, до полного исчезновения первого твердого раствора. Указанный характер процесса распада со скачкообразным изменением концентрации твердого раствора подтверждается и микроскопическими наблюдениями Смиса и Линдлифа. На микрофотографиях видны отдельные области с происшедшим распадом и области не затронутые им.

Рентгенограммы вращения монокристалла с 6.5% Cu при старении показывают, что монокристалл распадается на мелкие кристаллики. На рентгенограмме вместо отдельных пятен по-

являются кольца Дебая (фиг. 74) (вклейка). Изменение твердости и электросопротивления для сплава с 6.3% Cu в процессе старения при 250° представлено на фиг. 75. Оба свойства изменяются различно при старении. Тогда как твердость проходит через максимум, электросопротивление имеет нисходящую кривую. Кривая электросопротивления может быть вычислена для случая концентрационного распада сплавов серебра с медью. На основании рентгенограмм возможно по интенсивности линий определить количественное соотношение обоих участвующих в процессе превращения твердых растворов и, зная электросопротивление каждого из этих твердых растворов, возможно, как указал Лих-



Фиг. 73. Изменение параметра в процессе старения при 250°.



Фиг. 75. Изменение свойств при старении сплава с 6.3 вес. % Cu.

тенекер, вычислить электросопротивление смеси их. Этот подсчет дает кривую, представленную на фиг. 75 и обозначенную „вычисленная“. На той же диаграмме дана кривая электросопротивления, определенная экспериментально. Сопоставление обеих кривых указывает, что если бы электросопротивление сплава зависело только от количественного соотношения двух твердых растворов — распадающегося и образующегося, то оно должно было бы падать более резко, чем это имеет место в действительности. Разница электросопротивления, вычисленного и наблюдаемого, дана в виде кривой на фиг. 75, б, которая обладает максимумом, совпадающим с таковым для твердости (фиг. 75, в). Таким образом, несовпадение кривых электросопротивления, наблюдаемой и вычисленной, объясняется влиянием того же фактора, от которого зависит в основном изменение твердости при старе-

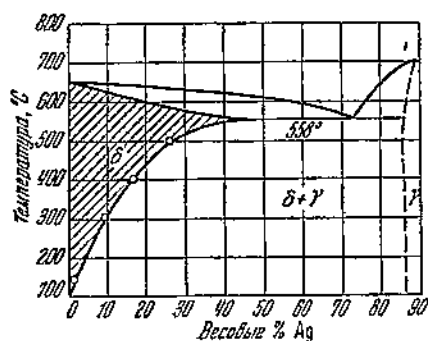
нии. Сопоставление кривых изменения твердости с рентгенограммами показывает, что твердость повышается пропорционально происшедшему распаду. После того как твердый раствор распался, повышение твердости прекращается, следовательно, можно считать, что повышение твердости обусловлено распадом или выделением дисперсной фазы. Это выделение дисперсной фазы обуславливает и повышение электросопротивления. Повышение электросопротивления накладывается на понижение электросопротивления вследствие понижения концентрации основного твердого раствора, и в конечном счете наблюдается суммарный результат обоих влияний. Аналогично ведут себя эти сплавы во время старения при 300° . Температура 200° уже несколько иначе действует на процесс старения. При этой температуре заметно более резкое повышение твердости, чем оно должно было бы быть при пропорциональности с процессом выделения дисперсной составляющей. Несомненно, при низкой температуре накладывается влияние еще одного фактора, не проявляющего себя при более высоких температурах (250 и 300°).

Сплавы системы серебро — медь, богатые медью, обнаруживают аналогичные явления при изучении их описанным выше способом.

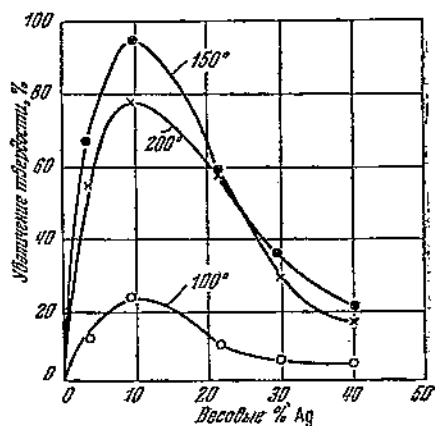
Рассмотренная работа Агеева, Хансена и Закса была дополнена Кохеном исследованием старения сплавов серебра с медью при температурах ниже 200° . Полученные данные указывают, что для сплавов серебра с медью наблюдается разница в ходе процесса старения выше 169° и ниже этой температуры. Выше 169° процесс старения идет так, как было показано в работе Агеева, Хансена и Закса, и изменение свойств может быть объяснено выделением дисперсной составляющей. Ниже 169° в процессе старения уже проявляется деление на две раздельные стадии. В течение первой стадии проходит подготовительная перегруппировка атомов и образование „узлов“, во второй стадии проходит сам процесс распада твердого раствора. Поэтому кривые изменения твердости при старении ниже 169° имеют два максимума, обуславливаемые двумя стадиями процесса распада. В некоторых сплавах появление двойных максимумов на кривых твердости может быть объяснено несовпадением по времени процесса распада в различных частях образца сплава. Финк и Смес указывали на возможность такого объяснения в исследованных ими сплавах алюминия с $4\frac{1}{2}\%$ Си.

Сплавы алюминия с серебром. Растворимость серебра в алюминии при эвтектической температуре (558°) доходит до 50% и резко падает с понижением температуры, доходя при 200° до 4.5% Ag. На фиг. 76 дана кривая растворимости, полученная рентгеновским методом Агеевым и Скрыбиной. Изучение процесса старения твердых растворов серебра в алюминии методами твердости, электросопротивления, микроструктуры и рентгенограмм позволило установить наилучшие условия для проведения

концентрационного распада в этих сплавах и выяснить характер процесса. На фиг. 77 представлены кривые относительного изменения максимума твердости в процентах в зависимости от состава сплавов, подвергавшихся старению при 100, 150 и 200°. Кривые эти показывают, что наибольший эффект старения наблюдается для сплава с 9% Ag и при температуре старения 150°. Крепость на разрыв также обнаруживает максимальное относительное увеличение для сплава с 9% Ag в результате старения при 150°. На диаграмме фиг. 78 представлено изменение в зависимости от состава механических характеристик закаленных и старевших при 150° сплавов. Временное сопротивление сплавов с 8.79% Ag



Фиг. 76. Растворимость серебра в алюминии.

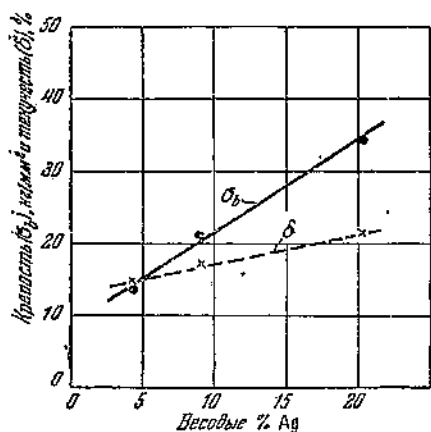


Фиг. 77. Увеличение твердости при старении сплавов серебра с алюминием.

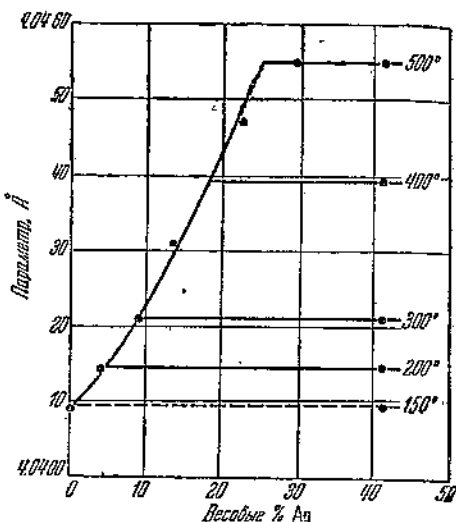
и 20.26% Ag достигает 20.71 кг/мм² при удлинении 17.2% и 34.03 кг/мм² при удлинении 21.5% соответственно.

Рентгенографические исследования, основанные на прецизионном измерении параметра, позволяют установить характер изменений, происходящих при старении. На фиг. 79 даны результаты определения параметра сплавов серебра с алюминием, закаленных от различных температур. Параметр элементарной ячейки алюминия увеличивается при растворении в нем серебра. В процессе старения параметр уменьшается, как видно из диаграммы (фиг. 80), дающей изменение параметра для сплава с 8.79% Ag во время старения при 150 и 200°. Изменение параметра очень значительно в первые часы, а затем скорость изменения замедляется, приближаясь к постоянной величине, отвечающей параметру соответствующего твердого раствора, устойчивого при данной температуре. Ход кривых изменения параметра в процессе старения при сопоставлении с кривой изменения параметра твердого раствора в зависимости от концентрации указывает, что процесс старения сопровождается распа-

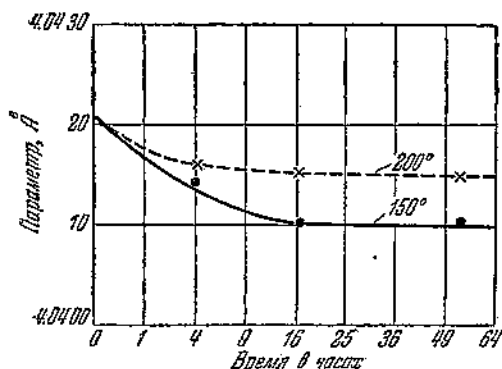
дом твердого раствора с выделением избыточной составляющей. Характер кривых изменения твердости при старении, обнаружи-



Фиг. 78. Механические свойства закаленных от 510° и отпущенных при 150° в течение 50 час. сплавов серебра с алюминием.



Фиг. 79. Параметр твердого раствора серебра в алюминии.



Фиг. 80. Изменение параметра при старении сплава алюминия с 8.79 вес. % Ag.

вающих большое число перегибов, указывает на неоднородное течение процесса распада твердого раствора, подтверждением чему может служить и вид рентгенограмм, часто обнаруживающих неравномерные и раздвоенные кольца Дебая. Кривые изменения электросопротивления согласуются с представлением о процессе старения в сплавах алюминия с серебром, как о концентрационном распаде.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Ageew, M. Hansen und G. Sachs. Распад и изменение свойств пересыщенных твердых растворов серебра с медью. Z. f. Physik, 66, 1930, 5/6, 350.
2. Н. В. Агеев и М. А. Скрибана. Концентрационный распад твердого раствора серебра в алюминии (печатается).

КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ФАЗ

Современная рациональная классификация и номенклатура интерметаллических фаз должны удовлетворять некоторым основным требованиям.

Классификация и номенклатура должны быть строго определены, не давая возможности смещения основных типов. В классификацию должны быть введены лишь основные типы и выпущены возможные в природе переходные.

Классификация и номенклатура должны быть простыми, предусматривая деление на наименьшее возможное число типов.

Классификационные типы не должны встречать затруднений в экспериментальных признаках, дающих возможность опытным путем отнести данную фазу к тому или другому типу.

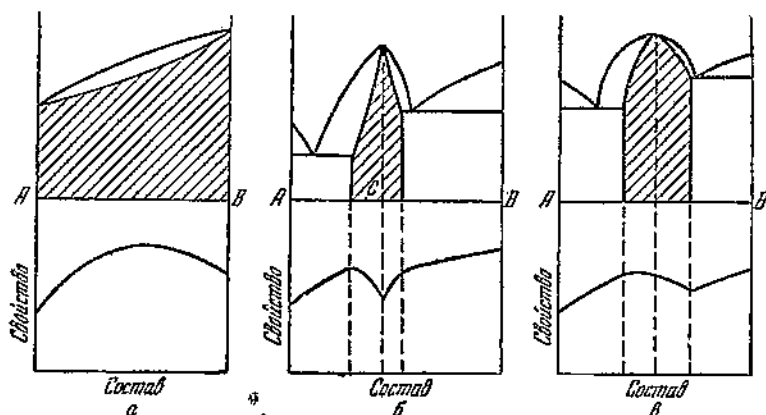
В основу классификации интерметаллических фаз должен быть положен характер междоатомного взаимодействия, которое отражается на строении диаграммы состояния, на свойствах фазы и на ее кристаллическом строении. Диаграмма состояния, свойства фаз и их кристаллическое строение являются экспериментальными признаками, по которым возможно опытное классифицирование фаз.

Из известных в настоящее время классификаций интерметаллических фаз можно выделить три, которые учитывают указанные выше классификационные признаки, классификации Курикова, Вестгrena и Юм-Розери.

Все интерметаллические фазы, по указанию Курнакова, могут быть отнесены к трем типам: твердым растворам, определенным химическим соединениям (дальтониды) и химическим соединениям переменного состава (бертоллиды). Основанием для этой классификации послужило изучение свойств различных сплавов и построение изотермических диаграмм состав—свойство. На фиг. 81 представлены графически все три типа, определяемые данной классификацией, и указаны отвечающие им диаграммы состав—свойство.

Твердый раствор характеризуется плавным криволинейным изменением свойств по дугообразной кривой, как видно из диаграммы α фиг. 81. Такого рода ход изменения свойств в пределах твердого раствора был установлен на целом ряде приме-

ров. Свойствами, которые показывают такое изменение в твердом растворе, являются твердость, электросопротивление, температурный коэффициент электросопротивления, термоэлектродвижущая сила. Криволинейный ход изменения свойств с составом наблюдается как в пределах непрерывного ряда твердых растворов, так и в случае ограниченной растворимости в твердом состоянии. Сплавы меди с никелем были исследованы Курнаковым и Рапке методами модуля упругости и твердости, причем было обнаружено прямолинейное изменение модуля упругости с составом и дугообразный ход для твердости. Криволинейный ход изменения термоэлектродвижущей силы с составом для этих



Фиг. 81. Три классификационных типа интерметаллических фаз по Курнакову:

а — твердый раствор, б — определенное химическое соединение (дальтонида), в — химическое соединение переменного состава (бертоллида).

сплавов наблюдал Рудольфи. Изменение электросопротивления по кривой линии было установлено в системах золото — серебро, медь — золото, а также в случае ограниченной растворимости в системе серебро — медь. Такой же характер имеет и кривая изменения твердости в зависимости от состава для этих систем по исследованию Курнакова с сотрудниками.

Определенное химическое соединение (дальтонида) характеризуется сингулярной точкой на кривой изменения свойств с составом. Определенное химическое соединение может существовать, не образуя твердых растворов, как наблюдал Степанов в системах магний — олово (Mg_2Sn) и магний — свинец (Mg_2Pb). Наблюдались также случаи образования дальтонидом твердых растворов. В системах магний — серебро (Курнаков и Смирнов), золото — цинк и золото — кадмий (Сальдау), золото — медь (Курнаков, Жемчужный и Заседателей) образуются химические соединения $AgMg$, $AuZn$, $AuCd$, $AuCu$ и $AuCu_3$, даю-

щие области твердых растворов. Однако и в этом случае наблюдается сингулярная точка на изотермах свойств, характеризующая определенное химическое соединение. В обе стороны от ординаты химического соединения свойства изменяются по кривой, указывающей на образование твердых растворов. На диаграмме фиг. 81,б представлен случай образования металлами дальтонида, дающего области твердых растворов.

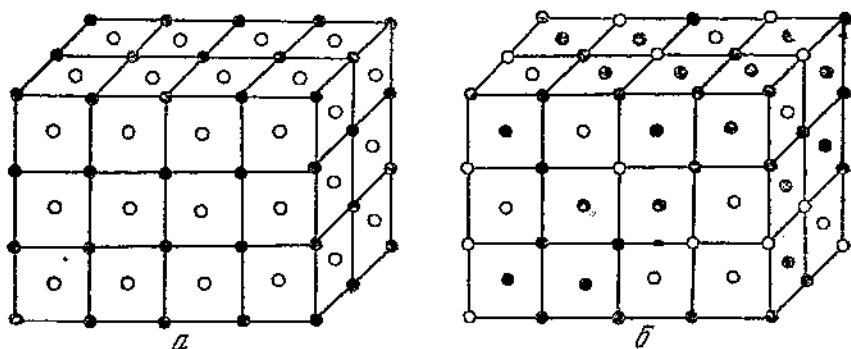
Наконец, третий тип — химическое соединение переменного состава (бертолид) — представлен на диаграмме фиг. 81,в из которой видно, что химическое соединение переменного состава является самостоятельной фазой, отделенной от компонентов разрывами сплошности, но не имеющей сингулярной точки на изотермах свойств. Изотермы плавно проходят в пределах данной фазы. Максимум диаграммы плавкости в этом случае не отвечает рациональному соотношению компонентов, и состав, отвечающий ему, не подчиняется закону кратных пропорций Дальтона. Примерами подобного рода фаз могут служить фаза γ в системе таллий — висмут (Курнаков, Жемчужный и Тарарин), фаза β в сплавах свинца с таллием (Курнаков и Пушин), фаза β в сплавах свинца с натрием (Курнаков, Погодин и Зорин), фаза ζ системы железо — кремний (Курнаков и Уразов), фаза ϵ системы железо — сурьма (Курнаков и Константинов; Хэгг). Все эти фазы могут рассматриваться как химические соединения, диссоциированные как в твердом, так и в жидком состоянии, или же как твердые растворы в определенном соединении, не существующем в свободном состоянии (см. Н. С. Курнаков, Растворы в сплавы, 1928).

Приведенная классификация основана на диаграмме состояния и изменении свойств в пределах исследуемой фазы и совершенно не учитывает непосредственно кристаллического строения классифицируемых фаз. Классификационные признаки могут быть экспериментально определены и дают совершенно точные указания для отнесения интерметаллических фаз к тому или другому типу.

Вестгрен, исследуя кристаллическую структуру металлических сплавов, пришел к выводу о существовании двух классификационных типов по характеру пространственной кристаллической решетки: химических соединений и твердых растворов. В химическом соединении структурно-эквивалентные атомы эквивалентны и химически (упорядоченное расположение), т. е. атомы, одинаковые по химической природе, могут находиться лишь в равноценных в кристаллическом отношении местах решетки, как это представлено на фиг. 82,а. В твердом растворе все атомы структурно эквивалентны, т. е. любой атом может занимать любое место решетки (неупорядоченное расположение — статистическое) (фиг. 82,б). Фазы β систем золото — цинк, серебро — цинк и медь — цинк дают примеры упорядоченного расположения атомов обоих составляющих металлов. Рентгеновским методом

можно определить расположение атомов и решить, таким образом, вопрос о природе исследуемой фазы.

В настоящее время Вестгрен отказался от ранее выдвинутой классификации и считает, что всякой фазе может быть дана формула, если ее состав совпадает с простым стехиометрическим соотношением компонентов, что деление на твердые растворы и химические соединения интерметаллических фаз не может быть проведено и не имеет никакого смысла, и, наконец, классификация интерметаллических фаз возможна лишь по типу пространственной кристаллической решетки. Ранее высказанное Вестгреном мнение о делении интерметаллических фаз на химические соединения и твердые растворы заслуживает большого



Фиг. 82. Два классификационных типа интерметаллических фаз по Вестгрену: а — химическое соединение (упорядоченное расположение атомов), б — твердый раствор (неупорядоченное статистическое расположение атомов).

внимания, и указанные им кристалло-геометрические признаки должны быть приняты в рациональной классификации интерметаллических фаз.

Примером классификации, основанной на характере межатомной связи, может служить предложенная Юм-Розери. Он делит интерметаллические фазы на твердые растворы и химические соединения. Первые характеризуются наличием между атомами связи, аналогичной чистым металлам, т. е. полным отсутствием как обмена электронов между атомами, так и замыкания их орбит вокруг нескольких атомов. Химические соединения характеризуются наличием связи между атомами путем либо обмена электронов, либо замыкания их орбит.

Твердые растворы делятся на первичные и вторичные. Первичные имеют решетку, аналогичную образующему их металлу-растворителю, а вторичные — самостоятельную решетку, не зависящую от образующих их металлов. Химические соединения могут быть постоянного и переменного состава. Первые находятся при вполне определенном соотношении компонентов, не образуя сколько-нибудь значительных областей однородности, вторые, на-

оборот, имеют значительную область однородности, т. е. состав их колеблется в некоторых пределах.

Приведенная классификация основана на наличии двух родов межатомной связи в химических соединениях: гетерополярной и гомеополярной. Берналь указал на наличие еще межатомной связи металлического характера, осуществляемой свободными электронами в металле. Согласно классификации Юм-Розери, металлический характер связи присущ чистым металлам и твердым растворам. Деление твердых растворов на первичные и вторичные основано на характере кристаллической решетки и строении диаграммы состояния. Деление же химических соединений на соединения постоянного и переменного состава есть результат только строения диаграммы состояния.

Прямое определение характера межатомной связи в различных интерметаллических фазах в настоящее время невозможно, а следовательно, и отнесение к тому или другому типу данной классификации может быть экспериментально проведено лишь по различным косвенным признакам — изменению свойств, кристаллической структуре, характеру образующих сплав элементов.

Как примеры классификационных типов можно указать приводимые Юм-Розери фазы. К первичным твердым растворам можно отнести все непрерывные ряды твердых растворов, а также ограниченные твердые растворы одного металла в другом, например α -твердый раствор цинка в меди. Вторичные твердые растворы должны быть самостоятельными фазами и иметь кристаллическую структуру, отличную от образующих металлов, — примером может служить фаза β сплавов меди с цинком и аналогичные фазы в других системах латунного типа (Ag—Zn , Au—Zn). Химические соединения постоянного состава имеются в системах магний — олово, магний — свинец, кальций — олово. Состав их можно выразить следующими формулами: Mg_2Sn , Mg_2Pb , CaSn_3 , CaSn , Ca_2Sn . Химические соединения переменного состава можно найти в системах медь — цинк, золото — цинк, медь — алюминий — все это будут фазы γ этих систем.

Отнесение данной фазы к тому или другому типу обуславливается наличием тех или других свойств, как видно из примеров, приводимых Юм-Розери. Фазы β близки по свойствам к чистым металлам, и, вероятно, являются простыми твердыми растворами, в которых связь по природе подобна металлической связи чистых металлов. В случае фаз γ соотношение несколько иное. Эти фазы хрупки в противоположность чистым металлам, сильно диамагнитны и могут быть рассматриваемы как гомеополярные соединения, что подтверждается и изменением электропроводности в пределах этих фаз.

Рассмотрение приведенных выше классификаций не дает возможности придерживаться ни одной из них полностью. Необходимо использовать все то ценное, что заложено в приведенных выше классификациях, отбросить все противоречивое и на осно-

вании анализа их дать возможно простую и точную классификацию, сохранив терминологию, выработанную в течение десятилетий и принятую большинством исследователей в данной области.

Прежде всего рассмотрим предлагаемую классификацию, а затем можно обосновать ее, сравнив с разобранными выше.

Все интерметаллические фазы должны быть разделены на два типа: химические соединения и твердые растворы.

Характеризовать эти два типа можно следующим образом.

Химические соединения — это фазы постоянного состава, имеющие упорядоченное расположение атомов и вследствие этого существующие при простом рациональном соотношении атомов компонентов. Характер межуатомной связи в химическом соединении не позволяет перемещение атомов путем диффузии с изменением концентрации. Возможно, однако, перемещение атомов, не связанное с изменением концентрации, т. е. обмен местами идентичных в химическом отношении атомов. Свойства химического соединения обуславливаются его внутренним строением и характером межуатомной связи. Свойства химического соединения самостоятельны и не зависят от свойств составляющих компонентов. На диаграммах состав — свойство химическое соединение отмечается сингулярной точкой, выделяющей его из ряда промежуточных составов.

Твердый раствор является фазой переменного состава со статистическим (неупорядоченным) распределением атомов. Характер межуатомной связи позволяет перемещение атомов путем диффузии с изменением концентрации, т. е. путем обмена местами атомов не идентичных химически. Свойства твердого раствора изменяются по плавным кривым с изменением состава.

Деление на химические соединения и твердые растворы может быть принято, несмотря на раздающиеся в настоящее время голоса против возможности такого рода деления. Вестгрен пришел в конце концов к отрицанию возможности деления интерметаллических фаз на химические соединения и твердые растворы. Делингер также считает, что термин химическое соединение неудовлетворительно характеризует интерметаллические фазы.

Основанием для принятия в предлагаемой классификации терминов „химическое соединение“ и „твердый раствор“ послужила распространенность именно указанного деления интерметаллических фаз. Эта распространенность указанных терминов есть результат исторического развития науки о сплавах. Все три вышеприведенные классификации пользуются терминами „химическое соединение“ и „твердый раствор“, подчеркивая общепризнанность указанной терминологии. Не имея достаточных оснований для отказа от установившихся терминов, можно их оставить в разрабатываемой классификации.

Общие признаки обоих классификационных типов химического соединения и твердого раствора в настоящей классификации

несколько отличаются от признаков, указанных в трех приведенных выше классификациях, являясь близкими к признакам, установленным Курнаковым и Вестгреном.

Из самого определения, данного химическому соединению, следует постоянство его состава. В классификациях Курнакова и Юм-Розери указывается на существование химических соединений переменного состава. В термин „химическое соединение переменного состава“ обе классификации вкладывают различные понятия.

Юм-Розери считает, что химическим соединением переменного состава может быть названа фаза, интервал однородности которой находится в некоторых пределах концентрации и свойства которой указывают на наличие гомеоплярной или гетероплярной связи.

Курнаков относит к химическим соединениям переменного состава фазы, изменения свойств которых с составом не обнаруживают сингулярной точки.

Оба указанные типа фаз могут быть легко классифицированы по признакам, указанным для химического соединения и твердого раствора предлагаемой классификации. Химическое соединение переменного состава Юм-Розери можно рассматривать как фазу, образованную химическим соединением постоянного состава, дающим твердые растворы с одним или двумя компонентами. Химическое соединение переменного состава по Курнакову, согласно данным выше определениям, надо рассматривать как твердый раствор в химическом соединении постоянного состава, не существующем самостоятельно, так как состав его лежит за пределами однородности данной фазы. Такое химическое соединение постоянного состава является как бы „мнимым“.

Признаки химического соединения постоянного состава, указанные в настоящей классификации, вполне совпадают с признаками, указанными Курнаковым и Вестгреном. Предлагаемая рациональная классификация содержит классификационные признаки обеих вышеприведенных классификаций: физико-химические признаки из классификации Курнакова и кристаллографические, указанные Вестгреном.

Юм-Розери считает наличие металлических межуатомных связей недостаточным для отнесения фазы к интерметаллическим химическим соединениям. Это мнение Юм-Розери находится в противоречии с общепринятым в настоящее время учением о равновесных системах, согласно с которым химические соединения рассматриваются как независимый компонент системы, и в этом отношении аналогично по свойствам именно чистым металлам. Так как в настоящее время еще нет данных, которые бы в корне противоречили и опровергали этот вывод учения о равновесных системах, отказаться от него невозможно. В согласии с этим фазы β латунного типа приходится рассматривать как химические соединения, образующие твердые растворы.

Введенное Юм-Розери понятие о концентрации электронов, т. е. об отношении числа валентных электронов к числу атомов (для фаз β 3:2), также указывает на наличие в этих фазах определенного сингулярного состава, отечающего максимальному проявлению металлических свойств фазы. Этому составу, несомненно, могут быть приписаны свойства химического соединения с металлической межатомной связью. Исследование всех свойств и кристаллической структуры этих фаз также указывает на выделение этого сингулярного состава из ряда всех остальных и дает возможность отнести по совокупности всех признаков к химическим соединениям, образующим твердые растворы. Этим исключается необходимость введения понятия о вторичных твердых растворах.

В отношении твердых растворов указанные выше классификационные признаки совпадают в общем с мнениями, высказанными Курнаковым и Вестгреном.

Твердые растворы могут быть, как видно из всего вышеизложенного, или атомными или молекулярными.

Атомные твердые растворы образованы атомами металлов, расположенными в пространственную решетку со статистическим распределением обоих атомов.

Молекулярные твердые растворы представляют собой однородные фазы, в которых или растворитель или растворенное вещество являются химическим соединением, т. е. часть атомов в такой фазе расположена упорядоченно и часть статистически, следовательно, в молекулярных твердых растворах имеет место частичная упорядоченность. В классификациях Юм-Розери и Вестгрена понятие о молекулярных твердых растворах не рассматривается.

Приведенную выше классификацию интерметаллических фаз нельзя считать единственно возможной. Другие классификации, как рассмотренные, так и оставшиеся без рассмотрения, также могут применяться с пользой для дела и можно даже считать, что рассмотрение одного вопроса с разных точек зрения может способствовать в значительной мере выяснению истинной природы интерметаллических фаз и установлению их единой рациональной классификации.

В связи с классификацией возникает вопрос об обозначении фаз равновесных металлических систем. До настоящего времени нет единой системы номенклатуры и обозначения фаз буквами греческого алфавита.

Первоначально обозначение фаз равновесной системы имело целью различие фаз между собой и фазы системы, изображенные на диаграмме состояния, обозначались в порядке их расположения, как показано на фиг. 27 и других. Позже, когда была установлена характерная кристаллическая структура отдельных фаз, появилось стремление обозначать одинаковые в кристаллографическом отношении фазы одинаковыми буквами греческого

алфавита. Весьма существенным обстоятельством является исторический фактор в вопросе об обозначении фаз. По мере накопления экспериментальных данных диаграмма состояния системы может меняться, могут быть открыты новые фазы. При сохранении старых исторически установленных обозначений новые фазы должны будут получить обозначения, не отвечающие порядку их расположения на диаграмме состояния. В некоторых случаях можно ввести промежуточные обозначения с индексами, если новая обнаруженная фаза в каком-либо отношении связана с ранее имеющейся фазой. На фиг. 56 системы имеем пример подобного рода в виде фаз β и β' серебро — алюминий, имеющих одинаковый состав.

При изучении новой диаграммы состояния в тех случаях, когда обнаруживаются аналогичные (в отношении состава, строения, структуры) фазы с фазами ранее исследованных систем, рационально давать одинаковые обозначения. При отсутствии данных об аналогичности изучаемых фаз с фазами других систем, обозначения, как правило, даются в порядке расположения фаз на диаграмме состояния. Близкие в каком-либо отношении фазы одной системы получают одинаковые обозначения с индексами (γ , γ' , γ'').

При повторных исследованиях полная замена старой номенклатуры фаз может быть проведена только в результате более полного и детального исследования всей диаграммы, приведшего к коренному изменению строения диаграммы и ее вида. В других случаях должна быть сохранена историческая преемственность номенклатуры фаз с необходимыми дополнениями и изменениями, вытекающими из существа результатов экспериментального исследования. Нарушение последнего правила часто ведет к путанице в обозначениях и затрудняет пользование научной литературой.

Из изложенного достаточно очевидна невозможность в настоящее время дать единый стандарт для номенклатуры фаз металлических систем. Соблюдение исследователями приведенных выше указаний при наименовании фаз уменьшит существующую путаницу обозначений и создаст большие удобства при пользовании справочной и научной литературой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Агеев. Физико-химическое исследование интерметаллических молекулярных твердых растворов. Известия Академии Наук СССР, 2, 1936, сер. хим., 285.
2. Н. С. Курнаков. Собрание избранных работ, т. II, 1939.
3. A. Westgren and G. Phragmen. Рентгеновский анализ сплавов медь-цинк, серебро-цинк и золото-цинк. Phil. Mag., 1, 1925, 311.
4. W. Hume-Rothery. The Metallic State. 1931.
5. Н. В. Агеев. Работы А. Вестгрена в области химии металлических сплавов. Журнал прикладной химии, 5, 1932, 8, 1127.

ПРОМЫШЛЕННОЕ ЗНАЧЕНИЕ ХИМИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Промышленное применение сплавов основано на использовании их разнообразных свойств в технике. Крепость сплавов, пластичность их, электросопротивление, магнитные свойства — вот то разнообразие свойств, которое с успехом находит себе применение в самых различных областях техники и промышленности. Возможности применения металлов были бы очень ограничены при использовании лишь свойств чистых металлов. Развитие техники выдвигает все новые проблемы, решение которых часто в основном зависит от качества применяемых материалов. Одним из способов улучшения свойств металлов является их сплавление, т. е. комбинирование металлов в виде сплава. Характер взаимодействия металлов в этом отношении представляет большой интерес, определяя в значительной мере свойства полученного сплава. Известно, что твердые растворы, например, обладают большим электросопротивлением, распад твердых растворов в механическую смесь позволяет применить термическую обработку с целью улучшить механические характеристики сплава, образование химических соединений часто ведет к появлению совершенно новых свойств — магнитных, электрических и химических. Знание характера взаимодействия металлов поэтому представляет значительный интерес для практики использования металлов.

Открытие того или другого сплава или способа его обработки часто делается чисто опытным путем, в процессе заводской работы, без всякой исследовательской работы, без теоретического обоснования. Практика, как говорят в таких случаях, опережает теорию. Однако полное извлечение всех возможных выгод из данного сплава, т. е. максимальное использование всех его ценных качеств, может быть проведено только в результате детального экспериментального исследования с привлечением последних достижений теории.

Каким образом можно установить характер взаимодействия металлов?

Диаграмма состояния дает возможность характеризовать взаимодействие металлов. Полученная экспериментальным путем

диаграмма состояния указывает, образуют ли металлы твердые растворы, эвтектические смеси, химические соединения, а также температуры, при которых происходят те или другие превращения в данной металлической системе. Для изучения и построения диаграмм состояния применяется целый ряд методов исследования, в числе которых надо назвать: термический, микроскопический, рентгеновский, электросопротивления при высоких температурах. Описание этих методов может быть найдено в соответствующих руководствах, а результаты их применения в отношении двойных систем можно видеть на материале, собранном в книге Хансена (M. Hansen, *Der Aufbau der Zweistofflegierungen*, 1936). На основании диаграммы состояния уже можно судить о природе тех фаз, которые образуются в данной системе, до некоторой степени об их свойствах и, следовательно, о возможности их промышленного использования. Образование двумя металлами непрерывного ряда твердых растворов указывает, как правило, что сплавы этих металлов будут обладать повышенной твердостью, крепостью, химической стойкостью и электросопротивлением. Сплавы этих металлов, вероятно, могут использоваться как сплавы антикоррозионные, высокого электросопротивления и повышенной прочности. Заключение это будет лишь предварительным и в дальнейшем необходимо детальное изучение свойств этих сплавов и построение диаграмм состав — свойство. Эти диаграммы дадут возможность более определенно, во-первых, решить вопрос о применимости сплавов для той или другой технической цели и, во-вторых, в значительной мере установить природу отдельных фаз металлической системы и этим уточнить выбор сплавов для промышленных целей.

Технические сплавы обычно относятся не к двойным системам, а к более сложным — тройным, четверным и даже еще более сложным. Отсюда понятна необходимость изучать тройные и более сложные системы. Построение на основании экспериментальных данных диаграммы тройной системы — операция достаточно сложная, не говоря уже о четверных и еще более сложных системах сплавов. Знание диаграммы этих сложных систем позволяет уточнить состав сплавов с целью получения повышенных механических, физических и химических характеристик. Без знания диаграммы состояния такое уточнение состава и выбор наилучшего по составу сплава были бы случайными и не могли бы рассчитывать на успех.

Значение диаграммы состояния может быть выявлено при термических операциях, как, например, при закалке стали или при концентрационном старении различных сплавов. Эти виды термических операций имеют исключительное значение, повышая целый ряд свойств сплавов и этим давая возможность более рационально использовать конструкционный материал. Явление закалки стали протекает очень сложно и понять весь этот процесс, так же как и установить наиболее

шие условия обработки (температура, скорость охлаждения, время выдержки), невозможно без знания диаграммы состояния. Диаграмма состояния двойной системы железо — углерод и сопоставление ее с диаграммой других систем дали возможность установить, что процесс закалки основан на эвтектоидном распаде твердого раствора. Изучение тройных систем, или, иначе говоря, влияние третьего компонента (марганца, никеля, хрома) на двойную систему железо — углерод, дало возможность еще повысить крепость сталей путем получения легированных сталей. Знание тройных диаграмм состояния позволило разработать условия их термической обработки и этим способствовать общему прогрессу в области развития машиностроения, транспорта и авиации.

Концентрационное старение, впервые обнаруженное на легких алюминиевых сплавах (дуралюмине), и до настоящего времени имеет исключительное значение при промышленном их применении.

Прежде всего, диаграмма состояния дает совершенно точные сведения о способности сплава стареть. Наличие изменения концентрации твердого раствора с температурой является необходимым признаком стареющего сплава. Температурный режим и составы сплавов могут быть точно установлены на основании диаграммы состояния. Знание теории концентрационного распада твердого раствора дает возможность с максимальной выгодой использовать этот вид термической обработки на практике, выбирая не случайные составы сплавов, а точно отвечающие требованиям теоретических соображений.

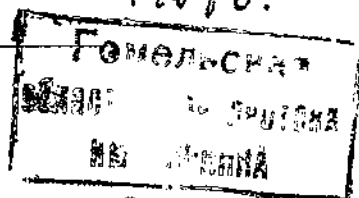
Модифицирование силуминов дает еще один пример значения химии в области промышленного использования металлических сплавов. Сплавы алюминия с кремнием (силумины) представляют прекрасный литейный материал, механическая прочность которого может быть значительно улучшена введением небольших количеств натрия перед отливкой в формы. Эта операция, известная под названием, модифицирования, становится понятной в свете наблюдений о влиянии дисперсности на свойства эвтектических смесей. Вместо увеличения скорости охлаждения при кристаллизации, измельчающей эвтектику, в данном случае применяется третий компонент — натрий, оказывающий действие, аналогичное увеличению скорости охлаждения, и способствующий измельчению эвтектики системы алюминий — кремний. Более мелкое строение эвтектики вызывает повышение механических характеристик.

Рассмотренные примеры показывают, что такие, казалось бы, не имеющие практического значения результаты химии сплавов, как диаграммы состояния систем, диаграммы состав — свойство, аномальные свойства эвтектик в дисперсном состоянии, имеют огромное значение в деле практического применения сплавов в технике.

В последнее время применение в экспериментальном отношении рентгеновских лучей и в теоретическом волновой механики дало возможность поднять химию металлических сплавов на новую ступень. Разработка теории металлической связи и определение атомного строения металлических фаз позволяют подойти к разработке общей теории твердых металлических фаз. Свойства металлических фаз в основном зависят от расположения атомов и от их взаимной связи. Сопоставление свойств фаз с их строением — одна из ближайших задач химии сплавов. Вывод свойств фаз из их строения на основе теории металлической связи — задача ближайшего будущего.

О практическом, промышленном значении решения указанных задач говорить нет необходимости. Решением этих задач химия позволит еще полнее использовать богатое разнообразие свойств и возможностей, скрытых в металлических сплавах. Химия металлических сплавов является единым целым, и прогресс в одной области ее применения способствует решению ряда проблем из других областей, этой интересной и важной отрасли человеческого знания. Изучение аномальных свойств дисперсных эвтектических смесей, например, приводит к правильному решению вопроса об изменении свойств при концентрационном старении.

В заключение необходимо отметить огромное значение развития теории для понимания всех наблюдающихся явлений и происходящих изменений, с целью рационального практического использования всего имеющегося опытного материала по металлическим сплавам. Затраты на теоретические исследования, которые иногда кажутся невыгодными, в дальнейшем обычно с избытком окупаются быстрым прогрессом в решении практических задач на основах развитой теории. Чем более глубокие теоретические вопросы решаются исследователями, тем быстрее развитие отдельных конкретных практических областей на основах общих теоретических данных.



Библиотечный лист

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Введение	5
<i>Строение металлических фаз</i>	7
Строение металлов	7
Твердые растворы	26
Свойства твердых растворов	34
Интерметаллические фазы	38
Дальтониды	44
Система золото — медь	47
Система магний — серебро	58
Система золото — цинк	63
Бертоланды	67
Система висмут — таллий	67
Система свинец — натрий	68
Система железо — кремний	70
Система железо — сурьма	72
Фазы Курнакова	74
Молекулярные твердые растворы (разбавленные)	76
Твердый раствор алюминия в серебре	77
Твердый раствор натрия в свинце	80
Твердый раствор сурьмы в свинце	81
<i>Взаимодействие металлических фаз</i>	84
Эвтектические смеси	84
Эвтектический распад	88
Концентрационное превращение	94
Сплавы серебра с медью	101
Сплавы алюминия с серебром	104
<i>Классификация и номенклатура фаз</i>	107
<i>Промышленное значение химии металлических сплавов</i>	116

Редактор издательства Я. Ю. Вейнберг. Подписано к печати 28/V 1941 г. Ризо № 1773-785.
 Кол. печ. л. 47040 в 1 печ. л. А 37685. Объем 7 1/2 печ. л. 7.92 уч.-изд. л. Тираж 1000 экз.
 Цена книги 6 р. 35 к.

Типо-автография Издательства Академии Наук СССР, Ленинград, В. О., 9 линия, 12. Заказ № 343.

Цена 6 р. 35 к.

1941

RLST



0000000364695

41763