

ТЕРМОДИНАМИКА И СТРУКТУРА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

А. М. Евсеев

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	669
1 Термодинамика жидких сплавов с эвтектикой в твердом состоянии	670
2. Жидкие сплавы систем с соединениями в твердой фазе	677
3 Упорядочивающиеся твердые растворы	679

ВВЕДЕНИЕ

Атомная или молекулярная структура твердого тела определяется характером сил, действующих между частицами. В основе кристаллохимии лежит идея о соответствии типа химической связи и кристаллической структуры твердого тела или молекулы.

Термодинамический метод позволяет количественно оценить энергию межатомных связей, но только в том случае, когда структура известна и равновесна.

Между тем, практические задачи требуют часто предсказания термодинамических свойств конденсированных тел и установления связи этих свойств структуры тела на основе простых, известных, легкодоступных данных. Полное решение такой проблемы, по-видимому, невозможно без учета всех трех ее сторон: кристаллохимического соответствия типа связи и кристаллической структуры, теоретического анализа законов взаимодействия частиц и проверки соответствия теоретических выводов с экспериментальными данными термодинамического исследования.

До сих пор не обращалось достаточного внимания на такую же связь термодинамических свойств металлических сплавов со структурой и типом связи.

В последнее время, в связи с разработкой проблемы жаропрочных сплавов и проблемы полупроводниковых соединений, наметилось развитие экспериментальных и теоретических работ по изучению связи между структурой и термодинамикой сплавов. Сюда, в первую очередь, относятся работы по статистической теории упорядочивающихся сплавов и экспериментальные работы по изучению ближнего порядка в сплавах.

Поэтому целесообразно осветить вопросы связи между структурой и термодинамикой металлических сплавов в физико-химическом и физическом аспектах. Здесь можно выделить несколько более или менее самостоятельных, но имеющих тесную связь между собой разделов.

Во-первых, расчет равновесных термодинамических свойств сплавов основанный на данных о свойствах атомов в теории растворов и сплавов, по-видимому, должен опираться на статистический метод. Следует обратить внимание на более или менее удобные статистические методы расчета термодинамических функций сплавов.

Наиболее рациональные статистические методы требуют либо определения на опыте, либо теоретического расчета структуры сплава или раствора. В связи с этим возникает проблема установления связи структуры и термодинамических свойств сплавов.

Кристаллохимия дала возможность значительно углубить наши знания о химической связи и связанных с ней закономерностях в строении молекул и кристаллов. Можно ожидать, что количественная характеристика химической связи при помощи термодинамических данных в сопоставлении со структурой сплава поможет систематизации и обобщению наших знаний о твердых и жидкких металлических сплавах.

1. ТЕРМОДИНАМИКА ЖИДКИХ СПЛАВОВ С ЭВТЕКТИКОЙ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Образование сплава из чистых металлов по реакции



сопровождается изменением свободной энергии системы

$$\Delta F = -RT \ln K_p, \quad (2)$$

где K_p — константа равновесия; теплосодержания

$$H_{M_a X_b} = (aH_M + bH_X) = \Delta H_T \quad (3)$$

или

$$\Delta H_T = RT^2 \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \quad (4)$$

и энтропии

$$\Delta S_T = R \left(T \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} - \ln K_p \right). \quad (5)$$

Экспериментальное определение теплоты образования сплава может быть осуществлено путем измерения выделяющегося тепла непосредственно в калориметре.

Энтропия образования сплава может быть определена из теплоемкостей по формуле:

$$\Delta S_T = \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT + S_0 \quad (6)$$

где $S_0 = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)$ — позиционная энтропия смешения, обычно учитываемая в случае твердых или жидкких растворов, но не для соединений стехиометрического состава.

Вообще говоря, выражение (6) неверно, так как нельзя в принципе разделять «позиционную» и «колебательную» энтропию. Поэтому лучше всего энтропию, а также и энтальпию образования сплава определять косвенным путем по формулам (4) и (5) находя экспериментально K_p .

При изучении термодинамических свойств сплавов обычно используют понятия изменения парциальной свободной энергии

$$\Delta \mu = \mu_p - \mu_0$$

где μ_p — химический потенциал данного компонента в сплаве, а μ_0 в чистом состоянии; парциальной энталпии

$$\overline{\Delta H} = T^2 \frac{\partial (\Delta \mu / T)}{\partial T} \quad (7)$$

и парциальной энтропии

$$\overline{\Delta S} = - \frac{\partial \Delta \mu}{\partial T}. \quad (8)$$

Обычно экспериментально измеряют либо электродвижущую силу элемента:

$$M_I | M_{\text{ион}}^+ | (M_I M_{II}) \text{ сплав}, \quad (9)$$

связанную с величиной $\Delta \mu$ соотношением

$$\Delta \mu = -z \cdot 23066 E \quad (10)$$

либо давление пара одного из компонентов сплава в чистом состоянии p_0 и в растворе p_1 .

В этом случае

$$\Delta p = RT \ln p_1/p_0. \quad (14)$$

По формулам (7) и (8) находят величины изменений парциальных термодинамических функций. Интегральные термодинамические функции, рассчитанные на 1 г.-атом сплава, связаны с парциальным соотношением

$$\Delta G = N_1 \overline{\Delta G}_1 + N_2 \overline{\Delta G}_2. \quad (12)$$

Таким образом, при образовании сплава свободная энергия системы и химический потенциал каждого из компонентов всегда уменьшаются; изменения энталпии характеризуют изменения энергии связи между атомами, изменения энтропии — степень хаотичности расположения атомов. И первая и вторая функции связаны с силами взаимодействия между атомами и с атомной структурой сплава.

В настоящей статье мы ограничимся рассмотрением связи термодинамических свойств сплавов с ближним порядком. Такое ограничение оправдано с одной стороны тем, что силы, действующие между атомами, — короткодействующие силы, с другой стороны тем, что ближний порядок также определяется дальним порядком.

Под ближним порядком обычно понимают число и сорт атомов-соседей данного атома в первой, второй, в крайнем случае, третьей координационной сфере.

В жидких металлах и сплавах ближний порядок определяется радиальной функцией распределения атомов $\rho(r)$, дающей распределение атомов в пространстве около какого-либо атома, положение которого выбрано за начало координат. При помощи радиальной функции распределения можно определить число атомов, находящихся в шаровом слое $4\pi r^2 dr$, расположенном на расстоянии r от центрального атома:

$$dn = \rho(r) 4\pi r^2 dr.$$

В соответствии с таким определением радиальной функции распределения координационное число жидкости равно:

$$z_1 = \int_{r_1}^{r_2} \rho(r) 4\pi r^2 dr, \quad (13)$$

где r_1 , r_2 — расстояния по радиусу от данного атома до внутренней и внешней границы сферического координационного слоя.

Радиальная функция распределения определяется опытным путем по рассеянию рентгеновских или электронных лучей жидкостью¹.

В соответствии с результатами экспериментальных исследований структуры жидких сплавов можно ожидать, а для некоторых систем точно установить, наличие «микрогетерогенности», «расслаивания» в пределах ближнего порядка.

Картина такого явления проста, — в пределах ближайших соседей атом одного рода окружен атомами того же рода. Само собой понятно, что эта картина представляет статистически среднее состояние, а, следовательно, равновесное, т. е. характеризуемое минимумом свободной энергии.

Иногда делаются попытки описать это явление при помощи понятий и формул теории флюктуаций, причем именно кластерное образование относят к флюктуациям. Подразумевается, очевидно, что равновесным распределением при данных условиях является равномерное, хаотическое распределение атомов того и другого сорта.

Против такого изложения фактов можно возразить следующее. Во-первых, эта картина получена из данных о дифракции либо рентгеновских, либо электронных лучей. А эти данные характеризуют равн-

весное распределение атомов. Во-вторых, с увеличением температуры вероятность флюктуаций увеличивается согласно формуле:

$$W_{\Phi} = c \cdot e^{-A_{\Phi}/kT},$$

где A_{Φ} — работа флюктуации — существенно положительная величина, причем с увеличением температуры A_{Φ} может в основном уменьшаться. Следовательно, ближнее «расслаивание» или молекулярная гетерогенность должна возрастать с температурой, если природа ее флюктуационная. Опыт доказывает противоположное. На рис. 1 изображены

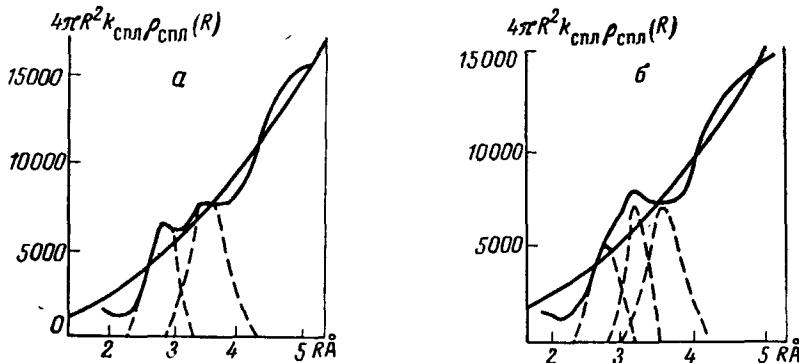


Рис. 1. Радиальная функция распределения для сплава
Al — In; *a* — при 680°, *b* — 750°

радиальные функции распределения для сплава Al—In при двух температурах². Как видно, молекулярная неоднородность с повышением температуры исчезает, уменьшается или совсем исчезает разделение первого максимума на три и вырастает один средний максимум, характеризующий равномерное распределение.

Точно такое же явление мы наблюдаем при изучении термодинамических свойств систем с эвтектикой в твердом состоянии. На рис. 2 приведены данные о теплоте смешения для жидких сплавов кадмия и свинца при двух температурах.

Парциальная теплота смешения для Cd при 350° имеет сложный ход, отнюдь не близкий к ходу кривой для регулярных растворов. При 500° кривая явно выравнивается, на ней нет уже эффектов перегиба или экстремальности. Хотя прямых экспериментальных данных о строении

жидких сплавов Cd—Pb нет, можно все же, по аналогии со сплавами Al—In заключить, что эффект выравнивания кривой ΔH_{Cd} связан с исчезновением молекулярной неоднородности, и, наоборот, сложный ход ΔH_{Cd} при низкой температуре, близкой к кривой ликвидуса, непосредственно связан с наличием ближнего «расслаивания» — молекулярной неоднородностью.

Рис. 2. Парциальная теплота образования сплавов Cd—Pb для кадмия;
1 — при 623°К, 2 — при 773°К

экспериментальных данных о строении жидкого сплава Cd—Pb нет, можно с полной достоверностью установить из термодинамических данных наличие молекулярной неоднородности типа «расслаивания» в жидким состоянии. Это, по-видимому, связано с тем, что для разных систем полная

широкую область эвтектики на диаграмме состояний, можно с полной достоверностью установить из термодинамических данных наличие молекулярной неоднородности типа «расслаивания» в жидким состоянии. Это, по-видимому, связано с тем, что для разных систем полная

смешиваемость или хаотическое распределение разнородных атомов наступает при различных температурах.

Так, например, для системы Zn — Sn нельзя однозначно установить структуру сплава. По-видимому, почти все сплавы системы Zn — Sn в жидком состоянии обладают хаотическим распределением атомов разного рода. Соответственно с этим парциальная теплота смешения³ изображается почти прямой линией. Только в области малых концентраций олова наблюдается отклонение от прямой. Интегральная теплота смешения изображается несимметричной кривой, максимум которой сдвинут от состава 1 : 1 к составу ~0,6 ат. долей цинка. Таким же сдвигом максимума кривой интегральных теплот смешения характеризуются и другие эвтектические системы. Таким образом, система Zn — Sn характеризуется хотя и заметным, но слабым молекулярным «расслоением».

Для системы Pb — Sn можно показать вполне однозначное соответствие квазиэвтектической структуры жидких сплавов и термодинамических свойств. По данным Данилова⁴ и Скрышевского⁵, сплавы Pb — Sn характеризуются большой степенью неоднородности в ближнем порядке.

Термодинамические исследования показали⁶, что интегральная теплота смешения жидких сплавов Pb — Sn имеет ход кривой зависимости от концентрации, симбатный ходу кривой теплот образование для твердых сплавов (рис. 3).

На диаграмме состояния системы Pb — Sn имеются две узкие области твердых растворов свинца в олове и олова в свинце. Соответственно этому интегральная кривая теплоты образования твердых сплавов имеет две ветви: положительную и отрицательную. Такие же две ветви имеет кривая теплоты смешения для жидких сплавов.

Таким образом, характер взаимодействия атомов цинка и олова, а также ближний порядок в жидких сплавах свинца и олова те же, что и в твердых сплавах.

Такой же характер термодинамических свойств имеет система Pb — Sb⁷, которая характеризуется диаграммой состояния, аналогичной диаграмме состояния системы Pb — Sn. Здесь также образуются два раствора, теплоты образования которых имеют разные знаки.

Рассмотренные системы Pb — Sn и Pb — Sb дают сплавы со закономеренным ходом теплоты смешения в жидким состоянии. Назовем их сплавами первого типа.

Иной характер термодинамических функций в жидким состоянии имеют те эвтектические сплавы, которые обычно не характеризуются наличием твердых растворов с двух сторон диаграммы состояния.

Как уже указывалось выше, максимум интегральной теплоты смешения смешен в сторону одного из компонентов, и сам максимум часто приобретает характер пологой ступени. Особенно отчетливо это наблюдается для сплавов Cd — Bi и Ag — Pb. Парциальная теплота смешения для кадмия и серебра в этих системах имеет в центральной области концентраций пологий ход (рис. 3 и 4)^{8, 11, 12}.

Нерегулярную зависимость парциальной теплоты смешения для Cd и Ag от концентрации можно аналитически отразить уравнением, данным в работе Евсеева¹¹, если подобрать эмпирически константы, характеризующие отклонение распределения атомов разных сортов от хаотического распределения.

Согласно указанной выше работе¹¹ парциальная теплота смешения выражена формулой:

$$\overline{\Delta H}_1 = \overline{\Delta H}_{\infty} \cdot x_2 + \frac{x_1 A x_1 \cdot x_2 e^{-Ax_1x_2/kT} + x_2 B x_1 x_2 e^{-Bx_1x_2/kT}}{x_1 e^{-Ax_1x_2/kT} + x_2 e^{-Bx_1x_2/kT}}. \quad (14)$$

Здесь $\overline{\Delta H}_{\infty}$ — парциальная теплота смешения при бесконечном разведении раствора первого компонента во второй, находящаяся из опыта.

На основании данных о коэффициенте активности при нескольких концентрациях можно подобрать значения коэффициентов A и B уравнения (14) и, подставив их в формулу рассчитать парциальную теплоту смешения.

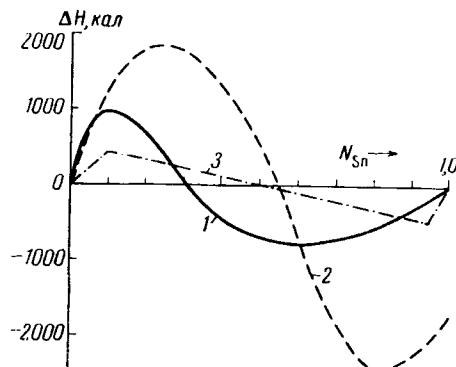


Рис. 3. Теплота образования сплавов Zn—Pb при 1030°К. 1 — интегральная для жидких сплавов, 2 — парциальная для свинца, 3 — интегральная для твердых сплавов

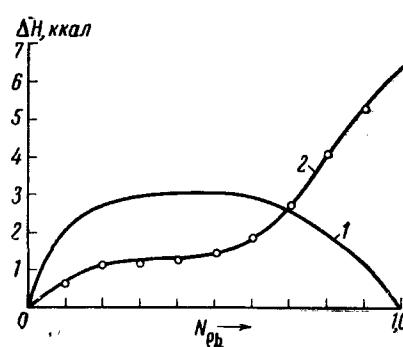


Рис. 4. Теплота образования сплавов Pb—Ag: 1 — интегральная, 2 — парциальная

На рис. 5 дано сопоставление рассчитанной парциальной теплоты смешения для кадмия в системе Cd—Bi с опытными данными. Теоретическая кривая рассчитана по уравнению:

$$\Delta\bar{H}_{Cd} = 650 \cdot x_2 + \frac{961x_1^2x_2e^{-0,714x_1x_2} - 1222x_1x_2^2e^{-0,908x_1x_2}}{x_1e^{-0,714x_1x_2} + x_2e^{+0,908x_1x_2}}, \quad x_1, x_2$$

Согласие опытных данных и теоретической кривой хорошее. Это указывает на то, что формула (14) в общем случае правильно отражает влияние упорядочения в расположении атомов на термодинамические свойства сплавов.

Однако не во всех случаях можно ограничиться первым приближением зависимости структуры раствора от концентрации.

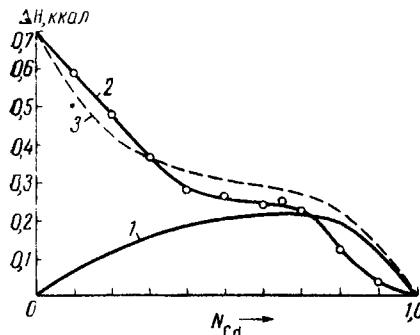
Интересно было бы выразить зависимость термодинамических функций от концентрации формулой (14), подставляя в нее экспериментальные данные о структуре растворов. Однако здесь имеется одно существенное препятствие. Для большинства случаев из данных по дифракции лучей в жидким сплавах нельзя рассчитать точно число соседей различного рода, необходимое

Рис. 5. Теплота образования сплавов Cd—Bi: 1 — интегральная, 2 — парциальная для кадмия, 3 — теоретическая кривая

для расчета энергии взаимодействия в сплавах. Таким образом, приходится довольствоваться общими сведениями о характере структуры жидким сплавов.

Вторым затруднением в теоретическом расчете термодинамических функций сплавов является отсутствие достаточно применимой практически теории сил сцепления в конденсированных телах, в частности в металлах.

В настоящее время можно лишь сопоставить термодинамические данные со структурой сплава, данные о которой мы получаем при помо-



ши рентгеноструктурного и электронографического анализа. До настоящего времени изучены структуры лишь несколько жидким сплавов.

Структуры жидким сплавов Al—Sn исследовали Бублик и Бунтарь¹² методом электронографии. На кривых радиальных функций распределения для сплавов ясно различаются три максимума в соответствии с расстояниями Al—Al, Al—Sn, Sn—Sn (см. табл. 1).

В твердом состоянии сплавы алюминия с оловом дают широкую область эвтектики на диаграмме состояний. В жидкости, как видно из табл. 1, также преимущественными соседями являются одноименные атомы, хотя и образуются непрерывные жидкые растворы. r_0 — в табл. 1, означает преимущественное расстояние пары атомов в жидкости.

Термодинамическое исследование жидким сплавов Al—Sn¹³ проведено неполностью. Температура, при которой проводились исследования, слишком высока для того, чтобы эффект молекулярной неоднородности сильно сказался на форме кривой теплоты смешения. Но все же характерный для эвтектических сплавов сдвиг максимума кривой ΔH можно наблюдать.

Скрышевский⁵ исследовал строение сплавов Bi—Pb эвтектического состава (рис. 6). Ранее Даниловым и Радченко¹⁴, качественно, по кривым интенсивности рассеяния рентгеновских лучей была установлена

тенденция к объединению одноименных атомов в сплаве эвтектического состава. Скрышевский количественно показал, что в сплаве эвтектического состава существуют два типа упаковки атомов: со структурой чистого висмута и со структурой чистого свинца.

Теплота смешения для сплавов свинца с висмутом¹⁵ не дает больших отклонений от регулярности, но парциальная теплота смешения для свинца изображается кривой зависимости от концентрации с некоторой выпуклостью, что может быть отнесено к наличию квазиэвтектической структуры сплавов. Расчет парциальной теплоты смешения по формуле (14) хорошо согласуется с опытными данными. Так как формула (14) отражает функциональную зависимость

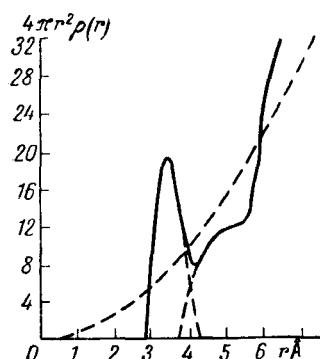


Рис. 6. Радиальная функция распределения для сплава Bi—Pb

термодинамических функций от структуры сплава, то из согласия расчетных и экспериментальных данных следует сделать вывод об отклонении структуры сплавов Bi—Pb от равномерного распределения атомов разных сортов.

Систему Pb—Sn исследовали Данилов¹⁶ и более подробно Скрышевский⁵. В сплаве эвтектического состава найдено, что площадь под первым максимумом кривой радиального распределения соответствует сумме площадей для чистых металлов. Максимум наблюдается при $r = 3,26\text{ \AA}$. Следовательно, ближний порядок в сплаве близок к ближнему порядку в чистых металлах.

Однако, как мы видели уже (рис. 3), ход зависимости кривой теплоты смешения от концентрации для жидким сплавов Pb—Sn указывает на наличие в сплавах в жидким состоянии структур первичных твердых растворов. Это означает, что у каждого атома не все ближайшие соседи одного с ним рода. Подсчитать состав первой координационной сферы в настоящем время не удается. Этому препятствует трудность интерпре-

ТАБЛИЦА 1

Координационные числа
для сплавов Al—Sn (60% Al)

	n	$r_0 \text{ \AA}$
Al—Al	10,0	2,70
Al—Sn	1,0	3,05
Sn—Sn	6,2	3,40
Sn—Al	1,5—1,6	3,05

тации экспериментальных данных о структуре жидких сплавов и малая точность в определении площади под максимумом кривой радиального распределения.

Сплавы Sn — Bi¹⁷ исследовались электронографически. Найдено, что только у сплава эвтектического состава можно найти ближнее упорядочение типа расслаивания. Для всех остальных сплавов лучше подходит модель хаотически распределенных атомов различного рода.

Соответственно этому кривая зависимости теплоты смешения от концентрации имеет максимум при концентрации 1:1 и лишь малую асимметрию в сторону висмута¹⁸. По-видимому, и по структуре и по термодинамическим данным система близка к регулярной, а некоторое «расслоение» при концентрации эвтектики обусловлено тем, что структура исследовалась при температуре достаточно низкой для возможности

существования квазиэвтектики, близкой к температуре ликвидуса.

Структура сплавов системы Zn — Sn¹⁹ исследована Лашко при нескольких концентрациях. Найдено, что структура этих сплавов близка к хаотическому распределению атомов. Во всяком случае, в этих сплавах трудно установить упорядочение.

Парциальная теплота смешения для цинка³ в широком интервале концентраций может быть аппрокси-

мирована прямой. Однако кривая интегральных теплот смешения имеет максимум при концентрации 0,6, а не 0,5 атомных долей Sn, что указывает на нерегулярность термодинамических свойств системы.

Легко заметить, что не только концентрационная зависимость теплоты смешения для рассмотренных систем имеет особенности по сравнению с редко осуществляющимся случаем регулярной системы. Многие системы, образующие в твердом состоянии эвтектику, обнаруживают сложный ход зависимости коэффициента активности от концентрации. Статистическая теория¹¹ дает выражение для коэффициента активности в случае существования двух родов ячеек:

$$\lg k_1 = \lg \{x_1 \cdot e^{-(E_{11} - E_{10})/kT} q_{11} + x_2 \cdot e^{-(E_{12} - E_{10})/kT} q_{12}\}. \quad (15)$$

Поэтому зависимость коэффициента активности от концентрации определяется зависимостью E_{11} и E_{12} от концентраций, а, следовательно, структурой раствора или ближним порядком в расположении атомов, если считать, что силы, действующие между атомами, достаточно короткодействующие.

Вагнер²⁰ обратил внимание на то, что формулы квазихимического метода не удовлетворяют представлению $\lg k_{Cd}$ в зависимости от концентрации в системе Cd — Sb. То же можно сказать о зависимости $\lg k_{Cd}$ в системе Bi — Cd (рис. 7).

Для многих эвтектических сплавов, например, Ag — Pb, Pb — Sn, Pb — Sb можно найти сложную зависимость коэффициента активности от концентрации. Приняв приближенную зависимость E_{11} и E_{12} от концентрации, подобную той, которая принята при расчете парциальной теплоты смешения, можно удовлетворительно представить концентрационную зависимость $\lg k$ для этих сплавов.

Таким образом, рассматривая имеющийся в настоящее время материал по структуре жидких сплавов и сопоставляя его с термодинамическими свойствами этих же сплавов, мы можем сделать заключение, что в общем случае наблюдается соответствие структуры и термодина-

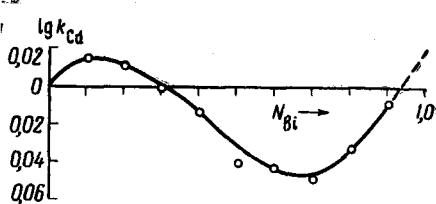


Рис. 7. Зависимость коэффициента активности кадмия от концентрации в системе Bi — Cd

мических свойств. Статистическая теория растворов позволяет вскрыть эту связь, используя определенную модель молекулярной структуры. Однако для теоретического расчета термодинамических свойств жидких сплавов не имеется достаточно данных, а установление структуры жидких сплавов также является еще весьма сложным делом.

В заключение затронем вопрос о так называемых «положительных» и «отрицательных» отклонениях активности от закона Рауля. Очень часто «отрицательные» отклонения активности от атомной доли связывают с наличием интерметаллического соединения или образования групп атомов типа интерметаллического соединения в жидкой фазе. Наоборот, положительные отклонения связываются с тенденцией растворов к расслаиванию. Это неправильное мнение высказывают некоторые авторы, основывающиеся на ранних сообщениях Тейлора²¹ и Вагнера²².

Сопоставляя кривые $\lg k$ для систем Cd—Bi, Sn—Pb с данными о структуре этих эвтектических сплавов, мы находим, что для систем, стремящихся к расслаиванию, активности компонентов могут иметь как положительные, так и отрицательные отклонения от закона Рауля. Эти отклонения обусловлены структурой одного типа упорядочения — типа «расслаивания». Поэтому судить об упорядочении структуры по типу «расслаивания» или по типу «соединения» можно лишь на основании полного анализа термодинамических данных при помощи формул типа (14), (15).

Заключение о структуре раствора, выведенное на основании данных только о концентрационной зависимости активности, отнюдь нельзя считать достоверным.

2. ЖИДКИЕ СПЛАВЫ СИСТЕМ С СОЕДИНЕНИЯМИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Целесообразно сопоставить данные о строении жидких сплавов, которые характеризуются наличием в твердой фазе одного или нескольких соединений, с термодинамическими данными. Указанные соединения могут быть как бертолидами, так и дальтонидами. Исходя из общего положения, высказанного Даниловым⁴, о соответствии структуры жидких и твердых сплавов, мы можем предположить наличие у жидких и твердых сплавов упорядочения типа соединения, т. е. что структура жидких сплавов в пределах ближнего порядка подобна структуре соединения в твердой фазе.

Система Au—Sn характеризуется наличием в твердой фазе соединений AuSn, AuSn₂, AuSn₄.

Скрышевский⁵ и Хендус²³ исследовали структуру жидких сплавов состава AuSn рентгенографически. Было найдено, что каждый атом Sn окружен 6,5 атомами Au, а атом Au окружен также 6,5 атомами Pb. Исследования проводились при 430°, т. е. вблизи температуры ликвидуса.

Найденное распределение атомов в жидким сплаве соответствует расположению атомов в твердом сплаве того же состава. Конечно, как и в случае сплавов с эвтектикой, указанное атомарное распределение не должно осуществляться полностью. Часть атомов Sn может занимать места Au и наоборот. Структурные данные не позволяют точно рассчитать число ближайших соседей того и другого рода.

Теплота смешения для сплавов Au—Sn определенная при 550°²¹, не показывает, однако, отклонений от регулярности. Это трудно объяснить, тем более, что ряд других однотипных сплавов дает весьма ощутимые эффекты. Клеппа²⁴ нашел, что энтропийная доля Sn при 550° имеет своеобразную зависимость от концентрации. Фрост²⁵ связывает это с упорядочением в жидкой фазе.

Сплавы системы Cd—Sb в твердом состоянии характеризуются наличием соединений CdSb и Cd₃Sb₂. Структурные исследования жидких сплавов этой системы не проводились, однако по аналогии с системой

Al—Sn следует ожидать ближнего упорядочения и в этих сплавах.

Сопоставление термодинамических данных^{26, 27} для твердых и жидкого сплавов (рис. 8) дает возможность сделать вывод об одинаковом характере структуры в жидком и твердом состояниях. При образовании жидких сплавов при эвтектической концентрации теплота образования положительна. Дальнейший ход кривой теплоты смешения поразительно напоминает ход кривой теплоты образования твердых сплавов. Следовательно, в жидких сплавах существует ближнее упорядочение типа соединения.

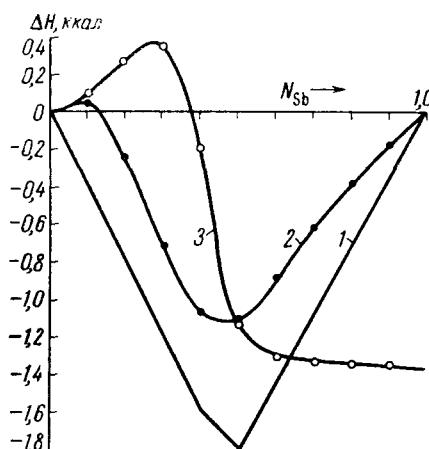


Рис. 8. Теплота образования сплавов Cd—Sb: 1 — интегральная для твердых сплавов, 2 — интегральная для жидкого сплава, 3 — парциальная для Cd

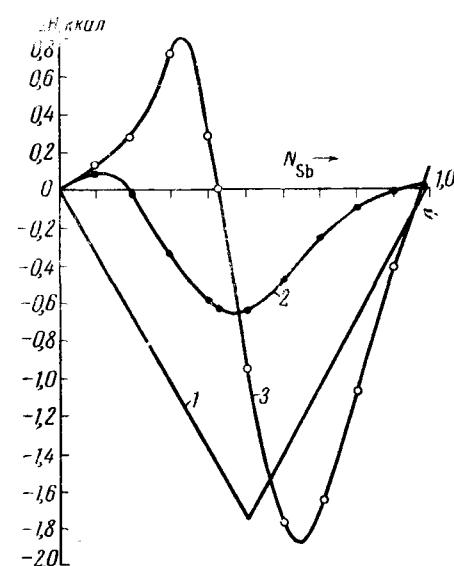


Рис. 9. Теплота образования сплавов Zn—Sb: 1 — интегральная для твердых сплавов, 2 — интегральная для жидкого сплава, 3 — парциальная для Zn

В сплавах системы Zn—Sb образуется три соединения, лежащие по составу между 0,5 и 0,6 ат. долями цинка. На рис. 9 приведена теплота образования твердых сплавов при 20° и интегральная теплота смешения для жидких сплавов Zn—Sb. Здесь мы опять находим соответствие зависимости хода теплоты образования сплавов от концентрации для твердых и жидких сплавов. Соответственно этому можно говорить о близости структуры твердых и жидких сплавов в пределах ближнего порядка. Структурные исследования жидких сплавов Zn—Sb не проводились.

Обращает на себя внимание своеобразный ход зависимости парциальной теплоты смешения для Zn и Cd от концентрации. Резкий перегиб ΔH_{Cd} в области соединений свидетельствует о перестройке структуры одной из «микрофаз», или, если так можно выразиться, кластерной неоднородности молекулярных размеров, соответственно тому, как это происходит в твердых сплавах.

Аналогичные описанным выше соотношения теплот образования жидких и твердых сплавов наблюдаются для системы сплавов Bi—Mg^{29, 30}.

Образование соединения Mg₃Bi₂ в твердой фазе характеризуется максимумом ΔH при отношении компонентов 3:2. Такой же максимум наблюдается в случае жидких сплавов при той же концентрации. Кривая парциальной теплоты смешения для Mg имеет перегиб при отношении 3:2.

Следует ожидать, что в жидких сплавах Mg—Bi можно обнаружить структурное соответствие с твердыми сплавами.

Соединения Mg_3Bi_2 и Mg_3Sb_2 обладают однотипной структурой в твердом состоянии. В соответствии с этим, термодинамические функции этих соединений подобны. Поэтому интегральные и парциальные теплоты образования сплавов Mg — Sb имеют тот же ход зависимости от концентрации^{27, 31}, какой наблюдается для системы Mg — Bi .

В жидким состоянии кривые термодинамических функций системы Mg — Sb сохраняют тот же общий вид, что и для твердого состояния, из чего также можно сделать вывод о сходстве структуры жидкого и твердого состояний системы Mg — Sb .

Не меньший интерес, чем две только что рассмотренные системы представляют системы Mg — Pb и Mg — Sn . В твердом состоянии эти системы образуют соединения Mg_2Pb и Mg_2Sn , которые, как и соединения магния с висмутом и сурьмой, образуются по правилу валентности и имеют решетку типа антифлюорита.

Рассматривая термодинамические свойства^{13, 15, 28, 29} этих соединений, мы можем вновь утверждать, что и в этом случае сохраняется их подобие в жидким и твердом состояниях, что безусловно убеждает в близости структур твердого и жидкого состояний.

Зависимость коэффициента активности от концентрации имеет сложный характер — перегиб на кривой в области концентрации 0,6 ат. долей магния указывает на перестройку структуры с изменением концентрации, что еще раз подчеркивает существование упорядочения типа «соединения» в жидких сплавах.

3. УПОРЯДОЧИВАЮЩИЕСЯ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

Структурные исследования некоторых сплавов привели к открытию явления упорядочения в твердых растворах. Не существует экспериментального критерия для сплавов, способных образовывать упорядоченные растворы. В то же время не все твердые растворы способны упорядочиваться.

Явление упорядочивания обнаруживается по появлению на рентгенограмме дополнительных «сверхструктурных» линий по отношению к линиям рентгенограммы чистого металла с той же решеткой. Простой пример упорядочения — это образование сверхструктуры в сплаве AuCu при отношении компонентов 1:1.

Твердый раствор меди и золота имеет кубическую гранецентрированную решетку, в узлах которой положение любого атома равноправно. При понижении температуры для атомов меди оказывается энергетически более выгодным иметь ближайшими соседями атомы золота и наоборот. С точки зрения квазихимической теории растворов³¹ это явление характеризуется условием:

$$V_{AB} < \frac{1}{2}(V_{AA} + V_{BB}),$$

где V — межатомный потенциал.

Метод ячеек формулирует это условие следующим образом:

$$E_{11} < E_{12}, \quad E_{22} < E_{21},$$

где E_{ij} — энергия атома i в ячейке j .

В результате структура твердого раствора перестраивается таким образом, что каждый атом меди окружен только атомами золота и каждый атом золота окружен только атомами меди. В случае AuCu при этом не сохраняется решетка твердого раствора — происходит превращение кубической формы в тетрагональную гранецентрированную. В случае же упорядочения сплава AuCu₃ решетка твердого раствора сохраняется, слегка изменяя свои размеры.

Следует отметить, что на диаграмме состояния системы области однородности упорядоченных растворов окружены малыми областями

неоднородности. Это указывает на определенный род фазового перехода порядок — беспорядок.

Согласно первой статистической теории Вильямса и Брэгга^{32, 33} порядок — беспорядок в сплавах относится к фазовому переходу второго рода, который характеризуется конечным скачком теплоемкости. Но в случае перехода второго рода непрерывное изменение термодинамических свойств с изменением температуры не допускает существования гетерогенных областей. Ландау³⁴ показал, что необходимо учитывать изменение симметрии решетки при фазовом переходе второго рода. С точки зрения статистической теории, переход порядок — беспорядок является смешанным фазовым переходом первого и второго рода с не-

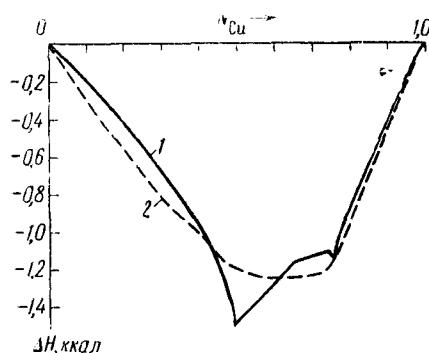


Рис. 10. Интегральная теплота образования сплавов Cu—Au: 1 — ниже температуры упорядочения, 2 — выше температуры упорядочения

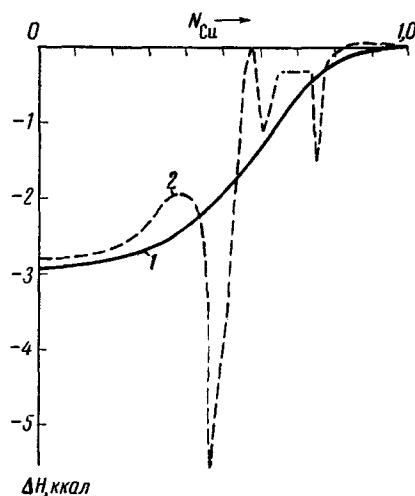


Рис. 11. Парциальная теплота образования сплавов Cu—Au для Cu: 1 — выше температуры упорядочения, 2 — ниже температуры упорядочения

прерывно меняющейся вероятностью обнаружения атомов первого и второго сорта в «своих» и «чужих» местах решетки. Обратимся теперь к термодинамике упорядочивающихся сплавов золота и меди.

Ориани³⁵, Вайбке и Квардт³⁶ исследовали термодинамические свойства упорядоченных сплавов Cu—Au методом э. д. с. На рис. 10, 11 приведены теплоты образования сплавов Cu—Au 380°. Сплавы состава 1:1 и 3:1, соответственно CuAu и Cu₃Au характеризуются максимумами кривой теплот образование, подобно тому, как это наблюдается в случае образования интерметаллических соединений. Отличие заключается в отсутствии заметной прямой зависимости ΔH от концентрации вблизи состава упорядочения.

Характерна зависимость парциальной и интегральной энтропии от концентрации для системы Au—Cu ниже температуры упорядочения (рис. 12, 13). Кривые парциальных энтропий меди и золота антибатны в области определенных концентраций. Пики на кривых парциальных энтропий (рис. 12), по-видимому, относятся к концентрационным границам упорядочения. Для упорядоченных растворов около $N_{\text{Cu}}: N_{\text{Au}} = 1:1$ кривые ΔS_{Au} и ΔS_{Cu} изменяются плавно, вероятно, пропорционально степени дальнего порядка.

На кривой зависимости интегральной энтропии от концентраций (рис. 13) при отношении 1:1 наблюдается минимум, связанный с уменьшением энтропии образования сплава в согласии со статистической теорией. «Позиционная» энтропия образования полностью упорядоченного сплава равна нулю. При температуре 380°, близкой к температуре раз-

упорядочения, очень велики как их позиционные, так и динамические искажения или флюктуации положения атомов.

Таким образом, в соответствии со структурой сплавов термодинамические функции системы Cu—Au в упорядоченном состоянии дают концентрационную зависимость, которая может быть объяснена статистической теорией, учитывающей структуру сплавов.

Другой системой упорядочивающихся твердых растворов, достаточно хорошо исследованной термодинамически, является система Cu—Pt. Здесь также образуются упорядоченные растворы состава CuPt и Cu₃Pt.

Иогансон и Линде³⁷ провели исследование решетки сплавов Cu—Pt и нашли, что неупорядоченные твердые растворы имеют кубическую гранецентрированную решетку. Такую же решетку имеют упорядоченные сплавы состава Cu₃Pt.

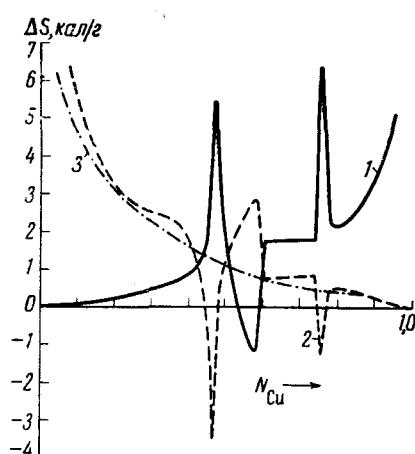


Рис. 12. Парциальная энтропия образования сплавов Cu—Au: 1 — для Au, 2 — для Cu, 3 — для Cu выше температуры упорядочения

В области 40—55 ат % Pt при упорядочении образуется ромбоэдрическая решетка, полученная в результате деформации куба. Между 60 и 75 ат. % Pt образуется кубическая решетка с упорядоченным расположением атомов.

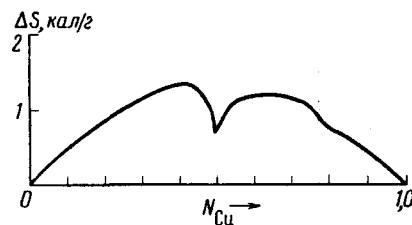


Рис. 13. Интегральная энтропия образования сплавов Cu—Au ниже температуры упорядочения

Парциальная и интегральная энтропии³⁸ образования сплавов имеют концентрационную зависимость, аналогичную концентрационной зависимости энтропии сплавов Au—Cu.

Интегральная теплота образования сплавов Cu—Pt также характеризуется двумя максимумами соответственно при отношениях 1:1 и 1:3.

В упорядочивающихся твердых растворах систем Cu—Au и Cu—Pt выше температуры упорядочения можно предполагать ближний порядок в расположении атомов, так как выше температуры упорядочения вряд ли меняется характер сил взаимодействия между атомами.

Ближний порядок в твердых упорядочивающихся растворах означает преимущественное расположение атомов разного рода вблизи друг друга. Формально мы наблюдаем здесь то же явление упорядочения, которое осуществляется в жидких сплавах, если в твердом состоянии системы дают эвтектическую смесь или интерметаллическое соединение.

Экспериментально ближний порядок в сплавах Cu—Au выше температуры упорядочения исследован Робертсоном³⁹ и Каули⁴⁰. В табл. 2 приведены экспериментальные данные о параметре ближнего порядка α_i для нескольких ближайших сфер около атома, выбранного за центральный.

Число атомов Cu в i -той координационной сфере атома Au можно

определить следующим образом. Возьмем для примера первую сферу:

$$\alpha_1 = 1 - \frac{n_{\text{Cu}}}{m_i \cdot x_{\text{Cu}}} = 1 - \frac{n_{\text{Cu}}}{12 \cdot 0,5} = -0,133.$$

Отсюда легко найти искомое значение $n_{\text{Cu}} = 12 \cdot 0,5 \cdot 1,133 = 6,8$. Если бы был совершенный ближний порядок в первой сфере, то $n_{\text{Cu}} = 8$ и, следовательно, $\alpha_1 = -0,33$; в противоположном случае полного беспорядка $n_{\text{Cu}} = x_{\text{Cu}} \cdot 12 = 6$ и, следовательно,

$$\alpha_1 = 1 - \frac{6}{12 \cdot 0,5} = 0.$$

Приведенные экспериментальные данные дают ясную картину ближнего порядка в сплавах Cu — Au выше температуры упорядочения. Однако с изменением концентрации ближний порядок изменяется плавно, в отличие от изменения дальнего порядка ниже температуры упорядочения. Поэтому и термодинамические функции твердых растворов с изменением концентрации изменяются плавно.

ТАБЛИЦА 2
Данные по монокристаллам.
Сплав Cu—Au

Координатная сфера i	Координатное число m_i	α_i	
		соверш. порядок	425°
1	12	-0,33	-0,133
2	6	1,00	-0,065
3	24	-0,33	0,020
4	22	1,00	0,066
5	24	-0,33	-0,033
6	8	1,00	0,035

ТАБЛИЦА 3
Параметры ближнего порядка в сплавах Cu—Pt

Координатная сфера	Совершенный порядок		α пд.	α эксп. 890°
	число одн. наковых соседей	число неодинаковых соседей		
1	6	6	0	0,00
2	0	6	-1	-0,20 ± 0,06
3	12	12	0	0,00
4	12	0	1	+0,12 ± 0,05

На рис. 10, 11 приведены данные о парциальной и интегральной теплотах образования твердых растворов меди и золота. Общий ход зависимости интегральной теплоты образования сплавов от концентрации совпадает с общим ходом кривой для упорядоченного состояния. Кривая парциальной теплоты образования сплавов для Cu (рис. 10, 11) имеет характерный перегиб при составе 1:1.

О влиянии ближнего упорядочения на термодинамические функции сплавов Cu — Au можно также судить по зависимости избыточной энтропии для меди от концентрации. На кривой наблюдается минимум при составе 1:1, что явно связано с ближним порядком.

Ближний порядок в сплавах Cu — Au влияет также и на ход концентрационной зависимости коэффициента активности. Зависимость $\lg k$ от концентрации для меди напоминает зависимость парциальной теплоты образования сплава для меди от концентрации. Если учесть, что:

$$\lg k = \frac{\overline{\Delta H}}{2,3 \cdot RT} - \frac{\overline{\Delta S}_{\text{изб.}}}{2,3 \cdot R},$$

то это сходство станет понятным. Основное влияние на отклонение активности от концентрации оказывает теплота образования сплава.

Ближний порядок исследован и для сплавов меди с платиной при 890°⁴¹, т. е. выше температуры упорядочения. Экспериментальные данные о параметре ближнего порядка приведены в табл. 3.

Здесь, как и в сплавах Cu — Au, также наблюдается ближнее упорядочение. Интересно, что в этом случае парциальная теплота образования сплава для меди имеет ярко выраженное постоянство значений в широком интервале концентраций, напоминающее хотя и отдаленно, перегиб

на кривой парциальной теплоты для меди в случае сплавов Cu — Au. В начальных участках с обеих сторон рисунка эта кривая совпадает с кривой для упорядоченного состояния, что можно объяснить одинаковым характером структуры первичных растворов ниже и выше температуры упорядочения. Ввиду экспериментально установленного ближнего порядка, сложенное, почти постоянное значение парциальной теплоты образования в средней части кривой нужно отнести за счет влияния упорядочения.

Таким образом, как и в случае жидких сплавов, наблюдается зависимость термодинамических функций сплавов от ближнего порядка и для твердых растворов.

Подобные же соотношения термодинамических свойств твердого раствора и структуры наблюдаются в системе Mg — Cd.

Ближний порядок в этих сплавах экспериментально не исследован. Термодинамические свойства упорядоченных твердых растворов также не изучались. Но для неупорядоченных растворов термодинамические свойства известны⁴². Концентрационная зависимость термодинамических функций для растворов системы Cd — Mg аналогична таковой для сплавов системы Cu — Au. Так как в системе Cd — Mg наблюдается дальний порядок, то аналогию в свойствах сплавов Cu — Au и Cd — Mg следует приписать влиянию ближнего упорядочения.

Структуру упорядоченных сплавов Cd — Mg, CdMg₃ и Cd₃Mg исследовал Делингер⁴³. Два ряда твердых растворов в системе Mg — Cd(α и β) обладают решетками с гексагональной плотной упаковкой кадмия и магния с отношениями осей c/a 1,89 и 1,62 при всех концентрациях; размеры решетки уменьшаются с возрастанием содержания другого компонента. Ниже 253° появляются сверхструктуры. Сплавы состава Cd₃Mg и CdMg₃ обладают решеткой Cd и Mg соответственно, но с упорядоченным распределением атомов. Сплавы вблизи состава MgCd, по-видимому, обладают решеткой Mg и Cd.

Сопоставляя кривые теплот образования для сплавов систем Cd — Mg и Au — Cu выше температуры упорядочения, мы находим между ними большее сходство. Кривая парциальной теплоты смешения для Mg имеет тот же ход концентрационной зависимости, что и кривая $\Delta\bar{H}$ для меди в системе Cu — Au (рис. 11). Следовательно, по аналогии с системой Cu — Au для сплавов Cd — Mg также можно предположить наличие ближнего порядка в расположении атомов выше критической температуры.

Было бы заблуждением считать, что ближний порядок существует только в тех сплавах, в которых ниже критической температуры наблюдается дальний порядок. Причиной появления ближнего упорядочения в расположении атомов являются силы сцепления, а это настолько общая причина, что приведенное выше предостережение относится к любым сплавам с любым типом связи между атомами. Так, экспериментально обнаружен ближний порядок в сплавах Ag — Au⁴⁴, в которых дальний порядок не наблюдался. В табл. 4 приведены данные о числе ближайших соседей в твердых сплавах Ag — Au полученные путем измерения диффузного рассеяния рентгеновских лучей.

Ближнее упорядочение обнаружено также в α -латуни⁴⁵. Так же как и в жидкостях, в твердых сплавах наблюдается упорядочение типа «рас-

ТАБЛИЦА 4
Ближний порядок в сплавах Ag — Au
при 400° (закаленные сплавы)

Состав	Параметр ближнего порядка α_i	Число ближайших соседей атомов Ag около атома Au
AgAu	$\alpha_1 = -0,080$ $\alpha_2 = +0,01$	6,48
Ag ₃ Au	$\alpha_1 = -0,05$ $\alpha_2 = +0,01$	9,45

сливания», которое чаще носит название группирования одинаковых атомов. Экспериментально это явление исследовалось в случае твердых растворов системы Al — Zn и Al — Ag.

Гинье и Уокер⁴⁶ исследовали ближний порядок в сплаве Al — Ag с ~6% Ag в области δ-фазы. В сплаве Al — Ag область δ-фазы представляет собой твердый раствор при 500°. Ниже 450° происходит выделение γ-фазы. Таким образом, можно ожидать, что упорядочение в этих сплавах будет упорядочением типа «расслаивания», т. е. будут образовываться области, богатые либо серебром, либо алюминием.

Оказалось, что микрообласти сплава, богатые серебром, имеют диаметр 16 Å, а области, богатые алюминием, 72 Å. Эти данные можно отнести скорее к слегка отпущененным сплавам, на разной стадии выделения γ-фазы, но можно считать, что и при высоких температурах упорядочение сохраняется, хотя экспериментально это точно не установлено.

Термодинамические данные для δ-фазы системы Al — Ag⁴⁷ недостаточны для того, чтобы проиллюстрировать влияние ближнего упорядочения типа «расслаивания» или группирования на их примере.

Можно считать что ближний порядок в сплавах чаще встречается, чем отсутствует. Это явление влияет не только на термодинамические свойства сплавов, но и на другие их физические свойства. Поэтому так важно установление связи термодинамических свойств и атомной структуры сплавов, что, в свою очередь, может вызвать развитие статистической теории сплавов, необходимой для предсказания свойств сплавов.

Как было установлено выше, явление упорядочения можно в основном подразделить на два типа: «расслаивания» и «соединения». Это относится в равной мере как к жидким, так и к твердым растворам. Между явлением ближнего упорядочения в жидких растворах и структурой в твердом состоянии наблюдается непосредственная связь, что подтверждает гипотезу Данилова и Радченко о соответствии структур жидкого и твердого сплавов.

Совместный анализ термодинамических и структурных данных о жидких сплавах позволяет выяснить справедливость ячеичной статистической теории, основы которой были впервые высказаны Френкелем⁴⁸. Согласно этой теории, атомы в жидкости большую часть времени проводят в колебательном движении внутри «ячейки», образованной другими атомами, подобно движению атомов в твердом теле.

Введение понятия о двух родах ячеек¹¹ позволяет уточнить ячеичную модель жидкости и связать термодинамические данные с данными о структуре жидкости.

Сплавы с эвтектикой дают квазиэвтектические жидкие растворы, сплавы с интерметалликой и в жидкости образуют упаковки атомов, близкие к ближнему порядку в интерметаллическом соединении. «Истинные» растворы с хаотическим распределением атомов разных сортов встречаются реже и при достаточно высоких температурах.

В твердых растворах также наблюдается упорядочение, а термодинамические функции этих сплавов, как и в случае жидкостей, проявляют своеобразную зависимость от концентрации, указывающую на их зависимость от ближнего порядка в расположении атомов, ибо большую роль, по-видимому, играют ближайшие атомы-соседи.

Однако понятие ближнего порядка включает в себя не только число соседей в первой координационной сфере, но и более удаленные атомы — во второй и третьей координационных сферах. Точно оценить вклад этих атомов в энергию взаимодействия пока не представляется возможным, но их влияние все же заметно.

В настоящем обзоре понятие структуры ограничено в основном ближним порядком в расположении атомов в сплавах как в жидких, так и в твердых. Это было сделано ввиду большой роли ближнего порядка, как в жидких сплавах, при выяснении вопросов кристаллизации метал-

лов, так и в твердых сплавах, при рассмотрении явления упрочнения твердых растворов.

Известно, что дисперсионное твердение сплавов связано с субмикрогетерогенностью сплава; взаимодействие дислокаций и скоплений атомов рассматривается как фактор упрочнения.

С точки зрения статистической теории ближний порядок также играет большую роль в определении термодинамических свойств сплавов.

Само собой разумеется, что более полное установление связи структуры и термодинамики сплавов невозможно без учета дальнего порядка. Но такая постановка вопроса была бы слишком широка для рамок одной статьи. Поэтому материал данного обзора был сознательно ограничен.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, ГИТЛ, М.—Л., 1952.
2. А. И. Бублик, А. Г. Бунтарь, Кристаллография, 3, в. 1, 32 (1958).
3. N. W. Taуlοг, J. Am. Chem. Soc., 45, 2865 (1923).
4. В. И. Данилов, Строение и кристаллизация жидкостей, Изд. АН СССР, 1956.
5. А. Ф. Скрышевский, Вопросы физики металлов и металловедения, Изд. АН УССР, 1957.
6. Г. Ф. Воронин, А. М. Евсеев, ЖФХ, 33, 2245 (1959).
7. H. Seltz, B. J. De-Witt, J. Am. Chem. Soc., 61, 2594, 3170 (1939).
8. S. Mellglöp, J. Am. Chem. Soc., 74, 5037 (1952).
9. А. В. Никольская, Я. И. Герасимов, ЖФХ, 28, 713 (1954).
10. А. А. Грановская, А. П. Любимов, там же, 27, 1437 (1953).
11. А. М. Евсеев, там же, 33, 112 (1959).
12. А. И. Бублик, А. Г. Бунтарь, Кристаллография, 2, 255 (1957).
13. M. Kawakami, Sci. Rep. Tōhoku Univ., 19, 521 (1930).
14. В. И. Данилов, И. В. Радченко, ЖЭТФ, 7, 1158 (1937).
15. C. Wagner, G. Engelhardt, Ztschr. Phys. Chem., A 159, 241 (1932).
16. В. И. Данилов, А. И. Зубко, А. И. Данилова, ЖЭТФ, 19, 243 (1949).
17. Н. В. Алексеев, Я. И. Герасимов, ДАН, 121, 488 (1958).
18. H. Seltz, F. J. Dunkerley, J. Am. Chem. Soc., 64, 1392 (1942).
19. А. С. Ташко, Вопросы физики металлов и металловедения, Изд. АН УССР, 1957 г.
20. К. Вагнер, Термодинамика сплавов, ГИТИ, М., 1957.
21. N. W. Teуlοg, J. Am. Chem. Soc., 45, 2865 (1923).
22. C. Wagner, G. Engelhardt, Ztschr. Phys. Chem., A 159, 241 (1932).
23. H. Henders, Ztschr. Naturforsch., 20, 505 (1947).
24. O. I. Kleppa, J. Am. Chem. Soc., 71, 3275 (1949); 72, 3346 (1950).
25. Б. Р. Т. Фрост, сб. Успехи физики металлов, т. II, ГИТИ, М., 1958.
26. О. Kubaschewski, F. Weibke, Thermochemie der Legierungen, Berlin, 1943.
27. H. Seltz, B. I. De-Witt, J. Am. Chem. Soc., 60, 1305 (1938).
28. О. Kubaschewski, A. Walter, Ztschr. Electrochem., 45, 630, 732 (1939).
29. W. Seltz, О. Kubaschewski, там же, 43, 743 (1937).
30. F. A. Vetter, О. Kubaschewski, там же, 57, 243 (1953).
31. А. Г. Самойлович, Термодинамика и статистическая физика, ГИТИ, М., 1955.
32. W. L. Bragg, E. I. Williams, Proc. Roy. Soc., A 145, 699 (1934).
33. У. Л. Брэгг, Усп. физ. наук, 6, 977 (1936).
34. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 7, 19, 627 (1937).
35. K. A. Ogilpi, Acta Metallurgica, 2, 608 (1954).
36. F. Weibke, U. von Quardt, Ztschr. Elektrochem., 45, 715 (1939).
37. C. H. Johanson, I. O. Linde, Ann. Physik, 78, 439 (1925); 82, 452, 459 (1927).
38. F. Weibke, H. Matthes, Ztschr. Elektrochem., 47, 421 (1941).
39. Сб. Современные физические методы в металловедении. ГИТИ, М., 1956.
40. I. M. Cowley, J. Appl. Phys., 21, 24 (1950).
41. С. В. Walker, там же, 23, 118 (1952).
42. F. A. Trumbore, W. E. Wallace, R. S. Craig, J. Im. Chem. Soc., 74, 132 (1952).
43. U. Dehlinger, Ztschr. anorg. allg. Chemie, 194, 223 (1930).
44. N. Norman, B. E. Warren, J. Appl. Phys., 22, 483 (1951).
45. C. E. Birchenall, Trans. Am. Inst. of Min. a. Met. Eng., 171, 167 (1947).
46. С. В. Walker, A. Guinier, С. г., 234, 2379 (1952).
47. I. Chipman, T. P. Florids, Acta Metall., 3, 456 (1955).
48. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкости, М.—Л., 1945.