

В. Юм-Розери

ВВЕДЕНИЕ  
В ФИЗИЧЕСКОЕ  
МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ



© 1980

# ELEMENTS OF STRUCTURAL METALLURGY

WILLIAM HUME-ROTHERY

*Isaac Wolfson Professor of Metallurgy  
University of Oxford*

Institute of Metals  
Monograph and Report Series  
No. 26

1961

THE INSTITUTE OF METALS  
17 BELGRAVE SQUARE, LONDON, S.W.1

# ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

В. ЮМ-РОЗФРИ

*Перевод с английского.*

В. М. ГЛАЗОВА и С. Н. ГОРИНА



ИЗДАТЕЛЬСТВО · МЕТАЛЛУРГИЯ · 1965

## АННОТАЦИЯ

В книге кратко излагаются основные вопросы современной теории атома и электронной структуры кристаллов, описываются кристаллические структуры идеальных и реальных кристаллов, рассматривается теория дислокаций и физические свойства металлов и сплавов. Обсуждаются закономерности взаимодействия между компонентами в сплавах и вопросы фазового равновесия в различных системах. Подробно описываются промежуточные фазы.

Книга рассчитана на широкий круг инженеров заводов и научно-исследовательских институтов, а также на студентов и аспирантов вузов, специализирующихся по металлургии, металловедению и физике металлов.

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ПЕРЕВОДУ

Исключительно высокие темпы развития нашей промышленности в связи с грандиозной программой построения коммунизма, намеченной нашей партией, требует подготовки большой армии высококвалифицированных инженерных кадров. В связи с этим весьма полезным является предлагаемая вниманию советского читателя книга В. Юм-Розери, который еще в 1945 г. писал: «Успех будет принадлежать металлургии той страны, инженеры которой сумеют усвоить идеи современной электронной теории металлов. Если же металлургия останется под контролем людей, не понимающих новых идей, то легко может случиться, что металлурги внезапно встретятся с новыми и лучшими сплавами, созданными помимо них, и, как им может с первого взгляда показаться, в результате простой удачи. В действительности же это явится результатом плодотворного применения теории сплавов к практическим проблемам».

Со времени этого высказывания В. Юм-Розери прошло около двадцати лет. За этот период разрыв между «практиками» и «теоретиками» значительно сократился благодаря подготовке инженерных кадров, владеющих основами современного физического металловедения.

В СССР проблема, о которой писал В. Юм-Розери, была поставлена давно. Неслучайно еще в 1949 г. Металлургиздатом была выпущена книга Я. С. Уманского, Б. Н. Финкельштейна и М. Е. Блантера «Основы физического металловедения», которая по существу явилась одним из первых фундаментальных учебников по данному предмету. С тех пор или даже несколько ранее физическое металловедение наряду с общим металловедением стало одним из ведущих предметов при подготовке инженера-металлурга. Формированию специалистов этого направления немало способствовали книги В. Юм-Розери, большинство которых систематически переводилось на русский язык. Советскому читателю хорошо знакомы такие книги В. Юм-Розери, как «Структура металлов и сплавов» (1938 г.), «Электроны и

металлы» (1949 г.), «Атомная теория для металлургов» (1955 г.) и др., в которых рассматриваются отдельные разделы физического металловедения.

Предлагаемая вниманию читателей книга представляет собой краткий учебник по физическому металловедению, в котором автор с присущей ему лаконичностью в ясной форме и с большим мастерством излагает основные положения данного предмета. Книга написана в форме, доступной широкому кругу читателей, не имеющих специальной математической подготовки. Вместе с тем это не популярное изложение. Книга написана на строгом и довольно высоком научном уровне. Она является дополнением к ранее изданным книгам В. Юм-Розери, а также к более фундаментальным учебникам по физическому металловедению Я. С. Уманского, Б. Н. Финкельштейна, М. Е. Блантера, С. Т. Кишкина, С. С. Горелика (1955 г.), или Чалмерса (1963 г.), изданными Металлургиздатом.

Дословный перевод заглавия книги В. Юм-Розери: «Элементы структурной металлургии». Однако по своему содержанию, как уже отмечалось, это краткий учебник по физическому металловедению. Поэтому в русском издании книгу было решено выпустить под другим названием. Поскольку книга В. Юм-Розери вышла до введения системы единиц «СИ», то и в русском переводе решено было выпустить ее с использованием прежних систем единиц.

Следует отметить, что к ряду вопросов В. Юм-Розери подходит оригинально. В частности, большое значение придает он размерному фактору. Такой подход в свое время подвергался критике. Однако в целом все доводы автора логичны и хорошо увязаны между собой. В отдельных местах В. Юм-Розери оговаривает спорность подхода с позиций концепции размерного фактора и указывает на роль других факторов.

В книге имеется ряд последовательных повторений, что, очевидно, продиктовано педагогическими соображениями. Не все главы написаны ровно. С большим мастерством написаны главы, посвященные первичным твердым растворам и промежуточным фазам (гл. VIII и IX).

В целом можно заключить, что предлагаемая вниманию советского читателя книга будет полезна широкому кругу инженеров и научных работников, занимающихся изучением металлов и сплавов, а также студентам и аспирантам соответствующих специальностей.

Перевод книги выполнен В. М. Глазовым (гл. I — III, VIII, IX, приложения I и II) и С. Н. Горинным (гл. IV, V, VI, VII).

---

## ПРЕДИСЛОВИЕ

За последние сорок лет в развитии теории структуры и свойств металлов и сплавов были достигнуты значительные успехи. Частично развитие работ в этой области отражено в двух больших монографиях<sup>1</sup>, выпущенных Институтом металлов, которые были предназначены главным образом для научных сотрудников и студентов старших курсов. Данная книга написана в связи с необходимостью дать более краткий курс, который был бы более доступным широкому кругу читателей.

Это неизбежно должно было привести к тому, что отчасти она является сжатым изложением монографий, опубликованных ранее. Однако насколько было возможно автор стремился избежать этого и в значительной степени трактовка некоторых вопросов и отчасти выбор материала для изложения отличаются от предыдущих монографий.

Автор ясно представляет себе, что книга не лишена недостатков, и может только просить о снисхождении, учитывая трудности, возникающие при необходимости осветить весьма широкий круг вопросов при очень малом объеме книги. При описании электронной теории металлов мы полагали, что в первом приближении достаточно, чтобы изучающий усвоил самые общие представления о полосах энергии электронов. Поэтому зоны Бриллюэна в основном тексте не рассматриваются, а кратко описываются в приложении I в конце книги. Представления Полинга приведены в книге в рамках первоначальной гипотезы отчасти потому, что изучающему придется встретиться со статьями, в которых делаются ссылки на схемы валентных связей, развитые в 1938 г. Кроме того, практически сколько-нибудь серьезного критического обсуждения относительной ценности этих представлений и слегка измененной трактовки этих вопросов в книге Полинга «Природа химической связи» в издании 1960 г. еще не проводилось. Полупроводники и строение

---

<sup>1</sup> Юм-Розери В. Атомная теория для металлургов, Металлургиздат, 1955.

ядра рассматриваются лишь очень кратко, поскольку замечательные успехи, достигнутые в этих областях науки, обусловили появление большого числа книг: и элементарных, и достаточно серьезных. Так как в настоящее время в электронной теории медных сплавов отсутствует полная ясность, то мы представили правила электронной концентрации в этих сплавах как эмпирические и лишь очень кратко коснулись теории этого вопроса. Нам не представлялось возможным подробно описать переходные фазы и поведение компонентов в сплавах (за исключением вопроса о мартенситных превращениях), поэтому в книге рассматриваются только структура сплавов и их свойства, а механизмы и кинетика фазовых превращений не разбираются.

Из-за ограниченного объема в книге не приводятся методы рентгеновского анализа или обнаружения дислокаций. По этой же причине при изложении вопросов дендритного роста дано описание классических дендритов, а процессы затвердевания, ведущие к образованию ячеистой структуры и структуры стальных отливок, не рассматриваются.

В. ЮМ-РОЗЕРИ

---



# ГЛАВА I

## АТОМЫ И МОЛЕКУЛЫ

### 1. Общие сведения

Металлы и сплавы в твердом состоянии имеют кристаллическое строение. Свойства металлических кристаллов зависят от структуры атомов, из которых они состоят, и, в первую очередь, от особенностей строения свободных атомов. Мы предполагаем, что читатель знаком с представлениями о валентности из курса неорганической химии. На рис. 1 в несколько видоизмененном виде приведена периодическая система элементов Д. И. Менделеева. Периодическое изменение свойств элементов обусловлено соответствующими изменениями структуры их атомов. В начале XX в. работами Розерфорда, Содди и Бора была создана модель атома, согласно которой атом состоит из положительно заряженного ядра, окруженного достаточным количеством отрицательных частиц (электронов), так что атом в целом остается электрически нейтральным. Было найдено, что электроны обладают массой  $m = 9,1085 \times 10^{-28}$  г и зарядом  $e = 4,8029 \times 10^{-10}$  электростатических единиц.

Ядро атома, окруженное  $Z$  электронами, имеет положительный заряд  $+Ze$ , где  $Z$  — атомный номер элемента, обозначающий его положение в периодической системе Д. И. Менделеева. Размеры ядра составляют величину порядка  $10^{-12}$  см, что значительно меньше, чем расстояния между атомами в молекулах или кристаллах, которые обычно равны  $10^{-7} - 10^{-8}$  см, и тем не менее в ядре сосредоточена почти вся масса атома. Обычно атомные веса элементов выражаются в единицах шкалы, по которой атомный вес кислорода равен 16,000, атомный вес водорода 1,0080.

Принятые в настоящее время значения атомных весов элементов приведены в табл. 1.

В обычных химических реакциях ядра атомов не разрушаются, однако анализ излучения радиоактивных элементов показывает, что ядра тяжелых атомов спонтанно распадаются с излучением  $\alpha$ -частиц, которые представляют собой ядра гелия

He<sup>2+</sup>, β-частиц, которые являются электронами, и, наконец, γ-лучей, аналогичных жестким рентгеновским лучам.

В работах Содди, а несколько позднее Астона было показано, что почти все элементы представляют собой смесь атомов с различными атомными весами, но соответственно с одним и

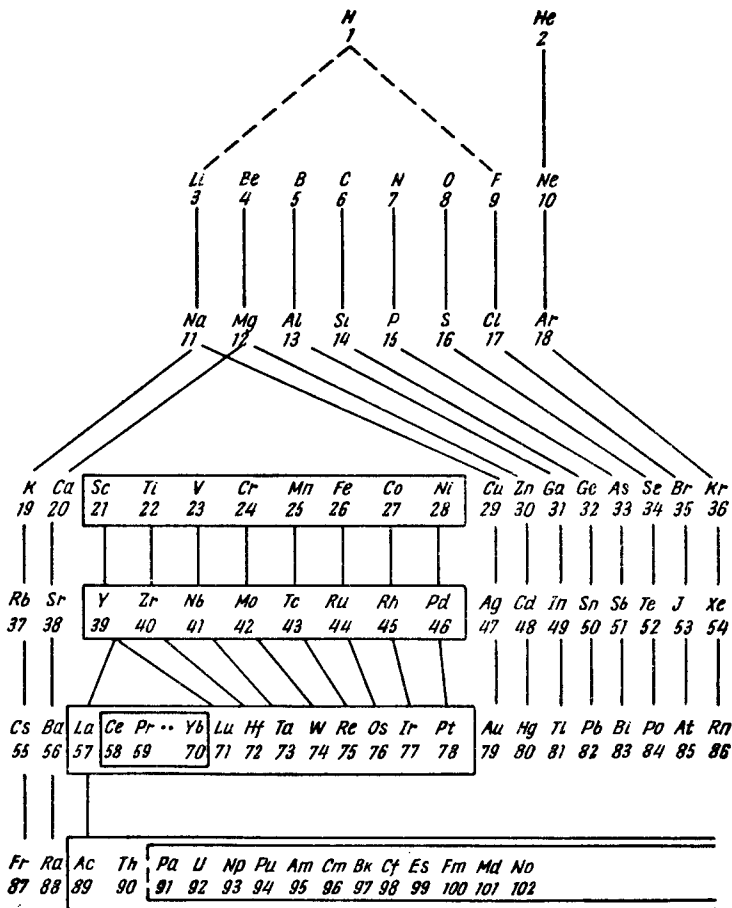


Рис. 1. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

тем же атомным номером. Такие вещества называются изотопами, так как они занимают одно и то же место в периодической системе Д. И. Менделеева, а атомный вес элементов представляет собой среднее от атомных весов их изотопов.

В первом приближении атомные веса изотопов оказываются целыми числами, кратными атомному весу водорода, и массо-

## Международные атомные веса

Название элемента	Химический знак	Порядковый номер	Атомный вес*	Название элемента	Химический знак	Порядковый номер	Атомный вес*
Азот . . . . .	N	7	14,008	Менделевий . .	Mv	101	(256)
Актиний . . . .	Ac	89	(227)	Молибден . . . .	Mo	42	95,95
Алюминий . . . .	Al	13	26,98	Мышьяк . . . . .	As	33	74,91
Америций . . . .	Am	95	(243)	Нагрый . . . . .	Na	11	22,991
Аргон . . . . .	Ar	18	39,944	Неодим . . . . .	Nd	60	144,27
Астатин . . . . .	At	85	(210)	Неон . . . . .	Ne	10	20,183
Барий . . . . .	Ba	56	137,36	Нептуний . . . .	Np	93	(237)
Бериллий . . . .	Be	4	9,013	Никель . . . . .	Ni	28	58,71
Берклий . . . . .	Bk	97	(249)	Ниобий . . . . .	Nb	41	92,91
Бор . . . . .	B	5	10,82	Нобелий . . . . .	No	102	(253)
Бром . . . . .	Br	35	79,916	Олово . . . . .	Sn	50	118,70
Ванадий . . . . .	V	23	50,95	Осмий . . . . .	Os	76	190,2
Висмут . . . . .	Bi	83	209,00	Палладий . . . .	Pd	46	106,4
Водород . . . . .	H	1	1,0079	Платина . . . . .	Pt	78	195,09
Вольфрам . . . .	W	74	183,86	Плутоний . . . .	Pu	94	(244)
Гадолиний . . . .	Gd	64	157,26	Полоний . . . . .	Po	84	(210)
Галлий . . . . .	Ga	31	69,72	Празеодим . . . .	Pr	59	140,92
Гафний . . . . .	Hf	72	178,50	Прометий . . . .	Pm	61	(145)
Гелий . . . . .	He	2	4,003	Протактиний . . .	Pa	91	(231)
Германий . . . . .	Ge	32	72,60	Радий . . . . .	Ra	88	(226,05)
Гольмий . . . . .	Ho	67	164,94	Радон . . . . .	Rn	86	(222)
Диспрозий . . . .	Dy	66	162,51	Рений . . . . .	Re	75	186,22
Европий . . . . .	Eu	63	152,0	Родий . . . . .	Rh	45	102,91
Железо . . . . .	Fe	26	55,85	Ртуть . . . . .	Hg	80	200,61
Золото . . . . .	Au	79	197,0	Рубидий . . . . .	Rb	37	85,48
Индий . . . . .	In	49	114,82	Рутений . . . . .	Ru	44	101,1
Йод . . . . .	J	53	126,91	Самарий . . . . .	Sm	62	150,35
Иридий . . . . .	Ir	77	192,2	Свинец . . . . .	Pb	82	207,21
Иттербий . . . . .	Yb	70	173,04	Селен . . . . .	Se	34	78,96
Иттрий . . . . .	Y	39	88,92	Сера . . . . .	S	16	32,066**
Кадмий . . . . .	Cd	48	112,41	Серебро . . . . .	Ag	47	107,880
Калий . . . . .	K	19	39,100	Скандий . . . . .	Sc	21	44,96
Калифорний . . . .	Cf	98	(249)	Стронций . . . . .	Sr	38	87,63
Кальций . . . . .	Ca	20	40,08	Сурьма . . . . .	Sb	51	121,76
Кислород . . . . .	O	8	16,0000	Таллий . . . . .	Tl	81	204,39
Кобальт . . . . .	Co	27	58,94	Тантал . . . . .	Ta	73	180,95
Кремний . . . . .	Si	14	28,09	Теллур . . . . .	Te	52	127,61
Криптон . . . . .	Kr	36	83,80	Тербий . . . . .	Tb	65	158,93
Ксенон . . . . .	Xe	54	131,30	Технеций . . . . .	Tc	43	(99)
Кюрий . . . . .	Cm	96	(248)	Титан . . . . .	Ti	22	47,90
Лантан . . . . .	La	57	138,92	Торий . . . . .	Th	90	232,05
Литий . . . . .	Li	3	6,940	Тулий . . . . .	Tu	69	168,94
Лоренций . . . . .	Lw	103	—	Углерод . . . . .	C	6	12,011
Лютеций . . . . .	Lu	71	174,99	Уран . . . . .	U	92	238,07
Магний . . . . .	Mg	12	24,32	Фермий . . . . .	Fm	100	(253)
Марганец . . . . .	Mn	25	54,94	Фосфор . . . . .	P	15	30,975
Медь . . . . .	Cu	29	63,54	Франций . . . . .	Fr	87	(223)

Название элемента	Химический знак	Порядковый номер	Атомный вес*	Название элемента	Химический знак	Порядковый номер	Атомный вес
Фтор . . . . .	F	9	19,00	Цинк . . . . .	Zn	30	65,38
Хлор . . . . .	Cl	17	35,457	Цирконий . . . .	Zr	40	91,22
Хром . . . . .	Cr	24	52,01	Эйнштейний . . .	Es	99	(254)
Цезий . . . . .	Cs	55	132,91	Эрбий . . . . .	Er	68	167,27
Церий . . . . .	Ce	58	140,13				

\* В скобках помещены массовые числа изотопов с наибольшим периодом полураспада, которые не обязательно являются самыми важными изотопами с точки зрения атомной энергетики.

\*\* Вследствие естественных колебаний в относительном содержании изотопов серы в земной коре атомный вес ее дается с точностью до  $\pm 0,003$ .

вое число является почти целым кратным по водородной шкале. Символически это выражается следующим образом:  $3L^7$ , где 3 — это атомный номер, а 7 — массовое число. Ядро атома водорода называется протоном.

В работах Чэдвика было показано, что ядра других элементов состоят из протонов и нейтронов. Нейтроны — это частицы, которые имеют почти такую же массу<sup>1</sup>, как и протоны, но не имеют никакого заряда.

Если атомный вес данного атома  $W$ , а атомный номер  $Z$ , то ядро такого атома содержит  $Z$  протонов и  $(W - Z)$  нейтронов.

У легких элементов  $W \approx 2Z$ , т. е. число протонов и нейтронов примерно одно и то же, однако у тяжелых элементов эта пропорция нарушается, вследствие чего взаимное отталкивание протонов делает ядра этих элементов неустойчивыми.

Помимо нейтронов и протонов ядра атомов содержат еще мезоны различных видов. Масса мезонов примерно в 200—300 раз больше массы электрона, а заряд может быть как  $+e$ , так и  $-e$ . Кроме того, существуют и нейтральные мезоны. Мезоны образуют поле, которое по своей природе не является электростатическим, однако оно связывает между собой и удерживает протоны и нейтроны в ядре. Подробно этот вопрос в данной книге не рассматривается, и читатель более подробно сможет ознакомиться с ним в специальной литературе.

Для разрешения большинства проблем металлургии<sup>2</sup> обычно структура ядра не имеет существенного значения, хотя до-

<sup>1</sup> Масса нейтрона в 1839 раз больше, чем масса электрона, а масса протона только в 1836 раз.

<sup>2</sup> В металлургии трансурановых и других радиоактивных элементов понимание ядерных превращений имеет большое значение.

стижения в исследованиях ядерной энергии и привели к получению искусственных радиоактивных изотопов, которые применяются для изучения различных процессов, таких, как например, самодиффузия в металлах.

При изучении самодиффузии тонкий слой радиоактивного изотопа электролитическим способом наносится на образец из нерадиоактивного металла, после чего следует нагрев, и затем определяют глубину проникновения радиоактивного изотопа.

В обычной металлургии мы имеем дело со структурой атомов и с силами, которые действуют между положительно заряженным ядром и отрицательно заряженными электронами. Эти силы по своей природе электростатические и проблема атомной структуры по существу представляет собой проблему движения электронов в поле ядра с положительным зарядом.

## 2. Теория Бора и атом водорода

Атом водорода имеет один электрон, который движется в поле ядра с зарядом  $+e$ . В первоначальных теориях предполагали, что электрон в атоме водорода вращается вокруг ядра по круговой орбите в условиях, согласно которым сила его притяжения к ядру, равная  $e^2/r^2$ , уравнивается центробежной силой  $mv^2/r$ , где  $r$  — радиус круговой орбиты. Однако эта модель не могла объяснить устойчивость атома, поскольку при этом возможно бесконечное число орбит, и поэтому изменение энергии атома должно быть непрерывным.

На самом же деле спектр водорода состоит из резких линий, что указывает на возможность лишь скачкообразного изменения энергии атома.

В первой теории атома, предложенной Бором, было высказано предположение о том, что электрон в атоме водорода может двигаться не по любым, а только по определенным разрешенным круговым орбитам.

Состояние, в котором находится электрон, вращаясь по разрешенной орбите, называется стационарным. При этом излучение энергии отсутствует. В случае переходов электрона из одного стационарного состояния в другое возможно излучение или поглощение энергии. Частота излучения определяется соотношением Эйнштейна:

$$h\nu = E_1 - E_2, \quad (1)$$

где  $E_1$  и  $E_2$  соответственно энергии первого и последнего состояний.

Излучение с частотой  $\nu$  наблюдается в случае, когда  $E_1 > E_2$ , тогда как поглощение соответствует обратному соотношению, т. е.  $E_1 < E_2$ . Величина  $h$ , равная  $6,625 \times 10^{-27}$  эрг-сек, называется постоянной Планка.

Указанные два допущения были сделаны Бором для объяснения устойчивости атома, энергия которого может изменяться только определенными порциями в соответствии с резкими линиями спектра.

По первой теории Бора предполагалось, что стационарными состояниями являются такие, для которых угловой момент равен  $nh/2\pi$ , где  $n$  — целое число, названное квантовым числом состояния.

Считается, что притяжение электрона к ядру уравновешивается центробежной силой, следовательно, совокупность сделанных выше предположений приводит к выводу о том, что уравнение (1) может быть представлено в следующем виде:

$$h\nu = C \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (2)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — квантовые числа начального и конечного состояний. Это хорошо согласуется с тем, что линии спектра водорода могут быть разбиты на серии, в каждой из которых частоты пропорциональны разности обратных квадратов целых чисел. Более того, рассчитанное значение константы  $C$  почти точно равно найденному из спектра (точное соответствие получается, если допустить, что электрон двигается не вокруг центра фиксированного ядра, а вокруг общего центра тяжести ядра и электрона).

Теория Бора о стационарных состояниях была затем распространена на эллиптические орбиты. В данном случае стационарные состояния определяются двумя квантовыми числами  $n$  и  $k$ . Главное квантовое число  $n$  есть мера энергии орбиты, при этом отрицательная энергия меняется обратно пропорционально  $n^2$ . Энергия принимается равной нулю для  $n$ , равного бесконечности.

Главная ось эллиптической орбиты также пропорциональна  $n^2$ , так что величина орбиты возрастает по мере увеличения  $n$ . Побочное квантовое число  $k$  — это мера углового момента орбиты, который равен  $kh/2\pi$ . Отношение  $k/n$  дает отношение меньшей оси эллипса к большей и определяет его эксцентриситет.

Побочное квантовое число  $k$  может принимать значения: 1, 2, 3...,  $n$ ; орбита, для которой  $n = k$ , круглая.

Таким образом, в теории атома водорода был достигнут большой успех, но все же теория Бора была неудовлетворительной, так как она строилась на предположении, что электрон, двигаясь по орбите, подчиняется законам классической динамики при условии произвольных ограничений этих законов. Кроме того, эта теория полностью не соответствовала экспери-

ментальным фактам, и это указывает на то, что законы классической механики неприменимы полностью к описанию движения таких малых и легких частиц, как электроны.

### 3. Волновая механика

Научные открытия, сделанные в конце XIX в., привели к заключению, что свет обладает и волновыми, и корпускулярными свойствами. Это противоречие было разрешено с помощью гипотезы о том, что луч света частотой  $\nu$  представляет собой поток частиц — фотонов с энергией  $h\nu$  и что интенсивность света определяется плотностью фотонов или вероятностью нахождения фотона в определенном месте. Эту вероятность можно рассчитать, используя аппарат волновой теории; при этом предполагается, что вероятность нахождения фотона в данном месте пропорциональна квадрату амплитуды волновой функции.

Идея действительных физических волн была затем отброшена и волновая теория стала простым математическим аппаратом для расчета плотности фотонов. Например, в опыте с интерференцией света наиболее освещенные области оказываются там, где амплитуды больше.

Движение электрона по орбите вокруг положительно заряженного ядра является частью общей проблемы движения частицы в силовом поле. В том случае, когда поле отсутствует, частица движется по прямой линии, тогда как в поле сил она движется по траектории, кривизна которой может быть рассчитана, если известны особенности данного поля.

Хорошо известно, что в среде с постоянным показателем преломления луч света распространяется по прямой линии, тогда как в среде с изменяющимся показателем преломления лучи света образуют кривую траекторию, как например при миражах.

В конце XVIII в. Гамильтон показал, что законы, управляющие траекторией движения частицы и луча света, могут быть выражены математически подобными уравнениями. При этом поле сил в первом случае будет играть ту же роль, что и переменный показатель преломления во втором. Эта ранняя работа Гамильтона была написана в терминах старой геометрической оптики. Открытие интерференции привело к развитию волновой теории света, с помощью которой объяснялись также все факты, описанные в старой геометрической оптике. Таким образом, оказалось возможным сделать задачу движения частицы в поле сил математически подобной той же задаче в волновой теории. Известно, что переход от геометрической оптики к волновой теории не приводит к заметному различию в результатах решения задач распространения света в такой среде, где показатель преломления не меняется заметно на расстоянии порядка длины волны. Однако в тех случаях, когда показатель преломле-

ния сильно меняется на очень малых расстояниях, становятся заметными новые эффекты, такие как интерференция, дисперсия и т. д.

В связи с этим можно было ожидать, что математический переход от механических уравнений к уравнениям волновой теории света не даст заметного эффекта при описании явлений большого масштаба, однако там, где сила резко меняется на очень незначительном расстоянии (как например в случае движения электрона вокруг ядра), математические уравнения могут предсказать новые эффекты, не объяснимые с помощью обычной механики.

Исходя из этих идей в 1920—1926 гг. Луи де-Бройль и Шрёдингер описали уравнения механики в терминах волновой теории света, в результате чего была развита новая волновая механика.

Частица с массой  $m$ , движущаяся со скоростью  $u$ , была связана<sup>1</sup> с длиной волны  $\lambda$  следующим уравнением:

$$\lambda = \frac{h}{mu}. \quad (3)$$

Вначале это было чисто математическое решение, однако уже в 1927 г. описанные идеи подтвердились в результате обнаружения эффекта дифракции электронов, которые имеют длину волны, вытекающую из уравнения (3).

Как и в оптической теории, здесь предполагается не существование материальных волн, а возможность применения уравнений волновой теории для расчетов поведения электронов. Волновая механика не дает возможности проследить непосредственно движение электрона по орбите в атоме водорода. Можно лишь говорить о вероятности нахождения электрона в данной части атома. Эта вероятность определяется с помощью волновой функции, квадрат амплитуды которой является мерой вероятности нахождения электрона в данном месте. Волновая механика дает методы расчета этих вероятностей. Электрон движется вокруг ядра настолько быстро, что для многих целей позволительно рассматривать атом состоящим из ядра с зарядом  $+Ze$ , окруженного облаком отрицательного электричества, плотность которого в любой точке пропорциональна вероятности нахождения там электрона. То, что электронное облако описывается в терминах вероятности, не противоречит точному значению энергии стационарного состояния. Подобно тому как колебание прямой может быть установившимся или дать стоячую волну только в том случае, если длина волны целое число раз укладывается на длине этой прямой, так и волновое уравнение движения электрона вокруг ядра может дать стациона-

<sup>1</sup> Более строго  $\lambda = h/p$ , где  $p$  — импульс, однако в задачах движения частиц со скоростью, значительно меньшей, чем скорость света,  $p = mu$ .



нарные состояния только в том случае, если в решение вводятся целые числа. Таким образом, квантовые числа старой теории Бора, которые постулировались произвольно, в волновой механике заменены целыми числами, которые необходимы для получения стационарного состояния. В результате квантовые числа были сохранены, а логические противоречия старой теории устранены.

#### 4. Атом водорода

Состояние электрона в атоме водорода описывается тремя квантовыми числами  $n$ ,  $l$  и  $m_l$ , которые объясняют движение электрона вокруг ядра и называются орбитальными квантовыми числами. В спектре водорода некоторые линии имеют очень тонкую структуру в тех случаях, когда атом находится в магнитном поле. Это объясняется вращением электрона вокруг собственной оси, в результате чего возникает магнитный момент. Этот эффект приводит к необходимости введения четвертого квантового числа  $m_s$ , так называемого спинового квантового числа, которое может принимать значения  $\pm 1/2$ .

Главное квантовое число  $n$  численно равно  $n$  в теории Бора и является мерой энергии электронного состояния. Отрицательная энергия также обратно пропорциональна  $n^2$ . Чтобы перевести электрон из состояния с меньшим значением  $n$  в состояние с большим его значением, необходимо затратить определенную работу. Величина электронного облака возрастает по мере увеличения значения  $n$  подобно тому, как при этом увеличиваются размеры орбиты согласно теории Бора.

Побочное квантовое число  $l$  численно равно величине  $(n-1)$  из боровской теории и является мерой углового момента движения электрона, называемого орбитальным угловым моментом и имеющего значение:  $\frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}$ . Следовательно, постулат Бора о целом кратном  $h/2\pi$  оказывается не совсем правильным.

Побочное квантовое число  $l$  может принимать любые значения от 0 до  $(n-1)$ , однако состояние, при котором  $l=0$ , не является состоянием покоя электрона. Это такое состояние, находясь в котором электрон при движении не дает результирующего углового момента. Для краткости состояния, характеризующиеся значениями  $l=0, 1, 2, 3$ , названы  $s, p, d$  и  $f$ -состояниями, а величина главного квантового числа  $n$  указывается цифрой, стоящей перед обозначением  $l$ . Например, выражение  $(3d)^1$  означает, что атом имеет один электрон в состоянии, для которого  $n=3$  и  $l=2$ .

Третье магнитное квантовое число  $m_l$  может принимать значения от  $+l$  до  $-l$ , включая ноль, и является мерой компонен-

ты углового момента в определенном направлении, которое обычно принимается совпадающим с направлением слабого магнитного поля; компонента углового момента в этом направлении равна  $hm_l/2\pi$ .

Орбитальный угловой момент  $\frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}$  связан с магнитным моментом величиной

$$g \frac{l}{2mc} \cdot \frac{h}{2\pi} \sqrt{l(l+1)},$$

где  $g$  — фактор Ланде, равный единице для случая орбитального движения;

$c$  — скорость света.

Таким образом, для случая орбитального движения указанная величина принимает вид:  $\frac{eh}{4\pi mc} \sqrt{l(l+1)}$ , а составляющая магнитного момента в направлении приложенного поля равна  $\frac{eh}{4\pi mc} m_l$ .

Величина  $\frac{eh}{4\pi mc}$  называется магнетоном Бора и является удобной единицей для выражения магнитного момента в электронной теории; эта величина равна  $0,9 \times 10^{-20}$  эрг·гаусс<sup>-1</sup>.

Четвертое квантовое число  $m_s = \pm 1/2$  относится к спину электрона, который создает магнитный момент, равный

$$g \cdot \frac{e}{2mc} \cdot \frac{h}{2\pi} \sqrt{s(s+1)},$$

где  $s = \frac{1}{2}$ ,  $g = 2$ .

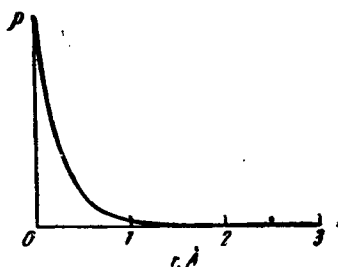
Компонента этого магнитного момента в направлении приложенного поля равна  $\frac{eh}{2\pi mc} m_s$ , где  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ ; таким образом, эта составляющая в направлении поля равна  $\pm 1$  магнетон Бора.

Итак, состояние электрона в атоме водорода определяется четырьмя квантовыми числами:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  и  $m_s$ , причем каждое возможное состояние имеет свою собственную характерную форму электронного облака. Электронное облако для  $s$ -состояний обладает сферической симметрией и имеет  $n - 1$  сферических узлов. Узел — это та область, где амплитуда колебаний равна нулю. Следовательно, узел в электронном облаке означает область, где вероятность нахождения электрона равна нулю.

У атома водорода устойчивым, или нормальным состоянием, характеризующимся минимальной энергией, является состояние  $(1s)^1$ . Поскольку электронное облако при этом близко к сфере, то распределение электронной плотности можно

изобразить так, как это показано на диаграмме (рис. 2). Эта диаграмма представляет собой сферу отрицательного электричества, плотность которого становится исчезающе малой на расстоянии больше  $2\text{Å}$ . Электрон движется в трех направлениях,

Рис. 2. Распределение электронной плотности ( $\rho$ ) для нормального  $(1s)^1$ -состояния атома водорода в функции межатомного расстояния



в противоположность старой теории, согласно которой движение электрона происходит только в двух направлениях. Электронные облака  $p$ -состояний атома водорода имеют узел в центре и  $(n - 2)$  сферических узла. Влияние направления показано на рис. 3. Электронные облака для  $d$ - и  $f$ -состояний атома водорода

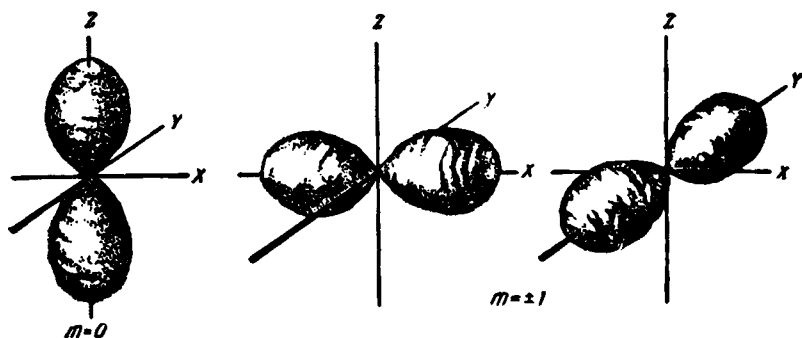


Рис. 3. К иллюстрации вытянутой формы электронных облаков, соответствующих трем  $p$ -состояниям атома водорода. Электронные облака идентичны по форме и расположены взаимно перпендикулярно. В центре имеется узел. Для  $2p$ -состояний сферические узлы отсутствуют. Если резкие границы электронных облаков, изображенные на этом рисунке, считать размытыми, то мы получим примерную форму электронных облаков, отвечающих  $2p$ -состояниям

да имеют соответственно  $(n - 3)$  и  $(n - 4)$  сферических узла и узел в центре. При этом их угловые характеристики более сложные. При данном значении  $n$  увеличение  $l$  ведет к увеличению расстояния электрона от ядра. Например, в третьем квантовом состоянии электрон ближе к ядру в  $(3s)$ -состоянии, чем в  $(3d)$ -состоянии.

Проблема электронной структуры атома, содержащего более одного электрона, чрезвычайно сложна, и поэтому точные расчеты имеются пока только для гелия. Трудности расчетов связаны с тем, что каждый электрон движется в поле не только ядра, но и всех остальных электронов. Для атомов с малым атомным номером иногда бывает резонно предположить, что каждый электрон движется в поле ядра и сферически симметричного отрицательного заряда, возникающего от движения остальных электронов. В этом случае волновая механика дает решения, согласно которым электронные состояния определяются квантовыми числами  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  и  $m_s$ , и, таким образом, допускается применимость к более тяжелым атомам. Электроны, которые находятся в состояниях, характеризующихся значениями главного квантового числа  $n = 1, 2, 3$ , обычно называют  $K$ ,  $L$ ,  $M$ -электронами. Можно было бы подумать, что атом будет обладать наименьшей энергией в том случае, когда все электроны будут находиться в самом низком ( $1s$ )-состоянии. На самом деле это не так, поскольку, согласно принципу запрета Паули, в данном энергетическом состоянии, определяемом всеми четырьмя квантовыми числами, не может находиться больше одного электрона. Учитывая, что спиновое квантовое число  $m_s$ , может быть равным только  $\pm 1/2$ , принцип Паули иногда определяют следующим образом: в данном энергетическом состоянии, определяемом квантовыми числами  $n$ ,  $l$  и  $m_l$ , может находиться не более двух электронов с противоположными спинами. Сочетание принципа запрета Паули с ограничениями (см. стр. 18) величин  $l$ ,  $m_l$  и  $m_s$ , приводит к следующим выводам:

1. Максимальное число электронов, которое может находиться в состоянии, характеризующемся главным квантовым числом  $1, 2, 3, \dots, n$ , соответственно равно  $2, 8, 18, 32, \dots, 2n^2$ .

2. Для данного значения  $n$  максимальное число электронов, которые могут находиться в  $s, p, d, f$ -состояниях, соответственно равно  $2, 6, 10$  и  $14$ .

Принцип Паули был вначале выведен эмпирически, а позднее связан с волновой механикой соответствующими допущениями о форме волновых функций. Этот принцип имеет большое значение, потому что, ограничивая число электронов в данном состоянии, он приводит к концепции о полных группах и подгруппах электронов, что объясняет периодическое повторение свойств с увеличением атомного номера в таблице Менделеева. Принцип запрета применим также к молекулам и к другим группам атомов, в которых электроны занимают квантовые энергетические состояния. При этом во всех случаях не может быть более одного электрона в состоянии, определяемом всеми квантовыми числами, включая и спиновое квантовое число.

## Структура атомов

Элемент	Атомный номер	Главное и побочное квантовые числа										
		1 0	2 0	1	3 0	1	2	4 0	1	2	3	
H	1	1										
He	2	2										
Li	3	2	1									
Be	4	2	2									
B	5	2	2	1								
C	6	2	2	2								
N	7	2	2	3								
O	8	2	2	4								
F	9	2	2	5								
Ne	10	2	2	6								
Na	11	2	2	6	1							
Mg	12	2	2	6	2							
Al	13	2	2	6	2	1						
Si	14	2	2	6	2	2						
P	15	2	2	6	2	3						
S	16	2	2	6	2	4						
Cl	17	2	2	6	2	5						
Ar	18	2	2	6	2	6						
K	19	2	2	6	2	6		1				
Ca	20	2	2	6	2	6		2				
Sc	21	2	2	6	2	6		2				
Ti	22	2	2	6	2	6	1	2				
V	23	2	2	6	2	6	3	2				
Cr	24	2	2	6	2	6	5	1				
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2				
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2				
Co	27	2	2	6	2	6	7	2				
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2				
Cu	29	2	2	6	2	6	10	1				
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2				
Ga	31	2	2	6	2	6	10	2	1			
Ge	32	2	2	6	2	6	10	2	2			
As	33	2	2	6	2	6	10	2	3			
Se	34	2	2	6	2	6	10	2	4			
Br	35	2	2	6	2	6	10	2	5			
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6			
Элемент	Атомный номер	1 —	2 —	3 —	4 0	1	2	3	5 0	1	2	6 0
Pb	37	2	8	18	2	6			1			
Sr	38	2	8	18	2	6			2			
Y	39	2	8	18	2	6	1		2			
Zr	40	2	8	18	2	6	2		2			

Элемент	Атомный номер	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Nb	41	2	8	18	2	6	4			1				
Mo	42	2	8	18	2	6	5			1				
Tc	43	2	8	18	2	6	6			1				
Ru	44	2	8	18	2	6	7			1				
Rb	45	2	8	18	2	6	8			1				
Pd	46	2	8	18	2	6	10			1				
Ag	47	2	8	18	2	6	10			1				
Cd	48	2	8	18	2	6	10			2				
In	49	2	8	18	2	6	10			2		1		
Sn	50	2	8	18	2	6	10			2		2		
Sb	51	2	8	18	2	6	10			2		3		
Te	52	2	8	18	2	6	10			2		4		
J	53	2	8	18	2	6	10			2		5		
Xe	54	2	8	18	2	6	10			2		6		
Cs	55	2	8	18	2	6	10			2		6		1
Ba	56	2	8	18	2	6	10			2		6		2
La	57	2	8	18	2	6	10			2		6	1	2
Ce	58	2	8	18	2	6	10		2	2		6		2
Pr	59	2	8	18	2	6	10		3	2		6		2
Nd	60	2	8	18	2	6	10		4	2		6		2
Pm	61	2	8	18	2	6	10		5	2		6		2
Sm	62	2	8	18	2	6	10		6	2		6		2
Eu	63	2	8	18	2	6	10		7	2		6		2
Gd	64	2	8	18	2	6	10		7	2		6	1	2
Tb	65	2	8	18	2	6	10		9	2		6		2
Dy	66	2	8	18	2	6	10	10		2		6		2
Ho	67	2	8	18	2	6	10	11		2		6		2
Er	68	2	8	18	2	6	10	12		2		6		2
Tm	69	2	8	18	2	6	10	13		2		6		2
Yb	70	2	8	18	2	6	10	14		2		6		2
Lu	71	2	8	18	2	6	10	14		2		6	1	2
Hf	72	2	8	18	2	6	10	14		2		6	2	2
Ta	73	2	8	18	32	2	6	3		2				
W	74	2	8	18	32	2	6	4		2				
Re	75	2	8	18	32	2	6	5		2				
Os	76	2	8	18	32	2	6	6		2				
Ir	77	2	8	18	32	2	6	7		2				
Pt	78	2	8	18	32	2	6	8		2				
Au	79	2	8	18	32	2	6	10		1				
Hg	80	2	8	18	32	2	6	10		2				
Tl	81	2	8	18	32	2	6	10		2		1		
Pb	82	2	8	18	32	2	6	10		2		2		

м сн	Атомный номер	1	2	3	4	5	0	1	2	3	6	0	1	2	7	0
Bi	83	2	8	18	32	2	6	10			2	3				
Po	84	2	8	18	32	2	6	10			2	4				
At	85	2	8	18	32	2	6	10			2	5				
Rn	86	2	8	18	32	2	6	10			2	6				
Fr	87	2	8	18	32	2	6	10			2	6				1
Ra	88	2	8	18	32	2	6	10			2	6				2
Ac	88	2	8	18	32	2	6	10			2	6	1			2
Th*	90	(6d) <sup>2</sup> (7s) <sup>2</sup>														
Pa	91	(5f) <sup>1</sup> (6d) <sup>2</sup> (7s) <sup>2</sup> или (5f) <sup>2</sup> (6d) <sup>1</sup> (7s) <sup>2</sup>														
U	92	(5f) <sup>3</sup> (6d) <sup>1</sup> (7s) <sup>2</sup>														
Np	93	(5f) <sup>4</sup> (6d) <sup>1</sup> (7s) <sup>2</sup> или (5f) <sup>5</sup> (7s) <sup>2</sup>														
Pu	94	(5f) <sup>6</sup> (7s) <sup>2</sup> или (5f) <sup>5</sup> (6d) <sup>1</sup> (7s) <sup>2</sup>														
Am	95	(5f) <sup>7</sup> (7s) <sup>2</sup>														
Cm	96	(5f) <sup>7</sup> (6d) <sup>1</sup> (7s) <sup>2</sup>														
Bk	97	(5f) <sup>8</sup> (6d) <sup>1</sup> (7s) <sup>2</sup>														
Cf	98	(5f) <sup>10</sup> (7s) <sup>2</sup>														
Es	99	(5f) <sup>11</sup> (7s) <sup>2</sup>														
Fm	100	(5f) <sup>12</sup> (7s) <sup>2</sup>														
Md	101	(5f) <sup>13</sup> (7s) <sup>2</sup>														
No	102	(5f) <sup>14</sup> (7s) <sup>2</sup>														
Lm	103	(5f) <sup>11</sup> (7d) <sup>1</sup> (7s) <sup>2</sup>														

\*Точные электронные конфигурации последних элементов не определены, однако по Катцу и Сиборгу, они имеют наиболее вероятное распределение электронов, приведенное выше.

Для понимания строения металлов и сплавов достаточно рассмотреть изменение только первых двух квантовых чисел:  $n$  и  $l$ . В табл. 2 приведены электронные структуры для нормальных состояний атомов элементов периодической системы.

Из этой таблицы ясно видно, как правильная последовательность обуславливается строением групп или электронных оболочек. Согласно принципу Паули, группы из двух электронов, образующих первую квантовую оболочку, и из восьми электронов, образующих вторую квантовую оболочку, представляют собой полные группы, которые остаются неизменными во всех последующих элементах. У электронных оболочек с большим квантовым числом группа из восьми электронов не является до конца заполненной группой, однако октет представляет собой весьма устойчивую электронную конфигурацию и по этой причине разреженные газы в таких случаях оказываются химически инертными. Табл. 2 также показывает, что переходные элементы длинных периодов отвечают такой стадии заполнения, когда группа из 8 электронов расширяется до 18. Детали этого

процесса не совсем одинаковы в различных периодах, однако продвижение вдоль периода во всех случаях приводит к заполнению уровней  $(n-1)d$ , которые располагаются ниже  $(ns)$ -уровней. Так, например, в первом большом периоде у калия энергетические уровни располагаются в следующем порядке:  $4s < 3d < 4p$ , тогда как у меди наблюдается иной порядок:  $3d < 4s < 4p$ . Для третьей квантовой оболочки группа из  $18 = (2 \times 3^2)$  электронов представляет собой заполненную группу, однако при переходе к более высоким квантовым оболочкам возможно расширение до группы из 32 электронов. Как видно из табл. 2, редкоземельные элементы или лантаниды отвечают как раз той стадии заполнения, на которой четвертая квантовая оболочка расширяется от 18 до 32 электронов вследствие построения электронной подгруппы  $(4f)^{14}$ . Actinиды отвечают стадии заполнения электронной подгруппы  $(5f)$ . Детали заполнения в этих двух случаях не одинаковы; в частности, энергии  $5f$  и  $6d$  электронных уровней у актинидов более близки, чем энергии уровней  $4f$  и  $5d$  у редкоземельных элементов.

Следует особо подчеркнуть, что электронные структуры элементов, приведенные в табл. 2, относятся к свободным атомам, а не к атомам твердых или жидких тел. Позднее будет показано, что твердые металлы имеют электроны в состояниях, образованных из состояний внешних электронных оболочек свободных атомов, однако распределение их иное, чем в свободных атомах.

## 6. Структура молекулы

Химическая инертность благородных газов свидетельствует о том, что октет из электронов представляет собой весьма устойчивую конфигурацию. Это привело к мысли о том, что в химических соединениях силы связи зависят от электронной структуры свободных атомов, которая меняется при этом таким образом, что образуется более устойчивая электронная конфигурация. В результате в 1915—1920 гг. были четко выделены два основных класса химических соединений.

В ионных соединениях один атом присоединяет к себе электрон другого атома. Наиболее типичным примером является соединение  $\text{NaCl}$ , у которого каждый атом натрия, отдавая один слабо связанный электрон, образует устойчивый октет, в то время как каждый атом хлора имеет семь валентных электронов и образует октет, принимая еще один электрон.

Таким образом, в данном случае химическое взаимодействие осуществляется путем передачи валентного электрона от атома натрия к атому хлора, в результате чего у каждого атома образуется октет. Такие соединения называются полярными или ионными.



В гомеополярных или ковалентных соединениях устойчивые группы получаются в результате обобществления электронов. Например, в молекуле  $\text{Cl}_2$  каждый атом хлора имеет по семь электронов и нуждается в одном электроне для образования октета. Это достигается тем, что каждый атом в молекуле выделяет по одному электрону, которые становятся общими для обоих атомов, и тем самым связывает их. В таких случаях два связывающих электрона имеют противоположные спины и образуют нормальную или единичную ковалентную связь. В двойных и тройных связях каждый атом отдает два или три электрона соответственно, а в связях при этом участвуют соответственно четыре или шесть электронов. Силы в таких химических соединениях известны под названием обменных, так как связь, осуществляемую при этом электронами, можно рассматривать как быстрый обмен ими между двумя атомами. В уравнении энергии это учитывается обменным интегралом, который в нормальных ковалентных связях имеет отрицательный знак.

Квантовая механика приводит также к мысли о существовании еще одного вида связи, известного как резонансная связь.

Из органической химии известно, что некоторые соединения (например, бензол) ведут себя так, как будто они обладают двумя различными структурами (динамическая изометрия). Волновая механика объясняет это следующим образом: если вещество может иметь две или несколько электронных конфигураций, то наименьшая энергия не соответствует какому-либо одному состоянию, а является линейной комбинацией функций отдельных состояний. Это иногда выражается так: молекула как бы вибрирует с большой частотой между отдельными состояниями, так что в среднем она находится в каком-то промежуточном состоянии. Однако при этом можно легко впасть в заблуждение, поэтому лучше рассматривать молекулу как находящуюся в новом состоянии, являющемся характеристикой процесса резонанса, который приводит к образованию нового вида молекулы со своей собственной формой электронного облака и со свойствами, отличными от свойств структур, между которыми осуществляется резонанс. Резонансная связь интересна тем, что она предполагает в некоторых определенных соединениях возможность существования отдельных электронов, которые не связаны с индивидуальными связями, а принадлежат всей молекуле и перемещаются внутри нее. Эта подвижность представляет интерес в связи с тем, что, как будет показано на стр. 32, она теоретически соответствует связям в металлах вследствие наличия сил подобной же природы.

*Единицы длины.* Единицей длины, используемой при описании атомных явлений, является ангстрем ( $\text{\AA}$  или  $\text{A}$ ), который равен  $10^{-8}$  см. В рентгеновской кристаллографии расстояния в кристаллической решетке также выражаются в ангстремах, хотя при этом ангстрем не равен  $10^{-8}$  см. Эти

«кристаллографические ангстремы» вытекают из шкалы Зигбана, выраженной в  $X$ -единицах.  $X$ -единица такова, что расстояние между плоскостями (200) в кальците при  $18^\circ\text{C}$  равно 329,45  $X$ -единиц. Это определение было использовано для того, чтобы сделать  $X$ -единицу по возможности равной  $10^{-8}$  Å. Однако позднее было показано, что величина числа Авогадро не является точной, в результате чего с 1944 по 1953 г. кристаллографическая или  $kX$ -единица была принята равной 1,00202 Å. Так как эта единица несколько больше истинного ангстрема, то величины, выраженные в  $kX$ -единицах, следует умножать на 1,00202, чтобы получить значения этих величин, выраженные в истинных ангстремах.

До 1944 г. большинство или все величины выражались в единицах  $kX$ , которые при этом обозначались и  $kX$  и Å. В более поздних работах увеличилась тенденция выражать результаты в истинных ангстремах. Следует, однако, предупредить читателя о том, что символ Å иногда все еще используется для обозначения  $kX$ -единиц, поэтому всегда желательно проверить величину длины волны. Как уже было отмечено, для перевода  $kX$ -единиц в истинные ангстремы используется множитель 1,00202, однако Дю-Монд и Коэн\* считают более правильной величину этого множителя 1,00206.

## ЛИТЕРАТУРА,

### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО ЧТЕНИЯ

#### Основная

Raunor G. V. An Introduction to the Elektron Theory of Metals, London (Inst. of Metals), Hume-Rothery. Atomic Theory for Students of Metallurgy. 3rd edn, 1960, London, (Inst. of Metals). Юм-Розери В. Атомная теория для металлургов, М., Металлургиздат, 1961.

#### Математическая

Margenau H., Turphu G. M. The Mathematics of Physics and Chemistry, 1946, New York (D. Van Nostram).

Pauling L., Wilson E. B., Introduction to Quantum Mechanics, 1935, New York—London (McGraw Hill).

Dushman S. Elements of Quantum Mechanics, 1928, New York—London (John Wiley).

#### По структуре ядра

Halliday D. Introductory Nuclear Physics, 1960, New York—London (John Wiley).

---

\* Du Mond J. W. M., Cohen E. R. Rev. Modern Physics, 1953, 25, 691.

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

### 1. Ионные кристаллы

Во многих случаях силы, которые связывают отдельные атомы в кристаллы, по своей природе такие же, как и силы, действующие при образовании молекул. Например, в твердом хлористом натрии кристаллическая структура (рис. 4) образуется

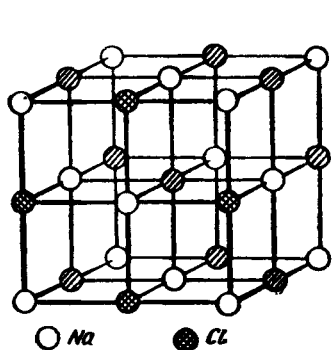


Рис. 4. Структура хлористого натрия

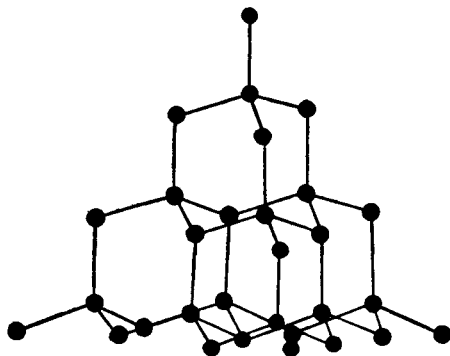


Рис. 5. Кристаллическая структура алмаза, из которой видно, что каждый атом имеет четырех ближайших соседей, располагающихся на одинаковых расстояниях от данного атома

из противоположно заряженных ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , удерживаемых совместно их взаимным электростатическим притяжением.

При заполненных до конца электронных оболочках из 8 или 18 электронов сравнительно небольшое перекрытие электронных облаков должно привести к промадному увеличению энергии и, следовательно, к отталкиванию. Поэтому когда при сближении два электронных облака перекрываются, то они образуют одну общую систему, в которой резкие энергетические уровни отдельных ионов расщепляются на группы или полосы энергетических уровней таким образом, что, например, в двухатомной молекуле одиночные энергетические уровни свободных атомов

образуют дуплеты. В группах из 8 и 18 электронов, согласно принципу Паули, электроны не могут перераспределяться таким образом, чтобы создать конфигурацию, отвечающую более низкой энергии. В связи с этим оказываются занятыми более высокие энергетические уровни.

## 2. Ковалентные или валентные кристаллы

В некоторых кристаллах силы, связывающие атомы между собой, по своей природе являются в основном гомеополярными или ковалентными. Типичный пример — структура алмаза, в которой, как видно из рис. 5, каждый атом углерода окружен четырьмя другими, образующими тетраэдр. В данном случае каждый атом углерода, имея по четыре валентных электрона, делит по одному из них с каждым из четырех соседей, так что за исключением атомов, располагающихся на поверхности, каждый атом образует октет валентных электронов посредством образования простых ковалентных связей, каждая из которых обеспечивается двумя электронами с противоположными спинами.

Теоретическое объяснение кристаллической структуры алмаза шло по двум направлениям, каждое из которых тесно связано с теорией металлических структур. Свободный атом углерода в наименьшем энергетическом состоянии имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p^2$  (см. табл. 2). При этом имеется возбужденное состояние, с более высоким значением энергии, отвечающее конфигурации  $1s^2 2s^1 2p^3$ . Так как электронные облака трех  $p$ -орбит взаимно перпендикулярны (см. стр. 19), то можно предположить, что атом, у которого внешние электроны образуют  $sp^3$ -конфигурацию, даст сферически симметричное облако, из  $s$ -орбиты с тремя взаимно перпендикулярными облаками  $p$ -орбит. В действительности найдено, что наименьшая энергия вытекает из волновой функции, которая является линейной комбинацией  $s$ - и  $p$ -орбит, и это перекрытие или г и б р и д и з а ц и я приводит к образованию четырех ( $sp^3$ )-г и б р и д н ы х орбит, электронные облака которых вытянуты по направлению к углам правильного тетраэдра.

Каждая из таких орбит может вмещать по два электрона с противоположными спинами. Таким образом, кристалл алмаза образует структуру, в которой вытянутые электронные облака таких связующих орбит перекрываются таким образом, что каждая орбита вмещает два электрона — по одному от каждого атома. Волновые функции, используемые в данном приближении, называются функциями Гайтлера — Лондона — Гайзенберга или  $HLH$ -функциями.

Число ближайших соседей в структуре называется координационным числом. У алмаза координационное число равно 4. Поскольку атом углерода имеет четыре валентных электрона, то его структура такова, что связующие орбиты ока-

зываются полностью заполненными электронами; при этом говорят, что кратность связи равна единице, а это, в свою очередь, означает, что связь образуется двумя электронами. В приведенной выше картине строения кристалла алмаза каждый электрон не закреплен за одной связью. В данном случае происходит непрерывный обмен электронами между различными связями, хотя если мгновенно сфотографировать то положение, которое занимают валентные электроны в кристалле алмаза, то окажется, что их плотность будет больше в направлении линий, соединяющих данный атом с его четырьмя соседями. Такие связи называют  $\sigma$ -связями. Следует, однако, сказать, что в некоторых молекулах и кристаллах плотность электронных облаков связующих орбит минимальна вдоль линии, соединяющей двух соседей, и повышается в областях, располагающихся параллельно этим линиям.

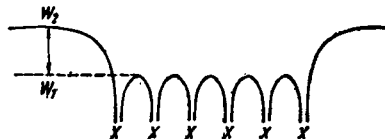


Рис. 6

Второй путь рассмотрения структуры алмаза заключается в том, чтобы принять как факт правильное расположение атомов углерода, в результате которого образуется структура, показанная на рис. 5, а затем использовать волновую механику для расчета поведения электрона в результирующем трехмерном периодическом поле.

Ради упрощения можно вначале рассматривать движение электрона в одном направлении, в котором атомы  $X$  расположены через правильные промежутки. При этом очевидно падение потенциальной энергии в области каждого ядра (рис. 6) и можно предполагать подъем потенциальной энергии  $W_2 - W_1$  в конце ряда, что предотвращает испарение электронов. Старая классическая механика делит электроны на три класса:

1) электроны с энергиями больше  $W_2$ , которые способны преодолеть потенциальный барьер в конце ряда, и следовательно, испариться;

2) электроны с энергиями между  $W_2$  и  $W_1$ , которые способны преодолевать периодические барьеры и свободно перемещаться в пределах длины одномерного твердого тела;

3) электроны с энергиями меньше  $W_1$ , которые не могут перескочить через потенциальный барьер и остаются связанными с областью отдельного ядра.

Применение волновой механики показывает, что электроны с энергиями меньше  $W_2$  не могут испариться из одномерного твердого тела, однако если ширина потенциального барьера составляет величину порядка длины волны электрона, то электроны с низкой энергией проникают сквозь потенциальные барьеры, пройти через которые считается невозможным, исходя из представлений классической механики; это явление известно под названием туннельного эффекта.

Согласно представлениям волновой механики, электроны со сравнительно низкой энергией могут перемещаться вдоль одномерного твердого тела и здесь нет большой разницы между электронами второй и третьей группы, о которых говорилось выше.

Некоторые из этих соображений применимы и к периодическому полю трехмерного кристалла и, в частности, электроны со сравнительно низкой энергией могут преодолевать потенциальные барьеры, через которые им невозможно пройти, согласно представлениям классической механики.

Применение волновой механики к движению электронов в периодическом поле показывает, что они могут занимать большое число энергетических состояний, которые так близки одно к другому, что для многих целей их можно рассматривать как непрерывную полосу, хотя по принципу Паули в каждом состоянии может находиться не более двух электронов с противоположными спинами.

Состояние электрона характеризуется длиной волны  $\lambda$ , волновым числом  $1/\lambda$  или волновым числом  $k = 2\pi/\lambda$ ; следует отметить, что символы  $\bar{k}$  и  $k$  применяются для обозначения величин  $1/\lambda$  и  $2\pi/\lambda$ .

Так как каждое электронное состояние не может вмещать больше двух электронов, то, очевидно,  $N$  электронов в совершенном периодическом поле должны занимать  $N/2$  наименее энергетических уровней.

Волновая механика показывает, что для электронов в периодическом поле не все значения энергии являются разрешенными. Для каждого направления движения<sup>1</sup> определенные интервалы энергии являются запрещенными, в связи с чем энергии электронов подразделяются на полосы или зоны разрешенных энергий, которые отделены одна от другой запрещенными участками.

Для простейшего случая разрешенные и запрещенные полосы энергий для кристалла можно схематически изобразить так, как это показано на рис. 7. Существование запрещенных участков связано с тем, что из-за волновых свойств электронов они могут претерпевать брэгговское отражение от атомных плоскостей кристалла в тех случаях, когда в данном направлении распространения электронных волн удовлетворяются условия Брэгга — Вульфа; при этом непрерывное перемещение электрона прерывается.

Далее из волновой механики следует, что если число электронов таково, что разрешенная зона практически полностью заполнена электронами и данная зона отделена от следующей

<sup>1</sup> Строго говоря, мы должны сказать: «для каждого направления вектора волнового числа  $k$ », но для элементарного представления допустимо и приведенное выше выражение. Подробности см. в кн. Ю м-Р о з е р н В., Атомная теория для металлургов, М., Металлургиздат, 1960.

разрешенной зоны значительным промежутком запрещенных значений энергии, то получается изолятор. Таким образом, если все состояния разрешенной зоны заняты электронами, то приложение электрического поля не вызывает изменения в распределении электронов, так как электрическое поле не может перевести их из одной зоны в другую<sup>1</sup>.

Расчет показывает, что в алмазе все валентные электроны занимают зону вместимостью 4 электрона на атом. Таким обра-

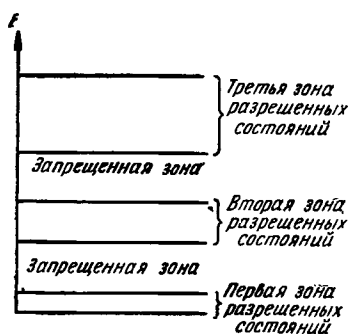


Рис. 7

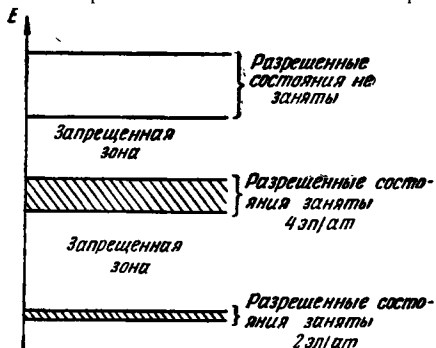


Рис. 8

зом, волновая механика объясняет изоляционные свойства алмаза без использования предположения о чрезвычайно больших силах между ядром и электронами. Зонная структура алмаза схематически показана на рис. 8. Наини́зшая заполненная зона вместимостью два электрона на атом может рассматриваться как образовавшаяся из  $1s$ -состояний свободных атомов. Ширина этой зоны ничтожно мала и ее электроны находятся под сильным влиянием ядра. Таким образом, можно считать, что эти электроны находятся практически в том же состоянии, как и в свободных атомах углерода. Вторая заполненная зона вместимостью 4 электрона на атом может рассматриваться как образовавшаяся из  $2s$ - и  $2p$ -состояний свободных атомов. Эта зона полностью заполнена электронами и отделена от следующей разрешенной зоны, которая образуется из несвязывающих (разрыхляющих)  $2p$ -орбит.

Сближение атомов углерода от свободного состояния на близкое расстояние, достигаемое в кристалле алмаза, приводит к тому, что внутренние  $K$ -электроны остаются почти неизменными, а резкие энергетические уровни  $L$ -электронов в свободных атомах расширяются в полосы или зоны разрешенных значений энергии. Этот процесс является общим при сближении атомов до образования жидкого или твердого тела. При этом обычно резкие энергетические уровни наружных электронов

<sup>1</sup> В данном случае не рассматривается влияние очень сильных полей, приложение которых приводит к пробое изолятора.

свободных атомов расширяются в зоны, а на уровни внутренних электронов это практически не влияет.

В математической обработке, которая приводит к сделанным выше заключениям, поведение электронов описывается с помощью волновых функций, которые известны под названием функций Блоха, а теория называется теорией коллективных электронов.

Каждое электронное состояние в модели Блоха связывается с характеристической скоростью, а все электроны рассматриваются как находящиеся в непрерывном движении в кристалле, хотя, как уже было показано выше, это не приводит к электрической проводимости в случае алмаза.

Можно показать, что теория Гайтлера — Лондона — Гайзенберга и теория коллективных электронов алмаза приводят к одинаковым выводам.

### 3. Силы Ван-дер-Ваальса

Атомы инертных газов (Ne, Ar, Kr, Xe) имеют внешние электронные оболочки из восьми электронов и, следовательно, не образуют ионных или ковалентных связей. Низкие температуры плавления и кипения этих элементов указывают на то, что силы притяжения между атомами у них очень слабы и обусловлены поляризационными силами, или силами Ван-дер-Ваальса. При сближении атомов движение электронов вокруг ядра у одного атома оказывает влияние на это движение у другого атома.

Например, если в данный момент у одного атома избыток отрицательного заряда с той стороны, где располагается второй атом, то электроны второго атома будут отталкиваться.

Можно показать, что наименьшая энергия и, следовательно, притяжение наблюдается в том случае, когда электроны одного атома движутся согласованно с электронами другого атома. Это как раз тот вид притяжения, который приводит к появлению соответствующего члена в хорошо известном уравнении Ван-дер-Ваальса для газов. В связи с этим указанное притяжение обусловлено силами Ван-дер-Ваальса. Это единственные дальнодействующие силы между нейтральными атомами. Они обуславливают появление потенциальной энергии, пропорциональной  $1/d^6$ , и силы притяжения, пропорциональной  $1/d^7$ , где  $d$  — расстояние между ядрами.

### 4. Металлические кристаллы

В кристалле алмаза каждый атом углерода имеет четыре валентных электрона и образует октет, присоединяя по одному электрону от каждого из четырех ближайших соседей. Очевидно, этот процесс не может происходить в тех случаях, когда атомы имеют меньше четырех валентных электронов. Так, например, атом натрия может образовать только одну нормаль-



ную валентную связь, а для образования октета ему требуется еще семь электронов.

Несколько упрощая, можно сказать, что в тех случаях, когда не хватает электронов для построения устойчивых групп путем образования ионной или ковалентной связи, возникает необходимость в привлечении представлений о новом виде связи — металлической.

При этом металлический кристалл рассматривается как состоящий из правильно расположенных положительных ионов, удерживаемых совместно путем притяжения находящихся между ними электронов. Как и в случае алмаза, проблема структуры металла рассматривается с двух точек зрения.

В теории резонансной связи Полинга и других считается, что сцепление между атомами в металлах обусловлено теми же по своей природе силами, что и в ковалентных кристаллах. Натрий, например, имеет кубическую объемноцентрированную структуру, которая может быть получена трансляцией элементарной ячейки, показанной на рис. 9. Из этого рисунка видно, что каждый атом окружен восемью ближайшими соседями и, поскольку каждый атом имеет только один валентный электрон, то, очевидно, можно представить себе, что какой-то атом *A* образует нормальную ковалентную связь с одним из его восьми ближайших соседей. Можно также представить себе, что атом *A* связан с ближайшими соседями одноэлектронными связями, так как известно, что образование таких связей возможно.

Наконец, возможен и такой случай, когда атом *A* отдает свой валентный электрон соседнему атому и при этом образуются пары типа  $A^+B^-$ .

Полинг высказал предположение, о том, что реальную металлическую структуру можно рассматривать как результат образования резонансной связи, в которой все описанные выше возможные конфигурации находятся в резонансе и электрон в кристалле можно считать фактически свободным.

Таким образом, мы приходим к концепции дробных связей и кратности связей; например, кратность связи  $\frac{1}{2}$  означает, что связь включает половину электронов, необходимых для образования нормальной ковалентной связи, т. е.  $\frac{1}{2} \times 2 = 1$ .

В резонансной связи поведение электронов описывается НЛН-функциями, и хотя при этом они не могут быть даже приближенно рассчитаны для любой реальной кристаллической структуры, однако общая идея такого подхода подтверждается

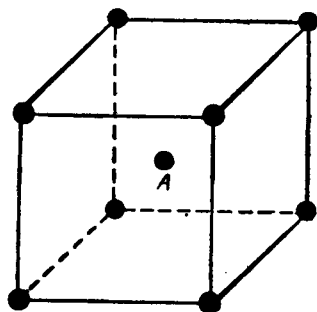


Рис. 9. Элементарная ячейка кубической объемноцентрированной структуры

тем, что в металлах межатомные расстояния того же порядка, как и в структурах с нормальными ковалентными связями.

С точки зрения Полинга, число связанных электронов на атом является основной характеристикой структуры, и поэтому термин «валентность атома в структуре» часто применяют именно в таком смысле. Следует подчеркнуть, что в данном случае этот термин совершенно отличается от нормальной химической валентности элементов. Например, для железа наиболее часто встречающиеся химические валентности 2 и 3, однако, согласно Полингу (см. стр. 33), валентность атомов металлического железа равна 5,78. При этом с точки зрения теории резонанса вовсе не обязательно, чтобы валентность (т. е. число связывающих электронов на атом) была целым числом.

Другой метод рассмотрения электронной структуры металлических кристаллов заключается в приложении методов волновой механики к движению электрона в периодическом поле данной кристаллической решетки, которая предполагается известной. Этим методом были выполнены достаточно точные расчеты для щелочных металлов, однако почти во всех остальных случаях эта проблема оказалась слишком сложной для точного решения, главным образом из-за невозможности расчета взаимного влияния электронов на их движение. Однако общая картина при этом достаточно ясна, и поэтому возможность такого подхода следует отметить. При сближении совокупности атомов вплоть до образования жидкого или твердого тела энергия внутренних электронов остается практически такой же, как и у свободных атомов, обладающих резкими энергетическими уровнями.

Энергетические состояния наружных электронов, как и в случае алмаза, расширяются в зоны, которые в данном случае могут перекрываться. На рис. 10 приведена соответствующая схема<sup>1</sup> для металлического натрия.

В данном случае энергия  $E$  различных электронных состояний дана в функции от  $1/R$ , где  $R$  — кратчайшее межатомное расстояние в кубической объемноцентрированной структуре. Пунктирная линия указывает действительное расстояние между атомами в кристалле натрия, и при этом ясно видно, что уровни ( $1s$ ), ( $2s$ ) и ( $2p$ ) свободных атомов при данной величине межатомного расстояния остаются резкими неразмытыми уровнями, тогда как уровни ( $3s$ ) и ( $3p$ ) расширяются в зоны, которые перекрываются между собой так, что при этом исчезают различия между энергиями ( $3s$ ) и ( $3p$ )-состояний. В результате получается полоса или зона энергий, простирающаяся от  $a$  до  $b$  и вмещающая 8 электронов на атом, поскольку имеется одно ( $3s$ )- и три ( $3p$ )-состояния свободного атома и в каждом из

<sup>1</sup> Эта диаграмма сугубо схематическая, так как не отражает действительных расстояний между различными энергетическими уровнями.

этих состояний может находиться по два электрона с противоположными спинами.

Электронные состояния в интервале  $ab$  носят черты как  $s$ -так и  $p$ -состояний с преобладанием  $p$ -подобных функций снизу и  $s$ -подобных функций сверху, (более точные детали зависят от

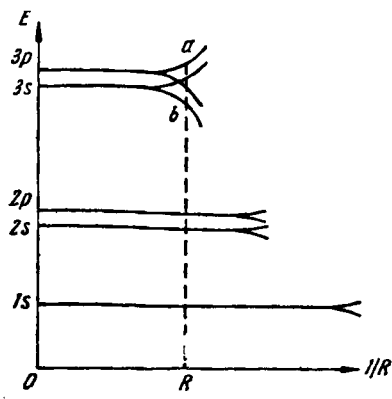


Рис. 10. Энергетические уровни различных состояний в атоме натрия

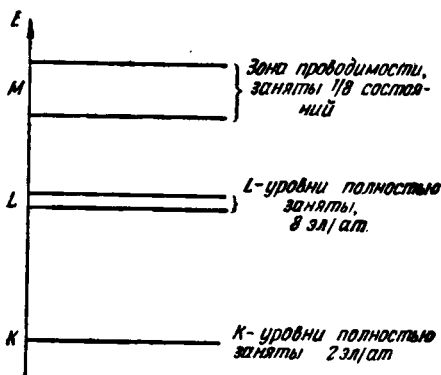


Рис. 11

направления движения электрона)<sup>1</sup>. Схема зонной структуры кристалла натрия приведена на рис. 11, из которой видно, что верхняя зона лишь частично занята электронами и ее часто называют зоной проводимости. В теории коллективных электронов валентные электроны описываются волновыми функциями типа функций Блоха, и в совершенно правильном периодическом поле эти электроны должны свободно двигаться через кристалл по причинам, описанным выше. В противоположность алмазу наличие незанятых состояний в зоне проводимости приводит к тому, что в случае приложения электрического поля распределение электронов может существенно измениться, вследствие чего образуется результирующий поток электронов, обуславливающий электрическую проводимость.

Все истинно металлические кристаллы обладают зонной структурой, отличающейся тем, что зона проводимости заполнена лишь частично.

Полная свобода движения электронов проводимости в кристаллической решетке возможна при условии сохранения совершенно правильной периодичности. Любые нарушения периодичности и искажения кристаллической решетки приводят к уменьшению проводимости, и, следовательно, к росту сопротивления. Введение атомов примесей в кристаллическую решетку данного элемента способствует нарушению идеальной периодич-

<sup>1</sup> См. сноску на стр. 30.

ности и увеличению амплитуды тепловых колебаний. У нормальных металлов электросопротивление повышается с ростом температуры (т. е. температурный коэффициент электросопротивления положительный) и уменьшается по мере увеличения степени чистоты металла.

На рис. 10 интервал  $ab$  содержит четыре электронных состояния на атом, каждое из которых способно вместить по два электрона с противоположными спинами. При температуре абсолютного нуля  $N$  электронов занимают  $N/2$  наименее энергетических уровней, и при этом имеется резкое различие между занятыми и незанятыми состояниями.

При повышении температуры очень небольшое число электронов переходит на более высокие энергетические уровни, однако для плотноупакованных структур<sup>1</sup> характерно то, что этот эффект чрезвычайно мал вплоть до весьма высоких температур, значительно превышающих температуру плавления обычных металлов. Этот факт имеет очень большое значение, так как из него следует, что при нагреве металла электроны поглощают ничтожно малую долю энергии и, следовательно, теплоемкость можно рассматривать главным образом как следствие колебательного движения атомов.

Весьма незначительное изменение характера распределения электронов во многих случаях позволяет с достаточно хорошим приближением считать, что при комнатной температуре их распределение такое же, как и при абсолютном нуле. При этом математические трудности значительно облегчаются.

Для многих целей необходимо знать, что электроны распределяются за пределами интервала  $ab$  на рис. 10. Это изображается с помощью кривой плотности состояний, или  $N(E)$ -кривой. Плотность состояний  $N(E)$  можно определить исходя из того, что  $N(E)dE$  — это число энергетических состояний в единице объема, соответствующего интервалу энергий между  $E$  и  $E + dE$ . Зависимость  $N(E)$  от  $E$  можно представить в виде диаграммы, на которой область занятых состояний при абсолютном нуле заштрихована. На рис. 12,а приведена упрощенная кривая, из которой следует, что  $N(E)$  непрерывно возрастает по мере увеличения  $E$ , т. е. число состояний с данной энергией непрерывно растет с увеличением энергии. Заштрихованная область, заканчивающаяся при значении энергии  $X$ , означает, что при абсолютном нуле все состояния от 0 до  $X$  полностью заняты (т. е. каждое состояние содержит по два электрона с противоположными спинами), а электронов, обладающих энергией больше  $X$ , не существует.

<sup>1</sup> Электроны при этих условиях подчиняются статистике Ферми—Дирака. За более подробными сведениями читатель может обратиться к книге: «Introduction into chemical Physics» by Slater J. C., 1939, New York—London (McGraw-Hill).

Поскольку в данном случае за пределами  $X$  имеются незанятые состояния, то, следовательно, кристалл будет электрон-

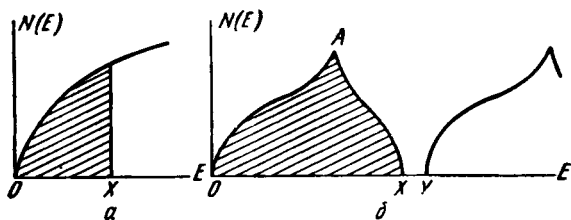


Рис. 12

ным проводником. С повышением температуры резкая граница между занятыми и незанятыми состояниями при  $X$  слегка размывается, однако, как уже указывалось выше, влияние этого размывания чрезвычайно мало, за исключением сверхвысоких температур.

На рис. 12,б приведены более сложные  $N(E)$ -кривые. Из рисунка видно, что  $N(E)$  увеличивается с ростом энергии от 0 до  $A$ , затем уменьшается до нуля между  $X$  и  $Y$ , а затем снова растет. Интервал энергий  $XU$  является интервалом запрещенных значений энергии, в котором не существует энергетических состояний, а новая зона состояний начинается от  $Y$ . Заштрихованная первая зона означает, что все энергетические состояния в ней заняты, а так как между первой и второй зонами имеется зона запрещенных значений энергии, то, следовательно, вещество является изолятором. Положение, показанное на рис. 12, б, аналогично положению для кристалла алмаза, приведенному на рис. 8.

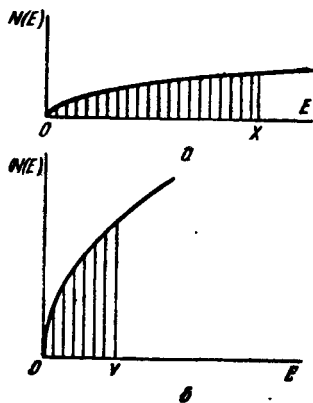


Рис. 13

Из определения  $N(E)$  следует, что заштрихованные площади пропорциональны числу<sup>1</sup> электронов. Поэтому если одна кристаллическая структура имеет крутую  $N(E)$ -кривую, а другая — пологую, то это означает, что в первом случае вмещается данное число электронов с более низкой энергией, чем во втором. Это можно проиллюстрировать с помощью схемы, показанной на рис. 13, а и б, где две заштрихованные площади одинаковы. В случае пологой  $N(E)$ -кривой (а) энергии электронов распространяются от 0 до  $X$ , тогда как в случае крутой  $N(E)$ -кривой (б) они не могут иметь энергию больше  $Y$ .

<sup>1</sup>  $N(E)$  можно определить как соответствующее число состояний на единицу объема, или на атомный объем, или на атом.

Ниже будет показано, что имеются сплавы, в которых атомы стремятся занять такие положения в структуре, когда распределение валентных электронов будет соответствовать наименьшим значениям энергии. В таких случаях, если  $N(E)$ -кривые могут быть рассчитаны и окажется, что они отвечают случаю, показанному на рис. 13, то, очевидно, структура, отвечающая наименьшей энергии, является стабильной при абсолютном нуле. Например, считается, что в сплавах меди и серебра данная фаза стремится к стабильному состоянию в том случае, когда число валентных электронов на атом, или электронная концентрация, соответствует пику на  $N(E)$ -кривой, так как это означает, что имеющиеся электроны отвечают наименьшим значениям энергии. И наоборот, данная фаза оказывается неустойчивой в тех случаях, когда электронная концентрация соответствует крутому падению  $N(E)$ -кривой. При этом некоторые другие варианты структуры могут иметь более крутой ход  $N(E)$ -кривой и, следовательно, будут содержать электроны с меньшей энергией.

## 5. Полупроводники

В предыдущих разделах было показано, что изоляторы — это такие вещества, у которых высшая разрешенная зона целиком заполнена электронами и отделена от последующей разрешенной зоны довольно значительным интервалом запрещенных

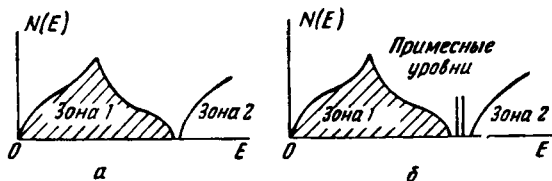


Рис. 14

значений энергии, тогда как в металлических проводниках высшая занятая зона заполнена электронами лишь частично.

Теперь рассмотрим такие вещества, у которых  $N(E)$ -кривая имеет форму, показанную на рис. 14, а, т. е. зона, целиком заполненная электронами, отделена от следующей незаполненной зоны сравнительно небольшим энергетическим зазором, отвечающим интервалу запрещенных значений энергии. При температуре абсолютного нуля вещество будет изолятором. По мере увеличения температуры растут шансы электронов перейти из заполненной зоны в свободную. Когда электрон переходит свободную зону или зону проводимости, то он получает возможность занимать многочисленные смежные свободные состояния и, тем самым, обеспечивать электронную проводимость.

С увеличением температуры все большее число электронов будет переходить в зону проводимости, и если величина запре-

щенной зоны равна  $E$ , то число электронов, переходящих из занятой зоны в свободную будет пропорционально  $T^{3/2}e^{-E/kT}$ , где  $T$  — абсолютная температура. Такие вещества называются собственными полупроводниками, и их электросопротивление уменьшается с ростом температуры в противоположность нормальным металлам. Примерами собственных полупроводников могут служить высокочистые графит, кремний, германий и др.

Примесные полупроводники — это вещества, зонная структура которых схематически показана на рис. 14,б. В данном случае целиком заполненная зона отделена от зоны проводимости относительно небольшой запрещенной зоной, а атомы примесей дают энергетические состояния или уровни, располагающиеся в пределах этой запрещенной зоны.

С ростом температуры возможны один из двух или оба следующих процесса. Например, в одном случае электроны примесей, или атомов донорного типа, могут переходить в зону проводимости. Это, естественно, должно вести к появлению электронной проводимости, которая растет по мере увеличения температуры. Однако если число атомов примеси невелико, то может наступить насыщение, т. е. возможно достижение такой температуры, когда соответствующие электроны всех примесных атомов перешли в зону проводимости. Выше этой температуры сопротивление увеличивается с ростом температуры, как у нормальных металлических проводников. В этом случае электрический ток осуществляется электронами, перешедшими в ранее пустовавшую зону проводимости. Вообще говоря, электроны, находящиеся в состояниях вблизи дна зоны проводимости, ведут себя как свободные электроны, и такой полупроводник называется полупроводником  $n$ -типа, так как эти электроны в нем имеют нормальный отрицательный заряд.

В другом случае, отвечающем второму типу примесного полупроводника, электроны в результате теплового возбуждения переходят из состояний вблизи потолка заполненной или валентной зоны на уровни примесных атомов акцепторного типа. В результате этого процесса освобождается часть состояний в верхней части валентной зоны и, следовательно, приложение электрического поля может вызвать определенные изменения в распределении скоростей электронов этой зоны, т. е. привести к электрической проводимости. Электроны, занимающие состояния вблизи потолка валентной зоны, имеют аномальные характеристики скорости, и можно показать, что если валентная зона содержит  $N$  электронов, из которых часть, скажем  $X$  электронов, с наибольшей энергией удалена, то электрическая проводимость при этом проявляется так, как если бы ток переносился  $X$  носителями с зарядом  $+e$ .

В таком случае говорят, что электрический ток осуществляется положительными дырками, а вещество назы-

вают полупроводником  $p$ -типа. Полупроводники  $p$ -типа обнаруживают насыщение в тех случаях, когда атомы акцепторов не могут больше поглощать электроны, и при нагреве выше этой температуры электросопротивление растет вследствие увеличения амплитуды тепловых колебаний.

На свойства собственных полупроводников сильно влияют примеси, причем это влияние тесно связано с валентностью примесных атомов. Так, например, чистый кремний или германий являются собственными полупроводниками и кристаллизуются в структуре алмаза, которая отличается целиком заполненной зоной с четырьмя валентными электронами на атом. При растворении в них мышьяка или фосфора, имеющих пять валентных электронов на атом, один электрон от каждого атома может перейти в зону проводимости, и при этом получается полупроводник  $n$ -типа. Наоборот, бор или галлий, имеющие по три валентных электрона на атом, образуют при этом незанятые состояния вблизи валентной зоны, и таким образом получается полупроводник  $p$ -типа.

Это можно широко использовать для изготовления полупроводников, у которых зависимость проводимости от температуры можно менять в широких пределах, что, естественно, можно использовать при изготовлении соответствующих приборов.

Итак, выше были рассмотрены наиболее простые представления об энергетических зонах. Более подробно этот вопрос рассматривается в приложении I.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

### Основная

Rice F. O., Teller E. The Structure of Matter, 1949, New York—London (John Wiley and Sons).

Hinshelwood C. N. The Structure of Physical chemistry, 1951, Oxford (Clarendon Press).

Slater J. C. Introductions to chemical Physics, 1939, New York—London (McGraw-Hill).

### По теории валентности

Coulson C. A. Valence, 1952, London (Oxford university Press).

Cartinell E., Fowles G. W. A. Valence and Molecular structure, 1956, London (Butterworths scientific Publications).

### Общетеоретическая

Mott N. F., The Theory of the properties of Metals and alloys, 1936, Oxford (Clarendon Press).

Seitz F. The Modern Theory of Solids, 1940, New York (McGraw-Hill).

### По полупроводникам

Shockley W. Electrons and Holes in Semiconductors, 1950, New York (D. Van Nostrand).

Wright D. A., Semiconductors, 1950, London (Methuen and Co.).

Elliott R. J., Bandy P. C., Met. Rev, 1959, 4(15), 257.



## КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛЕМЕНТОВ, ИДЕАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ

### 1. Реальные и идеальные кристаллы

Твердые металлы представляют собой кристаллические тела, состоящие из большого числа маленьких кристалликов, в каждом из которых атомы располагаются по определенной системе.

Различные кристаллические зерна, или кристаллиты, отличаются один от другого ориентировкой и до недавнего времени считали, что каждый кристаллит является совершенным монокристаллом, в решетке которого атомы расположены правильно.

Однако в 1934 г. Тейлор, Орован и Поляни независимо друг от друга высказали мысль о том, что металлические кристаллы имеют такие дефекты структуры, как например дислокации, и что механические свойства этих кристаллов в сильной степени зависят от числа структурных дефектов. В настоящее время достоверность этих соображений не вызывает никаких сомнений, и в связи с этим при анализе структуры необходимо учитывать как идеально правильное расположение атомов, на котором базируются представления об идеальной кристаллической структуре, так и действительную, или реальную, структуру, которая может иметь структурные несовершенства нескольких видов.

Поскольку реальная структура является искаженной формой идеальной структуры, то, очевидно, удобнее сначала рассмотреть идеальную структуру.

### 2. Элементарная ячейка и индексы Миллера

Любую идеальную структуру можно рассматривать как результат трансляции единичного параллелепипеда или элементарной ячейки в трех различных направлениях. В простейших случаях это может быть один атом, расположенный в углу каждой элементарной ячейки так, как это показано на

рис. 15. В более общем случае каждый узел окружен группой атомов, а сами узлы атомами не заняты. Приведенная на рис. 15 элементарная ячейка имеет стороны  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и углы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , которые определяют наклон плоскостей.

Если точку  $O$  принять за начало координат, то для перемещения от  $O$  до  $P$  необходимо сделать  $n_x$  шагов величиной  $a$  вдоль оси  $x$ ,  $n_y$  шагов величиной  $b$  вдоль оси  $y$  и  $n_z$  шагов величиной  $c$  вдоль оси  $z$ . Таким образом,  $OP$  является вектором<sup>1</sup>:

$$n_x a + n_y b + n_z c.$$

Направление линии  $OP$  можно описать числами  $n_x$ ,  $n_y$  и  $n_z$ , сокращенными до наименьших возможных целых чисел. В приведенном примере  $OP$  имеет направление  $[211]^*$ .

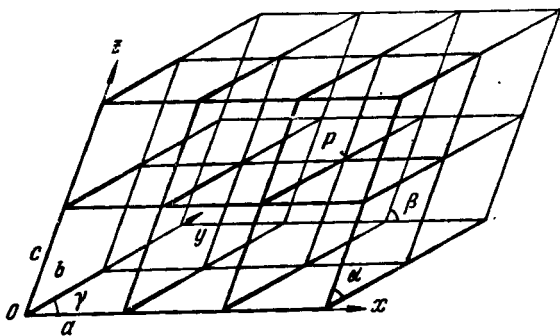


Рис. 15

Направление плоскостей обозначается с помощью индексов Миллера, которые связаны с решеткой так, как это показано на рис. 16. В данном случае  $a$ ,  $b$  и  $c$  соответствуют длине сторон элементарной ячейки, а плоскость пересекает оси координат, параллельные сторонам элементарной ячейки, отсекая по осям  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно отрезки  $3a$ ,  $2b$  и  $1c$ . Индексы Миллера этой плоскости будут при этом дробными:  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{1}$ ; сокращая до наименьших целых чисел, получаем  $(236)$ . Соответствующая параллельная плоскость с противоположной стороны будет отсекает отрицательные отрезки на осях и иметь обозначение  $(\bar{2}\bar{3}6)$ . При таком обозначении, очевидно, плоскость с

<sup>1</sup> Более подробно с представлениями о векторах читатель может познакомиться в книге Joos G., 1958, Glasgow and London (Blackie and Son). 3-е изд.

\* Квадратные скобки указывают на то, что речь идет об обозначении направления, в отличие от соответствующих обозначений ориентации плоскостей, которая будет рассмотрена ниже.

индексами  $(hk0)$  должна быть параллельной оси  $z$ . На основании изложенного следует, что если элементарная ячейка является кубом, то линия с индексами  $[hkl]$  перпендикулярна пло-

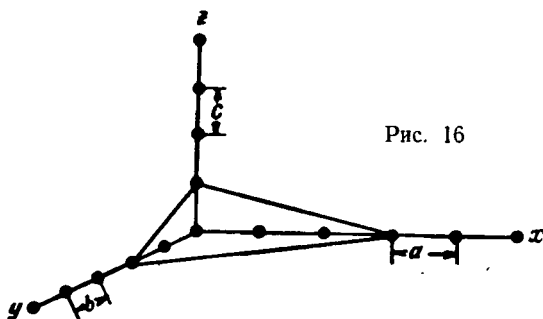


Рис. 16

скости с индексами  $(hkl)$ , однако это не применимо к кристаллам с другой симметрией.

Элементарная ячейка представляет собой структурную единицу, с помощью которой можно легко описать кристаллическую решетку.

На рис. 17 приведена элементарная ячейка кубической гранецентрированной структуры. Перемещая такую ячейку в трех направлениях, можно получить всю решетку. В данном случае ячейка содержит <sup>1</sup> 4 атома, так как каждый угол является общим для восьми соседних ячеек, а центр каждой грани — общий для двух соседних ячеек. Из рис. 17 следует, как простая ромбоэдрическая ячейка, содержащая один атом с углом между плоскостями  $60^\circ$ , укладывается в данной структуре. Однако эта ячейка не является уникально простой, так как можно выбрать другие еще более наклонные элементарные ячейки. Следует отметить, что при использовании простых ячеек их нужно выбрать таким образом, чтобы стороны были по возможности равны. Описание структуры с помощью простых гранецентрированных ячеек (рис. 17) подчеркивает кубическую симметрию и приводит к сравнительно более простым формам уравнений для межплоскостных и межатомных расстояний.

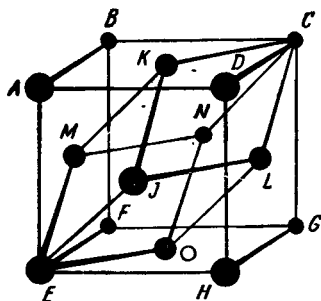


Рис. 17. Кубическая гранецентрированная структура; может быть описана с помощью кубической ячейки  $ABCDEFGH$ , которая содержит 4 атома, или с помощью ромбоэдрической ячейки  $EMKJONCL$ , которая содержит один атом

<sup>1</sup> В общем случае соответствующая группа атомов будет окружать каждую точку на рис. 17.

### 3. Пространственные решетки

В самом общем случае пространственная решетка, приведенная на рис. 15, имеет неравные стороны и неравные углы. Однако в большинстве случаев особая связь между сторонами и

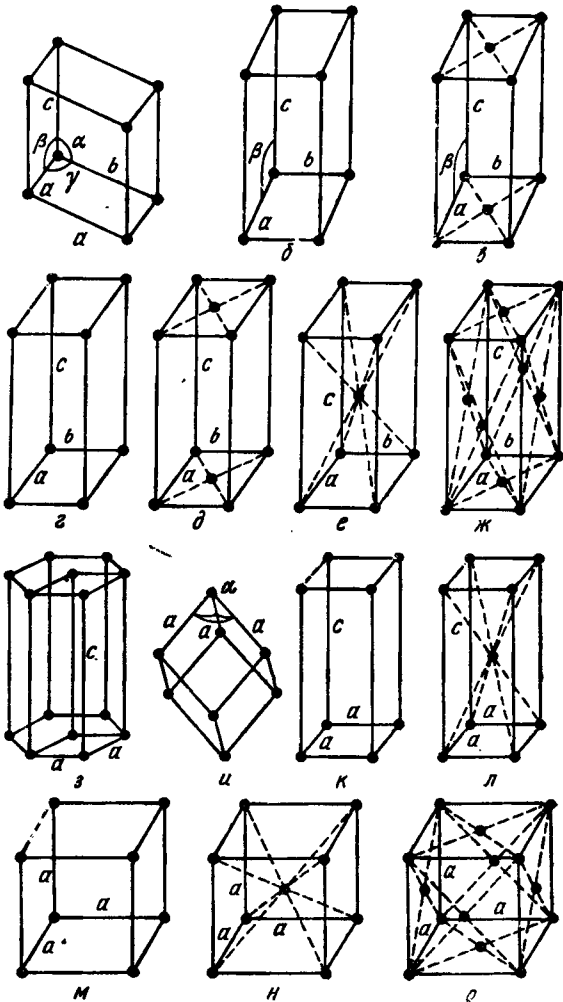


Рис. 18. Четырнадцать типов кристаллических решеток

углами в элементарной ячейке приводит к образованию структур, отличающихся определенной симметрией. Можно показать, что в принципе имеется 14 пространственных решеток, которые

отличаются симметрией следующих семи различных классов или сингоний:

1. Триклинная. Отличается тремя неравными осями и тремя неравными углами. Характеризуется пространственной решеткой, показанной на рис. 18,а.

2. Моноклинная. Отличается тремя неравными осями, одна из которых перпендикулярна двум другим. Характеризуется пространственными решетками, показанными на рис. 18,б и в, причем в имеет одну пару плоскостей с атомом в центре.

3. Орторомбическая. Отличается тремя неравными взаимноперпендикулярными осями. При этом возможно образование четырех различных пространственных решеток (рис. 18 г, д, е, ж).

4. Гексагональная. Имеет две равные оси под углом  $120^\circ$  и третью неравную, перпендикулярную к ним (рис. 18,з). Угол  $120^\circ$  означает, что эту структуру удобно описывать с помощью четырех осей, так как это указывает на гексагональную симметрию. Из рис. 18,з ясно видны три одинаковые оси *a*, направленные под углом  $120^\circ$  одна к другой в плоскости базиса и перпендикулярные к оси *c*. Можно показать, что если плоскость имеет индексы (*hkl*), которые относятся к двум горизонтальным осям и одной вертикальной, то индекс, соответствующий третьей горизонтальной оси, можно обозначить (*h+k*). При этом индексы плоскости с учетом трех горизонтальных осей можно записать так: [*h, k, (h+k), l*].

5. Ромбоэдрическая. Отличается тремя одинаковыми осями, образующими между собой равные углы (рис. 18,и).

6. Тетрагональная. Имеет три оси под прямым углом одна к другой. Две из этих осей одинаковы. При этом возможно образование двух видов пространственных решеток, представленных на рис. 18к, л.

7. Кубическая. Имеет три равные оси под прямым углом одна к другой и дает три пространственные решетки, показанные на рис. 18, м, н, о.

#### 4. Кристаллические структуры элементов

На рис. 19 приведена периодическая система элементов Д. И. Менделеева, в которую не включены инертные газы и последние элементы первого короткого периода. По структурному признаку все элементы можно разделить на четыре класса и обобщить данные об их кристаллической структуре следующим образом.

**Класс I.** К этому классу из двух коротких периодов относятся Li, Be, Na, Mg и Al — все элементы подгрупп А первых трех больших периодов, а также Cu, Ag и Au, принадлежащие к группе Ib. К этому же классу относятся и лантаноиды с евро-

нием, однако многие трансураниевые элементы кристаллизуются в искаженные структуры.

За небольшим исключением все элементы, относящиеся к первому классу кристаллизуются в одной (или более) из трех типичных для металлов кристаллических структур: объемноцентрированного куба и гексагональной плотноупакованной структуры, элементарные ячейки которых показаны на рис. 20. Это очень важно для понимания многих свойств металлов. Объемноцентрированная кубическая структура характеризуется координационным числом восемь и имеет элементарную ячейку, содержащую два атома: один атом в центре и один атом в уг-

<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>B</i>	<i>C</i>													
<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>										
<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Sc</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Ga</i>	<i>Ge</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Br</i>
<i>Rb</i>	<i>Sr</i>	<i>Y</i>	<i>Zr</i>	<i>Nb</i>	<i>Mo</i>	<i>Tc</i>	<i>Ru</i>	<i>Rh</i>	<i>Pd</i>	<i>Ag</i>	<i>Cd</i>	<i>In</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>	<i>Te</i>	<i>I</i>
<i>Cs</i>	<i>Ba</i>	<i>La</i>	<i>(Рейкоземельные элементы)</i>								<i>Hg</i>	<i>Tl</i>	<i>Pb</i>	<i>Bi</i>		
<i>I класс</i>											<i>II класс</i>			<i>III класс</i>		

Рис. 19

лах (каждый атом в углу принадлежит одновременно восьми элементарным ячейкам, а всех углов восемь).

Гранецентрированная кубическая структура характеризуется координационным числом 12 и имеет элементарную ячейку, содержащую четыре атома: один атом в углах ячейки и три атома в центре граней (каждый атом в центре грани принадлежит одновременно двум элементарным ячейкам, а всех граней шесть).

В гексагональной плотноупакованной структуре атомы располагаются гексагональными слоями, в которых каждый атом окружен шестью ближайшими соседями, а, кроме того, каждый атом имеет по три ближайших соседа в слоях, располагающихся выше и ниже данного. Если соотношение между осями элементарной ячейки  $c/a$  равно  $\sqrt{8/3}=1,633$  ( $a$  — сторона и  $c$  — высота элементарной ячейки, показанной на рис. 20), то, очевидно, все ближайшие соседи будут находиться на расстоянии  $a$  от данного атома, а их число будет равно 12.

Почти все гексагональные плотноупакованные структуры элементов, относящихся к первому классу, имеют отношение

осей несколько меньше, чем 1,633, и, следовательно, их координационное число можно записать как (6,6).

Из табл. 3 видно, что для элементов первого класса характерны аллотропические превращения (т. е. существование более одной кристаллической структуры), причем во всех таких случаях при высоких температурах устойчивой является кубическая объемноцентрированная структура.

Железо — единственный элемент, у которого объемноцентрированная кубическая структура устойчива как при низких ( $\alpha$ -Fe), так и при высоких ( $\delta$ -Fe) температурах, тогда как при промежуточных температурах стабильной является кубическая гранецентрированная структура ( $\gamma$ -Fe).

Аномальные структуры первого класса ограничиваются марганцем, относящимся к группе VII A. Весьма характерно,

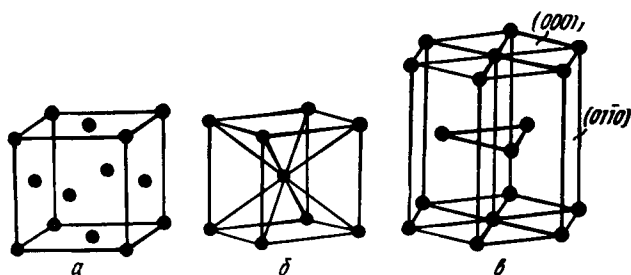


Рис. 20. Три типичные металлические структуры: а — гранецентрированный куб; б — объемноцентрированный куб; в — гексагональная плотноупакованная структура с отношением осей 1,633

что третий тип металлических структур охватывает широкий круг элементов первого класса, несмотря на большие различия их физических и химических свойств.

**Класс III. Структуры, образованные по правилу (8—N).** Кристаллические структуры элементов, относящихся ко второму классу, легче понять после рассмотрения структур третьего класса, к которому относятся элементы IV группы: C, Si, Ge и Sn (серое), а также элементы V, VI и VII групп коротких периодов и В-подгрупп. Все элементы третьего класса имеют кристаллические структуры, в которых каждый атом окружен (8—N) ближайшими соседями (N — номер группы, в которой находится элемент).

Такие структуры иногда называют валентными кристаллами, и их можно рассматривать как структуры, в которых каждый атом образует октет за счет участия одного

<sup>1</sup> Ранее считали, что в группе VI A вольфрам имеет сложную структуру, так называемый  $\beta$ -вольфрам. Однако в настоящее время показано, что это была окисная фаза.

**Периоды кристаллических решеток  
химических элементов**

Элемент	Кристаллическая структура	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>с/а</i>	<i>d</i>
Группа Ia					
Li	о.ц.к.	3,50	—	—	3,03
	г.ц.к.	4,40*	—	—	3,11
	г.п.у.	3,08*	4,82*	1,56*	2,99*
Na	о.ц.к.	4,28	—	—	3,71
	г.п.у.	3,76	6,14*	1,63*	3,76*
K	о.ц.к.	5,31	—	—	4,60
Rb	о.ц.к.	5,69	—	—	4,93
Cs	о.ц.к.	6,13	—	—	5,31
Группа Ib					
Cu	г.ц.к.	3,61	—	—	2,55
Ag	г.ц.к.	4,08	—	—	2,88
Au	г.ц.к.	4,07	—	—	2,88
Группа IIa					
Be	о.ц.к.	2,54	—	—	2,20
	г.п.у.	2,28	3,58	1,57	2,22
Mg	г.п.у.	3,20	5,20	1,62	3,19
Ca	о.ц.к.	4,47 <sup>2*</sup>	—	—	3,87 <sup>2*</sup>
Ca	г.ц.к.	5,57	—	—	3,94
Sr	о.ц.к.	4,84 <sup>2*</sup>	—	—	4,20 <sup>2*</sup>
	г.п.у.	4,31 <sup>2*</sup>	7,05 <sup>2*</sup>	1,63 <sup>2*</sup>	4,31 <sup>2*</sup>
	г.ц.к.	6,07	—	—	4,29
Ba	о.ц.к.	5,01	—	—	4,34
Группа IIb					
Zn	г.п.у.	2,66	4,94	1,86	2,66
Cd	г.п.у.	2,97	5,61	1,89	2,97
Hg	ромбоэдр.	3,00	—	$\omega = 70^{\circ}31$	—
Группа IIIa					
Al	г.ц.к.	4,04	—	—	2,86
Sc	г.п.у.	3,30	5,26	1,59	3,25
Y	г.п.у.	3,64	5,71	1,57	3,54
La	о.ц.к.	4,25 <sup>2*</sup>	—	—	3,68 <sup>2*</sup>
	3*	3,75	12,13	3,23	3,76
	г.ц.к.	5,30	—	—	3,75
Группа IIIb					
Ga	ромбич.	$a = 4,52$	$z = 4,51$	$c = 2,44$	—
In	г.ц. тетраг.	4,59	4,94	1,08	3,24
Tl	о.ц.к.	3,87 <sup>2*</sup>	—	—	3,55
	г.п.у.	3,45	5,51	1,60	3,40
Группа IVa					
Ti	о.ц.к.	3,30 <sup>2*</sup>	—	—	—
	г.п.у.	2,94	4,67	1,59	—
Zr	о.ц.к.	3,60 <sup>2*</sup>	—	—	—
	г.п.у.	3,22	5,14	1,59	—
Hf	о.ц.к.	3,50 <sup>2*</sup>	—	—	—
	г.п.у.	3,19	5,14	1,59	—



Элемент	Кристаллическая структура	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	<i>d</i>
Группа IVb					
C	алмази.	3,56	—	—	—
Si	"	5,42	—	—	—
Ge	"	5,65	—	—	—
Sn	"	6,48	—	—	—
	тетрагон.	5,82	3,17	0,55	—
Pb	г.ц.к.	4,94	—	—	—
Группа Va					
V	о.ц.к.	3,02	—	—	—
Nb	о.ц.к.	3,29	—	—	—
Ta	о.ц.к.	3,30	—	—	—
Группа Vb					
P	4*	—	—	—	—
As	ромбоэдр.	4,12	$\omega = 54^{\circ}10$	—	—
Sb	"	4,50	$\omega = 57^{\circ}6$	—	—
Bi	"	4,74	$\omega = 57^{\circ}14$	—	—
Группа VIa					
Cr	о.ц.к.	2,88	—	—	—
Mo	о.ц.к.	3,14	—	—	—
W	о.ц.к.	3,16	—	—	—
Группа VIb					
Se	гекс. 5*	4,36	4,95	1,14	—
Te	" 5*	4,45	5,91	1,33	—
Po	ромбоэдр. кубич.	3,35 3,34	$\omega = 98^{\circ}13$ —	— —	— —
Группа VIIa					
Mn	о.ц.к.	3,072*	—	—	—
$\gamma$	г.ц.к.	3,852*	—	—	—
$\beta$	$\delta^*$	6,30	—	—	—
Mn $\alpha$	$\delta^*$	8,90	—	—	—
Tc	г.п.у.	2,73	4,38	1,60	—
Re	г.п.у.	2,75	4,45	1,61	—
Группа VIIb					
Fe	$\delta$	2,933*	—	—	2,532*
	$\gamma$	3,642*	—	—	2,572*
	$\alpha$	2,86	—	—	2,48
Co	$\beta$	3,54	—	—	2,50
	$\alpha$	2,50	4,06	—	2,49
Ni	г.ц.к.	3,52	—	—	2,49
Группа VIIIa					
Ru	г.п.у.	2,70	4,27	1,58	2,64
Rh	г.ц.к.	3,80	—	—	2,68
Pd	г.ц.к.	3,88	—	—	2,75
Группа VIIIc					
OS	г.п.у.	2,73	4,31	1,58	2,67
Ir	г.ц.к.	3,83	—	—	2,71
Pt	г.ц.к.	3,92	—	—	2,77

Элемент	Кристаллическая структура	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	<i>d</i>
---------	---------------------------	----------	----------	------------	----------

## Редкоземельные металлы

Ce	о.ц.к.	4,11 <sup>2*</sup>	—	—	3,56 <sup>2*</sup>
	г.ц.к.	5,15	—	—	3,64
	3*	3,67	11,90	3,24	3,65
Pr	г.ц.к.	4,84	—	—	3,42
	о.ц.к.	4,12	—	—	3,58
	3*	3,66	11,80	3,22	3,63
Nd	о.ц.к.	4,12	—	—	3,57
	3*	3,65	11,78	3,22	3,62
	ромбоэдр.	<i>a</i> = 8,98	$\omega = 23^\circ 13'$	<i>d</i> = 3,58	—

(Плотнупакованная структура с последовательностью упаковки слоев АВАВСВСАС)

Eu	о.ц.к.	4,57	—	—	3,96
Gd	о.ц.к.	4,05	—	—	3,51
	г.п.у.	3,62	5,77	1,59	3,58
Tb	г.п.у.	3,59	5,68	1,58	3,52
Dy	г.п.у.	3,59	5,64	1,57	3,50
Ho	г.п.у.	3,57	5,62	1,57	3,48
Er	г.п.у.	3,55	5,58	1,57	3,46
Tu	г.п.у.	3,53	5,55	1,57	3,44
Yb	о.ц.к.	4,43	—	—	3,84
	г.ц.к.	5,47	—	—	3,87
Lu	г.п.у.	3,50	5,54	1,58	3,43

## Актиниоды

Ac	г.ц.к.	5,30	—	—	3,75
Th	о.ц.к.	4,10 <sup>2*</sup>	—	—	3,55 <sup>2*</sup>
	г.ц.к.	5,07	—	—	3,59
Pa	о.ц.тетраг.	3,93	3,23	0,825	3,20
U					3,06 <sup>2*</sup>
γ	о.ц.к.	3,53 <sup>2*</sup>	—	—	2,7 <sup>2*</sup>
β	тетрагон.	10,74 <sup>2*</sup>	5,65 <sup>2*</sup>	0,526 <sup>2*</sup>	
α	ромбич.	<i>a</i> = 2,85	<i>b</i> = 5,86	<i>c</i> = 2,76	$\omega = 4,95$
Np	о.ц.к.	3,51 <sup>2*</sup>	—	—	3,04 <sup>2*</sup>
	тетрагон.	4,89 <sup>2*</sup>	3,38 <sup>2*</sup>	—	2,74 <sup>2*</sup>
	ромбич.	<i>a</i> = 4,71	<i>b</i> = 4,88	<i>c</i> = 6,65	2,58
Ри ε	о.ц.к.	3,629 <sup>2*</sup>	—	—	3,14 <sup>2*</sup>
δ' или η	о.ц. тетраг.	3,33 <sup>2*</sup>	4,44 <sup>2*</sup>	—	3,27 <sup>2*</sup>
δ					(среднее)
γ	г.ц.к.	4,63 <sup>2*</sup>	—	—	3,27 <sup>2*</sup>
	г.ц. ромбич.	<i>a</i> = 3,15 <sup>2*</sup>	<i>b</i> = 5,76 <sup>2*</sup>	<i>c</i> = 10,14 <sup>2*</sup>	3,02 <sup>2*</sup>
β	о.ц. моноклинная				—

в элементарной ячейке 34 атома  
*a* = 9,27<sup>2\*</sup>, *b* = 10,44<sup>2\*</sup>, *c* = 7,84, β = 92,13°

Элемент	Кристаллическая структура	$a$	$c$	$c/a$	$d$
$\alpha$	моноклинная	$a = 6,17, b = 4,82, c = 10,95, d = 3,1-3,3;$ $\beta = 101,81^\circ$			
Am	$z^*$	3,64	11,74	3,23	3,64

\* Значения, определяемые при низких температурах.

2\* Значения, определяемые при высоких температурах.

3\* Вначале предполагалось, что структура является гексагональной плотноупакованной, однако позднее было показано, что она обладает удвоенным отношением осей  $c/a$  и имеет последовательность упаковки слоев  $ABACABAC$ .

4\* Металлический фосфор имеет структуру, которая может быть расшифрована на основе ромбической элементарной ячейки с центрированными боковыми гранями. Параметры этой ячейки следующие:  $a = 3,31, b = 4,38, c = 10,50$  Å. Каждый атом имеет трех ближайших соседей в соответствии с правилом  $(8-N)$ .

5\* Приведенные данные относятся к металлическому селену и теллуру со структурой, которая показана на рис. 22, Селен, кроме того, кристаллизуется в две аллотропические модификации, состоящие из восьмичленных колец.

6\* Структура  $\beta$ -марганца очень сложна. В элементарной ячейке  $\beta$ -марганца содержится 20 атомов. В элементарной ячейке  $\alpha$ -марганца содержится 58 атомов  $\alpha$ - и  $\beta$ -марганец имеют кубическую структуру.

Примечания. Все значения приведены в единицах Å. В случае элементов, обладающих несколькими модификациями, данные для модификации, стабильной при более высокой температуре, приводятся выше, чем для модификации, стабильной при более низкой температуре.

В таблице использованы следующие обозначения: о.ц.к. — объемноцентрированная кубическая структура; г.ц.к. — гранецентрированная кубическая; г.п.у. — гексагональная плотноупакованная; гекс. — гексагональная; тетрагон. — тетрагональная, о.ц.тетраг. — объемноцентрированная тетрагональная, г.ц.тетраг. — гранецентрированная тетрагональная, ромбоэдр. — ромбоэдрическая.

электрона от каждого из  $(8-N)$  ближайших соседей, связанных с данным атомом нормальными ковалентными связями.

Согласно правилу  $(8-N)$ , все галоиды кристаллизуются в структурах, образованных двухатомными молекулами типа  $X_2$ ,

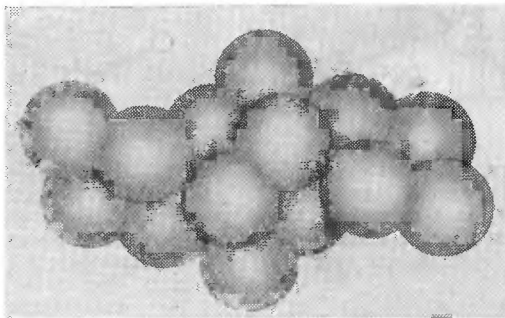


Рис. 21. Кристаллическая структура йода, иллюстрирующая наличие молекул  $I_2$

в которых каждый атом имеет одного ближайшего соседа. В качестве примера на рис. 21 приведена структура йода.

Кристаллические структуры группы VI В отличаются наличием либо спиральных цепочек, либо замкнутых колец атомов, так что каждый атом имеет двух ближайших соседей. Пример

структур такого типа — структуры селена и теллура, показанные на рис. 22.

В кристаллических структурах элементов группы VB каждый атом имеет трех ближайших соседей, в результате чего мышьяк, сурьма и висмут отличаются структурой из двояных слоев (рис. 23).

До недавнего времени считали, что цепочки или двояные слои связываются между собой только силами Ван-дер-Ваальса, однако с этими представлениями не согласуются данные о межатомных расстояниях. Поэтому можно предположить, что в дополнение к связям, обусловленным силами Ван-дер-Ваальса, возникают металлические связи, которые образуются в результате резонанса структур, включающих  $p$ - и  $d$ -гибридные связи.

Ранее (см. стр. 31) было показано, что структуру алмаза можно рассматривать как ковалентную структуру, вытекающую из  $HLH$ -волновых функций, или как зонную структуру, в которой внешние электроны описываются функциями Блоха. Эти же самые представления относятся к германию и кремнию. Зонная структура этих элементов подобна структуре алмаза, однако величина запрещенной зоны, отделяющей валентную зону

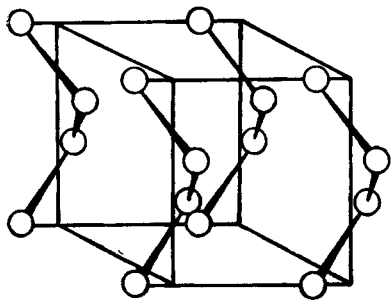


Рис. 22. Кристаллическая структура селена и теллура, иллюстрирующая спиральные цепочки атомов, в которых каждый атом имеет двух ближайших соседей

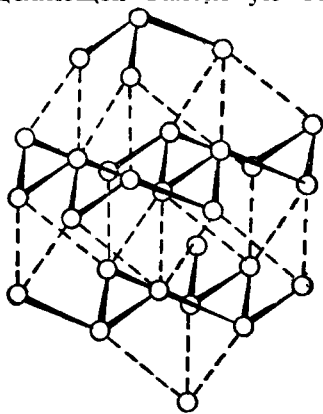


Рис. 23. Кристаллическая структура сурьмы, иллюстрирующая наличие двояных слоев атомов, в которых каждый атом имеет трех ближайших соседей и трех на несколько большем расстоянии в следующем слое

от зоны проводимости, значительно меньше. Поэтому кремний и германий являются полупроводниками и их использование в качестве материалов для электроники обусловлено тем изменением зонной структуры, которое происходит при переходе от изображенной на рис. 12,в к представленной на рис. 14,а. Таким образом, структуры С (алмаза), Si, Ge и Sn (серого) можно рассматривать как при помощи  $HLH$ -функций, так и при помощи функций Блоха. В связи с этим, очевидно, и кристалли-

ческие структуры V и VI групп, образующиеся по правилу  $(8-N)$ , также можно рассматривать с любой точки зрения. Например, в случае мышьяка, сурьмы и висмута в структуре имеется валентная зона, содержащая 5 электронов на атом. У висмута наблюдается очень небольшое перекрытие этой зоны с более высокой зоной, на что с достаточной определенностью указывают некоторые гальваномангнитные эффекты.

**Класс II.** Элементы второго класса кристаллизуются в своеобразные кристаллические структуры, которые до настоящего времени еще не совсем понятны. В группе II В правило  $(8-N)$  еще проявляется, и ртуть кристаллизуется в простую ромбоэдрическую структуру (рис. 24), в которой каждый атом окружен  $8-2=6$  ближайшими соседями. Элементарная ячейка соответствует простой ромбоэдрической структуре. В каждом углу этой ячейки имеется атом; приведены также три атома от следующей ячейки, чтобы показать, что каждый атом имеет шесть ближайших соседей, располагающихся на одинаковых расстояниях от данного. При рассмотрении структуры вдоль пространственной диагонали элементарной ячейки нетрудно видеть, что расположение атомов отвечает таковому в несколько искаженной кубической гранецентрированной структуре.

Цинк и кадмий кристаллизуются в своеобразные модификации гексагональной плотноупакованной структуры с соотношением осей 1,856. Эта структура показана на рис. 25,а в сопо-

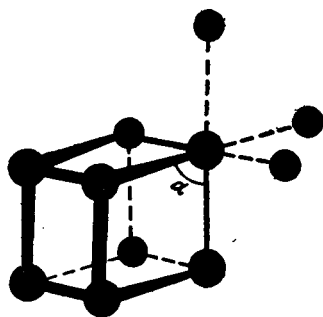


Рис. 24. Кристаллическая структура ртути  $\alpha=70^{\circ}31,7'$

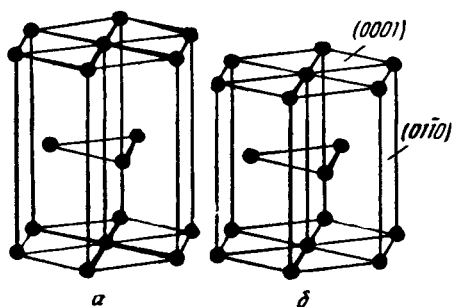


Рис. 25. Кристаллическая структура цинка

ставлении с нормальной плотноупакованной гексагональной структурой (рис. 25,б), имеющей отношение осей 1,633. Структуры, приведенные на рис. 25,а и б, практически совершенно одинаковы и отличаются только тем, что у цинка и кадмия решетки вытянуты в направлении оси  $c$ , так что при этом каждый атом имеет шесть ближайших соседей в собственном слое и по три атома на несколько большем расстоянии в каждом слое выше и ниже данного.

Проявление правила (8—*N*) в группе II В весьма своеобразно, так как, имея только два электрона на атом, нельзя построить октет с помощью образования ковалентных связей. Вытянутость вдоль оси *c* указывает на то, что кристаллы этих элементов сильно анизотропны, поэтому многие физические и механические свойства имеют существенно различные значения в направлениях, параллельных и перпендикулярных осям шестиугольника.

В группе III В галлий по непонятной причине кристаллизуется в сложной структуре. Индий кристаллизуется в гранецентрированной тетрагональной структуре (рис. 26), однако отношение осей ( $c/a=1,08$ ) очень близко к единице, в связи с чем эту структуру можно считать лишь искаженной модификацией нормальной кубической гранецентрированной структуры.

Таллий кристаллизуется в типичной гексагональной плотноупакованной и кубической гранецентрированной структуре, причем в данном случае, как и у элементов первого класса, кубическая модификация устойчива при высоких температурах.

Структуры индия и таллия отличаются тем, что кратчайшие расстояния между атомами у них больше, чем у элементов *n*-группы I В (Ag, Au) и II В (Cd, Hg). Наоборот, в структуре галлия кратчайшие расстояния между атомами меньше, чем в структурах меди и цинка.

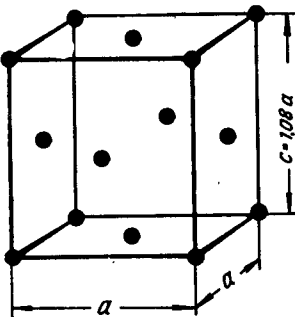


Рис. 26. Структура индия

В IV группе белое олово имеет тетрагональную структуру, которая сильно отличается от структуры алмаза, однако кратчайшее расстояние между атомами у белого олова ( $3,02 \text{ кХ}$ ) значительно больше, чем у алмаза ( $2,80 \text{ кХ}$ ) или у серого олова. Свинец не кристаллизуется совсем в структуре алмаза и имеет типичную кубическую гранецентрированную структуру, у которой кратчайшее расстояние между атомами почти такое, как и у таллия.

Таким образом, элементы индий, таллий, свинец и олово (белое) отличаются тем, что кристаллизуются в структурах, имеющих большие кратчайшие межатомные расстояния, чем это можно было ожидать исходя из анализа кристаллических структур предшествующих элементов групп I В и II В.

У этих элементов устойчивость  $(5s)^2$  и  $(6s)^2$ -электронных подболочек настолько велика, что при образовании соответствующих металлических кристаллов они остаются практически неизменными. Хорошо известно, что одновалентные соединения таллия и двухвалентные свинца значительно устойчивее, чем соответствующие трех- и четырехвалентные, и в связи с этим совершенно очевидно, что в металлических кристаллах атомы

галлия и свинца находятся в одновалентном и двухвалентном состоянии соответственно. Если это рассматривать с точки зрения электронного строения соответствующих свободных атомов, то изложенное выше означает, что ( $6s$ )-уровни располагаются намного ниже ( $6p$ )-уровней, в результате чего возможность резонанса между ними исключается. Именно поэтому свинец не кристаллизуется в структуре алмаза, возможность образования которой связана с образованием ( $sp^3$ )-гибридных орбит.

В случае индия и белого олова картина в общем такая же, как и у свинца, однако, по-видимому, в меньшей степени, так как низкотемпературная модификация олова имеет структуру типа алмаза.

*Класс IV. Лантаноиды и актиноиды.* Ниже будет показано (см. стр. 57), что гексагональная плотноупакованная и кубическая гранецентрированная структуры образуются путем укладки один над другим гексагональных слоев атомов в последовательности *ABAB* (г. п. у.) или *ABCABC* (г. ц. к.). Первые элементы группы лантаноидов кристаллизуются либо в типичные металлические структуры, либо в плотноупакованные структуры с последовательностью укладки *ABACABAC* (Ce, Pr, Nd) или *ABABBCAC* (Sm). Европий кристаллизуется в кубической объемноцентрированной структуре и, как будет показано ниже (см. стр. 70), величины межатомных расстояний указывают на то, что ( $4f$ )-электронные подболочки этих металлов содержат по 7 электронов, которые заполняют их ровно наполовину, в результате чего атомы этих элементов в металлических кристаллах являются двух- или трехвалентными. Остальные лантаноиды после европия кристаллизуются в нормальные металлические структуры.

Указанное различие наводит на мысль о том, что у первых элементов группы лантаноидов какая-то часть или даже все  $4f$ -электроны способны принимать участие в металлической связи (путем гибридизации с  $6s$ - и  $5d$ -состояниями, тогда как в последних лантаноидах  $4f$ -электроны сконцентрированы слишком близко от ядра и поэтому не могут принимать участия в организации связей.

Кристаллические структуры актиноидов в корне отличаются от структур лантаноидов. Из первых элементов этой группы торий кристаллизуется в типичной гранецентрированной и объемноцентрированной кубической структуре, которая оказывается устойчивой выше  $\sim 1400^\circ\text{C}$ . Протактиний имеет объемноцентрированную тетрагональную структуру, однако отношение осей (0,825) очень сильно отличается от единицы, в результате чего каждый атом имеет двух соседей на расстоянии  $3,24 \text{ \AA}$  и восемь на расстоянии  $3,935 \text{ \AA}$ . Уран, нептуний и плутоний (см. табл. 3) при низких температурах имеют сложные структуры, а при высоких во всех случаях оказывается устойчивой нормальной кубической объемноцентрированной модификация. Структура

$\beta$ -урана аналогична структуре  $\sigma$ -фазы, которая рассматривается ниже.

Плутоний имеет не менее шести модификаций, причем  $\eta$ -модификация весьма специфична и отличается отрицательным коэффициентом термического расширения.

Весьма вероятно, что в кристаллах этих элементов в образовании металлической связи принимают участие (5f)-электроны, образующие (*sdf*)- или (*sdf*)-гибридные состояния, что собственно и обуславливает сложность соответствующих кристаллических структур.

### 5. Кубическая гранецентрированная и гексагональная плотноупакованная структуры

Гранецентрированная кубическая структура является одной из структур, которые могут образовываться при плотной упа-

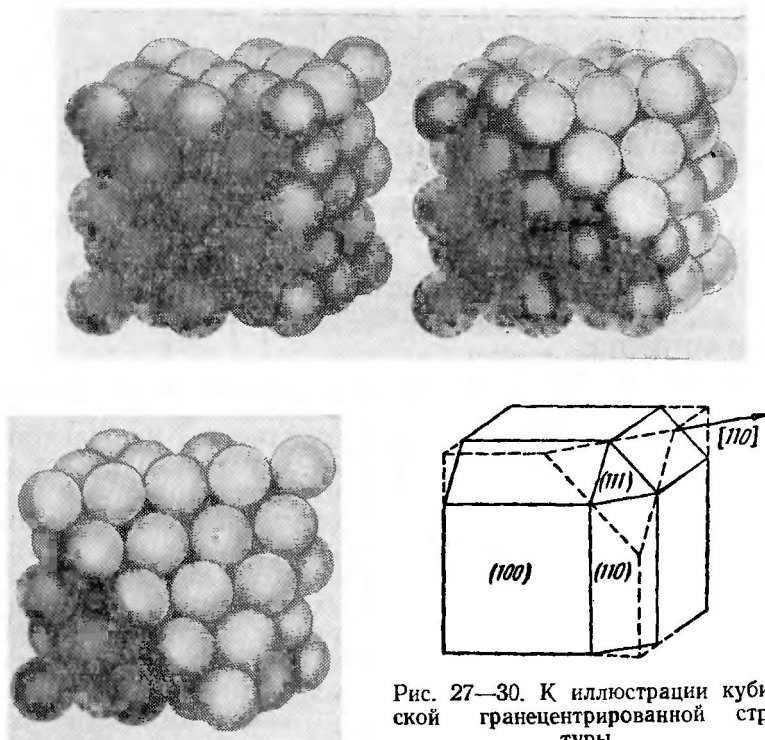


Рис. 27—30. К иллюстрации кубической гранецентрированной структуры

ковке шаров. Это показано на рис. 27, где атомы представлены в виде шаров такого размера, что они касаются одного другого. На рис. 28 приведена та же модель, однако один атом удален из угла, в результате чего вскрывается шестерка атомов, центры которых образуют равносторонний треугольник.



После удаления и этих шести атомов (рис. 29) обнажается плоскость с плотной упаковкой атомов, при которой каждый атом находится в контакте с шестью другими атомами, располагающимися в той же плоскости.

Описанный процесс последовательного удаления атомов можно проделать, начиная с любого из восьми углов. Обнажающиеся при этом плотноупакованные плоскости называются октаэдрическими. В кристаллографическом обозначении это будут плоскости (111), а плотноупакованные ряды располагаются в направлении [110]. Модель, приведенная на рис. 27—30, лишь иллюстрирует особенности структуры и ни в коей мере не предполагает, что реальные атомы имеют сходство с твердыми шарами. Ниже будет показано (см. стр. 69), что этот метод изображения структуры более или менее приемлем для таких металлов, как медь, серебро и золото, у которых электронные облака ионов достаточно велики, чтобы соответствующий металлический кристалл можно было рассматривать как совокупность положительных ионов, удерживаемых в контакте притяжением валентных электронов. В то же время описанная картина неверна для таких металлов, как кальций или стронций, ионы которых малы по сравнению с межатомными расстояниями в металлических кристаллах.

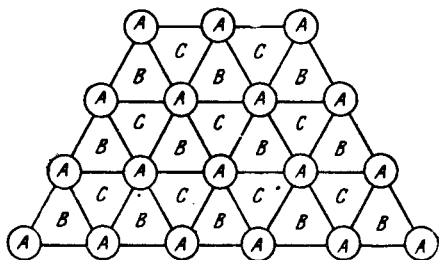


Рис. 31. К иллюстрации кубической и гексагональной плотной упаковки шаров

Однако во всех случаях плоскости (111) и направления [110] в кубической гранецентрированной структуре являются плоскостями и направлениями с наиболее плотной упаковкой атомов. В связи с тем, что противоположные стороны правильного октаэдра параллельны, кубическая гранецентрированная структура является единственной, у которой имеются четыре плоскости и 12 направлений с наиболее плотной упаковкой атомов. Это чрезвычайно важно в связи с объяснением пластических свойств металлов с кубической гранецентрированной структурой, потому что пластическая деформация таких кристаллов обычно происходит путем скольжения вдоль плотноупакованных плоскостей в направлениях плотноупакованных рядов. Из рис. 29 ясно, что кубическая гранецентрированная структура получается из пачек плотноупакованных плоскостей атомов.

На рис. 31 кружками показан один слой плотноупакованных шаров, обозначенных буквой А. Второй плотноупакованный слой может располагаться над ним таким образом, что центры его атомов занимают положения В. Если затем попытаться разместить третий слой, то при этом появляются две возможности.

В одном случае центры атомов третьего слоя могут вновь занять положения *A*, и в этом случае третий слой окажется точно над первым. Последовательность такой упаковки может быть

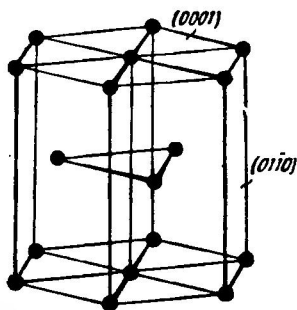
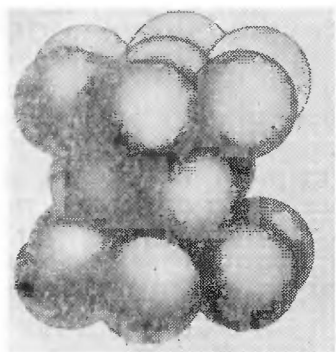


Рис. 32. Гексагональная плотноупакованная структура

обозначена *ABAB*. Такой вид упаковки шаров даст гексагональную плотноупакованную структуру, показанную на рис. 20 (см. стр. 47). Модель такой структуры, построенная с помощью касающихся шаров, изображена на рис. 32.

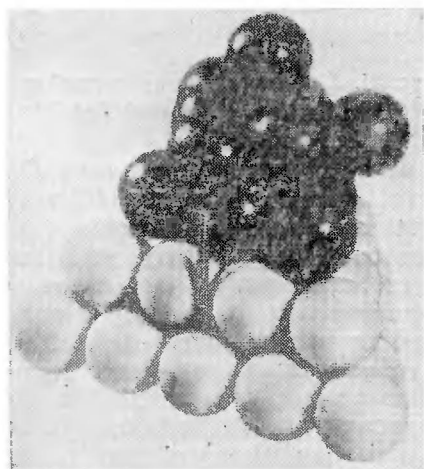


Рис. 33. Модель, иллюстрирующая кубическую плотную упаковку шаров

В другом случае третий слой можно расположить таким образом, что центры его атомов будут занимать положения *C* на рис. 31, а четвертый слой окажется вертикально над первым. В этом случае последовательность упаковки может быть обозначена *ABCABC*. Такой вид упаковки дает кубическую гранецентрированную структуру, что можно проиллюстрировать с помощью модели, показанной на рис. 33.

Кубическая гранецентрированная структура и идеальная<sup>1</sup> гексагональная плотноупакованная структура имеют большое сходство в том, что каждая из них образуется путем укладки плотноупакованных слоев шаров одного над другим.

<sup>1</sup> Т. е. такая структура, у которой отношение осей равно 1,633.

В гексагональной плотноупакованной структуре последовательность расположения слоев типа *АВАВ* ведет к образованию только одного семейства параллельных плотноупакованных плоскостей (см. рис. 32). Пластическая деформация монокристаллов металлов, имеющих гексагональную плотноупакованную структуру<sup>1</sup>, происходит путем скольжения плотноупакованных слоев одного по другому в направлении плотноупакованных рядов. При этом механические свойства у монокристаллов гексагональных металлов оказываются более анизотропными, чем у монокристаллов металлов, имеющих кубическую гранецентрированную структуру, которая отличается четырьмя семействами таких плотноупакованных плоскостей.

Сходство двух описанных плотноупакованных структур можно проиллюстрировать замечательными результатами, полученными при исследовании структуры кобальта, который при высоких температурах имеет кубическую гранецентрированную структуру, а при низких — гексагональную плотноупакованную. Соответствующей механической и термической обработкой можно получить такие структуры, у которых каждый кристалл в основном имеет гексагональную плотноупакованную структуру, однако при этом через неодинаковые интервалы возникают ошибки упаковки и в результате получается структура со следующей последовательностью плотноупакованных слоев: *АВАВСВСВАВАВ*. «Дефект упаковки» образуется каждый раз, когда появляются три слоя с относительным расположением типа *АВС*, характерным для кубической гранецентрированной структуры, как в случае расщепленных дислокаций, описанных на стр. 86.

Аналогичные дефекты упаковки могут появляться и в кубической гранецентрированной структуре.

Если сторону элементарной ячейки кубической гранецентрированной структуры обозначить *a*, то каждый атом окружен 12 ближайшими соседями, располагающимися на расстоянии  $\frac{a\sqrt{2}}{2} = 0,707 a$  и 6 ближайшими соседями на расстоянии *a*.

Второй слой ближайших соседей находится, таким образом, на расстоянии примерно на 40% большем, чем первый, поэтому координационное число этой структуры правильно считать равным 12.

В гексагональной плотноупакованной структуре каждый атом имеет 6 ближайших соседей, располагающихся в плоскости базиса на расстоянии *a*, а также 6 ближайших соседей, находящихся на расстоянии  $\sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$  и располагающихся в плоскостях, лежащих выше и ниже данной плоскости. Если

<sup>1</sup> Другой механизм деформации путем двойникования рассматривается ниже (см. стр. 104).

отношение осей обозначить  $cla$  и если это отношение равно  $\sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$ , то указанное расстояние равно  $a$  и все 12 ближайших соседей окажутся на одинаковом расстоянии от данного атома.

Вторая группа ближайших соседей — это соответствующие соседние атомы, находящиеся в верхней и нижней плоскостях (относительно данной плоскости). В случае гексагональной плотной упаковки шары располагаются на расстоянии, равном  $a\sqrt{2} = 1,414a$ . Третья группа ближайших соседей — это два атома, располагающихся по вертикали сверху и снизу на расстоянии  $c$  (см. рис. 33), которое для случая гексагональной плотной упаковки шаров равно  $1,633a$ .

## 6. Кубическая объемноцентрированная структура

На рис. 34, *a*–*в* приведена модель кубической объемноцентрированной структуры, построенная с помощью соприкасающихся шаров. Эта структура сравнительно рыхлая и не имеет плотноупакованных плоскостей. Наиболее плотноупакованные

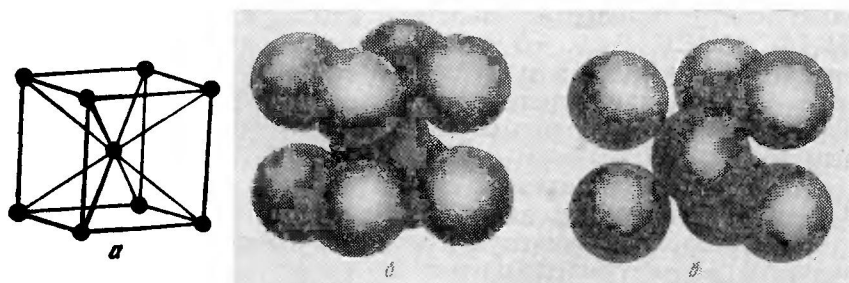


Рис. 34. Элементарная ячейка кубической объемноцентрированной структуры

плоскости в этой структуре — плоскости (110), иначе плоскости додекаэдра. Расположение атомов в этих плоскостях показано на рис. 34, *в*.

Каждый атом в кубической объемноцентрированной структуре окружен 8 ближайшими соседями, располагающимися на расстоянии  $\frac{a\sqrt{3}}{2} = 0,866a$  (где  $a$  — сторона элементарной ячейки) и 6 вторыми ближайшими соседями, находящимися на расстоянии  $a$ . Таким образом, вторые ближайшие соседи находятся на расстоянии, которое всего на 15,5% превышает расстояние до первых ближайших соседей. По этой причине многие авторы обозначают координационное число этой структуры (8+6).

Некоторые сплавы отличаются структурами, в которых маленькие атомы занимают пустые промежутки между большими атомами металлов, образующими одну из типичных металлических структур. Поэтому представляет интерес рассмотреть различные пустоты в структурах, используя модели, построенные с помощью соприкасающихся шаров.

У кубической гранцентрированной структуры самые большие пустоты располагаются в центре куба и в центрах сторон куба. Эти пустоты окружены шестью атомами металла, которые располагаются в углах октаэдра, и поэтому их называют октаэдрические поры или октаэдрические пустоты.

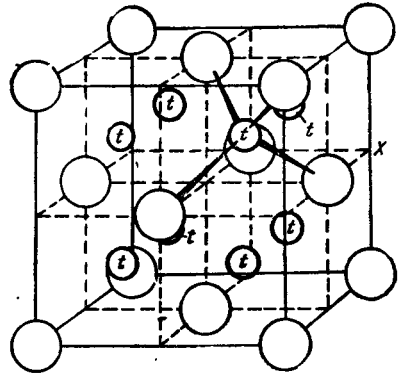


Рис. 35

Если кубическую гранцентрированную структуру рассматривать как состоящую из плотноупакованных шаров радиусом  $r$ , то в октаэдрические пустоты можно поместить маленькие шары радиусом  $0,41r$ . Кроме того, в кубической гранцентрированной структуре имеются тетраэдрические пустоты

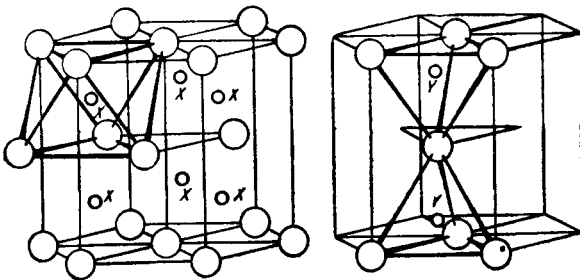
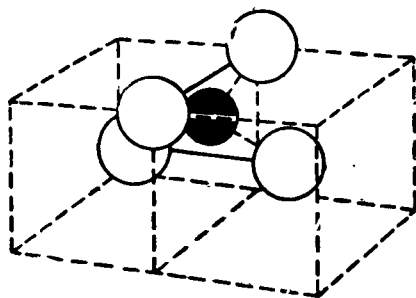


Рис. 36. К иллюстрации положения октаэдрических пустот  $X$  и тетраэдрических пустот  $Y$  в гексагональной плотноупакованной структуре

в положениях  $t$  на рис. 35. Каждое положение  $t$  окружено четырьмя металлическими атомами, располагающимися в углах тетраэдра. Тетраэдрические пустоты могут вместить сферы радиусом  $0,225r$ , где  $r$  — радиус металлического атома в гранцентрированной кубической структуре.

Гексагональная плотноупакованная структура имеет октаэдрические и тетраэдрические пустоты, положение которых показано на рис. 36. Если отношение осей равно 1,633, то в эти пустоты можно поместить сферы соответственно таких же радиусов, как и в случае кубической гранецентрированной структуры.

Если кубическую объемноцентрированную структуру также представить с помощью модели из соприкасающихся шаров, то самые большие пустоты в этой структуре располагаются на плоскостях куба так, как это показано на рис. 37, и могут вмещать



сферы радиуса  $0,291 r$ , где  $r$  — радиус шаров, образующих структуру, показанную на рис. 34. Эти пустоты называются тетраэдрическими и, так как каждая окружена четырьмя атомами, располагающи-

Рис. 37. К иллюстрации положения тетраэдрических и октаэдрических пустот в кубической объемноцентрированной структуре. Пунктирными линиями изображены две элементарные ячейки объемноцентрированного куба, присоединенные одна к другой с одной стороны. Показаны только те атомы, которые окружают тетраэдрическую пору (черный шар)

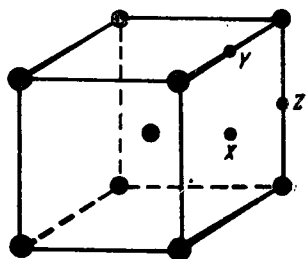


Рис. 38

мися в углах тетраэдра. Однако нетрудно заметить, что этот тетраэдр неправильный, он имеет две длинные стороны с длиной  $a$  и четыре короткие с длиной  $\frac{a\sqrt{3}}{2} = 0,866 a$ , где  $a$  — сторона ячейки куба.

Октаэдрические пустоты в кубической объемноцентрированной структуре занимают положения X, Y и Z, показанные на рис. 38. Эти пустоты располагаются в центрах очень неправильных октаэдров. Они окружены двумя атомами, располагающимися на расстоянии  $a/2 = 0,5 a$ , и четырьмя атомами на расстоянии  $\frac{a\sqrt{2}}{2} = 0,71 a$ .

Октаэдрические пустоты могут вместить сферы радиуса:  $0,154 r$ , т. е. они меньше, чем рассмотренные выше тетраэдрические пустоты.

Из рис. 38 видно, что поскольку октаэдрическая пора располагается в середине ребра куба<sup>1</sup>, то на ее размеры будет сильнее влиять растяжение кристалла в направлении, параллельном ребру куба, чем в перпендикулярном ему.

Имеется три сорта октаэдрических пустот, которые вытягиваются при растяжении кристалла в направлении, параллельном ребру куба, что отражается на внутреннем трении некоторых сплавов, имеющих кубическую объемноцентрированную структуру, в которой растворенные атомы располагаются в пустотах.

В таких сплавах при отсутствии напряжений атомы растворенного вещества, находящиеся в промежутках между металлическими атомами, совершенно случайно распределяются между тремя видами октаэдрических пустот. Однако в случае приложения напряжений в направлении, параллельном ребру куба, растворенные атомы начинают мигрировать и располагаются более предпочтительно в тех пустотах, размеры которых под действием напряжений увеличиваются.

Если прикладываемые напряжения менять периодически, то указанный вид миграции существенно повлияет на внутреннее трение сплава.

Из рассмотрения рис. 37 следует, что хотя тетраэдрические пустоты в кубической объемноцентрированной структуре и являются самыми большими, однако внедрение постороннего атома диаметром, несколько превышающим размеры пустот, должно привести к смещению сразу 4 металлических атомов в направлениях (см. рис. 34), отвечающих значительному перекрытию отталкивающихся один от другого электронных облаков. С другой стороны, если растворенный атом внедряется в октаэдрическую пору, то он может занять ее за счет смещения главным образом только двух металлических атомов, располагающихся на одном ребре куба (см. рис. 34), и направление этих смещений таково, что при этом не происходит значительного перекрытия взаимноотталкивающихся электронных облаков.

Полагают, что именно по этой причине в некоторых сплавах, например в разбавленных твердых растворах углерода в  $\alpha$ -железе, растворенные атомы попадают в октаэдрические пустоты, хотя они меньше тетраэдрических.

Приведенные выше численные соотношения подчеркивают, насколько оправдано рассмотрение металлических кристаллов с помощью модели из соприкасающихся шаров. При этом из геометрических соображений следует, что в пустотах плотно-

---

<sup>1</sup> Поскольку кубическая объемноцентрированная решетка получается в результате взаимного проникновения двух простых кубических решеток, то совершенно несущественно, какие атомы занимают углы, а какие — центры куба. Положения X, Y и Z на рис. 38 структурно эквивалентны, так как лежат посередине расстояния между атомом в центре данной ячейки и атомом, центрирующим следующую ячейку, находящуюся справа.

упакованных структур могут поместиться сферы больших размеров, чем в соответствующих пустотах более рыхлой объемноцентрированной структуры.

Именно по этой причине твердый раствор углерода в  $\gamma$ -железе, имеющем кубическую гранецентрированную структуру, отличается значительно большей протяженностью, чем соответствующий твердый раствор на основе  $\alpha$ -железа, имеющего кубическую объемноцентрированную структуру. Этот же принцип применим и к твердым растворам внедрения на основе  $\alpha$ - и  $\beta$ -титана.

---



## ГЛАВА IV

# АТОМНЫЕ И ИОННЫЕ РАДИУСЫ

### 1. Общие сведения

Модель атома в виде положительно заряженного ядра, окруженного электронным облаком, распределение заряда в котором имеет ту или иную симметрию, не согласуется с представлениями об атоме как жесткой сфере определенного радиуса, который остается неизменным во всех структурах. Однако понятия о ионных, ковалентных и металлических радиусах позволяют очень многое понять в явлениях, связанных с межатомными расстояниями. Рассмотрим эти концепции.

В ранних рентгеновских исследованиях структуры некоторых солей было показано, что наблюдаемые межатомные расстояния можно в первом приближении объяснить, если каждому иону приписать определенный ионный радиус. Гольдшмидт и другие исследователи<sup>1</sup> составили таблицы ионных радиусов, полученных таким путем, однако вскоре стало понятно, что эти эмпирические ионные радиусы зависят от заряда ионов и не дают представления о действительном размере ионов, т. е. о протяженности и плотности их электронных облаков. Предположим, например, что электронные облака двух ионов,  $A^+$  и  $B^{2+}$ , находящихся в свободном состоянии, имеют совершенно одинаковые размеры и плотность. Однако в реальных ионных кристаллах двухзарядные ионы  $B^{2+}$  будут притягиваться к данному аниону сильнее, чем однозарядные ионы  $A^+$ . Следовательно, радиус иона  $B^{2+}$ , вычисленный на основании межионных расстояний в солях, будет иметь меньшую величину, чем свободного иона. Чтобы преодолеть это затруднение, Полинг и Захариасен ввели понятие о радиусе одновалентного иона. Это выражение очень неудачно, так как радиус одновалентного иона кальция, например, означает не радиус гипотетического иона  $Ca^+$ , а радиус реально существующего иона  $Ca^{2+}$  в гипотетическом кристалле, в котором он притягивается к аниону с силой, равной силе, которая возникала бы, если бы

<sup>1</sup> По этому вопросу см. «Structural Inorganic Chemistry», by A. F. Wells, 1951, London (Oxford University Press).

все ионы были одновалентными. Распределение плотности электронного облака иона невозможно, в принципе, охарактеризовать одним числом. Однако если все же подобная задача возникает, наилучшим приближением будет, вероятно, это введенное Полингом и Захариасеном понятие о радиусе одновалентного иона.

Позднее аналогичным путем, но уже на основе понятия ковалентных радиусов, были рассмотрены, в частности Полингом<sup>1</sup>, межатомные расстояния в ковалентных молекулах и атомных кристаллах (например, в алмазе). Разница между длиной углерод—углеродных связей в одинарной (C—C) и двойной (C=C) связях равна 0,212 Å, а между одинарной и тройной (C≡C) 0,338 Å. Отношение 0,212 : 0,338 = 0,627, приблизительно равно 0,631. Это натолкнуло Полинга на мысль о существовании логарифмического соотношения между кратностью связи и величиной ковалентного радиуса и привело к созданию вполне удовлетворительной теории длины ковалентных связей, хотя в тех случаях, когда электроотрицательности рассматриваемых элементов сильно различались, приходилось вносить довольно произвольные поправки. Позднее эта общая идея о взаимозависимости между длиной связи и ее кратностью была распространена и на металлы, как будет показано ниже.

С гораздо большими трудностями пришлось столкнуться при обобщении данных по межатомным расстояниям в кристаллических структурах металлов и сплавов. В первом приближении можно считать, что межатомные расстояния в металлах характеризуют величину диаметра атомов рассматриваемого металла; атомный радиус, следовательно, будет равен половине этой величины. Определенные таким путем атомные диаметры приведены на рис. 39. Экспериментальные значения атомных диаметров вместе с типом кристаллической структуры приведены в табл. 3 (см. стр. 48). На рис. 40 показаны атомные радиусы и радиусы одновалентных ионов некоторых металлов. Отметим некоторые особенности, бросающиеся в глаза при рассмотрении этих рисунков.

1. Ясно видна периодичность изменения величины атомных радиусов. В каждом периоде наибольшими атомными радиусами обладают щелочные металлы, причем эти радиусы намного больше радиусов одновалентных ионов. Кристалл щелочного металла можно, таким образом, рассматривать как совокупность сравнительно небольших ионов, погруженных в облако валентных электронов. Взаимодействием между электронными облаками ионов щелочных металлов можно, в первом прибли-

<sup>1</sup> См. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond, 3rd edn., 1960: Ithaca, New York (Cornell University Press); London (Oxford University Press).

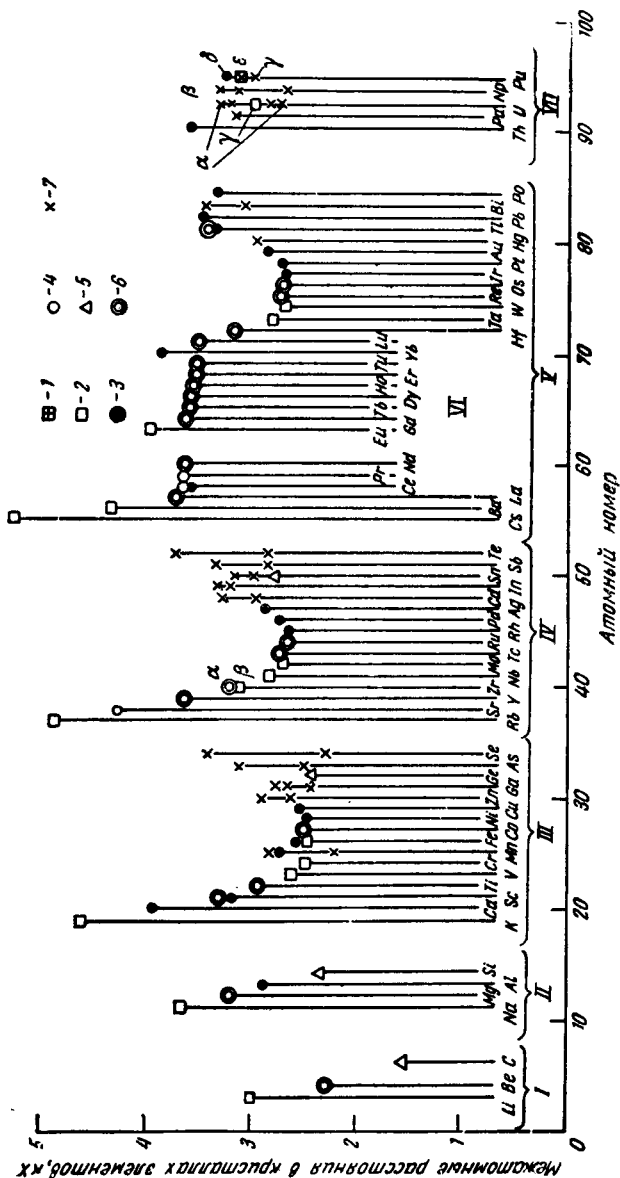


Рис. 39. Межатомные расстояния в кристаллах элементов. Значки различной формы соответствуют кратчайшим расстояниям между атомами:

1 — в простой кубической структуре; 2 — в кубических объемноцентрированных структурах; 3 — в кубических граничен-  
 трованных структурах; 4 — в гексагональных плотноупакованных структурах с отношением осей  $c/a \approx 1,633$ ; 5 — в ал-  
 мазоподобных структурах; 6 — в плоскости базиса в гексагональных плотноупакованных структурах с  $c/a \approx 1,633$ ; 7 —  
 в гексагональных плотноупакованных структурах с отношением осей  $c/a$ , сильно отличающемся от 1,633, а также в более  
 сложных структурах; I — второй (второй малый) период; II — третий (третий малый) период; III — четвертый (первый  
 большой) период; IV — пятый (второй большой) период; V — шестой (третий большой) период; VI — группа редкозе-  
 мельных металлов; VII — седьмой период (актиноиды);  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$  — соответствующие модификации кристаллической  
 структуры

жении, пренебречь и считать, что свойства кристалла зависят исключительно от валентных электронов. Именно по этой причине щелочные металлы представляют такой большой интерес с точки зрения проверки некоторых электронных теорий металлов. Подобные металлы, в которых ионы малы по сравнению с межатомными расстояниями, можно назвать «рыхлыми».

2. В случае больших периодов атомные радиусы Cu, Ag и Au, расположенных в подгруппе IV, намного меньше, чем радиусы K, Rb и Cs, располагающихся в подгруппе IA, т. е. в начале соответствующих периодов. Причина этого заключается в том, что, например, при переходе от K к Cu заряд ядра

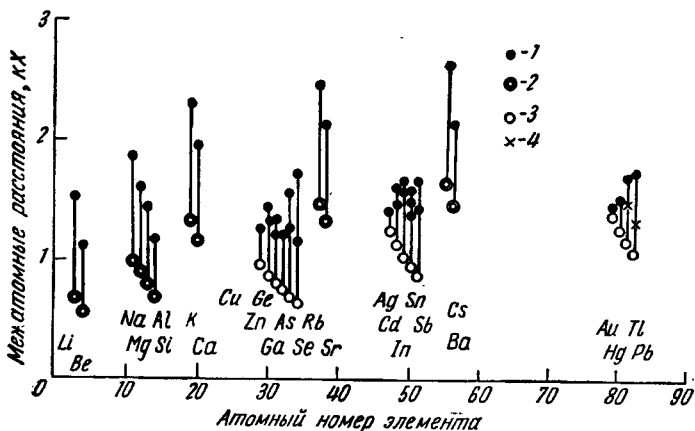


Рис. 40. Атомные радиусы элементов и радиусы одновалентных ионов:

1 — атомные радиусы, равные половине межатомного расстояния в кристаллах элементов; 2 — радиусы одновалентных ионов (по Захарясену); 3 — радиусы одновалентных ионов (по Поллингу); 4 — эмпирические ионные радиусы (по Гольдшмидту)

возрастает на десять единиц и одновременно прибавляется десять электронов, которые заполняют подоболочку 3d. На небольших расстояниях от атома электроны 3d-подоболочки экранируют, нейтрализуют возрастание заряда ядра, однако, поскольку электроны распределены вокруг атома более или менее равномерно, в каждой данной точке они могут нейтрализовать только часть возросшего заряда ядра, в результате чего поделенные валентные электроны удерживаются более прочно и межатомные расстояния, следовательно, будут меньше, чем в соответствующем щелочном металле.

Из рис. 40 видно, что радиусы одновалентных ионов меди, серебра и золота меньше соответствующих радиусов щелочных металлов; однако различие между ними гораздо меньше, чем между соответствующими атомными радиусами. Атомные и ионные радиусы меди, серебра и золота различаются между собой

намного меньше, чем у щелочных металлов, поэтому можно считать, что их кристаллы состоят из жестких шаров (ионов), удерживаемых в контакте благодаря взаимодействию с электронным газом поделенных валентных электронов. Поэтому модели, изображенные на рис. 27, более или менее точно отражают строение кристаллов Cu, Ag и Au, тогда как в случае кристаллов щелочных металлов подобные модели (см. рис. 34) весьма далеки от действительной картины.

3. В каждом периоде при переходе от щелочных металлов к следующим за ними элементам наблюдается быстрое уменьшение атомного радиуса и радиуса одновалентного иона, однако атомные радиусы уменьшаются гораздо быстрее, и, следовательно, с увеличением валентности кристаллы металлов становятся все менее рыхлыми. Напротив, при переходе от Cu, Ag или Au к следующим за ними элементам соответствующих периодов быстрее уменьшаются радиусы одновалентных ионов, и с возрастанием валентности кристаллы постепенно становятся все более рыхлыми. Эти относительные изменения атомных и ионных радиусов очень важны для понимания структуры некоторых сплавов. Так, можно сказать, что при переходе от элемента к элементу в последовательности  $Cu \rightarrow Zn \rightarrow Ga \rightarrow Ge \rightarrow As \dots$  электронная оболочка  $3d$  быстро сжимается и все меньше и меньше влияет на структуру соответствующих сплавов этих элементов.

4. В случае малых периодов атомные радиусы быстро уменьшаются в последовательности  $Li-Be-B-C$  и  $Na-Mg-Al-Si$ , после чего радиусы элементов остаются приблизительно постоянными. Это первоначальное уменьшение радиусов обуславливается отчасти тем, что возрастающий заряд ядра вызывает увеличение притяжения между ядрами и поделенными связующими электронами, и отчасти увеличением числа связующих электронов на атом. Как упоминалось выше, в случае углерода длина связи уменьшается с возрастанием кратности связи (т. е. числа электронов, общих для данной пары атомов). Полинг использовал эту концепцию кратности связей применительно к металлическим структурам, рассматривая их с точки зрения теории резонанса, согласно которой «металлическая связь» аналогична ковалентной связи, отличаясь от нее тем, что каждый атом для образования одной связи отдает меньше одного электрона. Полинг вывел следующее уравнение<sup>1</sup>:

$$R(1) - R(n) = 0,300 \lg n,$$

где  $R(1)$  — это ковалентный радиус для нормальной одинарной ковалентной связи;

<sup>1</sup> Применимость этого уравнения в случае металлов не бесспорна. Этот вопрос обсуждается в работе Коулза и Юм-Розери, помещенной в ежегоднике *Advances in Physics*, 1954, vol. 3, p. 149.

$R(n)$  — радиус в структуре, в которой  $\nu$  одинарных связей резонируют между  $N$  позициями и  $n = \nu/N$ .

Это уравнение было затем использовано Полингом для расчета так называемых «радиусов одинарных связей» для элементов — металлов, и эти значения используются для интерпретации некоторых металлических кристаллов.

Согласно уравнению Полинга, если данный атом отдает некоторое фиксированное число электронов, его атомный радиус будет увеличиваться с возрастанием координационного числа кристаллической структуры, в которую входит этот атом. Подобные координационные эффекты будут рассмотрены ниже (см. стр. 71).

5. В случае лантаноидов (исключая два элемента: Eu и Yb) атомные радиусы почти одинаковы и лишь слегка уменьшаются с увеличением атомного номера. Эти элементы в своих химических соединениях преимущественно трехвалентны и, вероятно, начиная с европия, электроны  $4f$ -подгруппы принимают очень слабое участие или вовсе не участвуют в образовании металлической связи. Европий и иттербий имеют гораздо большие атомные радиусы. Это объясняется тем, что в их атомах имеется 9 и 16 электронов соответственно. Если в образовании металлической связи участвуют три электрона, то в  $4f$ -подоболочке остается 6 и 13 электронов соответственно. Если же, однако, в образовании металлической связи будут участвовать только два электрона, в  $4f$ -подоболочках этих атомов будет содержаться 7 и 14 электронов соответственно, т. е. в первом случае подоболочка будет заполнена наполовину, а во втором — полностью. Известно, что конфигурации с наполовину или полностью заполненными оболочками обладают повышенной устойчивостью. Это и позволяет понять, почему так ненормально велики атомные радиусы этих двух элементов.

В случае актиноидов застраивается подоболочка  $5f$ . Квантовые числа, соответствующие трем электронным подоболочкам с наименьшей энергией:  $5f$ ,  $6d$  и  $7s$ , различаются в данном случае меньше, чем соответствующие квантовые числа лантаноидов:  $4f$ ,  $5d$ ,  $6s$ . Размер электронного облака  $5f$ -электронов относительно больше по сравнению с электронными облаками  $6d$ - и  $7s$ -электронов, чем в случае соответствующих электронных облаков  $4f$ -электронов в предшествующем периоде. Возможно поэтому, что в случае актиноидов  $5f$ -электроны иногда участвуют в образовании металлической связи. Именно это может быть причиной аномальности кристаллических структур и межатомных расстояний у этих элементов.

## 2. Влияние координационного числа

Радиус атома зависит от его координационного числа в данной кристаллической структуре, причем в общем случае с уменьшением координационного числа атомный радиус умень-

шается. К этому заключению пришел в 1928 г. Гольдшмидт, согласно которому это уменьшение происходит следующим образом:

Переход	Сжатие, %
[12]→[8]	3
[12]→[6]	4
[12]→[4]	12

Здесь число в квадратных скобках означает координационное число.

На основании определений межатомных расстояний в металлах и сплавах Гольдшмидт предложил ряд атомных радиусов, характерных для структур с координационным числом 12. Эти радиусы известны под названием атомных радиусов по Гольдшмидту. Величину этих радиусов можно получить с помощью различных методов, однако некоторые из них не вполне надежны.

Несмотря на некоторые ограничения атомные радиусы по Гольдшмидту сыграли положительную роль в систематизации данных по межатомным расстояниям в ряде сплавов. Сокращение атомных радиусов при переходе от одной структуры к другой, по Гольдшмидту, приблизительно того же порядка, что и рассчитываемое по уравнению Полинга, приведенному на стр. 69, однако использование этого уравнения осложняется тем, что в случае кубической объемноцентрированной структуры, например, необходимо принимать во внимание ближайших и вторых ближайших соседей<sup>1</sup>. Сокращение атомных радиусов на 3% при переходе от кубической гранецентрированной к кубической объемноцентрированной структуре таково, что атомный объем почти не изменяется.

### 3. Лантаноидное сжатие

Из рис. 39 видно, что атомные диаметры щелочных и щелочноземельных металлов возрастают с увеличением атомного номера. Причина этого лежит в увеличении главного квантового числа самой наружной электронной оболочки. Атомные диаметры элементов второго большого периода больше атомных диаметров соответствующих элементов первого большого периода. Однако атомные диаметры элементов третьего большого периода от Hf до Hg имеют почти такую же величину, как и атомные диаметры соответствующих элементов предыдущего периода. Это результат того, что между La и Hf вклинивается группа редкоземельных элементов — лантаноидов. У этих элементов заполняется электронная подоболочка  $4f^{14}$  и соответ-

<sup>1</sup> Этот вопрос обсуждается в статье Юм-Розери и Коулза в *Advances in Physics*, 1954, v. 3, p. 149.

ственно на 14 единиц увеличивается положительный заряд ядра. Четырнадцать электронов заполненной 4f-подоболочки равномерно рассредоточены вокруг атома и, следовательно, каждой данной точке вблизи атома они не экранируют полностью увеличение заряда ядра. В результате это приводит к увеличению притяжения между наружными электронами и ядром по сравнению с тем, которое имело бы место, если бы лантаноиды не существовали. Это увеличение притяжения означает, что связующие электроны в металлических кристаллах прочнее связаны с ядрами, что и препятствует увеличению атомного диаметра при переходе от Zr к Hf, от Nb к Ta и т. д. Этот эффект известен под названием лантаноидного сжатия.

---



## ДИСЛОКАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ

## 1. Несовершенство кристаллов

Когда к металлическому кристаллу прикладывают простое растягивающее или сжимающее усилие, то вначале возникает упругая деформация. Если усилие снять, кристалл возвращается к первоначальным размерам. При упругой деформации удлинение или сжатие пропорционально напряжению (закон Гука) и упругие свойства находятся в хорошем соответствии с теоретически предполагаемым.

Если напряжение превышает предел упругости, то кристалл претерпевает пластическую деформацию. Пластическая деформация — это процесс необратимый, и результирующее изменение формы кристалла остается после снятия нагрузки. Пределу упругости соответствуют намного меньшие удлинения (или сжатия), чем можно было бы ожидать на основании того, что известно о допустимых смещениях атомов в свободных молекулах. Далее, если для приблизительной оценки напряжений, необходимых для деформации путем одновременного скольжения одной завершённой атомной плоскости по другой, использовать упругие постоянные металлических кристаллов, то получающаяся «теоретическая прочность» оказывается намного больше прочности, определяемой экспериментально в случае металлических кристаллов, получаемых обычными методами. Это противоречие заставляет предполагать, что реальные кристаллы несовершенны и содержат какие-то дефекты, которые значительно снижают их прочность.

Другое свидетельство несовершенства кристаллов — результаты дифракции рентгеновских лучей кристаллами. Если на кристалл направить узкий пучок параллельных рентгеновских лучей, то результирующий отраженный пучок будет слегка расходящимся — в пределах от нескольких секунд до одного-двух градусов угловой дуги. Из этого был сделан вывод о том, что реальный кристалл состоит из ряда небольших областей, внутри которых атомы расположены в совершенном порядке, но сами области одна по отношению к другой слегка разориентированы.

Правильность вывода о несовершенстве кристаллов дополнительно подтверждается изменением интенсивности отраженных кристаллом рентгеновских лучей. Было обнаружено, что в случае некоторых кристаллов, например алмаза, наблюдаемая интенсивность находится в хорошем соответствии с интенсивностью, рассчитанной для совершенного кристалла. Однако в большинстве случаев интенсивность намного больше, что заставляет предполагать существование внутри кристаллов вторичной структуры.

На основании этих и некоторых других фактов был сделан вывод, что металлические кристаллы имеют «мозаичную» структуру, т. е. состоят из ряда одинаковых блоков, которые внутри имеют совершенно правильное атомное строение, но слегка разориентированы один относительно другого, в результате чего на границах между такими блоками расстояния между атомами искажены. Позднее было показано, что представление о правильной мозаичной структуре не совсем точно, однако существование слегка разориентированных областей было доказано вполне убедительно.

То, что в кристаллах имеются дефекты, или вторичные структуры, получило окончательное признание в период с 1930 по 1935 г. Смекал<sup>1</sup> предложил разделить свойства кристаллов на два класса: 1) структурно чувствительные свойства, такие как механическая прочность и явления диффузии, которые могут изменяться от образца к образцу и не согласуются с ожиданиями теории идеальных кристаллических решеток; 2) структурно нечувствительные свойства, такие как плотность, период решетки и теплосодержание, которые гораздо более постоянны и находятся в хорошем согласии с теорией идеальных решеток.

Несоответствие между теоретической и реальной прочностью металлов привело к мысли, независимо высказанной Г. Тейлором, Е. Орованом и М. Поляни в 1934 г., что реальные кристаллы металлов имеют дефекты, известные под названием дислокаций, и что пластическая деформация совершается не путем одновременного скольжения целых атомных плоскостей одна по другой, а путем постепенного перемещения дислокаций в плоскости скольжения. Как будет показано ниже, такого рода перемещение происходит при наличии дислокаций очень легко, и именно этим объясняется низкая прочность металлических кристаллов.

## 2. Краевые дислокации

Идею дислокации можно легко понять из рассмотрения простой кубической решетки, в которой происходит скольжение по

\* Обзор работ этого периода дается в «Aufbau der Zusammenhängenden Materie». Handbuch der Physik, 1933, 24 (2), Berlin (Julius Springer), а также в «Plasticity of Crystals», by Schmid E. and Boas W., 1950, London (F. A. Hughes and Co., Ltd.).

плоскостям (100), т. е. по плоскостям, параллельным граням куба, в направлении [100].

Предположим, что в блоке металла, обладающего простой кубической структурой (рис. 41), происходит скольжение по плоскостям  $A_1A_2A_3$  и  $B_1B_2B_3$  таким образом, что верхняя и нижняя половины блока движутся направо и налево соответственно так, как это показано стрелками на рисунке. Предположим также, что при этом возникает дислокация  $lm$ , лежащая в плоскости скольжения перпендикулярно направлению скольжения, и что по истечении некоторого времени эта дислокация оказалась в положении  $l'm'$ . Дислокации подобного типа получили название дислокаций Тейлора, или краевых дислокаций. Так как атомы правой части кристалла в скольжении

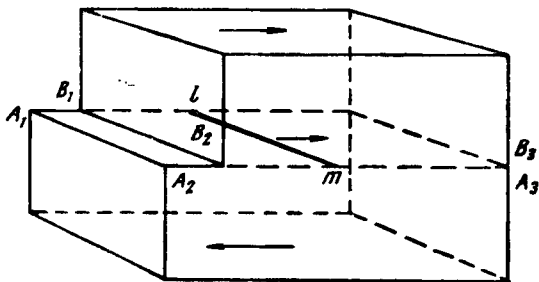


Рис. 41

участия не принимали, в переходной области, между неподвижной и участвовавшей в скольжении частями кристалла, должны концентрироваться атомы. Если при движении дислокации части кристалла переместятся одна относительно другой на одно межатомное расстояние, то расположение атомов, если на них смотреть в направлении линии  $ml$ , может оказаться таким, как это изображено на рис. 42, б; на рис. 42 а показан совершенный кристалл. При скольжении на одно межатомное расстояние над плоскостью скольжения  $pr$  появляется добавочная атомная полуплоскость. В этой области кристалла расстояния между атомами будут меньше нормальных, т. е. эта область находится в состоянии сжатия. В то же время область, расположенная ниже плоскости скольжения, оказывается в состоянии растяжения, и межатомные расстояния в ней больше нормальных.

Таким образом, краевая дислокация является областью с повышенной энергией. Однако образовавшаяся дислокация может относительно легко перемещаться в кристалле. Это можно понять из рассмотрения рис. 42, в, на котором показана дислокация, переместившаяся на одно межатомное расстояние вправо по сравнению с рис. 42, б. При этом перемещении сократи-

лось расстояние между атомами  $w$  и  $y$  и одновременно почти до первоначальной величины восстановилось расстояние между атомами  $v$  и  $t$ . Суммарная работа, необходимая для осуществления перемещения от случая, показанного на рис. 42, б, до случая, проиллюстрированного рис. 42, в, таким образом, невелика. Свобода передвижения дислокации зависит от угловых характеристик межатомных связей. Если, как это имеет место в ковалентных кристаллах, связи имеют резко выраженный направленный характер, то дислокация будет узкой и не сможет свободно перемещаться в кристалле. Именно по этой причине такие кристаллы обычно хрупки, а не пластичны. Однако при

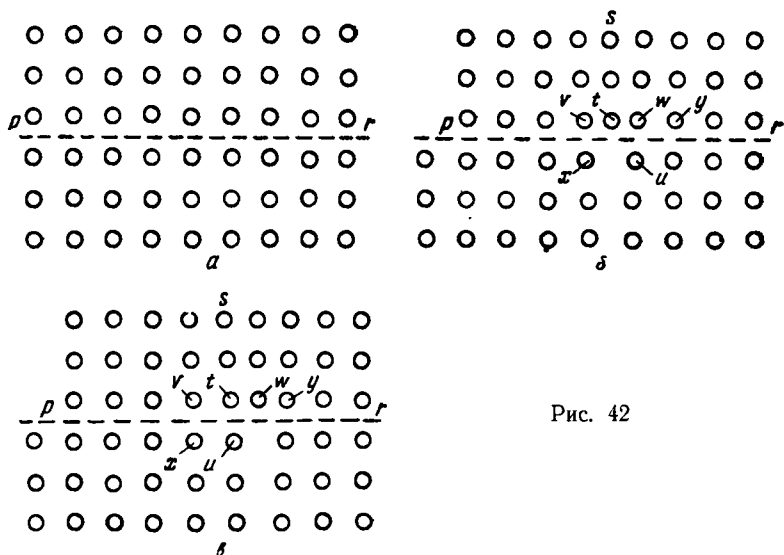


Рис. 42

высоких температурах и постоянной нагрузке пластическая деформация наблюдалась даже в германии и кремнии. У большинства металлов направленность связей проявляется очень слабо или вовсе отсутствует, поэтому энергия связи зависит в основном от величины межатомных расстояний, а не от направления. В таких случаях дислокации широкие и очень легко могут перемещаться в плоскости скольжения; процесс скольжения, изображенный на рис. 42, закончится в этом случае тем, что вся верхняя часть кристалла передвинется на расстояние, равное периоду решетки.

Протяженность области, в которой происходит скольжение, можно охарактеризовать с помощью так называемого вектора Бюргерса<sup>1</sup>,  $\bar{b}$ . В простейшем случае  $\bar{b} = a$ , где  $a$  — ребро еди-

<sup>1</sup> Для некоторых дислокаций определение вектора Бюргерса исходя из расстояния, на которое перемещается участвующая в скольжении часть кри-

ничного куба. Иногда дислокацию с таким вектором Бюргерса называют единичной дислокацией, или дислокацией единичной величины. Если бы в случае, показанном на рис. 42, участвовавшая в скольжении область кристалла переместилась на расстояние, равное двум периодам решетки, то вектор Бюргерса был бы равен  $2a$ , а в области дислокации наблюдалось бы соответственно большее искажение решетки. Энергия деформации, связанная с дислокацией, пропорциональна квадрату вектора Бюргерса. Таким образом, энергия дислокации с вектором Бюргерса, равным  $n\bar{b}$ , больше энергии  $n$  отдельных дислокаций с вектором Бюргерса, равным  $\bar{b}$ , поэтому дислокации с большим вектором Бюргерса имеют тенденцию расщепляться на единичные дислокации.

Краевая дислокация располагается в кристалле в плоскости скольжения перпендикулярно направлению скольжения. Таким образом, краевая дислокация связана со скольжением лишь в одной плоскости. Она обозначается символом  $\perp$ , в котором вертикальная черточка обозначает лишнюю атомную полуплоскость, а горизонтальная линия располагается в плоскости скольжения.

На рис. 42 лишняя атомная полуплоскость находится в верхней части кристалла, а движение происходит слева направо. Если принять, что такая дислокация положительна, то отрицательной будет аналогичная дислокация с лишней атомной полуплоскостью, расположенной в нижней части кристалла. Таким образом, одно и то же относительное смещение двух частей кристалла может быть результатом движения положительной дислокации направо или отрицательной дислокации налево.

При сближении двух дислокаций одного знака, расположенных в одной и той же плоскости скольжения, местное искажение решетки возрастает, и энергия деформации увеличивается. Вследствие этого краевые дислокации одного знака имеют тенденцию отталкиваться одна от другой; сила отталкивания обратно пропорциональна расстоянию между ними. И, наоборот, дислокации разных знаков притягиваются при условии, что они расположены достаточно близко одна к другой, чтобы преодолеть противодействующие силы, которые стремятся удержать их

---

сталла, неудовлетворительно. В этом случае необходимо использовать следующее более формальное определение. Представим себе, что мы имеем совершенный кристалл и в этом кристалле мы совершаем некоторый путь, начиная с какого-либо определенного атома и переходя от одного атома к другому, соседнему, таким образом, что будем двигаться ступенчато (вправо—вверх, влево ... и т. д.). Предположим, что этот путь в кристалле будет замкнутым, т. е. проделав его, мы возвратимся обратно к тому атому, с которого начали движение. Если мы теперь проделаем такой же ступенчатый путь через область кристалла, в которой имеется дислокация, то он не будет замкнутым. Вектор, соединяющий начало и конец такого пути, и будет вектором Бюргерса.

в равновесии между рядами решетки. Силы притяжения также обратно пропорциональны расстоянию между дислокациями. Таким образом, когда расстояние между дислокациями разных знаков, становится меньше некоторой критической величины  $R$ , дислокации сливаются. Однако их слияние можно предотвратить, если приложить внешнее сдвиговое напряжение, которое, вызывая скольжение в противоположном направлении, может обусловить даже расхождение дислокаций.

### 3. Винтовые дислокации

В дислокациях второго типа, так называемых винтовых дислокациях, граница между неподвижной и участвующей в скольжении частями кристалла параллельна направлению скольжения, и атомы движутся в направлении, параллельном

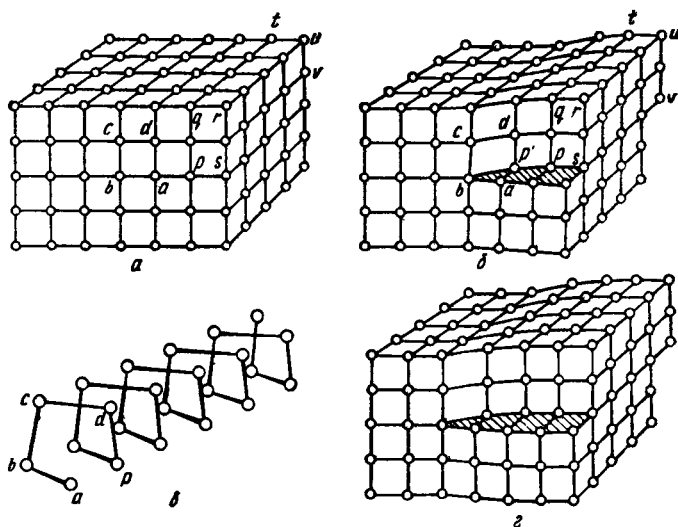


Рис. 43

области дислокации. Результирующее расположение атомов в случае простой кубической решетки можно понять с помощью рис. 43. На рис. 43, *а* показана исходная неискаженная структура; на рис. 43, *б* — расположение атомов после того, как часть кристалла переместилась путем скольжения на одно межатомное расстояние в указанном на рисунке направлении. Образовавшаяся конфигурация атомов называется винтовой дислокацией, потому что атомы  $abcdp'$  лежат на винтовой линии, проходящей через весь кристалл, как показано на рис. 43, *в*. Каким образом происходит скольжение путем непрерывного перемещения винтовой дислокации, можно понять, сравнивая рис. 43, *б* и *г*.

Ось винтовой дислокации лежит в плоскости скольжения и параллельна направлению скольжения, поэтому область винтовой дислокации не ограничивается только одной плоскостью скольжения. Так же как краевые дислокации могут быть положительными или отрицательными, винтовые дислокации могут быть правыми и левыми, и дислокации противоположного знака могут рекомбинировать с образованием совершенной решетки.

#### 4. Форма дислокационной линии

В общем случае дислокация не будет прямой линией, проходящей через плоскость скольжения. На рис. 44 показана дислокационная линия, состоящая из относительно больших участков линейных и винтовых дислокаций. Если эти участки



Рис. 44

Рис. 45

Рис. 46

достаточно малы, то ломаную линию можно заменить непрерывной кривой, как показано на рис. 45. Подобные дислокационные линии не могут кончатся внутри кристалла. Они или образуют замкнутую петлю (рис. 46), или выходят на поверхность кристалла. Предположим, например, что часть верхней половины кристалла, изображенного на рис. 47, сдвинута таким образом, что образовавшаяся краевая дислокация  $lm$  не проходит через весь кристалл, а обрывается где-то внутри него. Так как передняя часть кристалла не участвовала в скольжении, между неподвижной частью кристалла и областью, участвовавшей в скольжении, должна появиться новая граница  $wt$ , и так как она лежит в направлении скольжения, она дает начало винтовой дислокации. Из рис. 43 можно, в свою очередь, видеть, что если винтовая дислокация не проходит через весь кристалл, то она дает начало краевой дислокации.

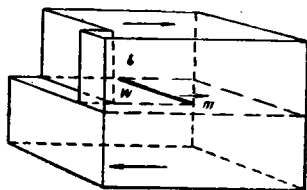


Рис. 47

На рис. 46 показана дислокация, образующая замкнутую петлю. В этом случае можно считать, что часть кристалла, расположенная над замкнутой кривой, участвовала в скольжении вправо. Дислокация является границей между переместившейся

и неподвижной областями; она будет иметь преимущественно краевую ориентацию на участках, подобных  $EE'$ , и винтовую ориентацию на участках, подобных  $SS'$ .

Если вектор Бюргерса  $\bar{b} = na$ , где  $a$  — период решетки, а  $n$  — целое число, части кристалла, расположенные выше и ниже области скольжения, после прохождения дислокации сливаются с образованием совершенного кристалла. Такого рода дислокации называются полными дислокациями. В некоторых кристаллических структурах стабильные конфигурации атомов могут возникать и в результате скольжения, при котором части кристалла сдвигаются одна относительно другой на расстояние, не равное целому числу периодов решетки. В этом случае область кристалла, участвовавшая в скольжении, содержит дефект

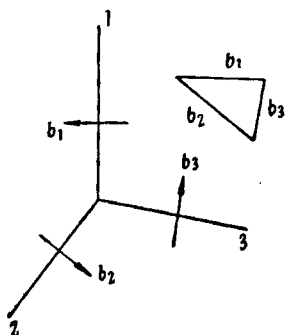


Рис. 48

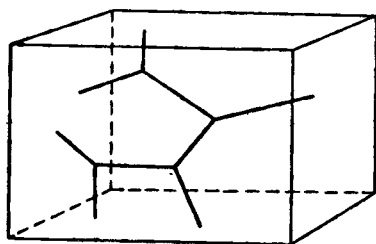


Рис. 49

упаковки и ограничена нарушением структуры, которое является частичной дислокацией.

Связанная с дислокацией энергия составляет 1—5 эв на одно межатомное расстояние. Вследствие этого границы неправильной формы, подобные показанной на рис. 45, имеют тенденцию к самовыравниванию таким образом, чтобы иметь наименьшую протяженность. При этом будет изменяться относительный вклад краевой и винтовой компонент в общую энергию дислокации.

Если внутри кристалла встречаются три или больше дислокаций, образуется дислокационный узел. В таких случаях, как это показано на рис. 48, сумма векторов Бюргерса этих дислокаций должна быть равна нулю при соответствующем выборе знаков (например, если принять, что положительным направлением будет направление налево, если смотреть из узла вдоль дислокации наружу).

Рассмотренные выше дислокации лежат в плоскости скольжения, однако это совершенно не обязательное условие. В общем случае дислокации в кристалле могут образовывать пространственную сетку, как это схематически показано на рис. 49.



Если в такую сетку соединяются дислокации, лежащие в разных плоскостях скольжения, они закрепляются, становятся неподвижными и препятствуют движению друг друга.

### 5. Рост кристаллов и дислокации

Рассмотрим теперь рост идеально плоской грани кристалла, находящегося в контакте с пересыщенным паром. Когда атом, находящийся в паровой фазе, приближается к грани кристалла, он будет притягиваться лишь к ограниченному числу атомов, расположенных на поверхности грани. Атомы могут конденсироваться на грани кристалла путем образования и роста двумерных зародышей.

Предположим, что все зародыши имеют одинаковую форму. Площадь поверхности такого зародыша будет равна  $Ad^2$ , а объем  $Va^3$ , где  $A$  и  $B$  — коэффициент пропорциональности, за-

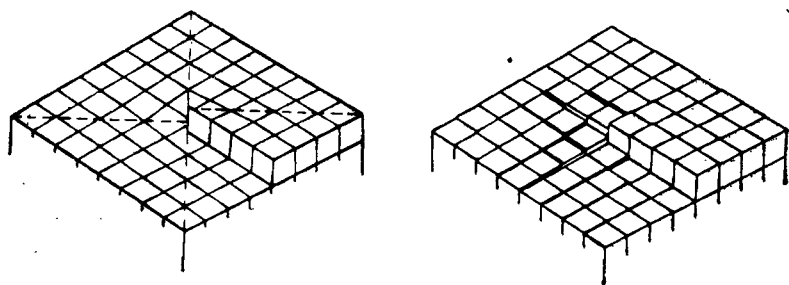


Рис. 50. Выход винтовой дислокации (по Франку)

висящие от формы зародыша, а  $d$  — некоторый характеристический размер. В случае очень маленьких зародышей малейшее увеличение размера будет сопровождаться таким ростом поверхностной энергии, которое превысит уменьшение свободной энергии, обусловливаемое конденсацией. Таким образом, при данном давлении пара существует некоторый критический размер зародышей. Зародыши, размер которых меньше критического, не растут.

Математическое рассмотрение этого процесса показало, что наблюдавшиеся экспериментально скорости роста кристаллов, находящихся в контакте с пересыщенным паром, были больше, чем можно было ожидать, если бы атомы осаждались на плоские грани. Франк первый показал, что винтовая дислокация, выходящая под прямым углом на поверхность кристалла, образует спиральную наклонную поверхность, как это схематически изображено на рис. 50, где атомы представлены в виде кубиков, ряды которых искажены в области дислокации. Атомы пара, достигающие поверхности, легче всего будут конденсироваться вдоль ступенек, вследствие того что здесь они притягиваются не с одной стороны, как на плоской грани, а по крайней мере

с двух сторон. Однако кривизна этой спиральной поверхности не исчезает при присоединении атомов к поверхности, так что кристалл будет расти таким образом, что этот поверхностный дефект не уничтожится. Так объясняет Франк более быстрый

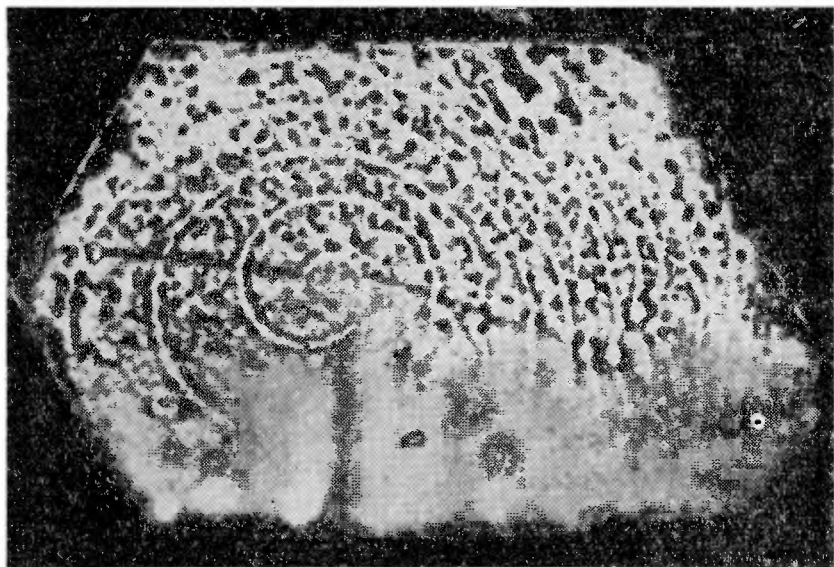


Рис. 51. Микрофотография кристалла магния, показывающая, как вдоль краев спиральных слоев роста развиваются (после выдержки на воздухе в контакте с пластилином в течение 24 час.) ясно видимые бороздки. Съемка в отраженном свете при фазово-контрастном освещении.  $\times 325$   
(по А. Дж. Форти)

рост кристалла из пересыщенных паров, чем можно было бы ожидать на основании теорий роста плоских поверхностей путем образования двумерных зародышей. Во время роста ось дислокации остается неподвижной, и поэтому ступень на поверхности кристалла будет вращаться вокруг точки выхода этой оси, в результате чего образуется так называемая спираль роста. Спирали роста на поверхности кристаллов наблюдаются очень часто. На рис. 51 приведена одна из ранних фотографий спирального роста: спираль на кристалле магния. Впоследствии была развита вполне удовлетворительная теория спирального роста кристаллов. Проблема взаимодействия спиралей роста, образовавшихся на двух соседних винтовых дислокациях, была решена математически, а выводы теории были подтверждены позднее наблюдениями картин роста на кристаллах берилла (рис. 52).

Из рис. 42 видно, что в случае некоторых граней кристалла<sup>1</sup> выход краевой дислокации на поверхность также приводит к возникновению нарушения, которое не исчезает при осаждении новых атомов.

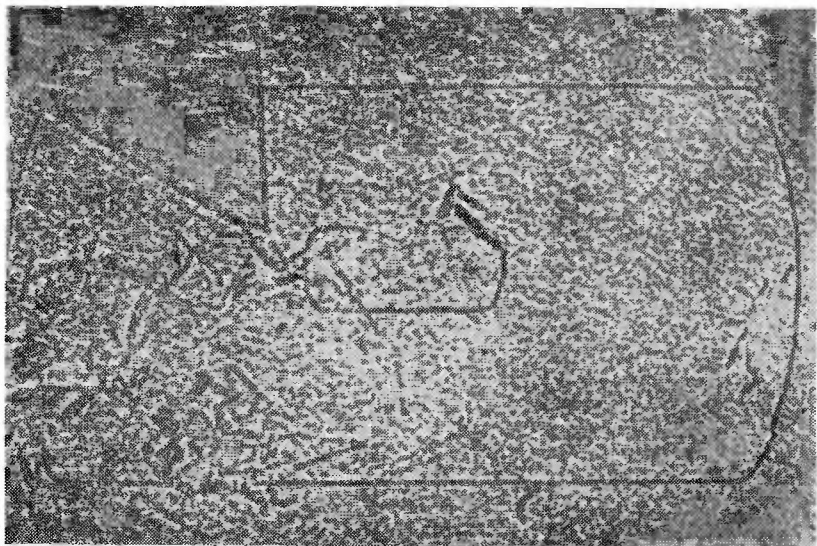


Рис. 52. Слои роста мономолекулярной высоты на поверхности кристалла берилла; рост происходит вдоль ступеньки, соединяющей две винтовые дислокации противоположного знака. Поверхность посеребрена. Позитив.  $\times 1050$  (по Л. Дж. Гриффину)

#### 6. Частичные дислокации в кристаллах с плотноупакованными структурами

*Частичные дислокации Шокли*

Как уже указывалось на стр. 80, в кристаллах могут существовать такие дислокации, когда одна атомная плоскость оказывается в стабильном положении после перемещения путем скольжения не на целое межатомное расстояние, а на некоторую его часть. При этом возникают дефекты упаковки, границами которых являются частичные дислокации. Рассмотрим сначала плотноупакованную гексагональную структуру, потому что в ней имеется только одно семейство плотноупакованных плоскостей.

В левой части рис. 53 маленькими черными кружочками изображены атомы, находящиеся в самой нижней плотноупакованной атомной плоскости в позициях А. Маленькими незачерненными кружочками изображены атомы средней атомной плоско-

<sup>1</sup> Ниже будет показано, что это справедливо не для всех граней.

сти, находящиеся в позициях  $B$ . Большими незачерненными кружочками изображены атомы верхней атомной плоскости и, поскольку мы рассматриваем гексагональную плотноупакованную структуру, эти атомы находятся прямо над атомами самой нижней атомной плоскости, т. е. тоже в позициях  $A$ , и последовательность упаковки атомных слоев, начиная снизу, в этом случае будет  $ABAB\dots$

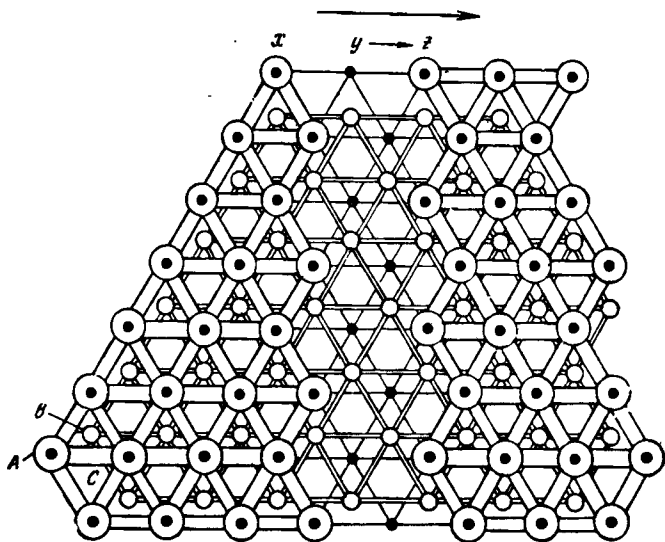


Рис. 53. Образование единичной дислокации в плотноупакованной гексагональной структуре. На рисунке показан лишь геометрический результат смещения атомов. Когда образуется реальная дислокация подобного рода, в области дислокации наблюдается искажение структуры, приводящее к тому, что межатомные расстояния возможно меньше отклоняются от нормальных. В реальной дислокации расстояние между атомами  $X$  и  $Z$  в первом слое будет меньше, чем показано на рисунке:

● — первый слой, позиция  $A$ ; ○ — второй слой, позиция  $B$ ; ○ — третий слой, позиция  $C$ ; позиции  $A$ ; позиции  $C$  остаются незанятыми. Стрелкой указано направление скольжения

Предположим теперь, что правая половина верхней плоскости переместилась вправо на расстояние, равное  $a$ , так что атом, находившийся в точке  $y$ , теперь попадает в точку  $z$ , и соответственно переместились все остальные атомы этой полуплоскости. После такого перемещения участвовавшая в скольжении полуплоскость, расположенная над плоскостью скольжения, снова образует с областью кристалла, расположенной ниже плоскости скольжения, совершенную плотноупакованную гексагональную структуру с последовательностью упаковки слоев  $ABAB\dots$  На рис. 53 показан только геометрический ре-

зультат такого перемещения. Однако если бы подобная дислокация образовалась в действительности, то в области дислокации имелось бы, разумеется, искажение структуры. Относительно большие расстояния между такими атомами, как  $x$  и  $z$ , были бы меньше, чем показано на рисунке, и соответственно изменились бы расстояния между остальными атомами. Рассмотрение рис. 53 показывает, что в нижней половине кристалла имеются две лишние атомные плоскости и что ни одна позиция  $C$  не занята.

Если предположить, что атом из позиции  $y$  перемещается непосредственно в позицию  $z$ , то можно видеть (рис. 54), насколько маловероятно такое перемещение по прямому пути, вследствие того что при этом атом  $y$  слишком близко оказался бы к атому  $a$ , расположенному в нижележащей плоскости. Более вероятно перемещение по ломаному пути:  $y \rightarrow C \rightarrow z$ . При таком перемещении атомы верхней плоскости все время находятся в достаточном удалении от атомов нижней плоскости. Однако конфигурация, при которой атом  $y$  находится в позиции  $C$ , относительно стабильна, поскольку при этом атом  $y$  плотно лежит на трех атомах  $abd$ . Именно этот вид перемещения и приводит к образованию частичных дислокаций, природу которых можно понять с помощью рис. 55.

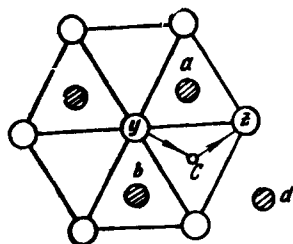


Рис. 54.

○ — атомы в верхней плоскости; ● — атомы в нижней плоскости

В левой части рис. 55 изображена плотноупакованная гексагональная структура с той же последовательностью упаковки слоев  $ABAB\dots$  (и теми же обозначениями), что и на рис. 53. В средней части этого рисунка показана конфигурация, при которой атом  $Y$  переместился в позицию  $C$ , в точку  $y$ , с помощью механизма, описанного для случая рис. 54 ( $y \rightarrow C$ ), и в том же направлении перемещаются связанные с ним зигзагообразные ряды остальных атомов этой части плоскости. В результате образуется частичная дислокация и возникает дефект упаковки с последовательностью слоев  $ABC$  (т. е. последовательностью, характерной для кубической гранецентрированной решетки). Образование еще одной частичной дислокации может привести к восстановлению прежней правильной последовательности упаковки слоев в совершенном кристалле:  $ABAB\dots$ . Общая последовательность перемещений будет следующей: атом  $x$  верхнего слоя из позиции  $A$  перемещается в позицию  $C$ , в точку  $w$ , и затем снова в позицию  $A$ , но уже в точку  $z$  (т. е. в направлении  $Cz$  на рис. 54). В результате этого процесса в кристалле в плоскости скольжения образуется полоса несовершенного материала, представляющая собой дефект упаковки типа  $ABC$ , ограни-

ченный с обеих сторон частичными дислокациями, которые известны как частичные дислокации Шокли. Такая система двух дислокаций Шокли, соединенных полоской дефекта упаковки, называется растянутой (расщепленной) дислокацией. Вся эта система может перемещаться как единое целое вследствие того, что (как и в случае, показанном на рис. 42) искажение межатомных расстояний с одной стороны компенсируется восстановлением нормальной величины меж-

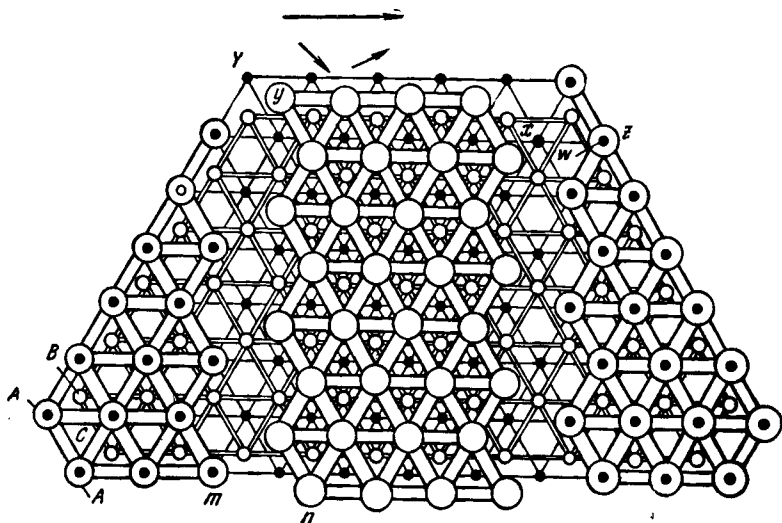


Рис. 55. Образование в плотноупакованной гексагональной структуре растянутой дислокации, ограниченной двумя частичными дислокациями Шокли. Как и на рис. 53, на рисунке показаны лишь геометрические перемещения атомов, в действительности же в области каждой частичной дислокации имеется искажение структуры. Слегка сдвинутая вниз полоса в центре рисунка — это дефект упаковки с последовательностью расположения слоев *ABC*. С обеих сторон дефект отделен от плотноупакованной гексагональной структуры с последовательностью расположения слоев *ABAB* ... частичными дислокациями:

● — первый слой, позиция *A*; ○ — второй слой, позиция *B*; ○ — третий слой. На левой и правой частях рисунка это позиции *A*, в центральной части — позиции *C*. Горизонтальной стрелкой в верхней части рисунка показано направление общего сдвига. Наклонные стрелки указывают направления сдвига по стадиям

атомных расстояний с другой стороны. Так же, как и на рис. 53, на рис. 55 показан лишь геометрический результат атомных перемещений и не показано искажение гексагональной структуры из-за противодействия со стороны решетки, обусловленного стремлением к сохранению нормальных межатомных расстояний. Рис. 55 ясно показывает, что энергия растянутой дислокации равна сумме энергий обеих частичных дислокаций плюс энергия дефекта упаковки. Отсюда следует, что чем выше будет энергия дефекта упаковки, тем меньше будет ширина участка,

заклученного между частичными дислокациями Шокли, т. е. тем уже будет дефект упаковки.

Совершенно аналогичные соображения применимы и в случае гранцентрированной кубической структуры, для которой нормальной последовательностью упаковки является  $ABCABC\dots$ , а при возникновении частичной дислокации образуется, например, дефект с последовательностью упаковки слоев  $ABA$  (т. е. такой, которая характерна для плотноупакованной гексагональной структуры). В этом случае ширина дефектной области будет снова зависеть от относительной величины энергии, соответствующей процессам образования дефекта и дислокаций. Эти энергии у различных металлов с гранцентрированной кубической решеткой могут различаться очень сильно, и предполагается, что такое различие механических свойств золота и алюминия обуславливается намного большей энергией образования дефектов упаковки в алюминии, чем в золоте.

### *Частичные дислокации Франка в кристаллах с гранцентрированной кубической структурой*

Предположим, что на рис. 56 изображено сечение кристалла с гранцентрированной кубической решеткой, перпендикулярное какому-либо семейству плотноупакованных плоскостей, расположенных в последовательности  $ABCABC\dots$ . Представим себе теперь, что часть атомной плоскости  $C$  удалена из кристалла и что ближайшие плоскости  $A$  и  $B$  изогнулись таким образом, что касаются друг друга, причем перемещение их произошло строго вертикально, так что сохраняется плотная упаковка атомов. Тогда на этом участке последовательность упаковки плоскостей будет  $ABCABABCABC$ , т. е. появляется слой атомов с последовательностью упаковки  $ABAB$ , характерной для плотноупакованной гексагональной структуры. Граница такой дефектной области называется *частичной дислокацией Франка*, и если вектор Бюргерса определить так, как это было сделано на стр. 76—77\*, то наблюдаемое смещение атомов будет эквивалентно краевой дислокации с вектором Бюргерса  $\bar{b} = \frac{1}{3}a$

$[111]$ , перпендикулярным плотноупакованным слоям. Если смотреть вдоль дислокации перпендикулярно плоскости  $(110)$ , то искажение в расположении атомов будет выглядеть приблизительно так, как это показано на рис. 57. Дислокации такого типа получили название *сидячих дислокаций*. В принципе такая дислокация могла бы перемещаться путем скольже-

\* Это как раз один из тех случаев, когда определение вектора Бюргерса исходя из процесса скольжения является неудовлетворительным.

ния в направлении вектора Бюргера, однако поскольку движение при этом происходило бы не в плоскости легкого скольжения, этот процесс не наблюдается. Медленное перемещение дислокаций этого типа возможно вследствие процессов диффузии. Как будет показано ниже, кроме обсуждаемых в данной главе дефектов типа дислокаций, в реальных кристаллах всегда имеются незанятые, или вакантные, узлы решетки, которые часто называют вакансиями и число которых увеличивается с ростом температуры. Диффузия таких вакансий к левому концу незавершенной плоскости (рис. 57) будет вызывать постепенное укорочение этой полуплоскости; результирующее рас-

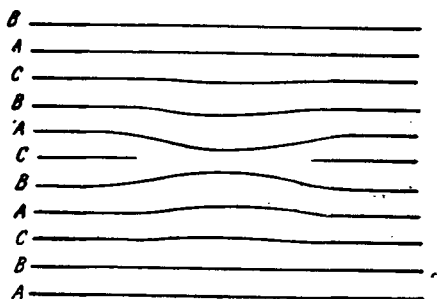


Рис. 56. Образование частичной дислокации Франка

ширение дислокации в плоскости скольжения называется переползанием дислокации. При этом соответствующее число атомов должно уйти из плоскости *C* (см. рис. 56), а эти диффузионные процессы протекают сравнительно медленно.

Одно время предполагалось, что упрочнение при деформации в кристаллах с гранцентрированной кубической решеткой происходит главным образом в результате образования сидячих дислокаций Франка. В настоящее время считается, что это гораздо более сложный процесс. Теория этого вопроса окончательно не разработана. Желающие ознакомиться с имеющимся материалом более глубоко могут обратиться к источникам, указанным на стр. 91.

При обсуждении рис. 56 мы предполагали, что плоскости *A* и *B* изгибаются в строго вертикальном направлении. Однако если бы такое движение происходило в наклонном направлении, оно могло бы привести к возникновению единичной дислокации такого типа, который показан на рис. 53. Таким путем дислока-

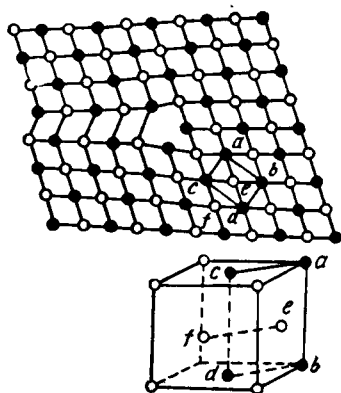


Рис. 57. Расположение атомов в области частичной дислокации Франка. Плоскость чертежа совпадает с кристаллографической плоскостью (110):

● — атомы, лежащие в плоскости чертежа; ○ — атомы, расположенные в ближайшем верхнем слое. Пространственное расположение атомов *abcdef* показано в правой нижней части рисунка с помощью куба



ции также образуются, и если энергия дефекта упаковки высока, имеется тенденция к образованию замкнутой петли, состоящей из полных дислокаций. Если же энергия дефекта упаковки низка, возникают дефекты упаковки в виде тетраэдра, ребрами которого являются частичные дислокации.

## 7. Возникновение и движение дислокаций.

### Плотность дислокаций.

В предыдущем разделе образование дислокации в основном рассматривалось как результат незавершенного скольжения в кристаллах. Если рассматривать только геометрическое расположение атомов, то к возникновению дислокаций можно подойти иным путем. Возьмем, например, рис. 42. Представим себе, что мы разрезали кристалл вертикально и затем соединили обе половины вновь, добавив предварительно одну вертикальную атомную плоскость так, чтобы она доходила только до показанной на рисунке горизонтальной плоскости скольжения; или же наоборот, удалив предварительно одну атомную полуплоскость из нижней части кристалла. При таком подходе дислокацию можно рассматривать как геометрическую перестройку решетки, обеспечивающую размещение в решетке образовавшегося дефекта таким образом, что при этом внутренние смещения слоев решетки будут минимальными, а межатомные расстояния и взаимное расположение атомов — как можно более близкими к нормальному. Рост реального кристалла всегда сопровождается возникновением различных случайных дефектов, часть из которых вызывается механическими причинами, другие связаны с присутствием примесных атомов. Некоторые из этих явлений будут обсуждаться в следующей главе. Здесь же мы рассмотрим один из процессов, с помощью которого могут размножаться дислокации под влиянием сдвигового напряжения. Предположим, что на рис. 58, *а* *AB* представляет собой дислокацию расположенную в плоскости рисунка, и что концы этой дислокации закреплены в точках *A* и *B* или в результате пересечения с дислокациями, лежащими вне плоскости рисунка, или с помощью одного из механизмов, которые будут рассмотрены в следующей главе. Под влиянием напряжения сдвига, направление которого указано стрелкой, дислокационная линия будет выгибаться, пока не достигнет положения, показанного на рис. 58, *б*. После этого момента граница становится нестабильной и сильно искривляется, закручиваясь сама на себя, как показано на рис. 58, *в* и, наконец, обе части кривой сливаются, а затем распадаются на замкнутую дислокационную линию и новую линию, соединяющую точки *A* и *B*, как показано на рис. 58, *г*.

Этот процесс может происходить неопределенно долго, давая ряд дислокаций, которые, расширяясь, удаляются от источника до тех пор, пока или не исчезнут на поверхности моно-

кристалла, или не встретят границу кристалла, если это поликристаллический образец. В последнем случае, если дислокации останавливаются у границы зерна из-за различия в ориентации соприкасающихся кристаллов, действие приложенного напряжения может привести к скапливанию дислокаций на границе, причем образуется структура, показанная на рис. 59, а. На рис. 60 приведена фотография такой структуры. Скопление дислокаций у границы зерен будет приводить к увеличению энергии; а если дислокации будут мигрировать из положения, показанного на рис. 59, а, и образовывать структуру, показанную на рис. 59, б, выстраиваясь в вертикальные ряды, энергия будет понижаться. Такое поведение дислокации не типично для большинства металлов с кубической гранецентрированной решеткой. Этот процесс имеет важное значение в связи с процессами поли-

кристаллический образец. В последнем случае, если дислокации останавливаются у границы зерна из-за различия в ориентации соприкасающихся кристаллов, действие приложенного напряжения может привести к скапливанию дислокаций на границе, причем образуется структура, показанная на рис. 59, а. На рис. 60 приведена фотография такой структуры. Скопление дислокаций у границы зерен будет приводить к увеличению энергии; а если дислокации будут мигрировать из положения, показанного на рис. 59, а, и образовывать структуру, показанную на рис. 59, б, выстраиваясь в вертикальные ряды, энергия будет понижаться. Такое поведение дислокации не типично для большинства металлов с кубической гранецентрированной решеткой. Этот процесс имеет важное значение в связи с процессами поли-

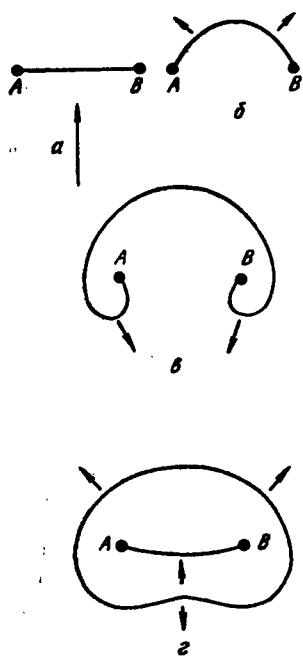


Рис. 58

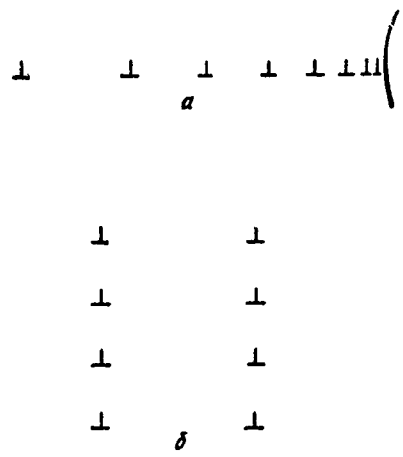


Рис. 59

гонизации, которые описываются на стр. 100. Скопление дислокаций у границы, как показано на рис. 59, а, вызывает изгиб решетки, по величине которого было рассчитано, что в сильно деформированном материале расстояние между дислокациями в таких структурах может быть порядка всего нескольких атомных расстояний. В деформированных металлах плотность дислокаций имеет величину приблизительно  $10^{12} \text{ см}^{-2}$ ; в хорошо отожженных образцах металлов, полученных с помощью обычных методов, эта величина может быть порядка  $10^8 \text{ см}^{-3}$ . В кристаллах, выращенных в специальных условиях, например путем очень медлен-

ного осаждения из газовой фазы, плотность дислокаций может быть намного меньше, а в нитевидных кристаллах некоторых металлов (в так называемых «усах», о которых упоминается на стр. 103), может присутствовать всего одна дислокация.



Рис. 60. Электронная микрофотография фольги из нержавеющей стали, показывающая скопление дислокаций у двойниковой границы.  $\times 20000$  (по Босуэллу)

#### ЛИТЕРАТУРА,

#### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО ЧТЕНИЯ

1. Коттрел А. Дислокации и пластическое течение в кристаллах, М., Металлургиздат, 1958.
2. Рид В. Т. Дислокации в кристаллах, М., Металлургиздат, 1957.
3. Hirsch P. B., Met. Rev, 1959, 4(14), 101.
4. Friedel J. Les Dislocations, 1956, Paris (Gauthier—Villars).

---

## РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ

В предыдущих главах мы рассмотрели идеальные кристаллические структуры элементов-металлов и их изменение в присутствии дислокаций. Чтобы понять действительную структуру реальных металлических кристаллов, необходимо рассмотреть и другие несовершенства, из которых можно отметить следующие.

## 1. Примесные атомы

Ни один металл невозможно приготовить в абсолютно чистом состоянии. Новые методы очистки металлов, такие как ванная плавка<sup>1</sup>, дают возможность получать в промышленных масштабах некоторые элементы (например, германий) с чистотой, превышающей 99,999%, а ряд металлов, например свинец, можно приготовить в ультрачистом виде и с помощью более привычных нам методов. Технически «чистые» металлы могут содержать до нескольких процентов примесей, и если эти примеси являются элементами с низким атомным весом (например, углерод, азот или кислород), то в пересчете на атомные проценты содержание этих примесей может быть очень большим.

Как мы увидим в гл. VIII, первые небольшие количества примесей в металле обычно входят в кристалл в виде твердого раствора. Можно выделить два главных типа твердых растворов. Когда атомы примеси намного меньше атомов металла-растворителя, растворенные атомы располагаются в решетке растворителя по междоузлиям, или «пустотам». Образование таких твердых растворов — твердых растворов внедрения — почти всегда сопровождается расширением решетки растворителя, и в окрестности каждого растворенного атома имеется локальное искажение решетки. Когда атомы примеси и растворителя имеют приблизительно одинаковые размеры, образуется твердый раствор замещения, в котором атомы раство-

<sup>1</sup> Pfann W. G., Met. Review, 1957, 2, 29.

ренного элемента замещают атомы растворителя, так что атомы обоих сортов занимают места в узлах общей решетки. В таких случаях тоже вокруг каждого растворенного атома имеется искаженная область, а будет ли при этом решетка расширяться или сжиматься, зависит от относительных размеров атомов растворителя и растворенного вещества.

Для большей части металлов наиболее важными элементами, образующими твердые растворы внедрения, являются водород, бор, углерод, азот и кислород. Влияние относительных размеров атомов растворителя и растворенного элемента хорошо иллюстрируется на примере кремния, который образует твердый раствор внедрения в ниобии, имеющем атомный диаметр  $2,85 \text{ \AA}$ . Со многими другими металлами, атомный диаметр которых близок к  $2,5 \text{ \AA}$ , кремний образует твердые растворы типа замещения.

Из диаграмм, приведенных в гл. V, можно видеть, что присутствие дислокаций всегда приводит к появлению аномально больших или малых межатомных расстояний. Поэтому если только связи растворенных атомов не являются очень сильно направленными, растворенные атомы будут относительно легче размещаться в решетке растворителя вблизи дислокаций. Вследствие этого в присутствии примесей каждая дислокация окружена «атмосферой» примесных атомов, которая называется «коттреловской атмосферой». Примесные атмосферы «закрепляют» дислокации, потому что в результате перемещения дислокаций будет образовываться новая конфигурация с повышенной энергией, если только процесс не происходит настолько медленно, что растворенные атомы тоже могут перемещаться путем диффузии. Этим эффектом объясняется явление порога (предела) текучести, наблюдающееся в некоторых металлах и состоящее в том, что в случае приложения постепенно увеличивающейся нагрузки дислокации удерживаются на месте до тех пор, пока напряжение не достигает величины, достаточной, чтобы освободить их от примесных атмосфер. После этого дислокации получают возможность быстро перемещаться, что приводит к возникновению пластического течения при некотором более низком напряжении.

Границы между кристаллами также являются областями с аномальными межатомными расстояниями и, следовательно, тоже растворяют примесные атомы легче, чем неискаженные области кристаллов.

Отсюда следует, что в очень чистых металлах (в поликристаллических образцах) большая часть примесных атомов находится на границах зерен и вблизи дислокаций, концентрация же примесных атомов в основной массе кристаллов может быть намного меньше, чем в целом для данного образца. Однако количество примеси, необходимое для насыщения искаженных областей (т. е. границ зерен и дислокаций), очень мало и мо-

жет изменяться от  $\sim 0,5$  до  $0,005\%$  (атомн.) и меньше, в зависимости от размеров зерен и совершенства кристаллов<sup>1</sup>.

При увеличении содержания примесей растворенные атомы входят и в основную массу кристалла, однако все еще имеется избыток примеси по границам зерен и вокруг дислокаций. Предел растворимости, или протяженность области существования твердых растворов, очень сильно изменяется при переходе от одной системы к другой, и в некоторых случаях может быть слишком мал, чтобы его можно было обнаружить экспериментально. Когда содержание примеси превышает предел растворимости, появляется новая фаза, которая может представлять собой или растворенное вещество, или промежуточную фазу, или соединение. В таких случаях границы между фазами могут быть двух родов. В общем случае кристаллическая структура частичек примеси слишком отлична от структуры металла-растворителя, поэтому решетки двух фаз не могут переходить одна в другую, образуя непрерывную структуру. В таких случаях на границах раздела фаз образуются слои с нерегулярной (искаженной) структурой. С образованием границ связано появление свободной поверхностной энергии, однако энергия деформации решетки растворителя относительно невелика, и обуславливается только изменениями объема, происходящими при образовании частичек второй фазы. В таких случаях говорят, что эти частицы выделяются не когерентно.

В ряде случаев межатомные расстояния и кристаллическая структура металла-растворителя и частичек примеси таковы, что некоторые плоскости могут соединяться между собой, образуя непрерывную структуру. Тогда говорят, что частицы второй фазы выделяются когерентно и, поскольку сопряжение решеток никогда не бывает абсолютно точным, вокруг границы образуется сильно напряженная область. В тех случаях, когда энергия деформации слишком велика для этого, соседние кристаллы могут контактировать таким образом, что при этом в пограничных слоях возникают области упругой деформации, а на самой границе раздела — дислокации. В таких случаях говорят, что частицы выделяются полукogerентно. Таким образом, свойства решетки металла-растворителя в областях, окружающих частицы примеси, могут очень сильно отличаться в разных случаях, и в настоящее время эти эффекты изучены недостаточно, за исключением случая частичек карбидной фазы в железе.

## 2. Вакансии

При повышении температуры увеличивается амплитуда тепловых колебаний атомов в решетке, и по мере того, как приближается температура плавления, средняя амплитуда колебаний

<sup>1</sup> В данном случае не рассматриваются нитевидные кристаллы металлов (усы), число дислокаций в которых может быть очень мало.

начинает составлять заметную долю наименьшего межатомного расстояния. При более высоких температурах, следовательно, имеется значительная вероятность того, что атом «оторвется» от решетки и в решетке образуется «вакансия». Иногда такая вакансия называется «дыркой» или «решеточным дефектом». Предполагается, что процесс образования такого дефекта может происходить двумя путями.

При образовании дефекта (вакансии), по Френкелю (рис. 61), оторвавшийся атом занимает в решетке положение в междоузлии (и называется дислоцированным атомом). В обычных металлических структурах междоузлия сравнительно малы и образование вакансий, по Френкелю, следовательно, мало

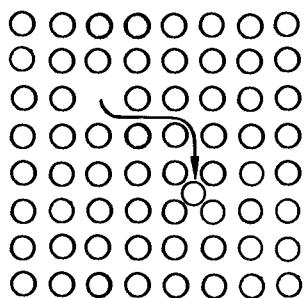


Рис. 61. Дефекты, или вакансии (по Френкелю) в простом кристалле

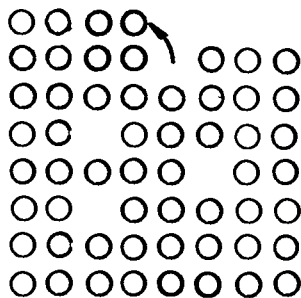


Рис. 62. Дефекты, или вакансии (по Шоттки) в простом кристалле

вероятно, за исключением очень «рыхлых» металлов, таких, как щелочные, ионы которых настолько малы, что могут внедряться в междоузлия, не приводя к сколько-нибудь значительному перекрытию электронных облаков.

Образование дефекта, по Шоттки, показано на рис. 62. В старых теориях, касающихся возникновения таких дефектов, предполагалось, что атомы, покинувшие свое место в решетке, «вытесняются» на границы зерен и что требуемая для этого работа равняется приблизительно половине энергии, необходимой для испарения атома из кристалла. Согласно современным теориям, оторвавшийся атом попадает в область ближайшей дислокации, т. е. расстояние, которое должен пройти атом, меньше в  $\sim 10^4$  раз и требуемая для этого энергия тоже меньше, чем в первом случае. Пусть  $E$  — энергия, необходимая для образования дефекта, по Шоттки. При каждой температуре имеется равновесная концентрация вакансий, и если  $n$  — число вакансий в кристалле, состоящем из  $N$  атомов, простой термодинамический расчет приводит к соотношению

$$\frac{n}{N} = \exp \left( - \frac{E}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \right),$$

где  $\Delta S$  — изменение энтропии, связанное с образованием вакансии.

Для меди  $E$  имеет величину порядка  $1 \div 1,4$  эв, или  $23 \div 32$  ккал/г · атом. Если положить  $E = 26$  ккал/г · атом и пренебречь членом  $\Delta S/R$ , получим следующие результаты:

$T, ^\circ\text{K}$ . . .	0	100	300	500	700	900	$E$ 1100	1350
$n/N$ . . .	0	$10^{-57}$	$10^{-19}$	$10^{-11}$	$10^{-8}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$

Эти цифры показывают, насколько резко падает число вакансий при низких температурах. Член  $\Delta S/N$  всегда положителен и, согласно Ламсдену<sup>1</sup>, учет его увеличивает число вакансий в  $10 \div 100$  раз, однако быстрый спад при низких температурах все же сохраняется.

Приведенные значения относятся к равновесным концентрациям вакансий, а установление равновесия связано с диффузией вакансий в кристалле. В прежних теориях предполагалось, что атомы, покинувшие свои места в решетке, закрепляются на поверхности кристалла и расстояния, которые они должны пройти в процессе диффузии, очень велики (в атомном масштабе). Поэтому диффузия (за исключением самых высоких температур) протекает настолько медленно, что при охлаждении кристалла должны «захватываться» или «замораживаться» многочисленные вакансии. Теперь, когда известно, что в качестве стока для вакансий (т. е. областей, куда могут мигрировать вакансии) могут служить дислокации, считается, что расстояния, на которые должны диффундировать атомы, приблизительно в  $10^4$  раз меньше расстояний, рассматриваемых в старых теориях. Последние работы в этой области говорят также о том, что вакансии обладают сравнительно высокой подвижностью даже при низких температурах.

Приведенные выше данные для меди показывают, что для первых ста градусов ниже температуры плавления меди ( $1356^\circ\text{K}$ ) концентрация вакансий равняется приблизительно  $10^{-4} \div 10^{-5}$  и может быть в  $10$ — $100$  раз больше, если учитывается энтропийный член. Если принять значение  $10^{-3}$ , вероятность того, что 2, 3, 4 и 5 соседних узлов решетки окажутся незанятыми, будет порядка  $10^{-6}$ ,  $10^{-9}$ ,  $10^{-12}$  и  $10^{-15}$  соответственно. Эти числа малы, однако поскольку в грамм-атоме металла содержится около  $6 \cdot 10^{23}$  атомов, существует значительная вероятность того, что вблизи температуры плавления в кристалле имеются «пустоты» размером в 4—5 атомов. Согласно современным теориям, в которых предполагается, что вакансии должны диффундировать всего лишь к ближайшим дислокациям, сохранение таких пустот при охлаждении гораздо менее вероятно, чем это представлялось ранее. Существование

<sup>1</sup> Lamsden J. Thermodynamics of alloys, 1952, London (Institute of Metals), p. 347. Некоторые авторы считают, что его значения завышены.



этих пустот важно также, поскольку оно обеспечивает один из механизмов, с помощью которых могут образовываться дислокации.

### 3. Дислокации, границы зерен и полигонизация

Низкотемпературная модификация железа,  $\alpha$ -Fe, имеет объемноцентрированную кубическую структуру и часто называется «ферритом». В случае «грязного» железа феррит часто может содержать металлические примеси, образующие твердый раствор замещения, а также небольшие количества углерода или

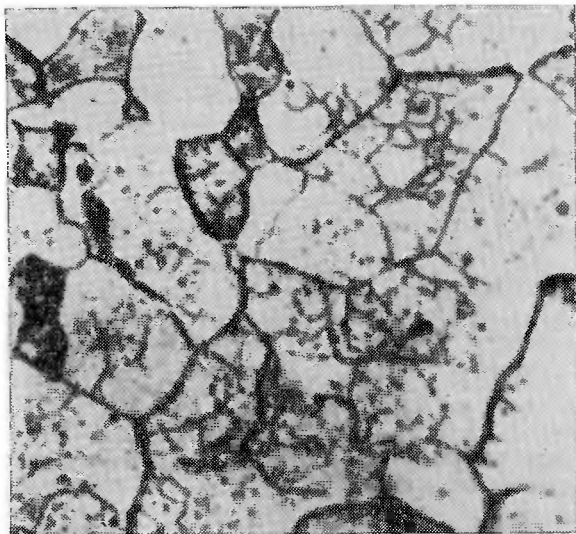


Рис. 63. Фрагментация в армо-железе.  $\times 100$   
(по Норткотту)

азота, которые образуют твердый раствор внедрения, однако растворимость примесей внедрения мала. При травлении с помощью обычных реагентов выявляются границы зерен феррита; при дальнейшем травлении внутри этих зерен появляется субструктура (рис. 63). Этот эффект известен под названием фрагментации<sup>1</sup>. Рентгеновское исследование показывает, что соседние субзерна разориентированы одно относительно другого лишь на несколько градусов, так что каждое основное зерно феррита представляет собой неправильную мозаику, в которой

<sup>1</sup> См. Northcott L., J. Inst. Metals, 1936, 59, 225, а также Guinier A., Imperfections in nearly perfect crystals, New York—London. (J. Wiley), 1952, 402.

различные субзерна слегка разориентированы. Аналогичная структура была обнаружена во многих других металлах, и это явление легко объясняется с помощью дислокаций.

В структуре, показанной на рис. 42, появление лишней атомной полуплоскости должно было бы согнуть кристалл, если бы не напряжения, накладываемые окружающей структурой. При отсутствии таких напряжений будет получаться изогнутая структура, а ряд таких структур может объединяться таким

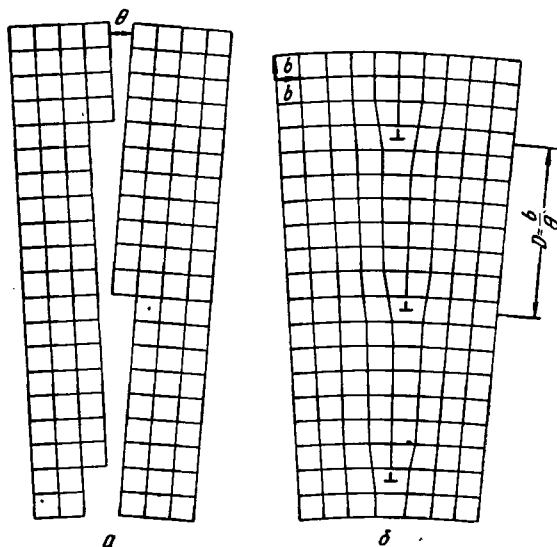


Рис. 64. Простая граница зерна. Плоскость рисунка параллельна грани куба и перпендикулярна оси поворота зерен одного относительно другого:

*a* — два соседних зерна имеют общую ось куба и разориентированы одно относительно другого на угол  $\theta$ ;  
*b* — два соседних зерна, соединившиеся вместе, образуют бикристалл. Такое соединение требует лишь упругой деформации структуры, за исключением тех участков, где на границе возникают краевые дислокации, обозначенные значками  $\perp$  (по Риду)

образом, что два кристалла будут слегка разориентированы один относительно другого, как показано на рис. 64. Таким путем ряд дислокаций может образовать границу под малым углом и чем дальше одна дислокация от другой, тем меньше разориентация двух контактирующих кристаллов. Считается, что границы под малыми углами между субзернами при фрагментации зерен феррита имеют именно такую природу. Такого же рода структура возникает и на границе между какими-либо двумя из основных зерен феррита, когда эти кристаллы почти параллельны. В таких случаях можно приблизительно

оценить энергию, связанную с этой границей. Результаты расчетов соответствуют экспериментальным данным. Характерная особенность структуры, изображенной на рис. 64 — распространение области, в которой искажаются межатомные расстояния, всего на несколько атомных слоев по обе стороны такой границы.

С увеличением разориентации соседних зерен расстояние между дислокациями в структуре, изображенной на рис. 64, становится все меньше и меньше, и рассматривать межзеренную границу, как состоящую из правильного ряда дислокаций становится невозможно. Считается, что атомы на границе между сильно разориентированными зернами образуют очень искаженную структуру. Раньше предполагалось, что на таких границах имеется слой аморфного металла, толщина которого достигает 100 атомных слоев. Проведенные в последнее время исследования с помощью методов электронной микроскопии, позволяющих получить высокое разрешение, опровергли существование такого толстого слоя «межкристаллитного» вещества; это подтверждается также некоторыми косвенными аргументами<sup>1</sup>, которые говорят о том, что толщина разупорядоченной области в случае обычных границ зерен колеблется от 2 до 5 атомных слоев. В этой узкой области межатомные расстояния очень сильно искажены, и именно по этой причине примесные атомы имеют тенденцию скапливаться на межзеренных границах.

Межзеренные границы под малыми углами такого типа, который показан на рис. 64, тесно связаны с процессом полигонизации. Когда металл подвергается пластической деформации при низких температурах, в каждом кристалле деформация происходит путем скольжения вдоль одного или большего числа семейств плоскостей скольжения, и на полированной поверхности появляются полосы скольжения. В соответствии с условиями деформации исходные кристаллы могут разбиваться на маленькие блоки или же произойдет изгибание решетки. В течение этого процесса дислокации могут скапливаться на границах зерен или каких-либо препятствиях (см. рис. 59, а) и при очень большой деформации металл содержит диффузную сетку дислокаций, подобную изображенной на рис. 65. Каждое зерно кристалла напряжено, деформировано и частично разрушено, и резкие пятна на рентгенограммах, характерные для недеформированных кристаллов, заменяются диффузными пятнами, которые могут быть удлинены в определенных направлениях (астеризм). Когда такой напряженный металл отжигают при высо-

<sup>1</sup> Обсуждение этого вопроса приведено в книге Mc Lean D., *Grain boundaries in metals*, 1957; Oxford (Clarendon Press); см. также Wienberg F., *Progress in Metal Physics*, 1957, 8, 105.

Кроме того, этот вопрос рассматривается в книге Cottrell C., *Theoretical Structural Metallurgy*, 1955, London (Edward Arnold).

кой температуре, происходит смягчение и рекристаллизация и образуются совершенно новые кристаллиты, почти свободные от напряжения. В противоположность этому, если холоднодеформированные металлы отжигаются при сравнительно низких температурах, может происходить процесс, известный под названием возврат. При этом напряжения смягчаются и снимаются таким путем, что рентгеновская картина изменяется

очень мало. Если производить отжиг при температуре несколько большей той, которая требуется для возврата, удлиненные и диффузные дифракционные пятна на рентгенограммах напряженного металла будут расщепляться на группы резких пятен, занимающих ту же самую область, что и исходные диффузные пятна. Этот процесс известен как полигонизация<sup>1</sup> и по рентгеновским данным металл состоит из кристаллитов, ориентация которых различается



Рис. 65. Электронная микрофотография фольги из нержавеющей стали, полученная в проходящем свете. Видны сетки дислокаций (по Хиршу)

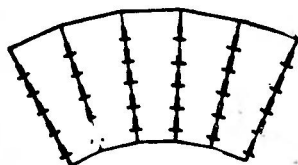


Рис. 66. Один из типов субструктуры после полигонизации

очень мало и связана с ориентацией материнских зерен. Полигонизация наблюдается в образцах, подвергнутых крипу при относительно низких температурах, а также в кристаллах цинка и кадмия, отожженных после деформации на изгиб.

Предполагается, что некоторые полигонизованные структуры возникают в результате скопления дислокаций (см. рис. 59, а),

<sup>1</sup> Несколько работ по этому вопросу можно найти в Progress in Metal Physics, 1950, 2, London (Butterworths Scientific Publications).

выстраивающихся в вертикальные ряды (см. рис. 59, б); на рис. 66 показана полигонизованная структура одного из возможных типов. Ясно видно, что она имеет тесную связь со структурой малоугольной границы, показанной на рис. 64. В некоторых случаях границы между кристаллитами можно выявить травлением, а там, где дислокационная линия пересекает поверхность образца, появляются ямки травления (рис. 67).



Рис. 67. Малоугольные границы зерен в чистом железе после полигонизации. Дислокации, образующие эти границы, выявляются травлением в виде ямок.  $\times 7200$  (по Босуэллу)

#### 4. Линейчатые структуры и затвердевание металлов

За исключением случая очень маленьких скоростей охлаждения, кристаллизация металла обычно связана с переохлаждением и происходит путем первоначального образования дендритных кристаллов (рис. 68). По мере разрастания эти дендритные кристаллы приходят в контакт один с другим; при этом ветви дендритов могут слегка изгибаться, так что в процессе затвердевания в местах встречи этих ветвей образуются различного рода неправильности структуры. В результате воз-

никает то, что М. Дж. Бургерс назвал линейчатой структурой (рис. 69), и это, очевидно, один из путей, приводящих к образованию слегка разориентированных областей, существование которых обнаруживается с помощью рентгеновского анализа.

В обычных металлах<sup>1</sup> переход из жидкого состояния в твердое сопровождается уменьшением объема и, если не принимать специальных предосторожностей, в

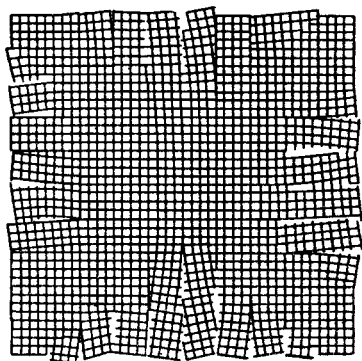
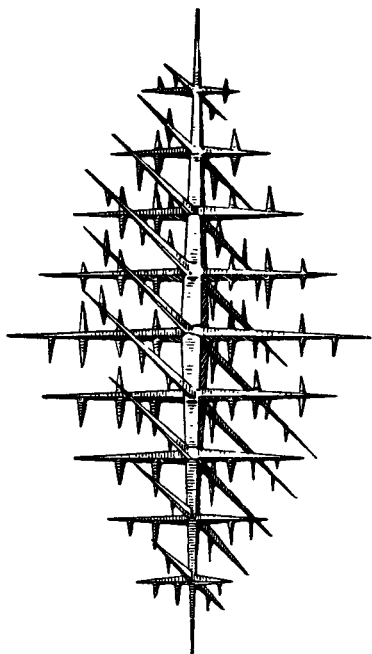


Рис. 68. Дендритный кристалл

Рис. 69. Линейчатая структура

твердом слитке в результате этого будут появляться полости. При отсутствии специальных мер в верхней части слитка могут появиться значительные дефекты, такие как «трубки» (рис. 70).

В зависимости от способа, которым слиток «питается» жидким металлом, эти макроскопические полости могут быть уменьшены до микроскопического масштаба или даже до размера группы вакансий в области линейчатой структуры, показанной на рис. 69. В последнем случае линейчатая структура может давать строи дислокаций, характерные для малоугловых границ (рис. 64), тогда как сжатие при охлаждении может давать дислокации с помощью механизма, обсуждаемого выше в связи с рис. 56 (см. стр. 88).

В большинстве случаев (см. главу IX) металл затвердевает таким образом, что первая порция затвердевающего металла чище, чем исходная

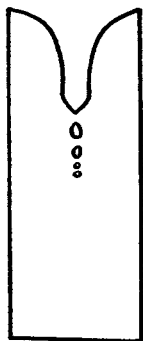


Рис. 70

<sup>1</sup> Некоторые кристаллы со структурой типа  $(8-N)$  расширяются при затвердевании.

жидкость, и примеси концентрируются в той порции, которая затвердевает в последнюю очередь. Отсюда следует, что после охлаждения с обычными скоростями в металлах можно обнаружить примесные зоны двух различных типов, и эти зоны тесно связаны с дислокационной структурой образующегося слитка. В процессе роста кристаллов примеси отталкиваются твердой фазой и концентрируются в конечном счете на межзеренных границах, где они могут образовывать чрезвычайно стабильные упорядочения. Например, при затвердевании малоуглеродистых сталей сплав затвердевает сначала в виде твердого раствора в  $\delta$ -железе с объемноцентрированной кубической решеткой, а примеси концентрируются по границам зерен. При охлаждении в твердом состоянии  $\delta$ -железо переходит в имеющее гранецентрированную кубическую решетку  $\gamma$ -железо, причем образуются совершенно новые границы зерен, а при еще более низкой температуре наблюдается переход обратно в объемноцентрированную кубическую структуру, но уже  $\alpha$ -железа. Применяя подходящие травители, можно иногда обнаружить слабые следы границ первоначальных « $\delta$ -зерен» в виде теней, что обуславливается влиянием сегрегации примесей на процесс травления. Чтобы уничтожить следы сегрегации этого рода, часто требуется очень интенсивный отжиг. Стабильность структур подобного типа обуславливается тем, что в неправильностях атомного слоя, образующего границу зерна, могут размещаться примесные атомы самого различного размера, образуя стабильную оболочку зерна, которая имеет тенденцию сохранять неизменной свою форму несмотря на изменения, происходящие в окружающем материале.

Превращение дендритного кристалла, показанного на рис. 68, в линейчатую структуру, подобную изображенной на рис. 69, также сопровождается концентрированием примесных атомов в частях кристалла, заключенных между ветвями дендрита, в результате чего образуется ячеистая структура, форма которой обратна форме дендрита.

## 5. Металлические усы

Дальнейшим подтверждением дислокационной модели кристалла явилось открытие замечательных свойств металлических «усов»: тонких нитевидных кристаллов диаметром  $0,05 \div 20$  мк. Иногда такие кристаллы образуются при медленном осаждении из газовой фазы или же при восстановлении галогенидов; в других случаях они медленно «выделяются» с поверхности самого металла, причем рост их происходит в этом случае путем постепенного добавления материала к основанию растущей нити. В некоторых случаях усы являются почти совершенными монокристаллами, содержащими лишь одну винтовую дислокацию, которая проходит вдоль оси кристалла и затрудняет деформацию кристалла путем сгибания или обычного растяжения

вдоль оси. При таких условиях усы обнаруживают замечательные механические свойства, и их прочность приближается к теоретическому значению гораздо больше, чем в случае обычных кристаллов. Так было найдено, что в случае усов  $\alpha$ -железа диаметром 15 мк при сгибании вплоть до 1,4% наблюдаются упругие напряжения, что соответствует пределу прочности 190 кг/мм<sup>2</sup> по сравнению с 2,8 кг/мм<sup>2</sup> для обычных монокристаллов.

#### ЛИТЕРАТУРА, РЕКОМЕНДУЕМАЯ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО ЧТЕНИЯ

Brenner S. S. Growth and Perfection of Crystals, 1958, 157; New York—London (John Wiley).

Hardy H. K. Progress in Metal Physics, 1956, 6, стр. 45; New York—London (Pergamon Press).

#### 6. Двойники

Во многих веществах могут возникать сложные кристаллы, состоящие из двух или большего числа частей, расположенных под определенными углами одна к другой. Согласно принятому определению, двойниковый кристалл состоит из двух индивидов, ориентация которых симметрична относительно какой-либо плоскости («двойниковой плоскости»), которая является одной из действительных или возможных граней рассматриваемого кристалла (но не может быть плоскостью симметрии), или относительно оси («двойниковой оси»), которая является действительным или возможным ребром кристалла.

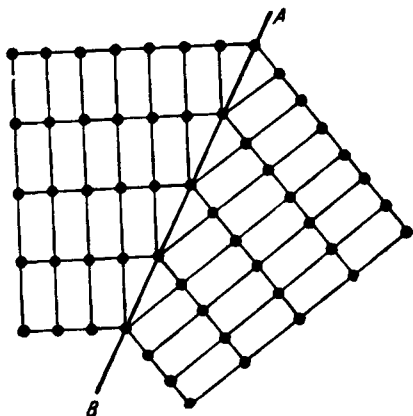


Рис. 71. Двойниковая граница в двумерном кристалле. Положения атомов в решетке обеих половин кристалла являются зеркальным отражением одного и другого относительно линии АВ. В трехмерном кристалле отражение происходит относительно плоскости двойникования

В большинстве случаев в металлах кристаллические решетки двух половин кристалла являются зеркальным отражением одна другой в двойниковой плоскости. На рис. 71 подобное расположение атомов показано для двумерного случая. Плоскость контак-

та двух половин сдвойникового кристалла называется композиционной плоскостью и обычно (но не обязательно) совпадает с плоскостью двойникования. При травлении композиционная плоскость выявляется в виде прямой линии и при использовании соответствующего травителя можно добиться разной окраски



двух половин двойника вследствие различной ориентации индивидов.

В объемноцентрированной кубической решетке двойникование происходит по плоскости (112), и в  $\alpha$ -железе эти двойники дают известные полосы Ньюмана, которые часто образуются после ударной нагрузки. В данном случае в области контакта двух половин кристалла появляются ненормально короткие межатомные расстояния. В противоположность этому двойникование в гранецентрированной кубической структуре происходит по плоскости октаэдра (111), в месте контакта индивидов образуется общий для обеих половин кристалла дефект упаковки, а искажения межатомных расстояний не происходит; это и служит причиной того, что такие двойники чрезвычайно стабильны и могут оставаться после длительного отжига при высокой температуре.

Как уже указывалось, в большинстве металлов узлы решетки обеих половин двойника являются зеркальными отражениями один другого в плоскости двойникования. Если рассматривать образование двойника с геометрической точки зрения, одну из половин двойника можно получить из другой путем сдвига, в процессе которого каждая точка решетки проходит расстояние, пропорциональное ее расстоянию от двойниковой плоскости. Такой путь образования двойников указывает еще один возможный механизм пластической деформации в металлических кристаллах. В обычном процессе деформации путем скольжения в результате сдвига перемещаются относительно большие блоки металла на ограниченное число плоскостей скольжения. В противоположность этому деформация при двойниковании происходит таким образом, что каждая атомная плоскость перемещается на одно и то же расстояние над плоскостью, лежащей под ней.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Схемы расположения атомов в двойниках и их описание даны для трех типичных металлических структур в книге: Юм-Розери В. и Рейнор Г. Структура металлов и сплавов, М., Металлургиздат, 1962, а также в книге: Баррет. Структура металлов, М., Физматгиз, 1954.

---

## НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ. ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ

В данной главе мы кратко остановимся на некоторых физических свойствах металлов, которые представляют интерес благодаря их непосредственной связи со структурой, а также рассмотрим некоторые теоретические выводы, вытекающие из этих свойств. По причине недостатка места мы остановимся почти исключительно на свойствах, непосредственно связанных с идеальной кристаллической структурой.

### 1. Теплоемкость и колебания решетки в металлах

В металлических кристаллах атомы не остаются неподвижными: они колеблются относительно некоторых средних позиций их в кристаллической решетке. Если эти колебания остаются неизменными, все атомы должны колебаться с одинаковой частотой, и каждый атом движется, окруженный соседями, колеблющимися с той же частотой. В кристалле, состоящем из  $N$  атомов, каждый атом имеет три степени свободы относительно поступательного движения. Кристалл как целое имеет три степени свободы поступательного движения и три — вращательного, так что решетка обладает  $(3N - 6)$  степенями свободы колебательного движения. Мы можем сказать, что каждый кристалл обычного размера имеет  $3N$  степеней свободы для колебаний, дающих  $3N$  нормальных типов колебаний<sup>1</sup>, которые, можно считать, имеют частоты  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$ . Наиболее обычное состояние колебания решетки — это не колебание с какой-либо одной частотой, а состояние, возникающее в результате суперпозиции  $3N$  частот. Такое положение аналогично случаю музыкальных колебаний, когда обычные виды колебаний, скажем

\* Способ возникновения нормальных видов колебаний в молекулах приведен в книге C. N. Hinshelwood, Structure of Physical Chemistry, Oxford (Clarendon Press), 1951, 259, в которой содержится много интересного материала, относящегося к данной главе.

скрипичной струны, — это различные гармонические обертоны, с которыми она может колебаться, а наиболее общий тип колебаний возникает в результате суперпозиции многих обертонов.

В кристалле амплитуда атомных колебаний возрастает с увеличением температуры; согласно квантовой теории, энергия, соответствующая частоте  $\nu$ , равна

$$\frac{1}{2} h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/k\theta} - 1},$$

где  $h$  — постоянная Планка;  
 $k$  — постоянная Больцмана<sup>1</sup>;  
 $\theta$  — абсолютная температура.

В этом выражении первый член представляет собой нулевую энергию, сохраняющуюся при абсолютном нуле, второй член — это температурно зависящая часть энергии; она изменяется таким образом, что при очень низких температурах энергия  $E$  и связанная с ней теплоемкость  $dE/d\theta$  становятся очень малы и при абсолютном нуле исчезают. При повышении температуры от абсолютного нуля энергия вначале связана главным образом с самыми низкими частотами и мы можем считать, что через кристалл проходят колебания, длина волны которых очень велика по сравнению с расстояниями между соседними атомами. По мере повышения температуры возникают колебания с более высокими частотами и вклад их в удельную теплоемкость становится все больше и больше, однако колебания с низкой частотой (т. е. с большой длиной волны) всегда имеют наибольшие амплитуды и именно по этой причине рентгеновские дифракционные линии или пятна остаются резкими и при высоких температурах.

В кристалле происходит суперпозиция колебаний всех видов, и вряд ли можно приписывать определенный физический смысл индивидуальным типам колебаний. Нельзя также представить детальную картину движения, обусловливаемого такой суперпозицией колебаний, однако теория позволяет вычислить корень квадратный из средней величины квадрата амплитуды  $\sqrt{\bar{u}^2}$  и таким путем получить некоторое представление об атомном движении. Для натрия, обладающего слабой атомной связью, величина  $\sqrt{\bar{u}^2}$  при абсолютном нуле и при комнатной температуре равняется приблизительно 0,18 и 0,5 Å по сравнению с межатомным расстоянием 3,7 Å. Для молибдена, характеризующегося прочной атомной связью, величина  $\sqrt{\bar{u}^2}$  при

<sup>1</sup> Уравнение состояния идеального газа обычно записывается в виде  $PV=RT$ , где  $RT$  представляет собой энергию одной грамм-молекулы при температуре  $T$ , а  $R=1,988$  кал/град. Соответствующее уравнение для одной молекулы будет иметь вид  $PV=kT$ , где  $k$  — постоянная Больцмана и равняется  $1,380 \times 10^{-16}$  эрг/град.

абсолютном нуле равна  $\sim 0,056 \text{ \AA}$  по сравнению с межатомным расстоянием  $2,72 \text{ \AA}$ , а при комнатной температуре  $\sqrt{\bar{u}^2}$  равно  $\sim 0,1 \text{ \AA}$ .

Чтобы понять детали этого процесса, необходимо знать виб-  
рационный спектр, который показывает, каким образом виды  
колебаний распределяются между различными частотами. Со-  
гласно первой простой теории, развитой Эйнштейном, все атомы  
колеблются с одинаковой частотой, так что вибрационный

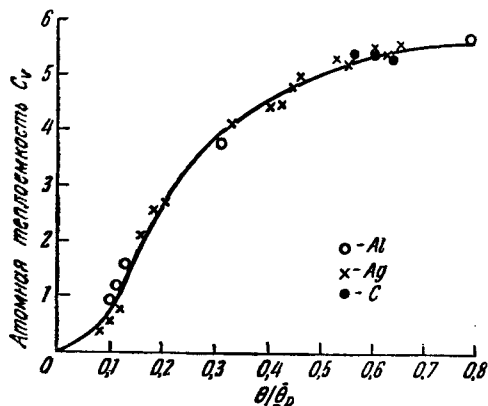


Рис. 72. Атомная теплоемкость  $C_v$  как функция характеристической температуры. На приведенном графике удельные теплоемкости алюминия, серебра и алмаза нанесены в функции от  $\theta/\theta_D$ , где  $\theta$  — абсолютная температура, а  $\theta_D$  характеристическая температура соответствующего вещества. В первом приближении все точки лежат на одной кривой, которая при высоких температурах асимптотически приближается к значению  $C_v = 6$  (по Глестону)

континуума, вообще говоря, не существует предела числу колебаний, однако в теории Дебая предполагалось, что частотный спектр обрывается на некоторой предельной частоте  $\nu_D$ , такой, что общее число колебаний равно  $3N$ , т. е. равно числу степеней свободы решетки. Это предположение произвольно, а вся теория представляет собой смесь того, что можно было бы ожидать для континуума, и того, что обуславливается ограничениями, налагаемыми атомной структурой.

Значения  $\nu_D$  имеют порядок  $10^{12}—10^{13} \text{ сек.}^{-1}$ , и величина  $h\nu_D/k$  определяет дебаевскую характеристическую температуру  $\theta_D$ . С довольно большой степенью точности теплоемкости металлов одинаковы при температурах, которые составляют

одинаковую долю от  $\theta_D$ , так что, если построить график зависимости теплоемкости от  $\theta/\theta_D$ , точки для всех металлов лягут на одну и ту же кривую (рис. 72). При низких температурах, согласно дебаевской теории, теплоемкость должна изменяться пропорционально  $\theta^3$ , и это подтверждается для некоторых металлов, хотя согласие не такое хорошее, как первоначально предполагалось. Тепловая энергия определяется атомными колебаниями, которые контролируются силами, удерживающими атомы вместе. Эти же самые силы определяют и упругие свойства кристалла, и потому связаны с характеристическими температурами<sup>1</sup>. Прочные межатомные связи и низкий атомный вес обуславливают высокую характеристическую температуру. В первом приближении можно сказать, что при температурах, составляющих равные доли характеристических температур металлы сравниваются при приблизительно одинаковых условиях относительно колебаний их атомов.

Дебаевская теория является приближением и рассматривает только вклад атомных колебаний в теплоемкость. Действительная теплоемкость металла включает также теплоемкость электронов, и можно показать, что электронная теплоемкость пропорциональна абсолютной температуре. При комнатной температуре электронная теплоемкость относительно очень мала, однако она при низких температурах, когда вибрационная теплоемкость приближается к нулю, становится более важной, и для многих металлов удельную теплоемкость при низких температурах можно представить в виде  $A\theta^3 + B\theta$ , где первый член представляет вибрационную, а второй — электронную компоненты. Интересно отметить, что константа  $B$  прямо пропорциональна величине  $N(E)$  — числу занятых состояний с наивысшей энергией электронов, участвующих в образовании металлической связи. Таким образом, измерения теплоемкости при низких температурах могут пролить свет на электронное строение твердых тел.

## 2. Сила сцепления

Очевидно, что в таком металле, как вольфрам, атомы связаны более прочно, чем в таком металле, как натрий. Поэтому принято говорить, довольно нестрого, о «силе сцепления» или «силе связи» между атомами в твердом теле, однако точное определение такой величины дать трудно, и в качестве меры прочности связи часто используют различные физические свойства, хотя фактически эти свойства могут совершенно по-разному зависеть от сил, действующих между атомами.

Теплота сублимации, или энергия связи металла — это работа, требующаяся для превращения одного грамм-атома твердого

<sup>1</sup> По этому вопросу см. Slater J. S. Introduction to Chemical Physics, New York—London (McGraw-Hill), 1939.

металла в пар, состоящий из нейтральных атомов. Энергия связи является определенной физической константой металла, однако ее значение зависит от электронной структуры атомов как в свободном состоянии, так и в кристалле, и она не является мерой работы, необходимой для того, чтобы произвести небольшие смещения атомов в твердом состоянии.

Сжимаемость — это мера легкости, с которой атомы твердого тела могут быть «сдавлены» при гидростатическом давлении. Низкая сжимаемость указывает на сильное сопротивление атомов сжимающему действию, которое заставляет их сближаться между собой. Так как отношения давление/объем обратимы, низкая сжимаемость указывает и на сильное сопротивление атомов растягивающему действию, которое заставляет их слегка удаляться один от другого, и в этом смысле является указанием на прочную связь. Сжимаемость присуща только твердому состоянию и связана с небольшими смещениями атомов.

Коэффициент термического расширения — это мера прочности связи в том смысле, что низкий коэффициент расширения означает высокое сопротивление увеличению амплитуды тепловых колебаний, которые сопровождают подъем температуры. Как указывалось на стр. 109, дебаевская характеристическая температура связана с тепловыми колебаниями: высокое значение  $\theta_D$  обуславливается сильным притяжением между атомами. Однако необходимо помнить, что высокое значение  $\theta_D$  может обуславливаться также и низким атомным весом. И коэффициент теплового расширения, и характеристическая температура связаны с небольшими смещениями атомов и являются свойствами, присущими только твердому состоянию.

В ряду элементов, кристаллизующихся в нормальные металлические структуры, в качестве меры «силы связи» часто используются межатомные расстояния в том смысле, что чем больше силы притяжения между атомами, тем больше тенденция атомов сближаться.

Равновесное состояние зависит также от сил отталкивания, и с этой точки зрения не всегда оправданным действием является сравнение межатомных расстояний в кристаллах с плотной упаковкой и с рыхлой структурой.

Из всего сказанного можно видеть, что различные физические свойства по-разному связаны с силами притяжения между атомами. Некоторые физики поэтому предпочитают не использовать такие выражения, как «сила сцепления или связи», а указывать физические константы как таковые. Однако в целом «силы связи» для различных металлов, оцениваемые по низким сжимаемостям и малым коэффициентам расширения, обычно того же порядка, что и величины, определяемые высокими энергиями связи, высокими температурами плавления, высокими значениями дебаевской температуры (с учетом влия-

ния атомных весов) или определяемые по межатомным расстояниям. Легко понять, что это соответствие не точное и что существуют исключения, однако согласие достаточно хорошее, чтобы оправдать сохранение выражений «сила связи» и «сила сцепления» для использования их обычным образом при условии, что там, где требуется большая строгость, дается точное определение этих понятий.

На рис. 73 показаны температуры плавления элементов. Данные по энергии связи ложатся на очень похожую кривую, хотя в случае элементов VA и VIA подгрупп имеются незначительные различия. На рис. 74 приведены сжимаемости элементов.

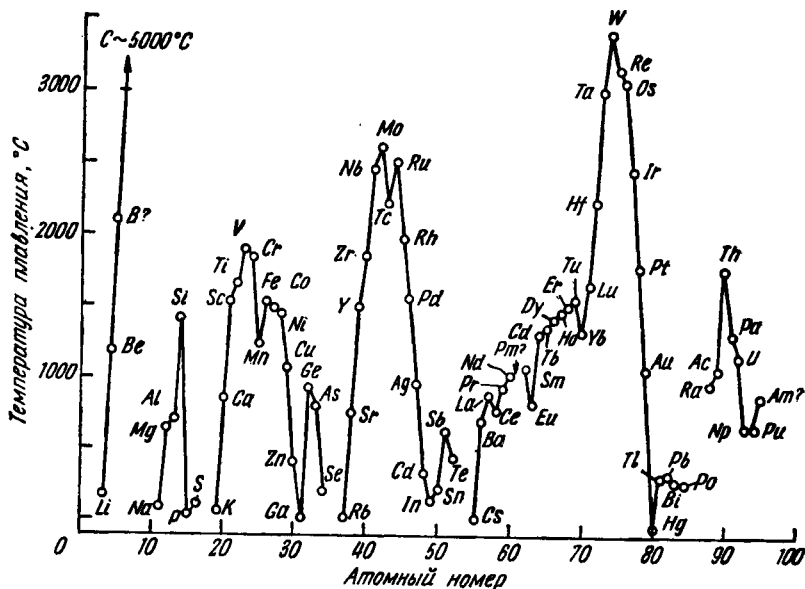


Рис. 73. Температуры плавления химических элементов

В первом приближении влияние давления на объем твердого тела можно выразить в виде  $-\frac{\Delta V}{V_0} = ar \pm br^2$ . Если  $r$  выражается в  $\text{кг/см}^2$ , то сжимаемость выражается в  $a \cdot 10^6$ . Для цинка и кадмия нанесенные на график значения (большие незачерненные кружки) в три раза больше линейной сжимаемости в направлениях, лежащих в гексагональных плотноупакованных плоскостях. Благодаря большой величине отношения осей  $c/a$  объемная сжимаемость этих кристаллов в целом намного больше. Приблизительно такая же картина наблюдается в случае коэффициентов термического расширения с небольшими отклонениями для элементов V и VIII групп. На основании этих

данных, а также данных по межатомным расстояниям, приведенных на рис. 39, можно сделать следующие выводы:

1. Для элементов малых периодов в каждом из периодов прочность связи, оцениваемая по всем физическим свойствам, быстро увеличивается при переходе от первой группы к четвертой, а число электронов на атом, участвующих в образовании связи, равно номеру группы. Валентные связующие электроны находятся в гибридных  $sp$ -состояниях, причем доля  $p$ -функции в образовании связи увеличивается с возрастанием номера группы.

2. Во втором большом периоде все физические свойства говорят о том, что сила сцепления постепенно возрастает при

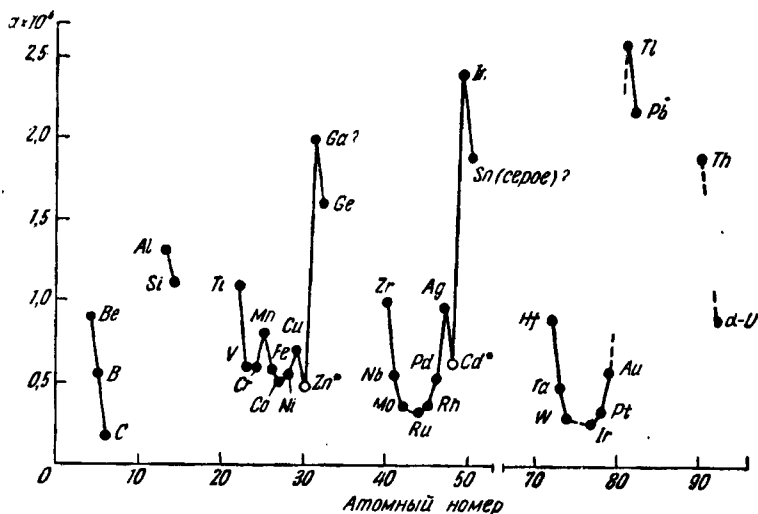


Рис. 74. Значения  $a \times 10^6$  для элементов с высокой сжимаемостью: натрий — 15, калий — 29, рубидий — 31, цезий — 40, магний — 3, кальций — 6, стронций — 8, барий — 10

переходе от подгруппы IA к подгруппе VIA. Считается общепринятым, что в этих элементах в процессе образования связи участвуют все внешние<sup>1</sup> электроны. Эти электроны образуют гибридные  $5s4d$  или  $5s5p4d$ -состояния, и доля  $d$ -функции, вероятно, возрастает с увеличением номера группы вплоть до подгруппы VIA (молибден). В третьем большом периоде общая тенденция аналогична, однако некоторые осложнения связаны с появлением между лантаном и гафнием редкоземельных металлов. В обоих этих периодах сцепление остается сильным при переходе от группы VIA к VII A и далее к VIII A, а затем при

<sup>1</sup> Для краткости мы используем термин «внешние» электроны для обозначения всех электронов, находящихся за пределами электронной конфигурации, соответствующей предшествующему инертному газу.



переходе к подгруппам VIII В и VIII С и далее — к I В — наблюдается ослабление, причем этот эффект в случае серебра выражен более резко, чем в случае золота.

3. В первом большом периоде все физические свойства указывают, что сила сцепления увеличивается при переходе от подгруппы I А (калий) к подгруппе V А (ванадий). Считается, что в этих элементах все внешние электроны участвуют в образовании связи и находятся в гибридных  $4s3d$ - или  $4s4p3d$ -состояниях, причем доля  $d$ -функции в образовании гибридных орбит, по-видимому, возрастает с увеличением номера группы вплоть до V группы. За исключением уменьшения межатомного расстояния, физические свойства элементов заставляют предполагать, что при переходе от V к Cr силы сцепления увеличиваются гораздо менее заметно, чем при соответствующих переходах от V группы к VI в последующих больших периодах. При переходе от Cr к Mn наблюдается явное уменьшение силы сцепления<sup>1</sup>, а затем увеличение при переходе к железу, свойства которого схожи со свойствами кобальта и никеля, гораздо сильнее, чем в соответствующих триадах (Ru, Rh, Pd) и (Os, Ir, Pt) в следующих больших периодах. Таким образом, необходимо помнить, что между поведением элементов первого и последующих больших периодов существует определенное различие.

### 3. Магнитные свойства

#### *Общие сведения*

Рассмотрение проблемы магнетизма не входит в задачу нашего изложения, однако мы кратко разберем здесь некоторые магнитные свойства металлов, представляющие непосредственный интерес из-за их связи со структурой металлов.

Поместим образец в форме стержня в неоднородное магнитное поле (например, между полюсами магнита). Если стержень будет стремиться расположиться перпендикулярно полю, то говорят, что вещество, из которого сделан стержень, диамагнитное, а если образец стремится расположиться параллельно полю, то вещество называют парамагнитным. В этих веществах описанные эффекты проявляются только в присутствии поля; однако существует третий класс веществ — ферромагнитных, которые могут быть постоянными магнитами, хотя намагниченность пропадает при нагревании до температуры, выше некоторой критической величины, известной под названием точки Кюри; выше этой точки ферромагнитные вещества становятся парамагнитными.

<sup>1</sup> Понижение температуры плавления при переходе  $Mo \rightarrow Ru$  и  $W \rightarrow Re \rightarrow Os$  не сопровождается увеличением межатомных расстояний или сжимаемостей. Это подтверждает высказанную выше точку зрения о том, что температура плавления и энергии связи — свойства не только твердых тел.

Магнитная восприимчивость  $\chi$  определяется следующим соотношением: если через  $I$  обозначить намагниченность<sup>1</sup> в магнитном поле, напряженность которого равна  $H$ , тогда

$$I = \chi H.$$

Намагниченность относится к единице объема; если отнести ее к единице массы, то коэффициентом пропорциональности будет удельная восприимчивость  $\chi' = \frac{\chi}{\rho}$ , где  $\rho$  — плотность. Молярная восприимчивость  $\chi_A$  равна произведению удельной восприимчивости на молекулярный (или атомный) вес.

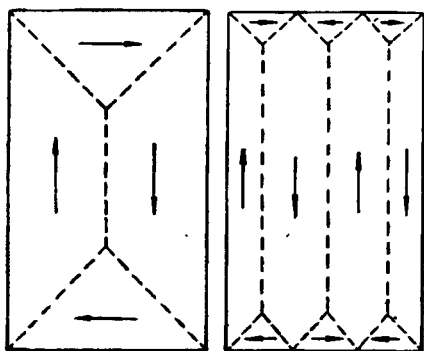


Рис. 75. Возможная структура магнитных доменов (по Мартиусу)

Восприимчивости диамагнитных веществ имеют отрицательные значения, а в случае парамагнитных веществ — положительные, причем уменьшаются с повышением температуры. Восприимчивость ферромагнитного вещества положительна и численно очень велика, пока поле не становится настолько большим, что наступает насыщение.

Как монокристаллы, так и поликристаллические образцы ферромагнитных веществ могут быть получены в ненамагниченном состоянии.

Это обусловлено тем, что монокристалл состоит из ряда доменов, каждый из которых намагничен в своем направлении, и в немагнитном состоянии эффекты в различных направлениях нейтрализуют один другой. Приложение магнитного поля приводит к тому, что различные магнитные домены становятся намагниченными в одном и том же направлении, вследствие чего возникает результирующий момент, который может сохраниться и после того, как внешнее поле будет снято. Эти домены можно обнаружить по появлению узора на поверхности ферромагнитного кристалла, покрытого очень тонкой суспензией магнитной окиси железа. Магнитные домены устойчивы, потому что, как показано на рис. 75, их образование может уменьшить или даже уничтожить существование свободных полюсов, которые имеются на поверхности кристалла, если все его элементарные магнитики расположены в одном и том же направлении.

<sup>1</sup> Намагниченность — это магнитный момент, приходящийся на единицу объема. Если магнит в виде бруска длиной  $2l$  и с площадью поперечного сечения  $A$  имеет pole strength  $m$ , интенсивность намагничивания будет  $2ml \div 2lA$ , если предположить, что полюса расположены на самых концах бруска, что не совсем точно.

Инертные газы и предшествующие им элементы, которые кристаллизуются согласно правилу  $(8 - N)$ , являются диамагнетиками. Диамагнетизм обычно слаб: грамм-атомная восприимчивость имеет величину порядка  $0 \div 50 \cdot 10^{-6}$  \*. Ионы, имеющие электронную конфигурацию с 8 или 18 электронами на наружной оболочке, также диамагнитны, и их восприимчивость того же порядка.

Металлы, предшествующие элементам, подчиняющимся правилу  $(8 - N)$ , а также щелочные и щелочноземельные металлы или слабо диамагнитны, или слабо парамагнитны; их грамм-атомные восприимчивости лежат в интервале от  $+50 \cdot 10^{-6}$  до  $-50 \cdot 10^{-6}$ . Магнитную восприимчивость металла можно рассматривать как сумму магнитных восприимчивостей ионов и внешних или связующих электронов. Следовательно то, что один металл является слабым диамагнетиком, а другой — слабым парамагнетиком, не обязательно указывает на какие-либо фундаментальные различия в структуре или в связи, так как это различие обычно обуславливается просто различным вкладом ионов в общую восприимчивость.

Переходные металлы, начиная от подгруппы III A и далее, являются более сильными парамагнетиками, причем имеется общая тенденция: восприимчивости металлов в подгруппах с нечетными номерами выше, чем в подгруппах с четными номерами.

Ферромагнетиками являются лишь железо, никель и кобальт в первом большом периоде и некоторые из редкоземельных металлов. Ряд соединений ферромагнитных металлов тоже обладает ферромагнитными свойствами. Марганец, который в периодической системе элементов расположен рядом с железом, — более сильный парамагнетик, чем большинство переходных металлов, и некоторые из его соединений (например, нитриды марганца, а также сплавы Гейслера приблизительного состава  $Cu_2MnAl$ ) являются ферромагнетиками. Согласно некоторым теориям, это обусловлено тем, что расстояние между атомами марганца в этих соединениях увеличено до значения, которое допускает появление ферромагнетизма.

Если ферромагнитное вещество нагревается до температуры выше точки Кюри, оно становится парамагнитным, причем восприимчивость его изменяется с температурой согласно уравнению

$$\chi = \frac{C}{\theta - \theta_0},$$

где  $\theta$  — абсолютная температура;

\* Висмут — более сильный диамагнетик.

$\bar{\theta}_0$  — парамагнитная точка Кюри; она очень близка к точке Кюри, при которой исчезает ферромагнетизм.

Восприимчивость многих обычных парамагнитных веществ изменяется согласно соотношению типа

$$\chi = \frac{C}{\theta + A},$$

так что если мы напишем  $A = \bar{\theta}_0$ , то  $\bar{\theta}_0$  можно будет назвать отрицательной точкой Кюри этого материала. Такая температурная зависимость  $\chi$  означает, что мало пользы можно получить, сравнивая восприимчивости различных металлов при некоторой произвольной температуре.

### *Магнитные моменты насыщения*

Когда намагничивается какое-либо ферромагнитное вещество, магнитный момент насыщения при абсолютном нуле представляет наивысшую степень намагниченности, которую можно получить. Принятые для железа, кобальта и никеля моменты насыщения (выраженные в магнетонах Бора на атом) равны 2,22; 1,71 и 0,6 соответственно. Эти величины характеризуют число электронов с неспаренными спинами, приходящееся на один атом, и то, что они не являются целыми числами, означает, что мы не можем рассматривать эти ферромагнитные металлы как вещества, представляющие собой упорядочение идентичных атомов или ионов, каждый из которых имеет целое число неспаренных электронов.

В одной из ранних теорий эти металлы рассматривались как состоящие из подрешеток атомов, находящихся в различных состояниях. Это не было подтверждено при исследованиях с помощью методов дифракции нейтронов, которые показывают, что все атомы имеют одинаковый момент и что при высоких температурах наблюдаемые парамагнитные свойства согласуются с моментом, равным моменту в ферромагнитном состоянии. В теории резонанса Полинга атомы в различных состояниях рассматриваются как находящиеся в резонансе, тогда как в теориях, использующих концепцию коллективизированных электронов, рассматриваются не отдельные атомы, а весь ансамбль атомов, дающих в энергетическом спектре кристалла зону, содержащую как раз такое количество электронов с неспаренными спинами, которое требуется для обеспечения приведенных выше магнитных моментов насыщения.

### *Антиферромагнетизм*

Антиферромагнетики — вещества, отличающиеся при высоких температурах парамагнитными свойствами, восприимчивость их увеличивается с падением температуры до определен-

ной критической температуры, известной под названием точки Нееля. С дальнейшим падением температуры ниже этой точки восприимчивость уменьшается. В таких веществах атомы с противоположно направленными магнитными моментами образуют упорядочения, аналогичные подрешеткам в двойных сплавах. Например в объемноцентрированной кубической структуре спины могут располагаться в порядке, показанном на рис. 76, образуя антиферромагнитную структуру первого порядка, в которой каждый атом с данным направлением спина окружен восемью атомами с противоположным спином. На рис. 77 показана антиферромагнитная структура второго порядка, в которой каждый атом окружен четырьмя атомами с одним направлением спина и четырьмя — с противоположным. Ниже точки

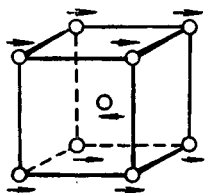


Рис. 76

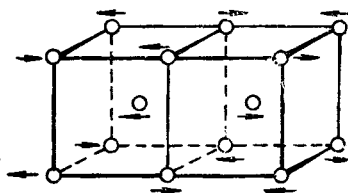


Рис. 77

Нееля восприимчивость уменьшается с падением температуры, потому что компенсация спинов по мере уменьшения температуры становится все полнее. Выше точки Нееля магнитный порядок разрушается и вещество ведет себя как нормальный парамагнетик.

Зинер высказал предположение о том, что многие переходные металлы имеют структуру именно такого типа и что чрезвычайная устойчивость объемноцентрированных кубических структур в случае элементов подгрупп V A и VI A обусловлена тем, что они характеризуются антиферромагнитным упорядочением такого типа, который показан на рис. 76. С помощью методов дифракции нейтронов было показано, что в случае вольфрама, молибдена, ниобия и ванадия антиферромагнитный порядок отсутствует. Слабый антиферромагнетизм был обнаружен в случае хрома, однако он исчезает при температуре приблизительно  $202^{\circ}\text{C}$  и, следовательно, не может обуславливать высокую температуру плавления хрома. Антиферромагнетизм существует, однако, в  $\alpha$ -марганце и, вероятно, в  $\gamma$ -марганце; кроме того, в определенных интервалах температур он был обнаружен в случае некоторых редкоземельных металлов.

#### ЛИТЕРАТУРА, РЕКОМЕНДУЕМАЯ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО ЧТЕНИЯ

Для общего ознакомления с проблемами магнетизма можно использовать. Bates L. F. Modern Magnetism, 1951; Cambridge (Univ. Press.).

Много сведений содержится в книге: Киттель. Введение в физику твердого тела, М., ИЛ, 1963.

Обзор журнальных статей по магнитным доменам опубликован Мартиусом в книге *Progress in Metal Physics*, 1952, 8, 140; London (Pergamon Press); см. также Bates L. F., *J. Inst. Metals*, 1953—54, 82, 417.

#### 4. Теория переходных металлов

Изменение физических свойств элементов при переходе от одного элемента к другому вдоль периодов периодической системы элементов говорит о том, что в случае второго и третьего больших периодов наблюдается сначала постепенное увеличение «силы связи» и что этот процесс заканчивается на шестой группе, после которой сцепление остается сильным вплоть до подгруппы VIII A и затем становится слабее. В первом большом периоде изменение в ходе этого процесса начинается на более ранней стадии и свойства переходных элементов этих групп несколько отличны от свойств переходных элементов первого большого периода.

В настоящее время не существует удовлетворительной количественной теории переходных металлов, и даже качественные объяснения во многом основываются на предположениях и являются предметом постоянных споров. В так называемых теориях коллективизированных электронов внешние электроны описываются с помощью блоховских функций, причем предполагается, что все внешние электроны принимают участие в процессе образования связи (сцепления). Разрыв непрерывного хода изменения физических свойств необходимо в таком случае приписывать увеличению вклада в волновые функции сил отталкивания. Хотя в этой области проведена значительная теоретическая работа на весьма высоком уровне, вычисления до сих пор носят очень приближенный характер и, в частности, пока нет возможности учесть, каким образом электроны взаимодействуют между собой.

В приближении, развитом первоначально Полингом, предполагается, что в кристаллах переходных металлов атомы удерживаются вместе в результате образования резонансных гибридных орбит  $spd$ , возникающих из  $ns$ -,  $np$ - и  $(n-1)d$ -состояний свободных атомов (например,  $4s4p3d$  для случая металлов первого большого периода). Весьма важным моментом гипотезы Полинга является предположение о том, что в кристаллах переходных металлов  $d$ -электроны свободных атомов разделяются на два класса: 1) атомные  $d$ -орбиты, электроны которых связаны с индивидуальными атомами и не являются связующими. Именно эти электроны определяют магнитные свойства; 2) связующие  $d$ -орбиты, которые взаимодействуют с  $s$ - и  $p$ -орбитами и образуют гибридные связующие орбиты  $spd$ . Полинг не рассматривал различия в поведении между элементами первого и последующих больших периодов и считал, что разрыв

непрерывного изменения физических свойств падает приблизительно на VI A подгруппу во всех трех периодах. Из рассмотрения магнитных моментов насыщения (см. стр. 113) Полинг сделал вывод, что на атом приходится 2,44 атомных *d*-орбиты, а остальные 2,56 *d*-орбиты участвуют в гибридизации с тремя *p*- и одной *s*-орбитами, образуя 6,56 связующих *d*-орбиты на атом. Из них, считает Полинг, 5,78 орбиты действительно используются для связи, а неиспользуемые 0,78 орбиты в одной из своих более поздних статей (1949 г.) он рассматривает как «металлические», являющиеся обязательной характеристикой металлического состояния:

	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Число связующих электронов на атом . . .	1	2	3	4	5	5,78	5,78	5,78	5,78	5,78
Число атомных электронов . . . . .	—	—	—	—	—	0,22	1,22	2,22	3,22	4,22

Полинг считал, что атомные *d*-орбиты начинают заполняться с хрома и предполагал, что этот процесс происходит путем последовательного смещения на единицу, согласно схеме, приведенной выше. Аналогичный процесс предполагался им и для последующих периодов. Атомные *d*-орбиты, согласно Полингу, заполняются таким образом, что электроны имеют параллельные спины, пока это возможно (в соответствии с правилом Хунда о максимальной мультиплетности). Так как предполагалось, что число атомных орбит равно 2,44, приведенные выше цифры означают, что магнитный момент насыщения в случае железа будет 2,22. Для кобальта, у которого имеется 3,22 атомных *d*-электрона на атом и только 2,44 атомных *d*-орбиты, 2,44 электрона будут иметь спин одного направления и 0,78 электрона — противоположного, т. е. магнитный момент насыщения будет 1,66 магнетонов Бора; соответствующее значение для никеля будет 0,66  $\mu_B$ .

Численные значения в этой схеме Полинга были специально подобраны с таким расчетом, чтобы согласовать наблюдаемую величину моментов насыщения с упомянутой концепцией заполнения атомных орбит. Его работа представляет собой скорее гипотезу, позволяющую интерпретировать на ее основе экспериментальные результаты, а не теорию как орудие, позволяющее вычислять физические константы на основе фундаментальных принципов.

В более позднем варианте своей теории<sup>1</sup> Полинг приходит к выводу, что число связующих электронов на атом в элементах от хрома до никеля равно 6,0, а не 5,78, как указывалось выше. При этом предполагается, что магнитный момент насыщения железа, равный 2,22  $\mu_B$ , обуславливается двумя атом-

<sup>1</sup> Pauling L., *The Nature of Chemical Bond*. 2nd edn., 1960, Ithaca (Cornell University Press); London (Oxford University Press).

ными  $d$ -электронами на атом спараллельными спинами и добавочным вкладом, который вносится в результате взаимодействия между атомными электронами и электронами проводимости.

Гипотеза Полинга неоднократно подвергалась критике как в принципе, так и в деталях. Нам кажется, что предположение о существовании атомных, или несвязующих,  $d$ -электронов наиболее вероятно с различных точек зрения, развитых к настоящему моменту, на природу особых свойств переходных металлов, и что это фундаментальное предположение полинговской гипотезы правильно в своей основе. Однако приведенные выше численные значения величин спорны по той причине, что они фактически не согласуются с характером изменения физических свойств элементов, показанным на рис. 73 и 74, а также на рис. 39.

Были предложены различные видоизменения первоначальной схемы Полинга; в частности Юм-Розери, Ирвинг и Уильямс развили следующую возможную интерпретацию. Во втором и третьем больших периодах при переходе от подгруппы I A к VI A число связующих электронов на атом увеличивается от 1 до 6. Начиная с этого момента электроны начинают заполнять атомные  $3d$ -орбиты, однако число связующих электронов остается высоким до группы VIII A, после которой это число уменьшается при переходе к подгруппам VIII B и VIII C. В первом же большом периоде число связующих электронов на атом увеличивается от 1 до 5 при переходе от подгруппы I A к V A, после чего электроны начинают заполнять атомные  $3d$ -орбиты. Этот процесс происходит менее правильно, и число связующих электронов на атом в элементах VI (Cr), VII (Mn) и VIII A (Fe) групп меньше, чем в соответствующих элементах следующих больших периодов. Это различие наблюдается в том же направлении, что и для доминирующих валентностей этих элементов. То, что доминирующие валентности элементов VI—VIII групп увеличиваются при следовании вниз по периодической системе элементов, является одним из общих принципов неорганической химии. Валентность элемента — это число электронов, которые могут быть достаточно возбуждены, чтобы принимать участие в образовании различного типа молекулярных связей, и мы можем, следовательно, ожидать, что доминирующие валентности элементов будут связаны с силами сцепления в металлическом кристалле, который сам является одной гигантской молекулой.

#### ЛИТЕРАТУРА, РЕКОМЕНДУЕМАЯ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО ЧТЕНИЯ

Более детальное обсуждение различных теорий переходных металлов с ссылками на оригинальные работы, можно найти в книге Hume-Rothery W. Atomic Theory for Students of Metallurgy, 3rd edn., 1960; London (Institute of Metals), Юм-Розери В. Атомная теория для металлургов, М., Металлургиздат, 1961.



### Удельное сопротивление и удельная электропроводность

Удельное электрическое сопротивление ( $\rho$ ) металла — это сопротивление (в омах) столбика металла длиной 1 см с поперечным сечением 1 см<sup>2</sup>. Величина, обратная удельному сопротивлению, называется удельной электропроводностью ( $\sigma = 1/\rho$ ) и измеряется в обратных омах. При нормальных условиях<sup>1</sup> сопротивление куска металла при данной температуре не зависит от силы тока и этот факт является основой закона Ома, согласно которому сила тока прямо пропорциональна разности потенциалов и обратно пропорциональна сопротивлению данного проводника.

Так как удельное электросопротивление и удельная электропроводность относятся к единице объема, они не очень удобны для обсуждения. Некоторые авторы используют понятие «атомная электропроводность», которая означает удельную электропроводность, деленную на множитель, пропорциональный числу атомов в единице объема, и может быть записана в виде

$$\sigma_{\text{ат}} = \sigma / (d/A),$$

где  $d$  — плотность;  $A$  — атомный вес<sup>2</sup>.

Если значения  $\sigma_{\text{ат}}$  для различных металлов при комнатной температуре нанести на график в функции атомного номера, получится отчетливо периодическая кривая, однако результаты осложняются тем, что температура выбрана совершенно произвольно. В одной из ранних работ Бенедикса, Грюнайзена и Бридгмана электропроводности элементов сравнивались при температурах, равных половине характеристической температуры для каждого металла. Это обеспечивает сравнение металлов в приблизительно одинаковых условиях с точки зрения атомных колебаний.

Если построить кривую зависимости атомной электропроводности от атомного номера (при температуре, равной  $\theta_D/2$ ), обнаруживается отчетливая периодичность, согласно которой наибольшей атомной электропроводностью обладают одновалентные щелочные металлы и одновалентные медь, серебро и золото. Увеличение числа валентных электронов на атом не приводит к более высокой электропроводности. Это в настоящее время объяснено на основе электронной теории. Мы видели, что в изоляторе имеющееся число валентных электронов достаточно как раз для заполнения данной энергетической зоны, которая отделена от следующей, более высокой незанятой зоны

<sup>1</sup> При некоторых условиях переменные токи протекают только в тонком поверхностном слое металла и закон Ома может не выполняться.

<sup>2</sup>  $A$  может быть как обычным атомным весом, так и весом одного атома.

энергетическим зазором (запрещенной зоной). Это связано с тем, что электроны в состояниях, соответствующих положению на поверхности зоны Бриллюэна, удовлетворяют условиям брэгговского отражения внутри кристалла. Эти эффекты означают, что увеличение числа электронов, приходящихся на один атом, не означает соответствующего увеличения числа электронов, которые могут эффективно участвовать в результирующем потоке в любом одном направлении.

При переходе от одновалентного элемента к следующему двухвалентному элементу всегда наблюдается резкое падение атомной электропроводности: при переходе от двухвалентного элемента к следующему за ним трехвалентному эффект выражен менее резко. Переходные металлы и элементы, кристаллизующиеся по правилу  $(8 - N)$ , имеют относительно низкие электропроводности (на атом), однако при переходе от сурьмы к висмуту (в группе VB)  $\sigma_{ат}$  резко возрастает.

### *Влияние температуры на электрическое сопротивление*

Удельное сопротивление нормального металла уменьшается с понижением температуры, и результаты говорят о том, что сопротивление можно рассматривать как сумму обычного сопротивления, обусловливаемого тепловыми колебаниями атомов, и остаточного сопротивления, обусловленного примесями атомами и дефектами кристаллической структуры, дислокациями и т. д. В первом приближении остаточное сопротивление не зависит от температуры и кривые температура — сопротивление для различных образцов данного металла могут быть совмещены простым переносом параллельно оси, на которой откладывается сопротивление. Это соотношение выполняется для многих разбавленных твердых растворов различных металлов

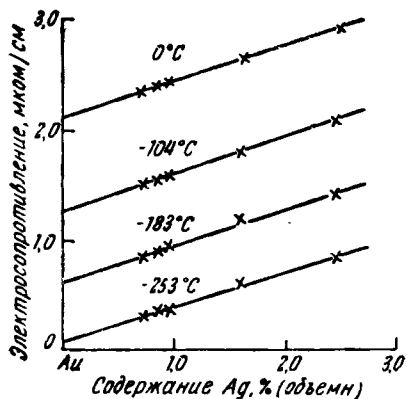


Рис. 78. Удельное электросопротивление разбавленных твердых растворов серебра в золоте

в данном растворителе (правило Маттисена). На рис. 78 приведены кривые зависимости удельного электросопротивления разбавленных растворов серебра в золоте от температуры в интервале от 0 до  $-253^{\circ}\text{C}$ . Остаточное сопротивление этих сплавов, обусловленное структурными дефектами, также не зависит от температуры.

Прежние представления об электронах как о частицах, пулей носящихся между рядами сферических атомов в кристалле, не могло объяснить крайне низкое сопротивление при низких температурах. Однако, согласно волновой механике, в идеальном периодическом поле электроны могут двигаться совершенно свободно, не рассеиваясь. Поэтому удельное сопротивление совершенно чистого металла, не содержащего структурных несовершенств при температуре абсолютного нуля<sup>1</sup>, будет приближаться к нулю.

При очень низких температурах сопротивление «чистого» в обычном смысле слова металла обусловлено в основном рассеянием на примесях или на структурных дефектах, которые нарушают периодичность решетки, и в течение нескольких первых градусов выше абсолютного нуля сопротивление данного образца нормального металла остается почти постоянным. С увеличением температуры начинает чувствоваться влияние колебаний решетки, но вначале это влияние очень незначительно, потому что взаимодействие между электронами и колебаниями решетки возможно только в том случае, если переносятся несколько квантов энергии и при взаимодействии сохраняется волновое число  $k$  электрона и фонона<sup>2</sup>. При этих очень низких температурах взаимодействие электронов с фононами вызывает появление компоненты сопротивления, пропорциональной  $T^5$ , и этот закон выполняется вплоть до температур порядка одной десятой от дебаевской характеристической температуры  $\bar{\theta}_D$ . При более высоких температурах ограничения, налагаемые квантовой механикой, играют меньшую роль и при температурах выше  $\bar{\theta}_D/2$  вероятность рассеяния электрона пропорциональна квадрату смещения атома из положения равновесия. Средний квадрат смещения пропорционален абсолютной температуре, и сопротивление тоже должно быть пропорционально абсолютной температуре в полном согласии с фактами; константы пропорциональности могут сильно различаться для разных металлов. Наконец, некоторые металлы характеризуются аномально большим увеличением сопротивления при температуре на несколько градусов ниже точки плавления. Это происходит отчасти вследствие значительного увеличения количества вакансий и отчасти из-за того, что атомные колебания становятся ангармоническими.

### *Сверхпроводимость*

Было обнаружено, что в некоторых металлах при понижении температуры сопротивление исчезает уже при температуре

<sup>1</sup> Колебания атомов при температуре абсолютного нуля не влияют на движение электронов, потому что при этой температуре и электроны, и колебания находятся в наинизших состояниях и не могут терять энергию и передавать ее друг другу.

<sup>2</sup> Вибрационные кванты часто называют фононами.

на несколько градусов выше абсолютного нуля. Эти эффекты выходят за рамки темы данной книги. Интересующиеся могут использовать для ознакомления с этим вопросом книгу Шонберга<sup>1</sup>. Современная теория сверхпроводимости развита Бардином. С ней можно ознакомиться в литературе<sup>2</sup>.

## 6. Теплопроводность металлов

Металлы обладают высокой теплопроводностью и, в общем случае, те из них, которые являются лучшими проводниками электричества, являются и лучшими проводниками тепла. Удельная теплопроводность  $K$  определяется как количество тепла, которое проходит через единицу площади в единицу времени при градиенте температуры, равном одному градусу. Если тепло измеряется в калориях,  $K$  выражается в  $\text{кал}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ . Тепловая энергия может выражаться в *ваттах*:

1 единица  $K = 1 \text{ вт}/\text{см}^2 = 0,239 \text{ кал}/\text{см}^2 \cdot \text{сек} = 10^7 \text{ эрг}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ .

При любой не очень низкой температуре отношение теплопроводности к электропроводности, известное под названием отношения Видемана — Франца, приблизительно одинаково для многих металлов и при  $0^\circ\text{C}$  равняется  $\sim 160 \times 10^{-8}$  (если  $K$  выражено в  $\text{кал}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ ). При этих температурах теплопроводность почти не зависит от температуры, и так как электропроводность  $\sigma$  обратно пропорциональна абсолютной температуре, выражение  $L = K/\sigma\theta$ , известное под названием постоянной Лоренца, приблизительно одинаково для многих металлов и равняется  $\sim 0,6 \times 10^{-8}$  (если  $K$  выражается в  $\text{кал}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ ). Это имеет очень большое значение, так как означает, что теплопроводность, которая трудно поддается измерению, можно в ряде случаев получить на основании относительно простых измерений электрического сопротивления.

Теплопроводность металла можно представить в виде суммы двух различных членов: электронной теплопроводности  $K_e$  и электропроводности, обусловленной колебаниями решетки,  $K_{vib}$ . В обычных металлах при не очень низких температурах  $K_e$  намного больше  $K_{vib}$ , и именно в случае таких веществ выполняется закон Видемана — Франца. Если, как в случае некоторых полупроводников (например, германия), число свободных электронов очень мало,  $K_e$  соответственно уменьшается и закон Видемана-Франца перестает выполняться. Полную теплопроводность  $K$  можно записать в виде

$$K = K_e + K_{vib}.$$

<sup>1</sup> Shoenberg D., *Supraconductivity*, 2nd edn., 1953, Cambridge University Press.

<sup>2</sup> *Advances in Physics*, 1959, 8, 1, 45.

Величины  $K_e$  и  $K_{vib}$  можно сопоставить с соответствующими «тепловыми сопротивлениями»  $w_e = 1/K_e$  и  $w_{vib} = 1/K_{vib}$ . Как и в случае электрического сопротивления, электронный вклад можно представить в виде двух членов

$$w_e = w_0 + w_i,$$

где  $w_i$  связано с рассеянием электронов на тепловых колебаниях атомов, а  $w_0$  обуславливается рассеянием на примесных атомах, дислокациях и других дефектах структуры.

При температурах меньше  $0,1\theta_D$  (в интервале, в котором идеальное электросопротивление пропорционально  $T^5$ )  $w_i$  мож-

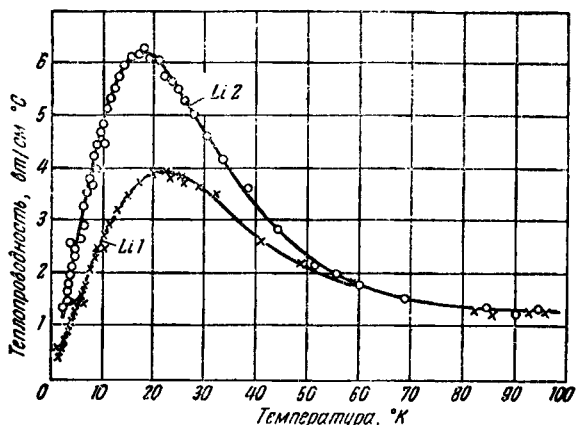


Рис. 79. Теплопроводность  $K$  двух образцов лития, характерная для металлов высокой чистоты вообще (по Розенбергу)

но представить в виде  $\alpha T^2$ , где  $\alpha$  — константа, характерная для данного металла.  $w_0$  в этом интервале имеет форму  $\beta/T$ , где  $\beta$  изменяется от образца к образцу.

При низких температурах электронный член теплового сопротивления имеет вид

$$w_e = \alpha T^2 + \frac{\beta}{T} \quad (1)$$

и проходит через минимум, который наблюдается при тем более низкой температуре, чем чище металл и чем меньше в нем дефектов.

Для многих не очень грязных металлов полное тепловое сопротивление изменяется при низких температурах таким образом, что  $K$  проходит через максимум (рис. 79), а  $1/K$  выражается уравнением, подобным уравнению (1). Это показывает, что вклад электронов в теплопроводность имеет наибольшее значение. Почти полную независимость теплопроводности от высоких температур можно понять, учитывая, что, согласно кинетической

теории теплопроводности,  $K$  можно записать в виде выражения

$$K = AClv.$$

Здесь  $C$  — удельная теплоемкость электронов, которая пропорциональна абсолютной температуре  $T$ ;

$l$  — средняя длина свободного пробега между двумя «столкновениями» электронов с тепловыми колебаниями решетки.  $l$  обратно пропорционально вероятности рассеяния электрона;

$v$  — это средняя скорость движения электронов с наиболее высокой энергией в зоне проводимости.

Как уже указывалось в связи с электрическим сопротивлением, вероятность рассеяния прямо пропорциональна  $T$ , так что произведение  $Cl$  не зависит от температуры. Одна из характерных особенностей электронов в металлах та, что рассеиваться могут только электроны с наивысшей энергией, а для них  $v$  приблизительно постоянно, следовательно,  $K$  почти не зависит от температуры.

Теплопроводность, обусловленную колебаниями решетки,  $K_{vib}$  часто называют фонопроводностью. Соответствующее ей тепловое сопротивление  $\omega_{vib}$  связано с рядом процессов, из которых в металлах при низких температурах имеют наибольшее значение и представляют наибольший интерес, как дающие метод вычисления плотности дислокаций, следующие. Рассеяние вибрационных волн на электронах вызывает появление в полном тепловом сопротивлении вклада, пропорционального  $1/T^2$ ; рассеяние колебаний на дислокациях также вызывает эффект, пропорциональный  $1/T^2$ . Рассеяние же колебаний на атомах примесей обуславливает эффект, пропорциональный  $1/T$ , и это дает возможность разделить эффекты, обуславливаемые примесями и дислокациями, которые по их влиянию на электрическое сопротивление трудно различимы. В работе Розенберга было показано, что в  $\alpha$ -латуни, в которой содержится 5% Zn, около половины величины теплопроводности в интервале гелиевых температур обусловлено колебаниями решетки. Сравнивая теплопроводность холоднообработанных и отожженных образцов одинакового состава, можно, таким образом, оценить влияние холодной обработки на плотность дислокаций.

#### ЛИТЕРАТУРА, РЕКОМЕНДУЕМАЯ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО ЧТЕНИЯ

Kittel C. Introduction to solid-state Physics 2nd edn., 1956, New York—London (John Wiley); Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М., ИЛ, 1963.

Rosenberg H. M. Progress in Metal Physics, 1958, 7, 339; London—New York (Pergamon Press).

Cottrell A. H. Theoretical Structural Metallurgy, 2nd edn., 1955, London (Edward Arnold); Коттрелл А. Структура металлов и сплавов, М., Металлургиздат, 1961.

ПЕРВИЧНЫЕ ТВЕРДЫЕ  
РАСТВОРЫ

## 1. Общие положения

В дальнейшем будет показано, что твердый сплав, который получается после быстрого охлаждения из жидкого состояния, очень редко имеет термодинамически равновесную структуру при любой температуре. Однако если быстроохлажденный сплав отжигать<sup>1</sup> в течение достаточно длительного времени при высокой температуре, то в результате прохождения диффузии, а также возможных других структурных превращений сплав постепенно приблизится к истинно равновесному состоянию при данной температуре.

Состояние равновесия характеризуется минимальным значением изобарно-изотермного потенциала или свободной энергии Гиббса  $G$ , природа которой кратко рассматривается в приложении II.

Если сплав отжигают до достижения равновесия при какой-либо высокой температуре, а затем закаливают<sup>2</sup>, то структура этого сплава, стабильная при температуре отжига, может быть в ряде случаев сохранена или «заморожена» и ее свойства можно изучать при комнатной температуре. Однако у многих сплавов фазовые превращения протекают настолько быстро, что структуру, свойственную сплаву при высокой температуре, невозможно зафиксировать с помощью закалки, и поэтому ее свойства можно изучать только при соответствующей температуре.

У большинства двойных сплавов два металла полностью смешиваются в жидком состоянии, хотя и имеются примеры ограниченной растворимости в расплавах.

---

<sup>1</sup> Термин «отжиг» первоначально был использован для описания процесса нагрева и последующего медленного охлаждения сплава с печи; в черной металлургии он до сих пор используется в этом смысле. В научной литературе это выражение часто употребляется для описания простого процесса нагрева и выдержки сплава при постоянной температуре.

<sup>2</sup> Закалка обычно осуществляется путем быстрого погружения в холодную воду или ледяной соляной раствор.

Если рассматривать более общий случай, когда кристаллизуется однородный жидкий раствор и получившийся сплав отжигается до достижения равновесного состояния, то в результате, как правило, при введении небольших количеств растворимого компонента  $B$  в металл-растворитель  $A$  образуется однородный твердый сплав. Долгое время только предполагали, что такие сплавы являются твердыми растворами<sup>1</sup> одного металла в другом; в дальнейшем это было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Этим методом было показано, что у твердого раствора дифракционная картина такая же, как и у металла-растворителя, хотя точное положение дифракционных линий или пятен оказывается несколько иным, что указывает на изменение размеров элементарной ячейки.

Твердые растворы такого типа можно назвать первичными, или ограниченными твердыми растворами. Они бывают двух видов. Более распространены твердые растворы типа замещения, в которых атомы растворимого компонента занимают места в узлах кристаллической решетки растворителя; при этом атомы двух сортов образуют общую решетку.

Менее распространены твердые растворы типа внедрения, в которых атомы растворимого компонента внедряются в междоузлия решетки растворителя.

Растворы замещения и внедрения можно различить один от другого, измеряя период решетки и плотность сплава. Первые работы в этом направлении были выполнены Бэйном и Оуэном, а также Престоном.

Как уже было отмечено выше, твердые растворы в нормальных металлах, как правило, образуют такие элементы, как водород, бор, углерод, азот и кислород. Кремний, у которого атомный диаметр равен  $2,35 \text{ \AA}$ , образует твердые растворы замещения в металлах с атомным диаметром примерно до  $2,5 \text{ \AA}$ , однако в ниобии, атомный диаметр которого равен  $2,85 \text{ \AA}$ , кремний при растворении образует твердый раствор внедрения.

## 2. Ближний порядок и локальные искажения в кристаллической решетке твердых растворов

Рентгеноструктурные исследования показывают, что после гомогенизирующего отжига дифракционные линии или пятна на рентгенограммах, снятых с твердым раствором, оказываются почти такими же резкими, как и у чистых металлов. При этом равномерное расширение или сжатие кристаллической решетки

<sup>1</sup> На ранних стадиях развития науки использовали также термин «смешанные кристаллы».



при растворении атомов второго компонента не имеет большого значения. В случае разбавленных твердых растворов каждый атом растворенного элемента образует область локального искажения в решетке растворителя; при этом атомы растворителя сдвигаются от атома растворенного элемента, если при растворении кристаллическая решетка расширяется, и, наоборот, приближаются к атому растворенного элемента, если решетка сжимается. В более концентрированных твердых растворах, когда локальные искажения перекрываются и первичный порядок чередования межатомных расстояний полностью нарушается, положение дифракционных линий соответствует величине периода решетки. Этот эффект аналогичен дифракции света на дефектной дифракционной сетке, когда ошибки в расположении меток не мешают получению резких дифракционных линий. Следует, однако, отметить, что области локальных искажений в кристаллической решетке твердого раствора влияют на интенсивность основного фона на рентгенограмме. Изучение этого эффекта<sup>1</sup> подтвердило существование локальных искажений в решетке твердого раствора, однако, несмотря на появление значительного числа квалифицированных работ, интерпретация результатов еще не настолько научно обоснована, чтобы можно было определить точные значения действительных межатомных расстояний. Во многих учебниках говорится, что в первичных твердых растворах замещения два сорта атомов располагаются беспорядочно в общей кристаллической решетке. В действительности это не совсем правильно и, хотя в обычных твердых растворах дальнего порядка<sup>2</sup> не существует, обнаруживается явная тенденция к наличию ближнего порядка, которая проявляется в том, что атомы растворенного элемента стремятся расположиться в решетке растворителя на расстояниях, заметно больших, чем это можно было бы ожидать для чисто случайного распределения двух сортов атомов. Поскольку каждый атом растворенного вещества является центром искажения в кристаллической решетке растворителя, то нетрудно понять, что в разбавленных твердых растворах локальные напряжения будут увеличиваться в том случае, когда два растворенных атома расположатся один вблизи от другого, и наоборот, получится более стабильная структура в том случае, когда растворенные атомы максимально удалены один от другого. Эти эффекты также обнаруживаются по изменению интенсивности фона на рентгенограмме. Как правило, атомы растворенного вещества обнаруживают тенденцию к тому, чтобы расположиться по возможности дальше один от другого в кристаллической решетке растворителя, в некоторых случаях на-

<sup>1</sup> Эти эффекты обычно изучаются с помощью ионизационного счетчика, исключая применение пленки.

<sup>2</sup> В данном случае не имеется в виду сверхструктура, которая описывается ниже.

блюдается обратная картина. Примером может служить твердый раствор цинка в алюминии, у которого наблюдается скопление растворенных атомов.

### 3. Концепция размерного фактора

Как правило, широкие области твердых растворов замещения не образуются, если размеры атомов растворителя и растворяемого элемента сильно отличаются один от другого. В 1934 г. Юм-Розери, Меботт и Ченнел-Эванс высказали мысль о том, что если атомные диаметры двух металлов различаются более чем на 14%, то размерный фактор оказывается неблагоприятным и область первичных твердых растворов, как правило, ограничивается несколькими атомными процентами. В тех случаях, когда атомные диаметры различаются менее чем на 14%, то размерный фактор благоприятен и в связи с этим возможно образование широкой области твердых растворов при условии, что другие факторы также благоприятны. Для сравнения необходимо брать значения атомных диаметров из кратчайших расстояний между атомами в кристаллической решетке элементов (рис. 80).

Этот выбор, вообще говоря, произволен и его можно критиковать, однако он имеет то преимущество, что атомные диаметры являются константами элементов и не зависят от свойств сплавов<sup>1</sup>. В более поздних работах для определения пределов благоприятного размерного фактора была принята разница в атомных диаметрах равной 15%; ниже дается пояснение, что концепция размерного фактора не должна ограничиваться слишком жесткими пределами, и поэтому определение отклонения от указанного предела в ряде случаев не имеет значения.

Концепция благоприятного и неблагоприятного размерного фактора была впервые выдвинута для объяснения зависимости растворимости в твердом состоянии в сплавах меди и серебра с элементами коротких периодов и подгрупп В. В дальнейшем эта идея была использована для объяснения образования твердых растворов в сплавах магния и железа, причем в последней работе высказывалось соображение о том, что концепция размерного фактора является общим принципом при оценке возможности образования твердых растворов практически во всех сплавах.

Важно ясно представлять себе, что сама по себе концепция размерного фактора отрицательна. Неблагоприятный размерный фактор означает, что первичные твердые растворы ограничены и при прочих равных условиях тем более, чем больше различие в величине атомных диаметров двух металлов. С другой

<sup>1</sup> Если используются значения атомных диаметров по Гольдшмидту, то концепцию размерного фактора нельзя так просто использовать.

стороны, благоприятный размерный фактор вовсе не означает, что образуется широкая область твердых растворов. Так, например, атомные диаметры меди и хрома (рис. 80) практически одинаковы, однако взаимная растворимость в системе медь — хром весьма незначительна.

Трудности возникают в тех случаях, когда при растворении металлы изменяют свое электронное состояние. Выше было отмечено (см. стр. 33), что целая группа элементов, таких как

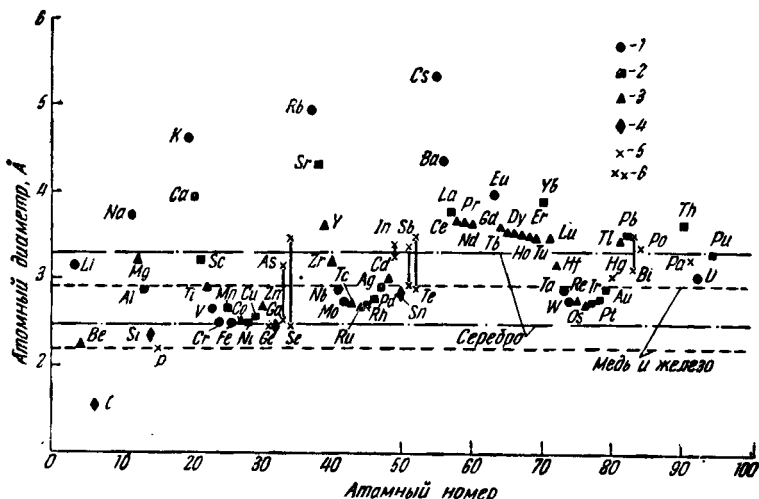


Рис. 80. К иллюстрации применения концепции размерного фактора при образовании твердых растворов на основе меди, серебра и  $\gamma$ -железа. По оси ординат отложены значения атомных диаметров, полученные на основании данных о кратчайших межатомных расстояниях в кристаллических решетках элементов. Штрих-пунктирными линиями ограничена область благоприятного размерного фактора, которая располагается в пределах  $\pm 15\%$  от атомного диаметра серебра. Пунктирные линии относятся к меди; в этих же пределах находится область благоприятного размерного фактора для  $\gamma$ -железа. В случае  $\alpha$ -железа эти линии должны быть слегка смещены вниз:

1 — объемноцентрированный куб; 2 — гранецентрированный куб; 3 — гексагональная плотноупакованная структура; 4 — структура алмаза; 5 — кратчайшие межатомные расстояния в более сложных структурах; 6 — структура характеризуется наличием двух сортов ближайших соседей

индий, белое олово, галлий и свинец, по-видимому, неполностью ионизирована в собственных кристаллических решетках, хотя в некоторых сплавах (далеко не во всех) они могут выступать как типичные трех- или четырехвалентные элементы. Следовательно, атомные диаметры в таких полностью ионизированных состояниях нужно брать примерно на  $0,3 \text{ \AA}$  меньше, чем это следует из кратчайших межатомных расстояний в кристаллах этих элементов. Эта величина выбрана на основании различия

межатомных расстояний в сером и белом олове. В случае галлия кратчайшее межатомное расстояние ( $2,44 \text{ \AA}$ ) несомненно соответствует в значительной степени аномальной кристаллической структуре. В связи с этим для оценки возможности образования твердых растворов галлия в металлах с типично металлической кристаллической структурой значительно более подходящей является величина атомного диаметра порядка  $2,6\text{--}2,7 \text{ \AA}$ .

Имеются также металлы, например алюминий (атомный диаметр  $2,86 \text{ \AA}$ ), с такой электронной структурой, когда часть электронов за счет перекрытия переходит в следующую зону, что приводит к расширению кристаллической решетки. Некоторые косвенные соображения наводят на мысль о том, что для оценки растворимости алюминия в тех металлах, у которых указанное перекрытие отсутствует, следует брать несколько меньшее значение величины атомного диаметра, порядка  $2,7 \text{ \AA}$ .

Все эти осложнения означают, что размерный фактор не следует ограничивать слишком жесткими пределами, однако при условии правильного понимания этой концепция размерного фактора имеет важное значение при оценке общих закономерностей формирования структуры сплавов. При рассмотрении возможности образования твердых растворов различных элементов в каком-либо одном металле в первую очередь необходимо составить таблицу или диаграмму, в которой будет указана зона, соответствующая благоприятному размерному фактору. Рис. 80 как раз и представляет диаграмму такого типа для меди и серебра; зона благоприятного размерного фактора обозначена на этой диаграмме соответственно пунктирными и штрих-пунктирными горизонтальными линиями. Из этой диаграммы ясно видно, что атомы всех щелочных металлов слишком велики, чтобы сколько-нибудь заметно растворяться в меди в твердом состоянии, а из щелочноземельных металлов только бериллий лежит в пределах зоны благоприятного размерного фактора.

У меди атомный диаметр равен  $2,55 \text{ \AA}$ , у железа  $2,52$  и  $2,48 \text{ \AA}$  соответственно для  $\gamma$ - и  $\alpha$ -модификаций. Следовательно, пунктирные линии на рис. 80 можно использовать также для обозначения зоны благоприятного размерного фактора при оценке растворимости элементов в  $\gamma$ -железе; для оценки растворимости в  $\alpha$ -железе значения пределов, ограничивающих эту зону, нужно чуть-чуть уменьшить.

В сплавах меди и серебра с элементами коротких периодов и элементами *B* подгрупп наблюдается отчетливая взаимосвязь между величиной растворимости в твердом состоянии и валентностью растворяемых элементов, однако в ряде случаев эта

связь резко нарушается. Из рис. 80 следует, что зоны благоприятного размерного фактора для меди и серебра (атомные диаметры соответственно равны 2,55 и 2,88 Å) перекрываются, на основании чего можно объяснить некоторые аномалии. Так, например, двухвалентный бериллий располагается в пределах зоны благоприятного размерного фактора для меди, однако выходит за пределы соответствующей зоны для серебра, тогда как магний, наоборот, занимает противоположную позицию. Цинк располагается в пределах благоприятной зоны и для меди, и для серебра; ртуть находится в пределах благоприятной зоны для серебра, однако за ее пределами для меди. В соответствии с этим отмечается значительная растворимость в твердом состоянии бериллия и цинка в меди, а также магния, цинка, кадмия и ртути в серебре, тогда как растворимость кадмия в меди и бериллия в серебре ограничивается лишь несколькими атомными процентами. Величина растворимости ртути в меди в твердом состоянии точно не установлена, однако, несомненно, она значительно меньше растворимости бериллия или цинка.

В большинстве случаев область существования первичных твердых растворов ограничивается размерным фактором, в связи с чем растворимость увеличивается с ростом температуры. В таких случаях возможно получение сплавов, дающих эффект дисперсионного твердения после закалки с высокой температуры и старения.

#### 4. Равновесные диаграммы состояния и твердые растворы

##### *Непрерывные твердые растворы*

Вначале рассмотрим гилотетический сплав системы  $A - B$ , образованной компонентами  $A$  и  $B$ , кристаллизующимися в одинаковой структуре, причем атомы этих компонентов настолько близки по размерам и электронному строению, что оба компонента неограниченно взаимно растворимы и в жидком, и в твердом состоянии.

Если металл  $A$  имеет более низкую температуру плавления, чем  $B$ , то при постепенном увеличении содержания  $B$  в сплаве в соответствии с этим будет расти температура плавления твердого раствора. На рис. 81 приведена диаграмма состояния для системы этого типа. На этом рисунке по оси ординат отложена температура, а по оси абсцисс — атомная концентрация компонента  $B$ . Кривая  $A_2xV$  называется ликвидусом; выше этой кривой сплавы находятся целиком в жидком состоянии. Кривая  $AyB$  называется солидусом; ниже этой кривой все сплавы находятся целиком в твердом состоянии. Область между ликвидусом и солидусом двухфазная (жидкая фаза + твердая фаза). При какой-либо температуре, например  $t_1$ ,

жидкость состава  $x$  находится в равновесии с твердой фазой состава  $y$ .

Если сплав состава  $x$  медленно охлаждать, то в равновесных условиях он начнет кристаллизоваться при температуре  $t_1$ , выделяя твердый раствор состава  $y$ . В условиях равновесия этот сплав полностью закристаллизуется при температуре  $t_2$ , причем последние порции кристаллизующейся жидкости будут иметь состав  $z$ . Таким образом, этот сплав кристаллизуется в интервале температур, в пределах которого состав жидкой и твердой фазы изменяется от  $x$  до  $z$  и от  $y$  до  $x$  соответственно. Кристаллизация в равновесных условиях предполагает полное прохождение процесса диффузии в твердой фазе; следовательно, это относительно медленный процесс. Отсюда следует, что

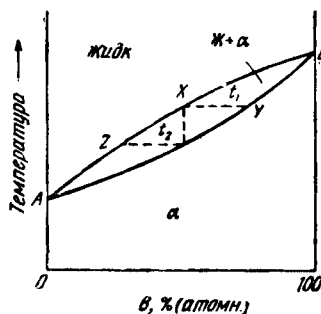


Рис. 81

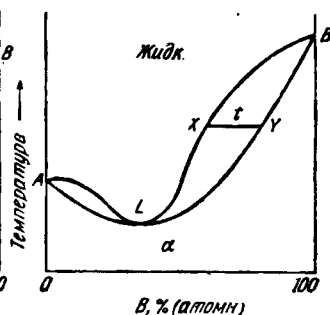


Рис. 82

в быстроохлажденных сплавах твердая фаза всегда будет иметь некоторые участки, в пределах которых содержание второго компонента будет больше, чем  $x$ . Однако, поскольку состав сплава соответствует  $x$ , то, следовательно, наличие указанных областей с повышенным содержанием второго компонента должно быть компенсировано наличием областей с содержанием компонента  $B$  меньше, чем  $x$  и, таким образом, слиток сплава, получаемый в условиях быстрого охлаждения, отличается значительной неоднородностью по составу и кристаллизуется в значительно более широком интервале температур, чем сплав, кристаллизующийся в равновесных условиях.

Рассмотрим теперь систему  $A - B$ , в которой размерный фактор велик. В такой системе образование твердого раствора будет сопровождаться расходом энергии на напряжения в решетке. Эта энергия полностью или частично берется из относительно ненапряженной структуры жидкости. При этом жидкая фаза будет иметь тенденцию стать более устойчивой и, если эта тенденция достаточно велика, то в такой системе равновесие будет описываться диаграммой, приведенной на рис. 82. В данном случае добавление компонента  $B$  приводит к снижению температуры плавления, при этом кривые ликвидуса и соли-

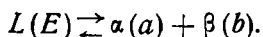
дуса спадают вниз вплоть до точки  $L$ , в которой они сливаются. Сплав состава  $L$  кристаллизуется при постоянной температуре, тогда как все остальные сплавы этой системы затвердевают в интервале температур, причем условия равновесия таковы, что при температуре  $t$  жидкость состава  $x$  находится в равновесии с твердой фазой состава  $y$ .

Описанные выше случаи взаимодействия наблюдаются соответственно в системах серебро — золото и медь — золото. В первой из этих систем атомные диаметры компонентов практически одинаковы и диаграмма состояния этой системы по форме аналогична приведенной на рис. 81. В системе медь — золото атомный диаметр золота лежит почти на самой границе зоны благоприятного размерного фактора (см. рис. 80) и в связи с этим равновесная диаграмма состояния этой системы (см. рис. 97) аналогична приведенной на рис. 82, хотя, как будет показано ниже, в структуре твердых сплавов происходят превращения при более низких температурах.

Имеется много других случаев, когда переход равновесной диаграммы состояния от первого типа (рис. 81) ко второму (рис. 82) можно непосредственно связать с увеличением различий в размерных факторах.

### *Эвтектические системы*

Теперь рассмотрим случай, когда размерный фактор оказывается значительно менее благоприятным, так что при этом смешение двух сортов атомов в твердом состоянии значительно более затруднено, чем их смешение в жидкости. В этом случае возможность образования непрерывного ряда твердых растворов затруднена и в связи с этим наблюдается переход от диаграммы состояния второго типа (рис. 82) к равновесной диаграмме состояния эвтектического типа, показанной на рис. 83. На этом рисунке  $\alpha$  и  $\beta$  обозначают твердые растворы на основе компонентов  $A$  и  $B$  соответственно. Кривые  $AE$  и  $Aa$  представляют соответственно ликвидус и солидус для  $\alpha$ -твердого раствора, а кривые  $BE$  и  $Bb$  — для  $\beta$ -твердого раствора. Кривые ликвидуса пересекаются в эвтектической точке  $E$ , и при этой температуре жидкость состава  $E$  находится в равновесии с двумя твердыми фазами  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно состава  $a$  и  $b$ . Согласно правилу фаз (см. стр. 000), три конденсированные (т. е. жидкие или твердые) фазы могут находиться в равновесии только при постоянной температуре. При температурах ниже  $aEb$  жидкая фаза исчезает; процесс, протекающий при температуре эвтектической горизонтали, можно представить следующим образом:



Кривые  $ax$  и  $by$  представляют собой кривые растворимости в твердом состоянии для  $\alpha$ - и  $\beta$ -твердых растворов и иногда называются кривыми ограниченной растворимости. Сплавы, находящиеся в пределах составов и температур, соответствующих области  $xlaby$ , представляют собой смесь двух фаз. Например, при температуре  $t$  твердый раствор  $\alpha$ -состава  $l$  находится в равновесии с твердым раствором  $\beta$ -состава  $m$ . Из простых термодинамических соображений следует, что кривые ограниченной растворимости и солидуса будучи проэкстраполированными выше и ниже температуры эвтектического превращения должны попасть в соответствующие двухфазные области, как это показано пунктирными линиями на рис. 83. Кривые, подобные приведенным на рис. 84, термодинамически невозможны.

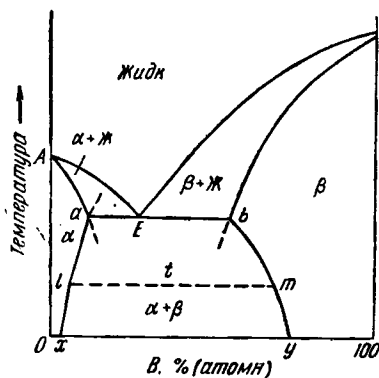


Рис. 83

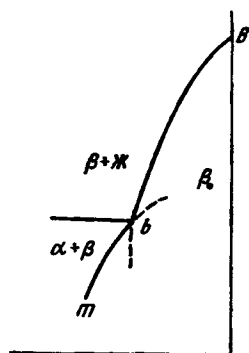


Рис. 84

Это основной принцип для всех кривых растворимости и в твердом, и в жидком состоянии в равновесных двойных диаграммах состояния.

Равновесная диаграмма состояния системы магний — кадмий по форме аналогична<sup>1</sup> диаграмме, приведенной на рис. 81, в то время как равновесие в системе кадмий — цинк описывается диаграммой, подобной той, которая показана на рис. 83. В данном случае различие в характере взаимодействия между компонентами в указанных системах можно непосредственно связать с соответствующей разницей в величинах атомных диаметров компонентов (см. рис. 80). Разумеется, размерный фактор не является единственным, определяющим характер взаимодействия между компонентами и величину растворимости. Например, атомные диаметры серебра и золота почти одинаковы и находятся в пределах зоны благоприятного размерного фак-

<sup>1</sup> На рис. 81 кривые ликвидуса и солидуса соответственно выпуклая и вогнутая. В системе магний—кадмий обе кривые направлены выпуклостью кверху.



тора по отношению к меди, однако равновесие в системе серебро — медь описывается диаграммой состояния эвтектического типа (см. рис. 83), тогда как в системе золото — медь образуется непрерывный ряд твердых растворов (см. рис. 82). Эти различия, очевидно, связаны с поляризацией однозарядных ионов серебра и золота. У серебра электронная оболочка ( $4d$ )<sup>10</sup> весьма стабильна и поэтому значительно менее способна деформироваться, чем ( $5d$ )<sup>10</sup>-оболочка золота. Как известно, это проявляется в том, что серебро в соединениях всегда выступает только как одновалентный металл, тогда как золото может быть одно- и трехвалентным. Поэтому атомы золота могут подвергаться достаточной деформации и образовывать непрерывные твердые растворы с медью, тогда как у серебра это невозможно.

### Ретроградный солидус

Кривые солидуса на диаграмме, приведенной на рис. 83, плавно спадают по мере уменьшения температуры, и при этом область твердого раствора постепенно расширяется. Понижение температуры сопровождается уменьшением амплитуды тепловых колебаний атомов, и это в некоторых случаях может воспрепятствовать дальнейшему поступлению атомов растворяемого элемента в твердый раствор. В таких случаях кривая солидуса будет иметь вид, по форме аналогичный кривой  $Aa$  на диаграмме рис. 85, из которой следует, что максимальная протяженность области  $\alpha$ -твердого раствора соответствует температуре более высокой, чем температура эвтектического превращения. Это означает, что нагрев сплава, располагающегося по составу между этим максимумом и точкой  $a$  (рис. 85), приводит к тому, что при пересечении эвтектической горизонтали сплав частично оплавляется, затем при дальнейшем повышении температуры затвердевает и вновь плавится. Такой характер равновесия можно ожидать в системах, образованных компонентами с неблагоприятным размерным фактором, и с температурой эвтектики, значительно более низкой, чем температура плавления компонента  $A$  (рис. 85). Эти условия удовлетворяются в системе серебро — свинец, в которой наблюдается ретроградный солидус, причем, по всей вероятности, подобный характер кривой солидуса значительно более распространен, чем это предполагалось ранее.

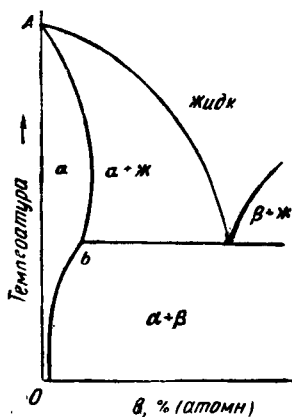


Рис. 85

Вообще говоря, зачастую трудно установить, почему в твердом состоянии уменьшается растворимость.

### Перитектические системы

Из диаграммы, приведенной на рис. 83, следует, что каждый из компонентов системы понижает температуру плавления второго, что в совокупности с ограниченной растворимостью в твердом состоянии приводит к фазовому равновесию, описываемому диаграммой состояния эвтектического типа. Совершенно очевидно, что возможен также случай, когда температура плавления одного компонента будет увеличиваться по мере добавления второго, и в то же время непрерывные твердые растворы не образуются, т. е. имеется разрыв растворимости. Типичная диаграмма состояния системы такого типа показана на рис. 86. На этой диаграмме линии  $AP$  и  $Aa$  представляют соответственно кривые ликвидуса и солидуса для  $\alpha$ -твердого раствора, а линии  $PB$  и  $bB$  — ликвидус и солидус для твердого раствора  $\beta$ . Линия  $Pab$  является перитектической горизонталью, при температуре которой жидкость состава  $P$  находится в равновесии с  $\alpha$ -твердым раствором состава  $a$  и  $\beta$ -твердым раствором состава  $b$ .

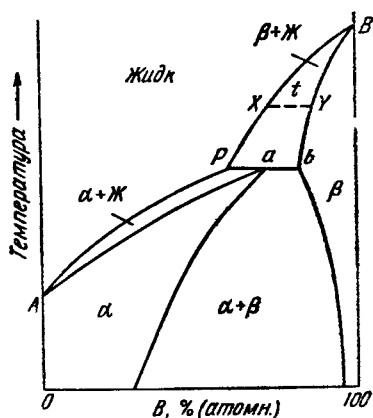
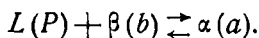


Рис. 86

которой жидкость состава  $P$  находится в равновесии с  $\alpha$ -твердым раствором состава  $a$  и  $\beta$ -твердым раствором состава  $b$ . Сплав состава  $x$  начнет кристаллизоваться при температуре  $t$ . При этой температуре жидкость состава  $x$  будет находиться в равновесии с  $\beta$ -твердым раствором состава  $y$ . При дальнейшем понижении температуры кристаллизация идет обычным путем, а при достижении температуры перитектического превращения жидкость состава  $P$  реагирует с  $\beta$ -твердым раствором состава  $b$ , в результате чего выделяются кристаллы  $\alpha$ -твердого раствора состава  $a$ . Если сплав располагается по составу правее точки  $a$ , то в условиях равновесия процесс кристаллизации закончится при перитектической температуре; если же сплав располагается по составу левее точки  $a$ , то после того как заканчивается перитектическое превращение еще остается некоторое количество жидкости и дальнейший процесс кристаллизации будет проходить по кривым  $PA$  и  $aA$ . При нагреве, очевидно, происходит обратный процесс, и в связи с этим перитектическое превращение можно представить следующим образом:



При охлаждении до температуры перитектического превращения первичные кристаллы  $\alpha$ -фазы обычно распадаются с выделением  $\beta$ -фазы. Этот процесс обусловлен диффузией в поверхностных слоях  $\alpha$ -фазы, а поскольку диффузия, как известно, — процесс весьма медленный, то перитектическое превращение редко протекает до конца, и в результате окончательное затвердевание сплава полностью заканчивается ниже температуры перитектической горизонтали.

Эвтектический и перитектический типы диаграмм состояния, приведенные соответственно на рис. 83 и 86, наиболее важны, будучи составными частями диаграмм состояния систем, в которых образуются промежуточные фазы. В системах с промежуточными фазами диаграмма состояния может быть разделена на элементы, в каждом из которых равновесие описывается диаграммой состояния одного из двух основных типов, приведенных на рис. 83 и 86.

—

**5. Ликвидус, солидус  
и кривые ограниченной растворимости  
в диаграммах состояния  
систем меди и серебра**

Пока еще невозможно предсказать или рассчитать точную форму кривых ликвидуса, солидуса и ограниченной растворимости в твердом состоянии. Однако уже сейчас намечаются некоторые закономерности. Рассмотрим взаимодействие меди с рядом элементов:  $Zn - Ga - Ge - As$ , а также серебра с  $Cd - Zn - Sn - Sb$ . Все указанные элементы располагаются в пределах зоны благоприятного размерного фактора соответственно по отношению к меди и серебру (рис. 80)\*. Как было показано еще в 1934 г. Юм-Розери, Меботтом и Ченел-Эвансом, на основании анализа диаграмм состояния  $Cu - Ga$ ,  $Cu - Ge...$ , а также  $Ag - Cd$ ,  $Ag - Sn...$  (при условии выражения состава в атомных процентах) по мере увеличения валентности растворяемого элемента кривые ликвидуса и солидуса все круче падают вниз, а область первичных твердых растворов на основе меди и серебра соответственно сужается. Влияние валентности на характер взаимодействия меди и серебра с указанными элементами наглядно иллюстрируется диаграммами состояния, приведенными на рис. 87. Кроме того, оказывается, что влияние валентности проявляется и на свойствах сплавов.

---

\* На рис. 80 приведено значение атомного диаметра индия, полученное из собственной кристаллической решетки этого элемента, в которой он ионизирован неполностью. Поэтому для твердых растворов индия в серебре и меди нужно брать значение атомного диаметра примерно на 0,3  $\text{\AA}$  меньше.

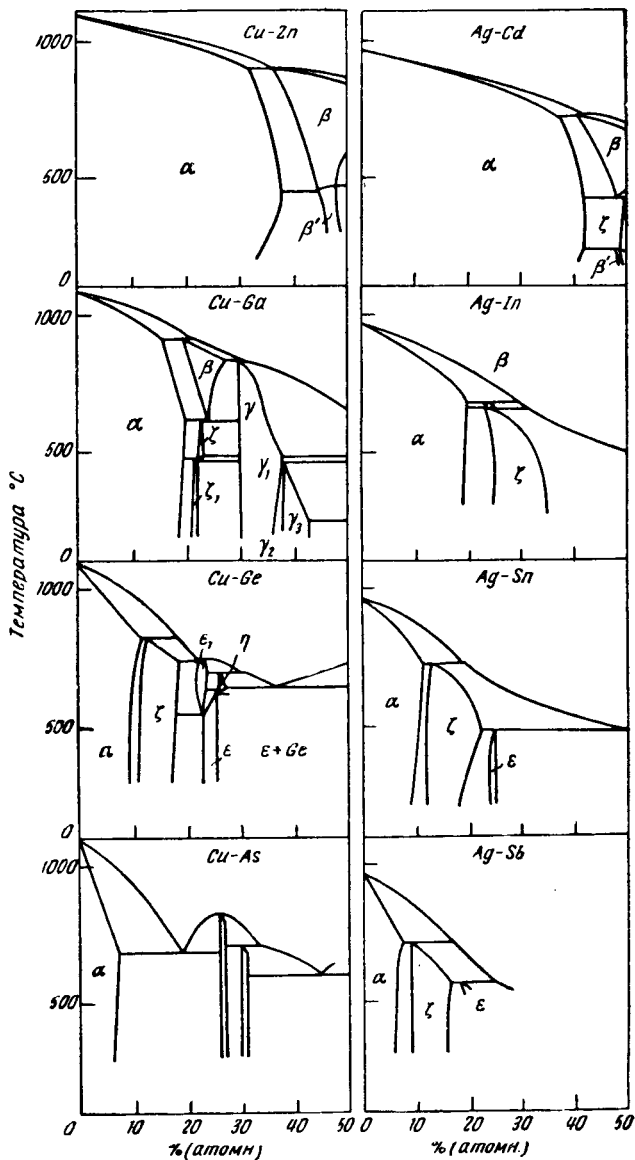


Рис. 87. Равновесные диаграммы состояния двойных систем с медью и серебром. Фазы имеют следующие структуры:

$\alpha$  — кубическая гранецентрированная;  $\beta$  — кубическая объемноцентрированная;  $\epsilon$  — гексагональная плотноупакованная;  $\gamma$  — структура гамма-латуни

Объяснить это влияние можно на основе электронной теории металлов. При рассмотрении указанных двух серий сплавов необходимо обратить внимание на то, что как растворители, так и растворяемые элементы являются близкими соседями в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Поэтому необходимо учитывать не только размеры растворяемых атомов, но также и число валентных электронов, которые эти атомы дают при образовании сплавов. Как известно, отношение числа валентных электронов к числу атомов есть электронная концентрация, которая для одновалентного растворителя, содержащего  $x\%$  (атомн.) растворенного элемента с валентностью  $v$ , может быть представлена следующим выражением:

$$\frac{100 + x(v - 1)}{100}.$$

Таким образом, сплав меди с 20% (атомн.) Ga имеет электронную концентрацию:  $(20 \times 3 + 80)/100 = 1,40$ , поскольку галлий и медь дают соответственно 3 и 1 электрон на атом. Отсюда следует, что при одной и той же электронной концентрации в сплавах меди и серебра процентное содержание растворенных в них двух-, трех-, четырех- и пятивалентных элементов будет различным, причем соотношение между ними равно соответственно  $\frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{4}$ , или 12 : 6 : 4 : 3.

Юм-Розери, Меботт и Ченнел-Эванс показали, что в рассматриваемых сплавах меди и серебра максимум растворимости цинка, галлия, германия и мышьяка в меди, а также кадмия, индия, олова и сурьмы в серебре отвечает примерно одной и той же электронной концентрации, равной 1,4. Отсюда следует, что максимальная растворимость для растворяемых элементов, имеющих валентность 2, 3, 4 и 5, должна быть соответственно равна 40; 20; 13,3 и 10% (атомн.). Для элементов II в, III в и IV в групп это практически точно выполняется, однако у элементов V в группы существенно сказывается электроотрицательная природа атомов растворяемых элементов, в результате чего максимальная растворимость в системах медь — мышьяк и серебро — сурьма составляет величину всего около 7%.

Из рис. 87 ясно видно, что в рассматриваемых сериях сплавов на основе меди и серебра по мере увеличения валентности растворенного элемента кривые ликвидуса и солидуса спадают более резко с увеличением содержания второго компонента, а также растет интервал кристаллизации. В любой системе кривые ликвидуса и солидуса связаны термодинамическими уравнениями, причем, согласно точке зрения Джонса<sup>1</sup>, понижение линии, проходящей посередине между ликвидусом и солидусом, тесно связано с соотношением между энергиями жидкого и

<sup>1</sup> Jones H., Proc. Phys. Soc., 1937, 49, 242.

твёрдого состояния. Если эти линии, проходящие посредине интервала между ликвидусом и солидусом для сплавов серебра, выразить через электронную концентрацию, то окажется, что все они (в грубом приближении) совпадают. Естественно предположить, что в этих сплавах равновесие между твёрдой и жидкой фазами определяется электронной концентрацией. Более детальный анализ показывает, что если сравнивать искажения решетки, то при равной электронной концентрации увеличение искажения решетки приводит к дополнительному снижению кривых ликвидуса и солидуса. Отмеченная закономерность наблюдается в системах медь — цинк и медь — галлий на кривых ликвидуса и солидуса, отвечающих первичной кристаллизации  $\alpha$ -твёрдого раствора, тогда как в системах медь — германий и медь — мышьяк ликвидус и солидус спадают более резко, чем этого можно было ожидать исходя из представлений об искажении кристаллической решетки при данном значении электронной концентрации. В этих системах на кривых ликвидуса имеется максимум (см. рис. 87), который позволяет заключить, что электроотрицательная природа атомов растворяемых элементов (германия и мышьяка) даёт определенный дополнительный эффект.

В работе Юм-Розери, Мёботта и Ченнел-Эванса было также отмечено, что если рассматриваемые кривые ликвидуса представить на диаграмме, по оси абсцисс которой откладывать не атомные проценты, а эквиваленты [т. е. % (атомн.)  $\times$  валентность], то они примерно совпадут. Например, при введении 30% (атомн.) Cd кривая ликвидуса понижается на столько же, как и при введении 20% (атомн.) In. Причина этого до настоящего времени неясна.

## 6. Электрохимический фактор

При рассмотрении систем, образованных компонентами с благоприятным размерным фактором, можно найти много примеров, когда два компонента, сильно отличающиеся один от другого по своим электрохимическим свойствам, образуют химические соединения, причем область первичных твердых растворов в таких системах незначительна. В таких случаях можно сказать, что это происходит в результате влияния электрохимического фактора, которое проявляется тем сильнее, чем больше разность электроотрицательностей растворителя и растворяемого элемента. Из элементарных соображений следует, что в таких случаях, как правило, образуется устойчивое соединение, а не твердый раствор, особенно если соединение образуется по правилу валентности (например,  $Mg_3Sb_2$ ).

Это можно легко оценить с помощью кривых зависимости свободной энергии от состава. При образовании твердого раствора свободная энергия понижается так, как это показано на

рис. 88 (кривая  $p$ ). Подобная же кривая может быть представлена и для соединения  $x$ , причем если это соединение имеет более или менее фиксированный состав, то кривая свободной энергии будет сужена и ее ветви будут круто подниматься вверх при отклонении в ту или другую сторону от состава соединения. Если бы сплав состава  $r$  существовал в виде твердого раствора, то его свободная энергия соответствовала бы точке  $s$  (рис. 88). Однако энергетически более выгодно существование смеси двух фаз: твердого раствора состава  $a$  и соединения состава  $b$ , поскольку при этом обеспечивается более низкий уровень свободной энергии сплава. Составы двух фаз, находящихся в равновесии, определяются точками касания общей касательной  $ab$  к кривым свободной энергии твердого раствора и соединения. Из этих рассуждений ясно, что чем ниже располагается кривая свободной энергии для соединения  $x$  (т. е. чем стабильнее это соединение), тем ниже содержание второго компонента в твердом растворе, т. е. тем меньше растворимость, так как точка  $a$  при этом будет сдвигаться влево.

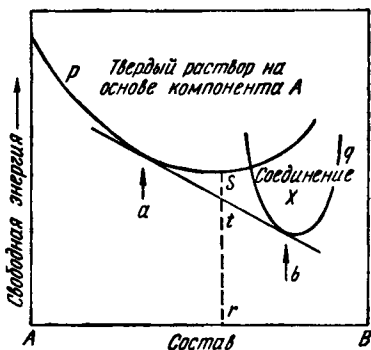


Рис. 88. Гипотетические кривые свободной энергии для первичного твердого раствора и соединения  $X$ , которые находятся в равновесии при данной температуре

Щелочные металлы настолько электроположительны, что, за исключением лития, они практически не образуют твердых растворов в сплавах с металлами других групп периодической системы. Однако литий является исключением и в ряде сплавов проявляет себя скорее как двухвалентный, а не щелочной металл. Такое поведение лития объясняется хорошо известным в неорганической химии правилом диагонали, согласно которому литий и бериллий стремятся к аналогии с магнием и алюминием соответственно.

Элементы VI В группы периодической системы (сера, селен, теллур) сильно электроотрицательны и поэтому также в основном не образуют твердых растворов в нормальных металлах. Элементы группы V В (фосфор, мышьяк, сурьма) способны растворяться в меди и серебре в случае более или менее благоприятного размерного фактора, но они практически совершенно не растворимы в щелочных металлах<sup>1</sup>, а также в магнии даже в тех случаях, когда размерный фактор оказывается благоприятным. Объясняется это неблагоприятным с точки зрения

<sup>1</sup> У щелочных металлов размерный фактор оказывается благоприятным только для лития.

возможностями образования твердых растворов электрохимическим фактором.

Помимо того большого влияния, которое электрохимический фактор оказывает на образование первичных твердых растворов, он имеет также весьма важное значение в общей теории структур сплавов. Соответствующие примеры будут приведены несколько позднее.

## 7. Влияние соотношения валентностей

В сплавах на основе меди и серебра (см. рис. 87) протяженность области первичных твердых растворов во многом зависит от свойств второго компонента. Из анализа двойных сплавов меди серебра и золота с элементами коротких периодов и подгруппы В следует, что во всех этих сплавах протяженность области существования твердых растворов на основе одновалентного металла всегда больше. Это положение является общим, и его можно понять с помощью электронной теории металлов.

Еще на ранних стадиях развития данного предмета была высказана мысль о том, что в сплавах двух металлов  $A$  и  $B$  с различной валентностью область твердого раствора на основе металла с меньшей валентностью будет всегда больше. Однако анализ более обширного материала показал, что на самом деле это не всеобщее правило и в сплавах металлов с высокой валентностью практически невозможно сказать, на основе какого металла из данной пары область твердых растворов будет шире. Однако в сплавах нормальных металлов с элементами, кристаллизующимися согласно правилу  $(8 - N)$ , область твердых растворов на основе последних, как правило, весьма ограничена.

## 8. Связь между характером кривых ликвидуса и солидуса и номером группы

На основании изложенного в предыдущем разделе, вполне естественно заключить, что твердые растворы образуются наиболее легко в системах, образованных компонентами с благоприятным размерным фактором и одинаковой валентностью (т. е. между элементами одной подгруппы периодической системы Д. И. Менделеева). Это заключение хорошо обосновано и имеется много примеров, когда в системах, образованных элементами одной и той же группы, только вследствие увеличения геометрического фактора наблюдается переход от диаграммы состояния первого типа (см. рис. 81) к диаграмме второго (см. рис. 82) и даже третьего типа (см. рис. 83). Иллюстрацией этого могут служить рассмотренные выше диаграммы состояния



систем серебро — золото и серебро — медь, а также диаграммы состояния систем хром — молибден и молибден — вольфрам (рис. 89). На рис. 90 приведены диаграммы состояния систем калий — рубидий и калий — цезий, иллюстрирующие углубление минимума на кривых ликвидуса и солидуса при переходе от системы калий — рубидий с более благоприятным размерным фактором к системе калий — цезий, у которой различие в величине атомных диаметров компонентов больше.

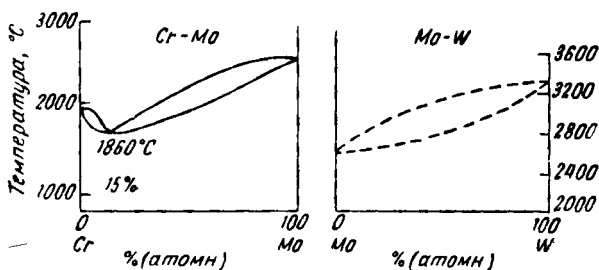


Рис. 89. Равновесные диаграммы состояния систем хром—молибден и молибден—вольфрам (последняя известна лишь приблизительно)

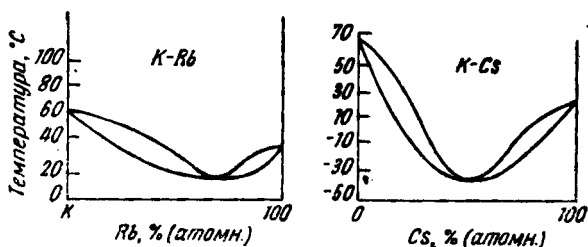


Рис. 90. Равновесные диаграммы состояния бинарных систем калий—рубидий и калий—цезий

Используя это положение в отношении элементов коротких периодов и подгрупп В периодической системы, следует совершенно особо рассматривать переходные металлы и элементы подгрупп А. В связи с этим несмотря на весьма благоприятный размерный фактор в системах хром — селен и титан — олово непрерывные твердые растворы не образуются. По-видимому, это связано с тем, что в переходных металлах существенную роль играют связи, образуемые электронами на  $d$ -уровнях, причем эти связи, очевидно, отличаются от тех, которые образуют электроны  $s$ - или  $p$ -типа. С другой стороны, в тех случаях, когда размерный фактор оказывается благоприятным, переход-

ные металлы смежных групп могут образовывать между собой непрерывные твердые растворы даже тогда, когда компоненты не находятся в одной и той же подгруппе. Так, например, высокотемпературная объемноцентрированная модификация титана образует непрерывный ряд твердых растворов с ванадием, хромом, ниобием и молибденом. Равновесные диаграммы состояния этих систем приведены на рис. 91. Обращает на себя внимание система титан — хром, в которой размерный фактор лежит на границе благоприятной зоны, и это едва не воспре-

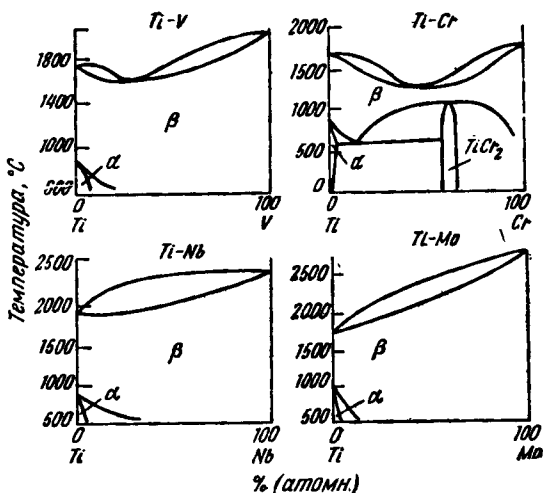


Рис. 91. Равновесные диаграммы состояния некоторых бинарных систем с титаном

пятствовало образованию непрерывного ряда твердых растворов между хромом и титаном.

В случае сплавов на основе меди и серебра, когда растворители и растворяемые элементы находятся в одном ряду периодической системы, обнаруживается отчетливая корреляция между формой диаграммы состояния и электронной концентрацией. Зависимости подобного типа можно иногда обнаружить и в других сплавах при условии благоприятного размерного фактора. Например, у сплавов на основе железа размерный фактор для титана лежит на границе благоприятной зоны, в то время как ряд элементов — ванадий, хром, марганец, кобальт, никель, медь — находится в пределах этой зоны.

На рис. 92 приведены кривые ликвидуса и солидуса, отвечающие кристаллизации первичных твердых растворов указанных элементов в  $\delta$ -железе. В данном случае только марганец ведет себя аномально. Остальные растворенные элементы по-

нижают температуру начала и конца кристаллизации при данном процентном содержании в следующей последовательности:  $Co < Ni < Cu$  и  $Cr < V < Ti$ . В данном случае влияние неблагоприятного размерного фактора в случае титана усиливается различием в номерах групп растворенного элемента и растворителя. Установлено, что в разбавленных твердых растворах на основе железа один атом никеля оказывает вдвое более сильное влияние, чем один атом кобальта, а два атома ванадия дают примерно такой же эффект, как три атома хрома, и это хорошо согласуется с положением этих элементов в таблице Д. И. Менделеева.

Как правило, номер группы влияет так, как это описано выше, причем наиболее ярко это проявляется в тех случаях, когда растворенный элемент и растворитель находятся в одном и том же ряду периодической системы. Однако даже в этих случаях простая зависимость между формой диаграммы состояния и номером группы периодической системы или соотношением валентностей взаимодействующих элементов будет, как правило, в известной мере нарушаться влиянием искажений кристаллической решетки, которое на примере сплавов серебра было рассмотрено выше (см. стр. 139).

Если в металле *A* растворяется металл *B*, имеющий более высокую температуру плавления, то исходя из самых общих соображений можно допустить, что при этом должна проявиться тенденция к повышению температуры плавления твердого раствора и диаграмма состояния, описывающая равновесие в такой системе, должна быть аналогичной приведенным на рис. 81 или 86.

Однако появление значительных искажений кристаллической решетки, которые усиливаются при растворении более тугоплавкого элемента, приводит к тому, что твердый раствор оказывается менее устойчивым, чем жидкий, в результате чего температура плавления его должна понижаться. Если этот эффект не слишком ограничивает возможность образования непрерывного ряда твердых растворов, то равновесие в такой системе должно описываться диаграммой состояния, по форме аналогичной приведенной на рис. 82.

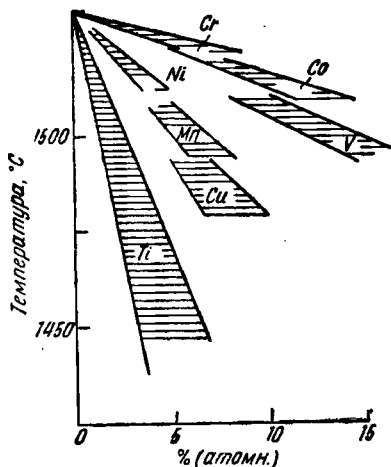


Рис. 92. Кривые ликвидуса и солидуса для твердых растворов на основе  $\delta$ -железа

Наиболее общая форма кривых растворимости в твердом состоянии — такая, когда растворимость увеличивается по мере роста температуры (рис. 93). Обнаружено, что во многих случаях, если твердый раствор находится в равновесии с фазой определенного состава и кривую ограниченной растворимости представить в координатах  $\ln x$   $1/T$  (где  $T$  — абсолютная температура и  $x$  — атомная доля растворенного вещества в насыщенном растворе), то получится прямая линия. Если через  $\Delta H$  обозначить скрытую теплоту растворения, то в случае идеальных растворов кривую ограниченной растворимости можно представить следующим уравнением:

$$\ln x = \frac{\Delta H}{RT} + C.$$

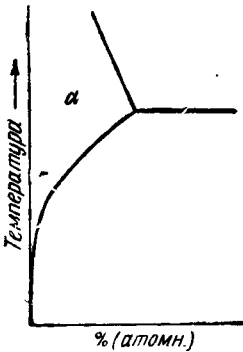


Рис. 93. Кривая ограниченной растворимости в твердом состоянии

Отсюда можно определить скрытую теплоту растворения.

На рис. 94 приведена диаграмма состояния системы медь — цинк. Из диаграммы следует, что имеется широкая область первичных твердых растворов, которые являются основой  $\alpha$ -латуней. При увеличении содержания цинка в сплаве выше предела растворимости выделяется вторая фаза ( $\beta$ -фаза) имеющая объемноцентрированную решетку. При высоких температурах она неупорядочена (или, точнее, отличается наличием лишь ближнего порядка).

При более низких температурах образуется сверхструктура, или упорядоченная объемноцентрированная структура, обозначенная  $\beta'$ , которая описывается ниже. На диаграмме состояния медь — цинк, приведенной на рис. 94, пунктиром показаны границы существования фаз  $\beta$  и  $\beta'$ . Хорошо известная латунь<sup>1</sup> 60 : 40 по составу располагается в двухфазной области ( $\alpha + \beta$ ) или ( $\alpha + \beta'$ ), а при самых высоких температурах целиком переходит в однофазную область  $\beta$ .

Из рассматриваемой диаграммы состояния следует, что растворимость цинка в меди при понижении температуры растет в интервале температур, отвечающем границе перехода из области  $\alpha$  в область ( $\alpha + \beta$ ). Такой ход линии ограниченной

<sup>1</sup> Обозначение 60 : 40 указывает на то, что речь идет о сплаве медь — цинк, содержащем 40% (вес.) Zn. Следует, однако, отметить, что атомные веса меди и цинка настолько близки, что диаграммы состояния, представленные в весовых и атомных процентах, практически совпадают.

растворимости характерен для областей равновесия между неупорядоченными<sup>1</sup> грани- и объемноцентрированными фазами в сплавах на основе меди и серебра.

На рис. 95 приведена равновесная диаграмма состояния системы медь — галлий. В этой системе  $\alpha$ -фаза имеет кубическую гранецентрированную решетку меди.  $\beta$ -фаза имеет кубическую объемноцентрированную структуру. Фазы  $\xi$  и  $\xi_1$  характеризуются гексагональной плотноупакованной структурой. Высоко-температурная модификация  $\gamma$ -фазы имеет типичную структуру

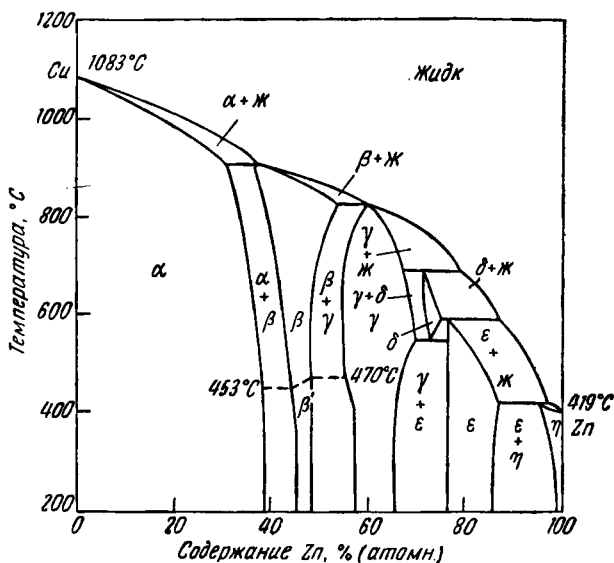


Рис. 94. Равновесная диаграмма состояния системы медь—цинк

$\gamma$ -латуни. При охлаждении эта модификация претерпевает превращение типа порядок — беспорядок, в результате которого она переходит в структуру другой модификации  $\gamma$ -латуни, обозначаемой  $\gamma_1$ . Структуры  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  представляют собой дальнейшие видоизменения основной  $\gamma$ -структуры.  $\theta$ -фаза соответствует твердому раствору на основе соединения  $\text{CuGa}_2$ . В системе медь — галлий область  $\alpha$ -твердых растворов примерно вдвое меньше по сравнению с системой медь — цинк, что хорошо согласуется с представлениями о влиянии электронной концентрации, о которых говорилось выше (см. стр. 148). В данной системе, так же как и в системе медь — цинк, существует кубическая объемноцентрированная  $\beta$ -фаза, однако здесь она устойчива только при высоких температурах. Кроме того, так

<sup>1</sup> Имеется в виду наличие ближнего порядка.

же как и в предыдущем случае, растворимость увеличивается при уменьшении температуры во всем интервале существования фазовой области ( $\alpha + \beta$ ). Этот эффект обнаруживается во многих сплавах меди и серебра с элементами подгруппы В и, как показано Юм-Розери, Меботтом и Ченнел-Эвансом, в тех случаях, когда размерный фактор оказывается благоприятным, кривые ограниченной растворимости, соответствующие границе

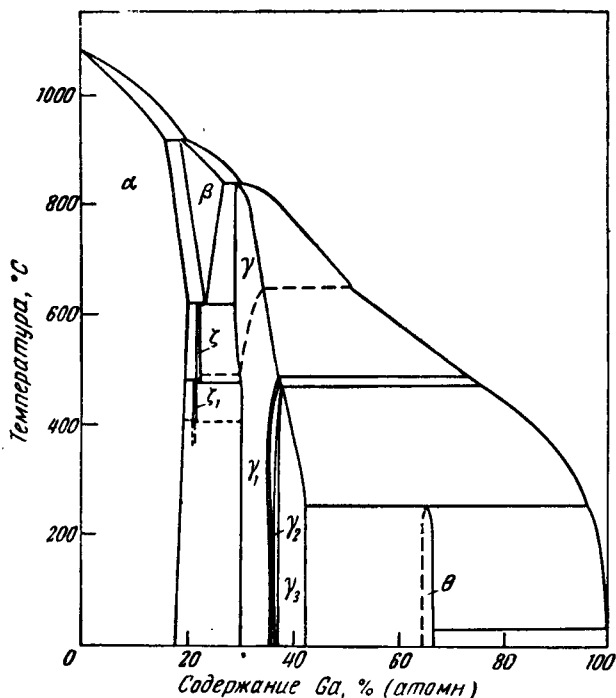


Рис. 95. Равновесная диаграмма состояния системы медь—галлий

между областями  $\alpha$  и ( $\alpha + \beta$ ), примерно совпадают, если на диаграмме состояния по оси составов откладывать электронную концентрацию. Это иллюстрируется графиком, приведенным на рис. 96, из которого видно, что все кривые в грубом приближении накладываются одна на другую, за исключением систем медь — индий и медь — олово, у которых размерный фактор<sup>1</sup> лежит на границе благоприятной зоны. Отсюда естественно заключить, что в сплавах подобного типа положение кривой

<sup>1</sup> В этих случаях атомные диаметры индия и олова необходимо привести в соответствие с тем, что при введении в сплав происходит полная ионизация атомов этих элементов, которые в собственных кристаллических решетках ионизированы лишь частично.

ограниченной растворимости определяется главным образом электронной концентрацией при условии благоприятного размерного фактора, увеличение которого приводит к уменьшению растворимости в твердом состоянии. Это можно представить, если вспомнить, что структура объемноцентрированного куба ( $\beta$ ) является менее плотноупакованной по сравнению с гране-

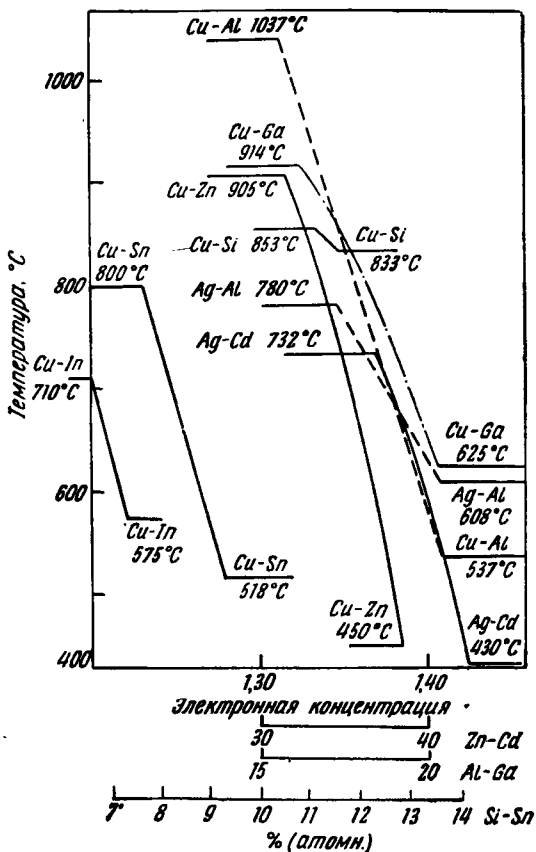


Рис. 96

центрированной кубической структурой ( $\alpha$ ). В сплавах на основе меди образование твердого раствора, как правило, сопровождается расширением кристаллической решетки, причем объемноцентрированная кубическая структура способна легче вмещать в себя атомы при растворении. Следовательно, кривая зависимости свободной энергии от состава для  $\alpha$ -фазы будет выше соответствующей кривой для  $\beta$ -фазы, что обуславливает уменьшение предельной растворимости в  $\alpha$ -фазе. Для сплавов на основе меди этот эффект можно наблюдать на примере кри-

вых в системах с благоприятным размерным фактором. Например, приведенная на рис. 96 кривая ограниченной растворимости для системы медь — галлий располагается в области несколько более высоких значений электронной концентрации, чем кривая для системы медь — цинк, и это находится в соответствии с тем, что при растворении 20% (атомн.) Ga кристаллическая решетка расширяется в меньшей степени, чем при растворении 40% (атомн.) Zn.

## 10. Упорядоченные структуры

Выше было показано, что энергия напряжений в решетке твердого раствора может понизиться в результате образования структуры ближнего порядка, когда атомы растворенного вещества стремятся расположиться на возможно большем рас-

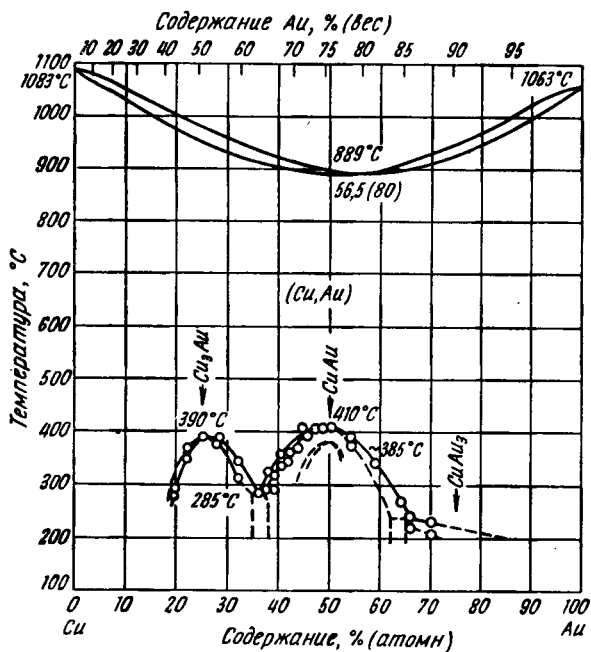


Рис. 97. Равновесная диаграмма состояния системы медь—золото (по Хансену)

стоянии один от другого. При увеличении концентрации твердого раствора в некоторых случаях этот процесс идет дальше, в результате чего два сорта атомов занимают определенные положения в решетке и напряжения, возникающие при растворении, распределяются более равномерно. Образующаяся при



этом структура в общем идентична структуре металла-растворителя. Впервые это было обнаружено при исследовании сплавов системы медь — золото, в которой при высоких температурах образуется непрерывный ряд твердых растворов (рис. 97). При низких температурах были обнаружены остановки на кривых охлаждения, снятых со сплавов, располагающихся вблизи составов  $\text{Cu}_3\text{Au}$  и  $\text{CuAu}$ . При этом было высказано соображение о возможности кристаллизации определенных химических соединений из твердых растворов, и только в 1927 г. примененный Иогансоном и Линде метод рентгеноструктурного анализа позволил вскрыть истинную природу этого процесса.

При высоких температурах сплав состава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  имеет более или менее беспорядочное распределение атомов меди и золота в решетке твердого раствора (при ближнем порядке, соответствующем структуре гранецентрированного куба). При медленном охлаждении или длительном отжиге при низкой температуре происходит перераспределение, и структура сплава становится такой, как это показано на рис. 98. Если не принимать во внимание наличия двух сортов атомов, то это — обычная структура гранецентрированного куба. Однако при учете наличия двух сортов атомов оказывается, что атомы золота в этой решетке не могут быть ближайшими соседями. Такая структура называется сверхструктурой.

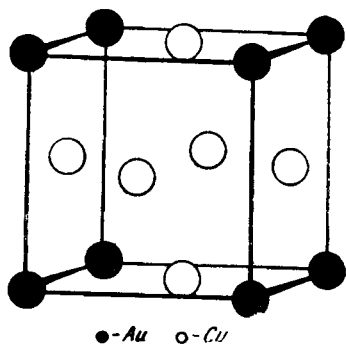


Рис. 98

На рентгенограмме, снятой со сплава, обладающего сверхструктурой, помимо всех рефлексов, которые дает гранецентрированная кубическая решетка при беспорядочном распределении атомов двух сортов, появляются дополнительные линии, возникающие в результате указанного перераспределения атомов в решетке. Дело в том, что при беспорядочном распределении атомов двух сортов в решетке гранецентрированного куба плоскости (100) не дают рефлексов на рентгенограммах, потому что между гранями куба, отстоящими один от другого на расстоянии  $a$ , точно посередине проходят такие же плоскости. В структуре же, представленной на рис. 98, плоскости куба содержат равное число атомов меди и золота, в то время как плоскости, проходящие посередине между ними, содержат только атомы меди. Поэтому на рентгенограммах, снятых с упорядоченного сплава, имеются рефлексы от плоскостей (100).

Эквиатомный сплав  $\text{CuAu}$  при высоких температурах имеет структуру гранецентрированного куба с более или менее беспорядочным распределением атомов меди и золота (соответст-

вующий ближний порядок имеется). При низких температурах происходит упорядочение и образуется структура, показанная на рис. 99, *а* и обозначаемая обычно  $\text{CuAuI}$ . Из рис. 98 видно, что атомы меди и золота занимают чередующиеся слои, образуя тетрагональную гранцентрированную структуру, но со степенью тетрагональности настолько близкой к единице, что образование сверхструктуры обнаруживается только при тщательном исследовании. Эквиатомный сплав  $\text{CuAu}$  образует еще одну упорядоченную структуру, показанную на рис. 99, *б* и обозначенную символом  $\text{CuAuII}$ . Элементарная ячейка этой

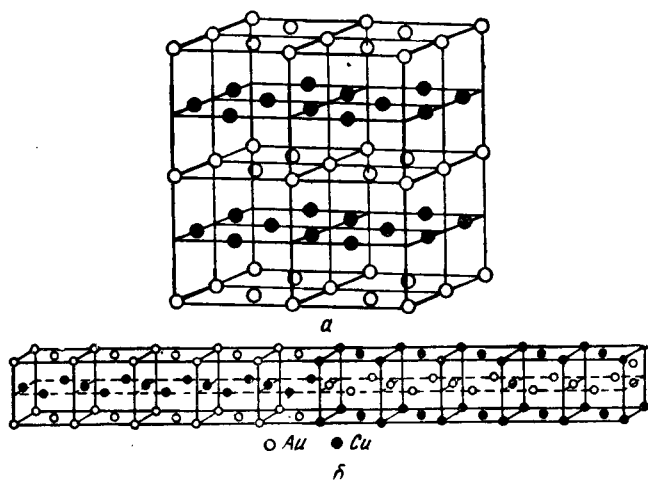


Рис. 99

структуры состоит из десяти элементарных ячеек гранцентрированного куба. Это орторомбическая симметрия. Пределы ее существования показаны на диаграмме состояния медь — золото, приведенной на рис. 97.

В системе медь — золото при низких температурах на кривых зависимости электросопротивления обнаруживаются четко выраженные минимумы, отвечающие составам  $\text{Cu}_3\text{Au}$  и  $\text{CuAu}$ , однако это еще не дает основания полагать, что образуется определенное интерметаллическое соединение. По всей вероятности процесс упорядочения приводит к понижению свободной энергии вследствие более регулярного распределения атомов двух сортов. Однако имеется непрерывный переход от превращения такого типа к превращению, сопровождающемуся образованием новой фазы. Так, например, сверхструктуры  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  и  $\text{Cu}_3\text{Pt}$  сохраняют относительно высокое электросопротивление несмотря на то, что имеют такую же структуру, как и  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . В системе медь — платина эквиатомный сплав образует сверх-

структуру, в которой чередуются слои двух сортов атомов, располагаясь параллельно плоскостям (111), и структуру слегка искаженной ромбоэдрической формы. Эти сплавы обнаруживают аномалии в магнитных свойствах, в связи с чем Делингер высказал мысль о том, что это может быть обусловлено взаимодействием внешних ( $3d$ )-электронов меди с атомами платины или палладия. Эквиатомный сплав  $\text{CuPd}$  в процессе упорядочения претерпевает более радикальные изменения. После медленного охлаждения в этом сплаве образуется структура типа хлористого цезия, показанная на рис. 100 и представляющая собой структуру обычного объемноцентрированного куба, если не принимать во внимание различия между атомами двух сортов. Такой переход едва ли можно считать простым образованием сверхструктуры.

При образовании сверхструктуры степень упорядочения изменяется в зависимости от температуры. Очевидно, при температуре абсолютного нуля будут наиболее благоприятные условия для существования полностью упорядоченной структуры, когда все атомы занимают «правильные» положения в кристаллической решетке. При повышении температуры тепловое колебание атомов приводит к некоторому нарушению порядка, в результате чего отдельные атомы занимают «неправильные» положения в решетке. Степень дальнего порядка определяется параметром  $S$ , который в свою очередь определяется произведением:  $(r - \omega)(r + \omega)$ , где  $r$  — вероятность того, что данный атом занимает в кристаллической решетке правильное положение;  $\omega$  — вероятность того, что атом занимает неправильное положение. Следовательно,  $r + \omega = 1$ . Если все атомы занимают в кристаллической решетке правильные положения (полное упорядочение), то  $r = 1$ ,  $\omega = 0$  и  $S = 1$ . Полностью разупорядоченное состояние соответствует равенству числа атомов, занимающих в решетке правильные и неправильные положения; при этом  $S = 0$ . Энергия  $V$ , необходимая для перевода двух атомов из «правильного» в «неправильное» положение, зависит от  $S$  и, следовательно, от температуры. Для почти полностью упорядоченного состояния кристаллической решетки энергия  $V$  велика, поэтому при низких температурах лишь отдельные атомы могут переходить в «неправильное» положение. При повышении температуры число атомов, занимающих «неправильные» положения, растет,  $S$  уменьшается и энергия  $V$  также уменьшается; следовательно, процесс разупорядочения прогрессивно облегчается по мере того, как структура становится все менее упорядоченной и, наконец, в области критической темпера-

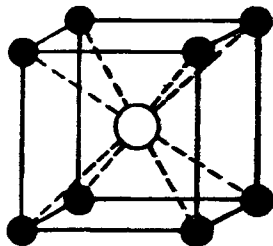


Рис. 100. Структура  $\text{CsCl}$

туры скорость этого процесса становится очень большой. Выше критической температуры тепловая энергия настолько велика, что становится сравнимой с энергией, которая требуется для сохранения элементарной ячейки в упорядоченном состоянии, однако при этом возможно сохранение ближнего порядка. Математическая теория процесса упорядочения или разупорядочения имеет сходство с теорией ферромагнетизма, при этом переход в неупорядоченное состояние при нагреве выше критической температуры соответствует исчезновению ферромагнитных свойств при переходе точек Кюри. Естественно, что при охлаждении ниже критической температуры степень порядка не

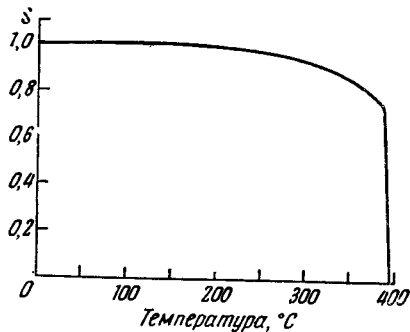


Рис. 101. Зависимость  $S$  от температуры для  $\text{Cu}_3\text{Au}$

может быть стопроцентной даже у сплава идеального состава. В связи с этим параметр  $S$ , определяющий степень упорядоченности структуры, при увеличении температуры меняется так, как это на примере  $\text{Cu}_3\text{Au}$  показано графически на рис. 101.

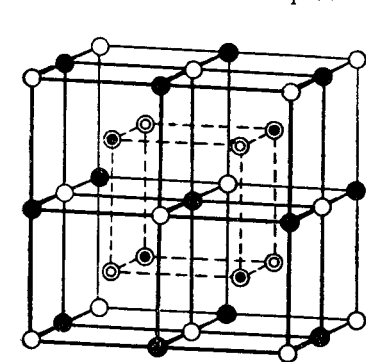
Было много дискуссий относительно того, идентичны ли сверхструктурные превращения фазовым, отражающимся на равновесной диаграмме состояния. Большинство ранних теорий строилось на предположении, что такие превращения следует считать аналогичными диффузионным процессам и что с изменением температуры постепенно непрерывно перераспределяются атомы, т. е. фазовое превращение отсутствует. Однако в настоящее время уже имеются прямые экспериментальные доказательства существования двухфазных областей, в которых фаза с упорядоченной структурой одного состава находится в равновесии с неупорядоченной фазой другого состава. Следовательно, превращения, связанные с явлением упорядочения, должны быть отражены на диаграмме состояния так, как это показано в общем виде на рис. 102.

Показанные на этом рисунке кривые образуют скругленный максимум, который обычно соответствует простому соотношению между двумя сортами атомов.

Исследование сплавов системы железо — алюминий способствовало пониманию процессов упорядочения вообще. В этой системе имеется широкая область твердых растворов алюминия в  $\alpha$ -железе, имеющем кубическую объемноцентрированную структуру, которую в данном случае лучше всего рассматривать так, как это показано на рис. 103, где изображена большая элементарная ячейка, составленная из восьми элементар-

ных ячеек объемноцентрированного куба. В этой решетке имеются четыре сорта различных положений атомов, обозначенные  $a, b, c, d$ . Атомы  $a$  и  $c$  располагаются в вершинах маленьких кубиков, которые центрированы атомами  $b$  и  $d$ , а также наоборот, можно считать, что атомы  $b$  и  $d$  образуют вершины соответствующих кубиков, центрированных атомами  $a$  и  $c$ .

В сплавах, содержащих от 0 до 18,5% (атомн.) Al, атомы двух сортов распределяются хаотично<sup>1</sup> в общей кристаллической решетке как после закалки с достаточно высоких температур (600—700° С), так и после медленного охлаждения. В сплавах с 18—25% (атомн.) Al



○ -  $a$                       ● -  $c$   
 ⊙ -  $b$                       ⊙ -  $d$

Рис. 103

распределение атомов остается беспорядочным только в закаленных сплавах<sup>1</sup>. В медленно охлажденных сплавах<sup>2</sup> начинается сегрегация атомов алюминия в определенных местах атомных сеток. Можно предположить, что алюминий занимает положения  $b$  на рис. 103 вплоть до 25% Al, что соответствует составу  $Fe_3Al$ , и при этом получается практически идеальное распределение, если алюминий занимает все положения  $b$ , а железо — положения  $a, c, d$ .

Таким образом, центры чередующихся маленьких кубиков в решетке алюминия оказываются занятыми атомами алюминия и при этом расположение их таково, что они не могут быть ближайшими соседями и даже не попадают во вторую координационную сферу. В решетке  $Fe_3Al$  положения  $b$  находятся в вершинах правильного тетраэдра. При увеличении содержания алюминия выше 25% (атомн.) положения  $b$  остаются заполненными, а вновь вводимые атомы алюминия начинают занимать в кристаллической решетке положения  $d$ .

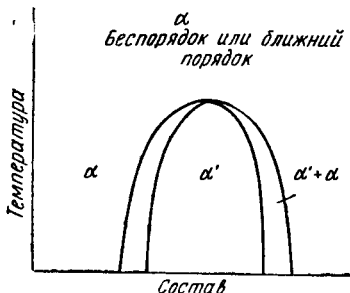


Рис. 102

<sup>1</sup> Ближний порядок, очевидно, существует.  
<sup>2</sup> Согласно данным Брэдли и Джея (1932 г.), упорядоченное распределение атомов алюминия начинает проявляться около 18,5% (атомн.) Al. Однако, по данным Каана, следует, что упорядочение начинается примерно около 22% (атомн.) Al.

Процесс заполнения  $d$ -положений в решетке продолжается до 30% (атомн.) Al, а в интервале между 30 и 40% (атомн.) часть атомов алюминия покидает  $b$ -положения и переходит в  $d$ ; при содержании 37,5% (атомн.) Al число занятых  $b$ - и  $d$ -положений одинаково. Дальнейшее увеличение содержания алюминия приводит к постепенному заполнению  $b$ - и  $d$ -положений в кристаллической решетке до тех пор, пока при эквивалентном соотношении между алюминием и железом все они не окажутся заполненными атомами алюминия; при этом все  $a$ - и  $c$ -положения заняты атомами железа. В результате получается структура, аналогичная структуре хлористого цезия. Анализ этих данных, приведенный Юм-Розери и Поуэллом<sup>1</sup>, показывает, что заполнение  $b$ - и  $d$ -положений алюминием происходит таким путем, чтобы число вторых ближайших соседей, включающих атомы алюминия, все время оставалось минимальным. Сплавы железо — алюминий характеризуются тем, что в состоянии после медленного охлаждения атомы алюминия стремятся быть окруженными сферой ближайших соседей из атомов железа, занимая места в центре куба и оставляя его вершины для атомов железа (структура FeAl). Кроме того, у атомов алюминия проявляется тенденция к тому, чтобы и вторая координационная сфера была занята атомами железа (структура FeAl). Впервые на это обратил внимание В. Брэгг. Помимо изложенного, в сплавах железо — алюминий с помощью специальной термической обработки можно получить структуру, в которой все положения  $a$  и  $c$  заняты атомами железа, а положения  $b$  и  $d$  беспорядочно заняты атомами двух сортов.

Из общего рассмотрения имеющихся данных следует, что большинство упорядоченных структур характеризуется стремлением растворенных атомов расположиться в общей решетке по возможности дальше один от другого, в результате чего понижается энергия напряжений при хаотическом расположении атомов.

Кроме того, относительная стабильность сверхструктуры возрастает при увеличении электрохимического фактора, а также при увеличении разницы между атомными диаметрами растворенного элемента и растворителя. Влияние электрохимического фактора легко понять, так как чем он больше, тем больше тенденция атомов растворенного элемента к тому, чтобы окружить себя атомами растворителя. Влияние размерного фактора также понятно, так как чем больше искажения в решетке, тем сильнее должна проявляться тенденция уменьшить их вследствие перераспределения атомов. Исходя из этой точки зрения,

---

<sup>1</sup> Hume-Rothery W. and Powell H. M., Z. Krist., 1935, 91, 23. Подробнее с вопросами упорядочения можно познакомиться в статье Zipsen H. Progress in Metall Physics. 1950. London (Butterworths Scientific Publications).

можно понять, почему образование сверхструктур наблюдается не слишком часто. Действительно, если размерный фактор будет неблагоприятным, то твердый раствор не будет содержать достаточного для образования упорядоченной структуры количества атомов растворенного элемента. С другой стороны, если размерный фактор окажется слишком благоприятным, то атомы растворителя и растворенного элемента легко смогут заменять одни других в узлах решетки, и при этом искажения будут настолько незначительными, что при регулярном распределении атомов структура едва ли будет более стабильной, чем при беспорядочном. Таким образом, образование упорядоченной структуры можно ожидать в тех случаях, когда атомные диаметры растворителя и растворимого элемента не слишком близки, но и не слишком отличаются один от другого, что и наблюдается обычно на самом деле.

Однако в некоторых системах, таких, как например, железо — кобальт и железо — никель, наблюдается образование упорядоченных структур несмотря на исключительно благоприятный размерный фактор и большое общее сходство взаимодействующих металлов. Причина этого пока не выяснена.

#### ЛИТЕРАТУРА ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО ЧТЕНИЯ

Barett C. B. Structure of Metals, 2-e ed, 1952, New-York—London (Melrow Hill).

Hume-Rothery W. and Raynor G. V. The Structure of Metals and Alloys, 3 ed, 1954, London (Institute of Metals); Юм-Розери В. и Рейнор Г., Структура металлов и сплавов, М., Металлургиздат, 1960.

Hansen M. and Anderko K. The Constitution of Binary Alloys, 1958, New-York-Toronto London (McGraw Hill); Хансен М. и Андерко К. Структура бинарных сплавов, М., Металлургиздат, 1962.

---

## ГЛАВА IX

# ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ФАЗЫ В СПЛАВАХ

### 1. Общие сведения

В металлических сплавах, таких, как например, сплавы меди с цинком (см. рис. 94), обычно образуется несколько промежуточных фаз, каждая из которых имеет собственную кристаллическую структуру. В таких случаях промежуточные фазы не имеют переменный состав, однако в ряде других систем (разумеется, не всегда) промежуточные фазы могут иметь строго определенный или почти определенный состав<sup>1</sup>.

Еще на ранних стадиях развития науки было много дискуссий по поводу того, основана ли каждая промежуточная фаза на определенном интерметаллическом соединении или нет. В настоящее время этот вопрос стал более ясным.

В кристалле алмаза силы межатомного взаимодействия приводят к образованию нормальных ковалентных связей, и мы можем в связи с этим считать кристалл за одну гигантскую молекулу. В металлах атомы связаны внешними электронами, числа которых не хватает для образования ковалентных связей. Если такой тип металлической связи считать за определенный вид химического взаимодействия, то металлический кристалл также можно считать гигантской молекулой и все промежуточные фазы в сплавах, так же как и первичные твердые растворы, можно рассматривать как включающие в себя химические сочетания, однако при этом нет необходимости представлять это как образование каких-либо индивидуальных молекул соединения.

С другой стороны, если допустить, что металлическая связь сама по себе не включает химической комбинации, то нет оснований считать, что некоторые промежуточные фазы (хотя и обладающие структурой, отличной от структуры металла-основы) не должны иметь атомы, связанные между собой силами той же

---

<sup>1</sup> В некоторых работах теперь ограничивается использование термина «интерметаллические соединения» по отношению к фазам почти определенного состава, однако общей согласованности по данному вопросу нет.



природы, что и в чистых металлах. В этих случаях следует ожидать непрерывного перехода от чисто металлических к чисто ковалентным или ионным соединениям.

## 2. Анализ с помощью кривых свободной энергии

Во всех сплавах стабильной равновесной структурой при каждой данной температуре является структура, обладающая минимальным значением свободной энергии. Для каждой промежуточной фазы свободная энергия является непрерывной функцией состава в пределах однофазной области, а в двух- и трехфазных областях определяется методом проведения общей касательной к кривым свободной энергии — состав для фаз, находящихся в равновесии.

Предположим, что в системе из двух металлов *A* и *B* образуется промежуточная фаза *X*. Если эта фаза имеет почти определенный состав, то кривая свободной энергии будет подниматься круто вверх по обе стороны от «состава соединения». Если существуют первичные твердые растворы, то для них зависимость свободной энергии от состава при данной температуре может быть такой, как показано на рис. 104. Составам между *A* и *a*, *B* и *b* соответствуют области твердых растворов, отличающихся наиболее стабильной структурой на основе *A* и *B* соответственно; обозначим их как  $\alpha$ - и  $\beta$ -твердые растворы. В интервале концентраций от *a* до *c* и от *d* до *b* наиболее устойчивыми являются двухфазные структуры ( $\alpha + X$ ) и ( $\beta + X$ ).

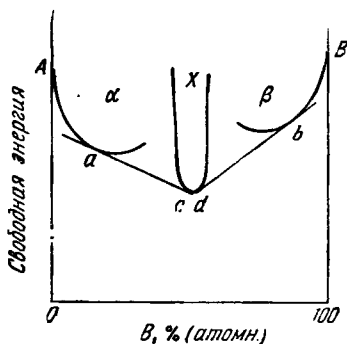


Рис. 104

В первом приближении можно считать, что кривые свободной энергии, приведенные на рис. 104, сохраняют свою форму при изменении температуры. Следовательно, при увеличении температуры кривая свободной энергии для *X* будет перемещаться вверх относительно соответствующих кривых для  $\alpha$  и  $\beta$ , что приведет к смещению точек *a* и *b* соответственно вправо и влево, и в результате области существования первичных твердых растворов расширяться. Это наиболее общий случай, однако, как было показано выше, в случае  $\alpha$ -латуней в интервале температур, где кривая ограниченной растворимости разделяет фазовые области  $\alpha$  и ( $\alpha + \beta$ ), наблюдается обратная картина.

Теперь рассмотрим случай, когда в системе *A*—*B* образуются первичные твердые растворы  $\alpha$  и  $\beta$  и две промежуточные фазы *X* и *Y*. Кривые свободной энергии для этого случая приведены на рис. 105, а. При этой температуре в интервале составов

между  $b$  и  $c$  будет однофазная область  $X$ , а между  $d$  и  $e$  — область  $Y$ . Все сплавы, лежащие по составу между точками  $c$  и  $d$ , будут иметь двухфазную структуру ( $X + Y$ ).

Теперь можно предположить, что в другой системе  $AC$  кривые свободной энергии для  $\alpha$ -твердого раствора и фазы  $X$  сохраняют такое же положение, как и в системе  $A-B$ , а соответствующая кривая для фазы  $Y$  относительно перемещается вниз (т. е. фаза  $Y$  относительно более стабильна). Очевидно, при этом точка  $c$  будет сдвигаться влево (рис. 105, б), а граница, отделяющая однофазную область  $X$  от двухфазной ( $X + Y$ ), бу-

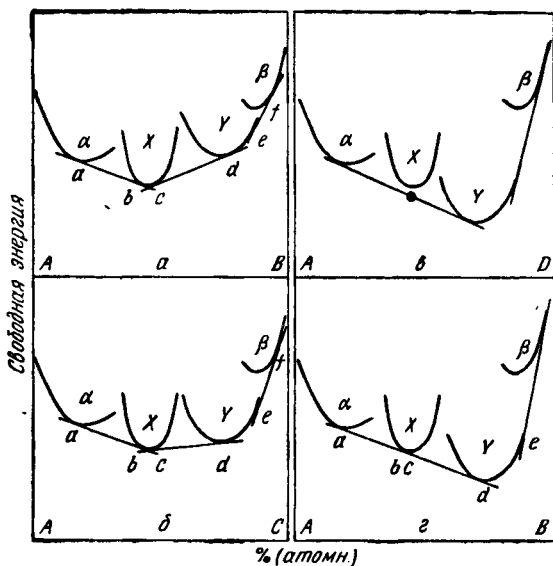


Рис. 105

дет смещаться в область концентраций с большим содержанием компонента  $A$ . По такому принципу, если в системах  $A-B$ ,  $A-C$ ,  $A-D$ ... образуются те же фазы  $\alpha$ ,  $X$  и  $Y$  и если по какой-либо причине (размерный фактор, электронная концентрация) фаза  $Y$  окажется более стабильной при переходе от  $A-B$  к  $A-C$  и т. д., то граница однофазной области  $X$  со стороны, более удаленной от  $A$ , будет перемещаться влево так, как это показано на рис. 105, б.

Наконец, если в системе  $A-D$  кривая свободной энергии  $Y$ -фазы настолько низка, что общая касательная к кривым свободной энергии фаз  $Y$  и  $\alpha$  пройдет ниже соответствующей кривой для фазы  $X$ , то эта последняя фаза окажется нестабильной в данной системе (рис. 105, в).

Причиной вышеописанных изменений на рис. 104 в ряду  $a \rightarrow b \rightarrow в$  являются различия в природе элементов  $B$ ,  $C$  и  $D$ .

Поскольку влияние температуры на положение кривых свободной энергии для различных фаз различно, то вполне можно допустить, что изменения, подобные описанным (см. рис. 105)  $a \rightarrow b \rightarrow v$  могут происходить в одной и той же системе при изменении температуры. При этом возможен случай, когда при какой-то данной температуре  $T_1$  ко всем трем кривым свободной энергии фаз  $\alpha$ ,  $X$  и  $Y$  можно провести одну общую касательную. В этом случае, очевидно, точки  $b$  и  $v$  должны совпадать. Кривые свободной энергии при этой температуре располагаются так, как это показано на рис. 105, г. Очевидно, при этом все три твердые фазы ( $\alpha$  состава  $a$ ,  $X$  состава  $b, c$  и  $Y$  состава  $\alpha$ ) должны находиться в равновесии. При повышении температуры выше  $T_1$  относительное перемещение кривых сво-

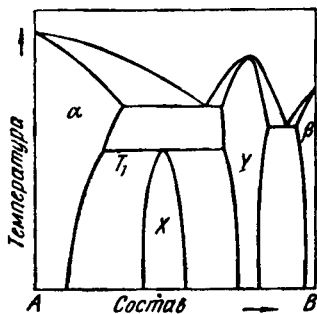


Рис. 106

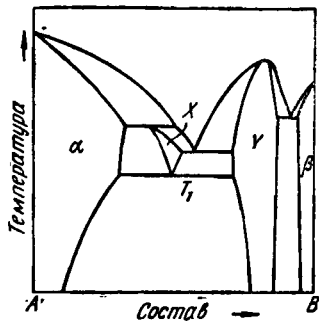


Рис. 107

бодной энергии должно привести к случаю, показанному на рис. 105, в, когда фаза  $X$  должна исчезать; очевидно, в данном случае можно было бы наблюдать, как при нагреве выше температуры  $T_1$  фаза  $X$  разлагается. Равновесная диаграмма состояния для такого случая приведена на рис. 106. При охлаждении ниже температуры  $T_1$  фаза  $X$  образуется в результате взаимодействия  $\alpha$ - и  $Y$ -фаз. Такое превращение по аналогии с перитектическим (см. рис. 86) названо перитектоидным. Совершенно очевидно, что если относительное изменение положения кривых свободной энергии, подобное показанному на рис. 105 ( $b \rightarrow v$ ), происходит не при повышении, а при понижении температуры ниже  $T_1$ , то, очевидно,  $X$ -фаза должна разлагаться при охлаждении ниже этой температуры. На рис. 107 приведена диаграмма состояния, соответствующая этому случаю.

В данном случае фаза  $X$  при охлаждении претерпевает эвтектоидный распад  $X_{\text{тверд}} \rightarrow \alpha_{\text{тверд}} + Y_{\text{тверд}}$  и при этом форма равновесной диаграммы состояния аналогична той, которая имеется в эвтектической системе с той только разницей, что роль жидкости играет твердая фаза  $X$ . Таким образом, изменение свободной энергии фаз при изменении температуры и со-

става отражается как на форме равновесной диаграммы состояния, так и на положении границ раздела между фазовыми областями при различных температурах.

Рассмотрение кривых свободной энергии позволяет также объяснить тот случай, когда в данной системе образуется промежуточная фаза, структура которой строится на основе соединения с определенным соотношением компонентов, хотя состав, отвечающий этому соотношению, лежит за пределами области гомогенности данной фазы. Например, в системе алюминий—медь образуется промежуточная фаза, которую часто обозначают как  $\text{CuAl}_2$  (иногда еще употребляют обозначение  $\theta$ -фаза). Кристаллическая структура этой фазы основана на том, что отношение между числом атомов меди и алюминия равно 1:2,

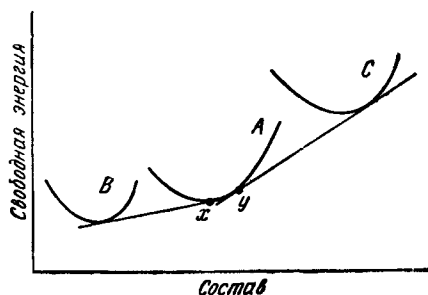


Рис. 108

однако состав, ограничивающий предел существования  $\theta$ -фазы, несколько сдвинут от этого соотношения в сторону алюминия. Рентгеноструктурные исследования показывают, что структура  $\theta$ -фазы отклоняется от гипотетической  $\text{CuAl}_2$  и при этом часть атомов алюминия замещается медью. В таком случае кристаллографы считают, что эта фаза представляет собой твердый раствор на основе соединения

$\text{CuAl}_2$  даже несмотря на то, что это соединение не обнаруживается как гомогенный сплав.

Объяснение этого явления с помощью кривых свободной энергии следующее. Во многих случаях можно ожидать, что свободная энергия промежуточной фазы при простом соотношении между числом атомов разного сорта должна быть минимальной, поскольку при этом обеспечивается наиболее выгодная упаковка атомов в кристаллической решетке. На рис. 108 схематически показана кривая свободной энергии промежуточной фазы A, причем минимум на этой кривой как раз соответствует составу с простым соотношением между числами атомов разного сорта. Предположим, что этот минимум лежит относительно выше и ниже соответствующих минимумов на кривых свободной энергии фаз B и C. В этом случае, проведя общие касательные к кривым свободной энергии, нетрудно убедиться, что однофазная область, соответствующая фазе A, располагается по составу несколько правее этого минимума. Поэтому более устойчивой структурой для сплава с простым соотношением компонентов должна быть двухфазная структура (B+A), тогда как сплавы, располагающиеся по составу несколько правее минимума, будут однофазными.

### 3. Соединения нормальной валентности: частично ионные соединения

В большинстве случаев интерметаллические фазы образуются не по правилу нормальной валентности. Это подтверждается хотя бы тем, что большинство этих фаз — проводники электричества. У обычных химических соединений металлические свойства отсутствуют, так как все внешние электроны металлических атомов связаны в стабильные группы и образуют ионные или ковалентные связи. Нормальные валентные связи образуются вследствие того, что совершенно определенное число электронов (обычно восемь) образуют устойчивую группировку (октет) и на образование этой группировки обычно идут все внешние электроны. Очевидно, если та или иная часть электронов остается свободной и образуется истинно металлическое вещество, то соотношение компонентов будет, как правило, отличаться от того, которое должно быть в нормальных химических соединениях.

Однако имеется ряд соединений (таких, как например,  $Mg_2Sn$ ,  $Mg_2Pb$ ,  $Mg_3Sb_2$ ), которые образуются по правилам нормальной валентности. Эти соединения, как правило, включают в себя один сильно электроотрицательный элемент.

Некоторые из этих соединений (такие, как например,  $Mg_2Pb$ ) являются истинно металлическими проводниками, а другие — полупроводниками. На этом классе соединений можно проследить непрерывный переход от изоляторов к полупроводникам и металлическим проводникам.

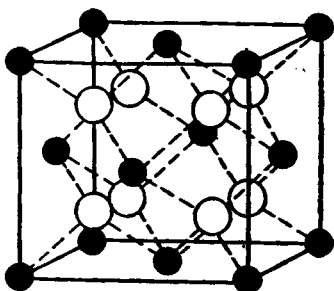
#### *Соединения типа $AB$ со структурой хлористого натрия*

Структура хлористого натрия уже была приведена на рис. 4 (см. стр. 27). Ее можно представить себе как состоящую из двух гранецентрированных кубических структур, вставленных одна в другую таким образом, что вдоль ребра куба чередуются ионы натрия и хлора. Такую же структуру имеет окись магния  $MgO$ , где имеются ионы  $Mg^{+2}$  и  $O^{2-}$ . Структурой такого типа обладают многие сульфиды, селениды и теллуриды двухвалентных металлов (например,  $MgSe$ ,  $MnSe$ ,  $SnTe$ ,  $PbTe$ ), обладающие металлическими или полупроводниковыми свойствами.

#### *Соединения типа $AB_2$ со структурой флюорида кальция*

Если соль имеет формулу типа  $AB_2$ , то, как правило, она обладает кристаллической структурой типа флюорита кальция, которая приведена на рис. 109. Эта структура представляет собой кубическую гранецентрированную решетку, образованную ионами кальция, в которую вставлена простая кубическая ре-

шетка, образованная ионами фтора таким образом, что каждый ион фтора оказывается тетраэдрически окруженным ионами кальция. В таких соединениях, как  $Mg_2Sn$ , на каждый атом металлоида приходится два металлических атома, и поэтому



○ - F      ● - Ca

Рис. 109. Структура  $CaF_2$

структуру такого соединения следует считать антиизоморфной структуре  $CaF_2$ , потому что электроположительные атома магния занимают места электроотрицательного фтора в решетке  $CaF_2$ . Все эти частично ионные интерметаллические соединения обнаруживают тенденцию к повышению температуры плавления при усилении электроположительности металла и электроотрицательности металлоида. Это иллюстрируется рис. 110, где срав-

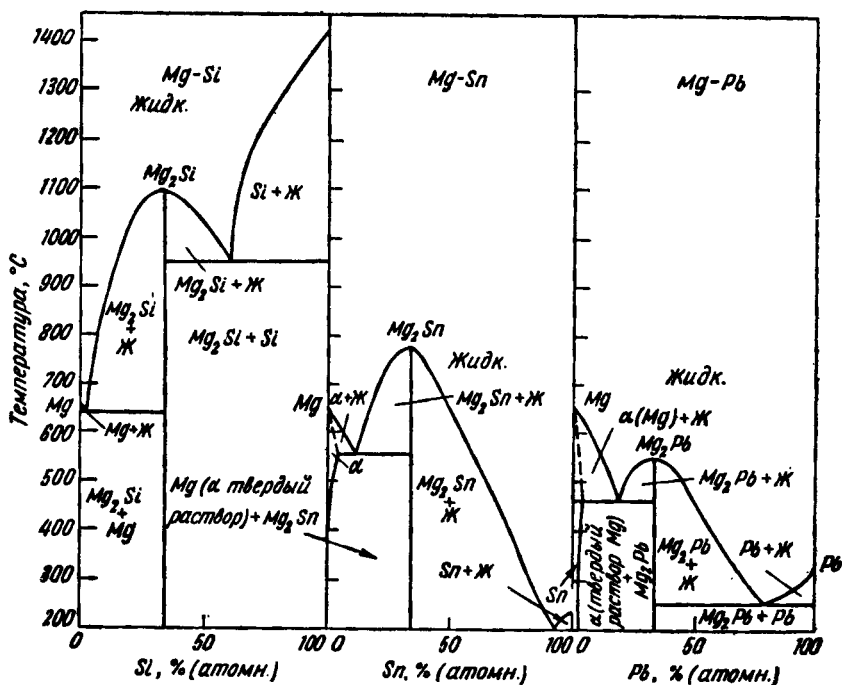


Рис. 110

ниваются диаграммы состояния систем магний—кремний, магний—олово и магний—свинец. Соединения типа  $Mg_2Si$  можно рассматривать как солеобразные соединения слабоэлектроотрицательных элементов. Во многих случаях эти соединения нельзя считать нормальными интерметаллическими соединениями,

однако они могут постепенно стать ими по мере того, как атом металлоида становится все менее электроотрицательным. Так, например, соединение  $Mg_2Sn$  имеет высокое удельное электро-сопротивление и ведет себя как полупроводник, тогда как у соединения  $Mg_2Pb$  электросопротивление составляет лишь  $1/188$  от сопротивления  $Mg_2Sn$  и оно растет при увеличении температуры так же, как и в чистых металлах.

Эти соединения можно также рассматривать несколько с иной точки зрения. Ниже будет показано, что в некоторых системах при условии благоприятного размерного фактора образуются интерметаллические фазы, у которых оказывается вполне определенное отношение числа валентных электронов к числу атомов, т. е. вполне определенная электронная концентрация. Такие фазы часто называют электронными соединениями. Формула  $Mg_2Sn$  отвечает электронной концентрации  $8/3$ . Тройные соединения, такие, как например,  $Li$ ,  $Mg$ ,  $As$ , обладающие структурой, антизomorphicной структуре флюорида кальция, также имеют электронную концентрацию, равную  $8/3$ , если считать, что все атомы проявляют нормальную валентность ( $Li-1$ ,  $Mg-2$ ,  $As-5$ ). Еще более значительным представляется существование соединения  $Li_3AlN_2$  с электронной концентрацией  $16/6=8/3$ , т. е. сохраняется вполне определенная электронная концентрация.

#### 4. Соединения с нормальной валентностью: ковалентные кристаллы

Следующий класс соединений с нормальной валентностью характеризуется жесткими направленными связями, аналогичными по своей природе связям в решетке алмаза. При этом каждый атом оказывается окруженным четырьмя другими, с которыми он связан нормальными ковалентными связями из двух электронов; следовательно, в данном случае электронная концентрация равна 4. Например, в соединении  $AlSb$  каждый атом алюминия имеет три электрона, а каждый атом сурьмы — пять. Следовательно, на два атома приходится восемь электронов и, таким образом, электронная концентрация равна четырем. Эти соединения кристаллизуются в решетку цинковой обманки (рис. 111, а), которая совершенно аналогична решетке алмаза, с той лишь разницей, что атомы углерода заменены атомами двух сортов: цинка и серы.

В ряду элементов медь—цинк—галлий—германий—мышьяк — селен — бром — германий кристаллизуется в решетке алмаза и имеет электронную концентрацию, равную четырем. Совершенно очевидно, что точно такую же электронную концентрацию должны иметь соединения  $GaAs$ ,  $ZnSe$ ,  $CuBr$ . Все эти соединения кристаллизуются в решетке цинковой обманки. Другие соединения этого класса имеют структуру вюрцита, приведенную на рис. 111, б, в которой каждый атом имеет четырех

ближайших соседей, располагающихся тетраэдрически. Эти две серии соединений можно представлять как нормальные ковалентные соединения слабоэлектроотрицательных элементов. Эквивалентные соединения со структурой цинковой обманки или вюрцита образуются между элементами V группы (азот, фосфор, мышьяк, сурьма) и III группы (алюминий, галлий, индий). Такую же структуру имеют некоторые сульфиды, селениды и теллуриды. Некоторые соединения имеют две модификации структуры: цинковой обманки и вюрцита, а соединение  $MnSe$ , помимо этого, имеет еще третью модификацию с решеткой хлористого натрия. Многие из упомянутых соединений, такие, как например,  $GaAs$ ,  $InSb$  и др., представляют огромный интерес

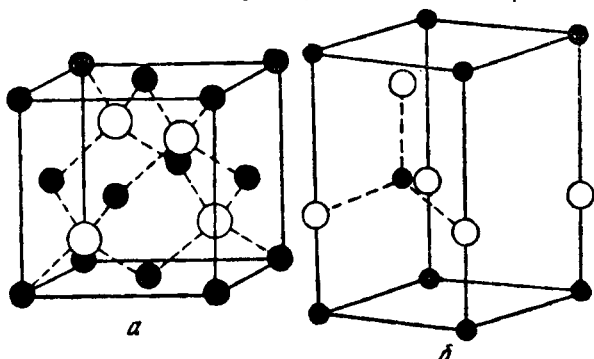


Рис. 111. Структура:  
*a* — сфалерита; *b* — вюрцита

как полупроводники с ценными свойствами, которые зависят от ширины запрещенной зоны, отделяющей электроны валентной зоны (образующие полный октет) от следующей зоны незанятых состояний.

В ряду соединений  $GaAs \rightarrow ZnSe \rightarrow CuBr$  слева направо увеличивается различие в электрохимической природе компонентов, образующих соединения. Бромид меди можно отнести к ковалентным соединениям, однако часть электронов в кристалле этого соединения не распределяется равномерно между двумя атомами, концентрируясь в большей степени около электроотрицательного атома брома. Следовательно, соединение  $CuBr$  представляет собой вид промежуточного соединения между чисто ковалентным и ионным. Таким образом, в ряду  $Ge \rightarrow GaAs \rightarrow CuBr$  слева направо возрастает ионная компонента связи.

## 5. Электронные соединения

Рассмотрим теперь промежуточные фазы, образуемые нормальными металлами, которые практически не отличаются один от другого по своим электрохимическим свойствам. В связи с этим рассмотрим в первую очередь равновесную диаграмму со-



стояния системы медь—цинк (см. рис. 94). Из этой диаграммы видно, что имеется широкая область  $\alpha$ -твердого раствора цинка в меди, простирающаяся до предела растворимости, за которым начинается выделение  $\beta$ -фазы. Это фаза переменного состава, область гомогенности которой располагается по составу в районе эквиатомного соотношения компонентов ( $\text{CuZn}$ ) и имеет кубическую объемноцентрированную структуру. При низких температурах эта фаза, обычно обозначаемая  $\beta'$ , имеет упорядоченную структуру типа хлористого цезия (см. рис. 100), тогда как при более высоких температурах эта структура характеризуется более или менее хаотичным распределением компонентов в общей решетке, хотя ближний порядок, очевидно, сохраняется.

При дальнейшем увеличении содержания цинка в сплаве появляется  $\gamma$ -фаза. Это также фаза переменного состава, имеющая характерную кристаллическую структуру. Элементарная ячейка объемно-центрированного куба содержит два атома. Если сложить вместе 27 таких ячеек, то получится одна большая кубическая ячейка, имеющая период, равный утроенному периоду маленькой ячейки, и содержащая  $27 \times 2 = 54$  атома.

Теперь если из этой ячейки удалить атомы, располагающиеся в вершинах и в центре большого куба<sup>1</sup>, то в результате получится структура  $\gamma$ -латуни, содержащая 52 атома в элементарной ячейке и слегка деформированная для компенсации пустых мест в решетке, образовавшихся в результате удаления двух атомов на ячейку. При еще большем содержании цинка (см. рис. 94) образуется  $\delta$ -фаза, имеющая область гомогенности в узком интервале концентраций и устойчивая только при высоких температурах. Ранее считали, что кристаллическая структура этой фазы имеет дефектную решетку объемно-центрированного куба (т. е. представляет обычную объемноцентрированную структуру, в которой часть атомов отсутствует), однако в более поздней работе было показано, что на самом деле  $\delta$ -фаза обладает дефектной  $\gamma$ -структурой. Таким образом, оказывается, что в ряду  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta$  кристаллическая структура становится все менее и менее плотноупакованной. Однако при дальнейшем увеличении содержания цинка намечается обратная тенденция и  $\epsilon$ -фаза имеет более или менее неупорядоченную плотноупакованную гексагональную структуру с отношением осей  $\sim 1,7$ .

При анализе сплавов меди, серебра и золота с элементами коротких периодов и подгрупп В было обнаружено присутствие описанных выше фаз, которые всегда располагаются на диаграмме состояния в указанном порядке. На рис. 95 (см. стр. 150) приведена диаграмма состояния системы медь—галлий. В данном случае  $\beta$ -фаза устойчива только при высоких температурах,

<sup>1</sup> Это эквивалентно удалению двух атомов из элементарной ячейки, так как каждый атом, располагающийся в вершине, принадлежит одновременно восьми элементарным ячейкам.

однако общий характер хода границ существования этой фазы такой же, как и у  $\beta$ -фазы в системе медь—цинк: в обоих случаях наблюдается расширение концентрационного интервала существования этих фаз по мере увеличения температуры. В системе медь—галлий также имеется и  $\gamma$ -фаза, структура которой в общем такая же, как и у  $\gamma$ -фазы в системе медь—цинк, однако в данном случае эта фаза имеет три модификации обозначенные  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$ , причем структура  $\gamma_3$ -модификации является дефектной  $\gamma$ -структурой и в этом отношении она до некоторой степени аналогична структуре  $\delta$ -фазы в системе медь—цинк.

В системе медь—олово в области концентраций около 16% (атомн.) образуется  $\beta$ -фаза переменного состава, имеющая кубическую объемноцентрированную структуру. При очень незначительном увеличении содержания олова [до 20% (атомн.)] образуется фаза, обозначенная  $\delta$ , но имеющая структуру, аналогичную структуре  $\gamma$ -латуни. В области составов около 25% (атомн.) Sn образуется  $\epsilon$ -фаза с орторомбической структурой, которую, однако, можно рассматривать как сверхструктуру гексагональной плотноупакованной решетки; таким образом, структура этой фазы в общем аналогична структуре  $\delta$ -фазы в системе медь—цинк.

В 1926 г. Юм-Розери было показано, что  $\beta$ -фаза появляется на диаграммах состояния такого типа при достижении состава, отвечающего постоянному отношению числа валентных электронов к числу атомов, равному  $3/2$ .

Таким образом, в системах медь—цинк, медь—галлий и медь—олово образуются  $\beta$ -фазы переменного состава, однако в грубом приближении они соответствуют соотношению компонентов в формулах:  $\text{CuZn}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Ga}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Sn}$ , при котором отношение числа валентных электронов к числу атомов или электронной концентрации  $3/2 = 1,5$ .

В дальнейшем Вестгрен и Брэдли показали, что  $\gamma$ -фазы появляются при достижении значения электронной концентрации  $21/13 = 1,61$ . Эти фазы также имеют переменный состав, включающий, однако, концентрации, соответствующие формулам  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ,  $\text{Cu}_9\text{Ga}_4^*$  и  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ .

Плотнупакованные гексагональные фазы появляются при электронной концентрации  $7/4 = 1,75$  (т. е.  $\text{CuZn}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ).

Фазы такого типа называются электронными соединениями и их структура зависит главным образом от электронной концентрации.

Впервые возможность получения тройных электронных соединений показал Брэдли. В сплавах меди, цинка и алюминия при соотношении компонентов, отвечающем электронной концен-

\* В работе Вестгрена и Брэдли рассматривалась фаза  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ , а аналогичная ей фаза  $\text{Cu}_9\text{Ga}_4$  была обнаружена позднее.

трации 21/13, была обнаружена фаза с типичной структурой  $\gamma$ -латуни.

В работе Экмана была показана возможность образования фаз со структурами подобного типа в сплавах, переходных металлов VIII группы с элементами подгрупп В; при этом закономерности образования этих фаз хорошо укладываются в описанную выше схему, если допустить, что переходный металл имеет нулевую валентность. Примером может служить фаза  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ , которая имеет структуру  $\gamma$ -латуни. В общем случае эта фаза переменного состава, при рассмотрении которой лучше считать, что переходный металл имеет какую-то низкую валентность.

Существование электронных соединений было объяснено Джонсом с позиций электронной теории металлов. В этой работе различие между атомами игнорируется и считается, что структура сплава целиком определяется соотношением энергий электронов в периодических полях различной конфигурации. Разумеется, это очень грубое приближение, и систематический анализ диаграмм состояния показывает, что подход с точки зрения электронной концентрации осложняется влиянием размерного и электрохимического факторов.

Обычно электронные соединения образуются только при достаточно благоприятном размерном факторе, однако в данном случае пределы, ограничивающие размерный фактор, менее жестки, чем при образовании первичных твердых растворов. Например, в системе медь—кадмий атомный диаметр кадмия находится практически за пределами благоприятной зоны для меди (см. рис. 80), в связи с чем первичные твердые растворы кадмия в меди очень ограничены. Тем не менее в этой системе образуется типичная  $\gamma$ -фаза  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ . Однако очень тщательное рентгенографическое исследование структуры этой фазы, проведенное Брэдли, показало, что хотя в обоих чертах она и соответствует структуре  $\gamma$ -типа, точное атомное распределение в ней все-таки несколько отличается от того, которое имеется в структуре фазы  $\text{Cu}_5\text{Sn}_8$ , образованной компонентами с весьма благоприятным размерным фактором. Согласно принципу электронной концентрации, для образования бинарного электронного соединения в сплавах меди, серебра и золота с элементами II, III и IV группы их необходимо вводить в количествах<sup>1</sup>, которые относятся между собой как  $2 \frac{1}{1} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}$  соответственно, так как атомы двух-, трех и четырехвалентных элементов имеют на один, два и три электрона соответственно больше, чем атомы меди, серебра и золота. Практически эта простая зависимость обычно

<sup>1</sup> Имеется в виду содержание в атомных процентах.

<sup>2</sup> Это тот же принцип, согласно которому определяли величину предельной растворимости при образовании первичных твердых растворов.

нарушается в результате влияния искажений кристаллической решетки, тем не менее обнаруживается совершенно явная тенденция к уменьшению концентрации второго компонента при увеличении его валентности. Обнаруживается также явная тенденция к уменьшению предельной концентрации образования электронного соединения при увеличении разницы в величине атомных диаметров двух взаимодействующих металлов. Электронные соединения образуются очень редко, если значение размерного фактора превышает 20%.

## 6. Электронные соединения типа $3/2$

Как было показано, выше,  $\beta$ -фаза с характерной кубической объемноцентрированной структурой появляется при достижении значения электронной концентрации  $3/2$ , хотя, вообще говоря, это не единственно возможная структура для данной электронной концентрации. В системе медь—галлий  $\beta$ -фаза устойчива только при высоких температурах и распадается при понижении температуры на две фазы, обозначенные  $\zeta$  и  $\zeta'$ , которые имеют гексагональную плотноупакованную структуру<sup>1</sup>. В других системах (таких, как например, серебро—алюминий) при электронной концентрации  $3/2$  образуется фаза со структурой  $\beta$ -марганца. Ее можно обозначить  $\mu$ -фаза в отличие от объемноцентрированной кубической  $\beta$ -фазы и ее образование можно объяснить с помощью электронной теории.

Увеличение валентности растворенного элемента благоприятствует вырождению  $\beta$ -фазы и замене ее фазами  $\zeta$  или  $\mu$ . Наиболее наглядно это проявляется в ряду систем: медь—цинк, медь—галлий и медь—германий (см. рис. 87). Первая система (медь—цинк) при электронной концентрации  $3/2$  имеет только фазу  $\beta$  или  $\beta'$ . В системе медь—галлий  $\beta$ -фаза устойчива только при высоких температурах, а при низких распадается на  $\zeta$  и  $\zeta'$ . И, наконец, в системе медь—германий при электронной концентрации  $3/2$   $\beta$ -фаза вовсе не образуется, а существует только  $\xi$ -фаза. Причина этого пока неизвестна.

Увеличение температуры способствует повышению устойчивости  $\beta$ -фазы по сравнению с фазами  $\zeta$  или  $\mu$ . Известно много систем, в которых  $\beta$ -фаза оказывается устойчивой при высоких температурах, а  $\mu$  или  $\zeta$ -фаза при низких, тогда как примеры обратной картины неизвестны. Можно показать, что относительно рыхлая кубическая объемноцентрированная структура сохраняет устойчивость в условиях аномально больших амплитуд колебаний атомов в определенных кристаллографических направлениях. При высоких температурах это приводит к аномально высоким значениям величины энтропии  $S$ ; так как сво-

<sup>1</sup> Фаза  $\zeta'$  имеет, по всей вероятности, упорядоченную гексагональную плотноупакованную структуру.

бодная энергия  $G = U - TS + PV$ , то в результате при высоких температурах обнаруживается тенденция к ее понижению и, таким образом, становится понятным, почему  $\beta$ -фаза устойчива при повышенных температурах.

Увеличение размерного фактора способствует проявлению тенденции к изменению состава  $\beta$ -фазы и уменьшению электронной концентрации. Можно легко представить себе, что сравнительно рыхло упакованная объемноцентрированная кубическая структура способна растворить большее число атомов другого элемента, чем гексагональная плотноупакованная структура. Выше было показано, что  $\gamma$ -структура, представляющая собой искаженную дефектную кубическую объемноцентрированную структуру, способна более легко усваивать атомы иного размера, чем просто объемноцентрированная кубическая структура. При наличии больших атомов растворяемого элемента мы можем, следовательно, ожидать, что свободная энергия  $\beta$ -фазы будет расти быстрее, чем свободная энергия  $\gamma$ -фазы, а это должно привести к сдвигу состава  $\beta$ -фазы в направлении меньших значений электронной концентрации. В отдельных случаях (медь—олово, медь—индий) состав  $\beta$ -фазы соответствует значению электронной концентрации меньше  $3/2$ , и это понятно, так как хорошо объясняется влиянием размерного фактора.

## 7. Дефектные электронные соединения

Выше уже было отмечено, что существование электронных соединений связано с определенным отношением числа валентных электронов к числу атомов, т. е. с электронной концентрацией. Строго говоря, это неправильно, и, согласно электронной теории металлов, при анализе необходимо учитывать число электронов на элементарную ячейку кристаллической структуры, потому что энергия электронов в кристаллической решетке зависит от их взаимодействия с периодическим полем решетки и, следовательно, определяется элементарной ячейкой. В электронных соединениях с решеткой, у которой все узлы заняты атомами, число электронов на атом связано простым соотношением с числом электронов на элементарную ячейку, и это дает возможность внести простую эмпирическую поправку в правило электронной концентрации. Однако имеется много примеров электронных соединений с дефектной кристаллической структурой (т. е. с такой кристаллической решеткой, не все узлы которой заняты атомами), и в таких случаях необходимо контролировать число электронов на элементарную ячейку.

В системе никель—алюминий в области составов, отвечающей эквиаtomному соотношению компонентов (NiAl), образуется упорядоченная  $\beta'$ -фаза. Если считать, что никель имеет нулевую валентность, то состав этой фазы соответствует электронной концентрации  $3/2$ , или 3 электрона на элементарную ячейку, ко-

торая содержит два атома. Обнаружено, что при уменьшении содержания алюминия изменение состава сопровождается обычным замещением алюминия никелем. Однако при увеличении содержания алюминия изменение состава приводит к такому заполнению углов решетки атомами никеля, что при этом число электронов на элементарную ячейку остается постоянным, равным 3. Аналогичный эффект наблюдается в случае  $\gamma$ -фазы в системе медь—галлий, где увеличение содержания галлия приводит к образованию вакантных узлов в кристаллической решетке, так что при этом число электронов на элементарную ячейку остается постоянным (около 88). В системе медь—алюминий  $\gamma$ -фаза обнаруживает точно такой же эффект, однако в ряде других систем все обстоит далеко не так просто. Так, например, в тройной системе медь—никель—алюминий в результате взаимодействия двойных  $\beta$ -фаз систем медь—алюминий и никель—алюминий образуется тройная  $\beta$ -фаза, в структуре которой появляются вакансии за счет никеля при постоянном отношении числа валентных электронов к числу атомов. Однако процесс образования вакансий не является непрерывным настолько, чтобы при этом сохранялось постоянство числа валентных электронов на элементарную ячейку.

#### 8. Некоторые промежуточные фазы на основе переходных металлов

На рис. 112 приведена равновесная диаграмма состояния железо—хром. Со стороны железа образуется ограниченный твердый раствор хрома в  $\gamma$ -железе. Диаграмма состояния такого типа называется «петлеобразной». Твердые растворы на основе  $\alpha$ - и  $\delta$ -модификаций железа сливаются и образуют непрерывные ряды твердых растворов, имеющих кубическую объемноцентрированную структуру. При низких температурах образуется эквиатомная фаза, обозначенная  $\sigma$ , которая имеет важное практическое значение, так как, будучи сама твердой и хрупкой, она сильно влияет на механические свойства сложных сталей при выделении ее в результате неправильной термообработки. Кристаллическая структура  $\sigma$ -фазы показана на рис. 113. Это тетрагональная структура, в которой горизонтальные плоские сетки атомов проходят в базисных плоскостях, а также посередине элементарной ячейки; атомы этих слоев, вероятно, располагаются по вертикали один над другим, однако точно это не установлено. В промежутках между этими слоями проходят еще слои атомов, распределенных в плоской сетке по типу гексагональной структуры. По всей вероятности эта структура такая же, как у  $\beta$ -урана.

Если воспользоваться термином «внешние электроны» в том смысле, который вкладывается в это понятие при описании стабильной  $(1,5)^2 (2,5)^2 (2p)^6 (3s)^6 (3p)^6$ -электронной структу-

ры аргона, то окажется, что эквивалентный сплав железо—хром имеет семь внешних электронов на атом. По-видимому, это соответствует критической стадии в образовании электронных структур в кристаллах переходных металлов, что подтверждается образованием сложных структур  $\alpha$ - и  $\beta$ -марганца. Обнаружено, что  $\sigma$ -фаза образуется во многих системах сплавов элементов V A и VI группы с элементами VIII группы с марганцем. Примерные концентрационные пределы существования  $\sigma$ -фазы в сплавах, содержащих элементы VI A группы, показаны на рис. 114. Из этой схемы видно, что для данного элемента VI A группы состав  $\sigma$ -фазы сдвигается справа налево по мере изменения номера группы второго элемента в следующей последовательности: VII A  $\rightarrow$  VIII A  $\rightarrow$  VIII B. Это могло бы служить отправным моментом в предсказании появления  $\sigma$ -фазы, если бы она характеризовалась определенным числом внешних электронов на атом и была бы, таким образом, аналогична электронным соединениям. Были сделаны многие попытки обобщения состава  $\sigma$ -фаз с помощью схемы перемен-

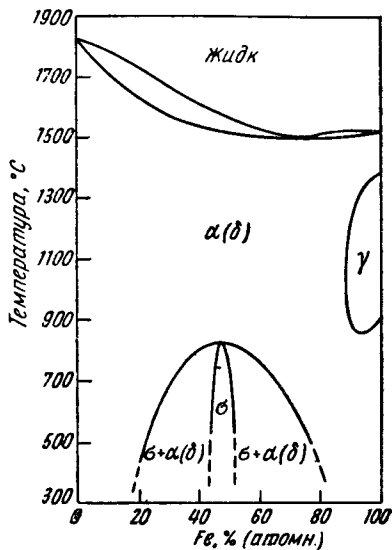


Рис. 112. Равновесная диаграмма состояния железа—хром. Двухфазная область ( $\alpha + \gamma$ ) очень узка и поэтому обозначена одной линией

ной валентности переходных металлов, а также с помощью дырочной гипотезы Полинга. Исследование показало, что в настоящее время нет единой теории (на основе представлений о валентности или о  $d$ -вакансиях), которая позволяла бы рассчиты-

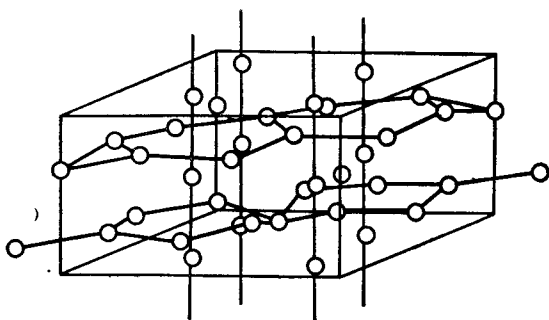


Рис. 113. Кристаллическая структура  $\sigma$ -фазы

вать валентности переходных металлов, а также с помощью дырочной гипотезы Полинга. Исследование показало, что в настоящее время нет единой теории (на основе представлений о валентности или о  $d$ -вакансиях), которая позволяла бы рассчиты-

вать составы  $\sigma$ -фаз в сплавах. Правда, в работе Франка и Каснера была показана возможность объяснения особенностей образования некоторых  $\sigma$ -фаз с помощью представлений об упаковке шаров разного размера. Однако мало вероятно, чтобы такой сложный процесс, как образование  $\sigma$ -структур, определялся только размерным фактором. По всей вероятности, в данном случае, так же как и в случае образования  $\gamma$ -структур, рассмотренных на стр. 168, можно считать, что  $\sigma$ -фазы — это электронные соединения, у которых состав и точное расположение

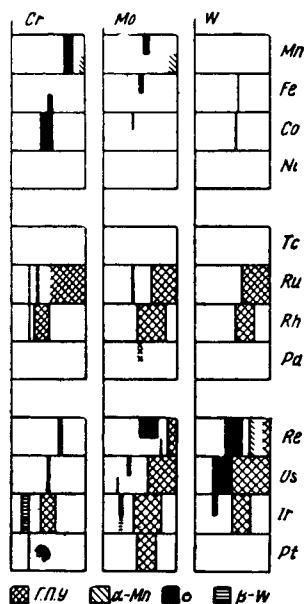


Рис. 114. Диаграмма, схематически показывающая последовательность возникновения фаз, которые образуются в двойных системах хрома, молибдена и вольфрама с элементами VII и VIII групп:

$\sigma$ -фаза обнаруживает последовательный сдвиг справа налево при переходе от марганца к кобальту и от ренния к иридию. Гексагональные плотноупакованные фазы в общем случае обнаруживают такую же тенденцию. В каждой системе (хотя иногда некоторые фазы и отсутствуют) всегда сохраняется следующая последовательность чередования фаз:

о.ц.к.  $\rightarrow$   $\beta$ -W  $\rightarrow$   $\sigma$   $\rightarrow$   $\alpha$ -Mn  $\rightarrow$  г.п.у.  $\rightarrow$  г.ц.к.

атомов в кристаллической решетке зависят от изменения размерного фактора.

Во втором и третьем длинных периодах периодической системы элементов Д. И. Менделеева в ряду элементов V A, VI A, VII A и VIII A групп наблюдается следующая последовательность изменения кристаллической структуры: о.ц.к.  $\rightarrow$  г.п.у.  $\rightarrow$  г.ц.к. Гексагональная плотноупакованная структура является промежуточной между весьма стабильной кубической объемноцентрированной структурой, характерной для элементов V A и VI групп, и кубической гранцентрированной структурой, свойственной элементам VIII B и VIII C групп. Последние работы показали, что в сплавах элементов V A и VI A групп с элементами групп VIII B и VIII C образуются промежуточные фазы с гексагональной плотноупакованной структурой. Примерные концентрационные пределы их существования показаны на рис. 113. Можно было бы считать, что закономерность в изме-



нении состава этих фаз такая же, как и в случае  $\sigma$ -фаз, если бы образование гексагональной плотноупакованной структуры определялось постоянством числа внешних электронов на атом, хотя, вообще говоря, параллелизм в данном случае не очень строгий. Несмотря на неопределенность «валентности» переходных металлов (см. стр. 111), можно все же считать, что образование фаз с гексагональной плотноупакованной структурой в большей степени зависит от номера группы<sup>1</sup> компонентов, чем от определенной электронной концентрации.

## 9. Фазы Лавеса

Электронные соединения представляют собой определенный класс соединений, у которых при достаточно благоприятном размерном факторе решающую роль в образовании определенной кристаллической структуры играет электронная концентрация

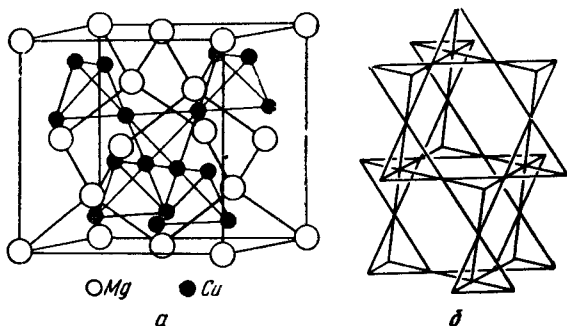


Рис. 115. Структура  $MgCu_2$

или, точнее, число электронов на элементарную ячейку. Некоторые различия расположения атомов в структуре  $\gamma$ -фаз  $Cu_5Zn_8$  и  $Cu_5Gd_8$  иллюстрирует влияние размерного фактора, в связи с чем естественно предположить существование в некоторых системах таких промежуточных фаз, структура которых в основном определяется соотношением размеров атомов компонентов. К таким фазам относятся фазы Лавеса<sup>2</sup>, которые являются интерметаллическими соединениями с общей формулой  $AB_2$ , где  $A$  — атом большого, а  $B$  — маленького размера. Соотношение между размерами атомов, за немногими исключениями, составляет величину примерно 1,2.

Самым простым представителем фаз Лавеса является  $MgCu_2$ , структура которой приведена на рис. 115, *a*. В этой структуре маленькие атомы меди занимают вершины тетраэдр-

<sup>1</sup> Это позволяет сделать обобщение на основе вакансионной гипотезы Полинга, а также на основе представлений об электронной концентрации.

<sup>2</sup> Открытие и классификация этих фаз принадлежат Лавесу.

ров; относительное расположение этих тетраэдров в кристаллической решетке рассматриваемой структуры (рис. 115, б) таково, что остаются свободными относительно большие ячейки, которые занимают атомы магния.

Структуры  $MgZn_2$  и  $MgNi_2$  гексагональные, и маленькие атомы в них также образуют тетраэдры, пространственное расположение которых, однако, отличается от характерного для  $MgCu_2$ . Во всех трех структурах большие атомы *A* помещаются в ячейках одинакового размера и формы, причем каждый атом *A* имеет в качестве ближайших соседей четыре таких же атома *A*, окружающих первый тетраэдрически.

Значительное число соединений кристаллизуется в структуре  $MgCu_2$  или  $MgZn_2$ , тогда как число фаз со структурой  $MgNi_2$  относительно более ограничено. Некоторые соединения, относящиеся к классу фаз Лавеса, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Структура типа			
$MgCu_2$	$MgZn_2$	$MgNi_2$	} с избытком компонента <i>B</i>
$MgCu_2$	$BaMg_2$	$HfCr_2$	
$KBi_2$	$CaMg_2$	$ReBe_2$	
$BiAu_2$	$CrBe_2$	$HfMn_2$	
$LaAl_2$	$TaCo_2$	$FeB_2$	
$LaMg_2$	$MoFe_2$	$MoBe_2$	
$NbCo_2$	$KNa_2$	$TiCo_2$	
$UAl_2$			

Из табл. 4 видно, что висмут в соединении  $BiAu_2$  играет роль «больших» атомов, а в  $KBi_2$  — маленьких. Соединения  $KNa_2$ ,  $NaMn_2$ ,  $LaAl_2$  образованы атомами одно-, двух- и трехвалентных элементов соответственно. В некоторых случаях (например,  $MoFe_2$ ) оба компонента, образующие соединение, являются переходными металлами; имеется также много случаев (например,  $ReBe_2$ ), когда элемент *A* является переходным металлом, а роль компонента *B* играют элементы коротких периодов и подгрупп *B* периодической системы Д. И. Менделеева.

Очень трудно найти какой-либо общий фактор, оказывающий решающее влияние на образование столь широкого класса соединений, за исключением того, что отношение атомных радиусов *A* : *B* равно примерно 1 : 2. Однако то, что имеется фаза Лавеса  $AuBi$ , а соответствующей ей фазы  $Ag_2Bi$  нет, свидетельствует о том, что дело не только в соответствующих размерах атомов компонентов, поскольку атомные диаметры золота и серебра практически совершенно одинаковы.

В настоящее время пока неизвестно, какие факторы в той или иной бинарной системе влияют на данное расположение атомов в кристаллической решетке<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Имеется в виду образование фаз Лавеса.

Однако обнаружено, что в некоторых тройных сплавах на основе магния возникают структуры, определяемые валентностью или электронной концентрацией. Например, тройное соединение  $MgCuAl$  изоморфное соединению  $MgZn_2$ , имеет электронную концентрацию, равную двум, т. е. такую же, как у  $MgZn_2$ . Фазы  $MgNiZn$  и  $Mg_3Zn_2Cu_2Ni_2$  изоморфны соединению  $MgCu_2$  и, если допустить, что никель имеет нулевую валентность, то окажется, что электронная концентрация всех трех фаз одинакова и равна 1,33. Это указывает на то, что структура типа  $MgCu_2$  возникает при меньших значениях электронной концентрации, чем структура типа  $MgZn_2$ . Исследования тройных сплавов показывают, что структура типа  $MgNi_2$  занимает промежуточное положение между двумя указанными выше типами, несмотря на то, что интервал электронных концентраций у этих фаз перекрывает соответствующий интервал для соединений типа  $MgZn_2$ .

## 10. Фазы внедрения

Промежуточные фазы, рассмотренные в предыдущих разделах, образованы атомами двух сортов, которые в общем имеют сравнимые размеры. В том случае, если один атом значительно меньше другого, также часто образуются соединения, характерной особенностью которых является то, что маленькие атомы внедряются в пустоты между большими атомами, в результате чего образуется плотноупакованная структура с высоким координационным числом. Многие из этих соединений являются фазами переменного состава, сохраняя металлические свойства, некоторые из них даже оказываются сверхпроводниками.

Полезные выводы о закономерностях структуры этих фаз были сделаны при анализе возможной упаковки шаров большого и малого размера. Можно считать, что во многих случаях между большими и маленькими атомами существует определенная связь, очень близко напоминающая обычную химическую связь. В таких случаях модель плотнейшей упаковки шаров просто хорошо иллюстрирует то, что длина связей между атомами примерно постоянная.

Как было показано выше, самые большие (или октаэдрические) пустоты в кубической гранецентрированной структуре металла  $A$  сосредоточиваются в середине куба, соответствующего элементарной ячейке (см. рис. 35), и это положение в структурном отношении эквивалентно центру куба. Если предположить, что атомы  $A$ , имеющие сферическую форму радиуса  $R$ , находятся в контакте с маленькими атомами радиуса  $r$ , занимающими положения  $x$ , то условием соприкосновения больших и маленьких атомов является такое соотношение радиусов, когда  $\frac{r}{R} = 0,41$ ; величина  $\frac{r}{R}$  называется отношением радиусов.

Если все положения  $x$  заняты атомами растворяемого элемента  $B$ , то в результате образуется фаза типа  $AB$  со структурой хлористого натрия. И действительно, такая структура характерна для целой серии карбидов и нитридов IV A (титан, цирконий, гафний) и V A (ванадий, ниобий, тантал) групп. Часто встречаются также соединения различного состава в одной и той же системе (например,  $VC$  и  $V_4C_3$ ), что обусловлено удалением атомов углерода из некоторых положений  $x$ . В случае благоприятного размерного фактора возможно образование непрерывного ряда твердых растворов между карбидами и нитридами (например, между  $TiC$  и  $TiN$ ), а также между различными карбидами (например, между  $TiC$  и  $ZrC$ ). Карбиды и нитриды обычно образуются в тех случаях, когда отношение радиусов находится в пределах между 0,59 и 0,41. При большом отношении радиусов образуются более сложные структуры, тогда как при меньших значениях этого отношения маленькие атомы «не закрепляются» в октаэдрических пустотах. В последнем случае возможно образование фаз внедрения, в которых атомы меньшего размера заполняют тетраэдрические пустоты.

Многие нитриды и карбиды со структурой типа хлористого натрия весьма стабильны и имеют высокие температуры плавления ( $\sim 2900^\circ C$ ). Структура этих веществ отличается тем, что каждый атом данного сорта окружен шестью ближайшими атомами другого сорта, расположенными в вершинах октаэдра.

В случае карбидов каждый атом углерода заполняет свою внешнюю электронную оболочку до восьми электронов (октет), для чего ему необходимо в среднем по  $2/3$  электрона от каждого из шести окружающих его ближайших металлических атомов. В нитридах для построения полного октета у атомов азота требуется только три электрона, и поэтому от каждого из ближайших металлических соседей в данном случае требуется только по  $1/2$  электрона. На основании этого очевидно, что в нитридах связи должны быть слабее, чем в карбидах. На самом деле проявляется общая тенденция к тому, что нитриды оказываются менее тугоплавкими по сравнению с карбидами данного металла.

## 11. Сплавы железо — азот и железо — углерод

Фазы внедрения, описанные в предыдущем разделе, характеризуются кубической гранцентрированной подрешеткой из атомов металла. Аналогичные группы соединений образуются в тех случаях, когда атомы металла образуют гексагональную плотноупакованную структуру, а маленькие атомы заполняют октаэдрические пустоты. Учитывая это мы можем рассмотреть некоторые промежуточные фазы, которые образуются в сплавах железа с азотом.

Общий вид равновесной диаграммы состояния железо-азот показан на рис. 116.

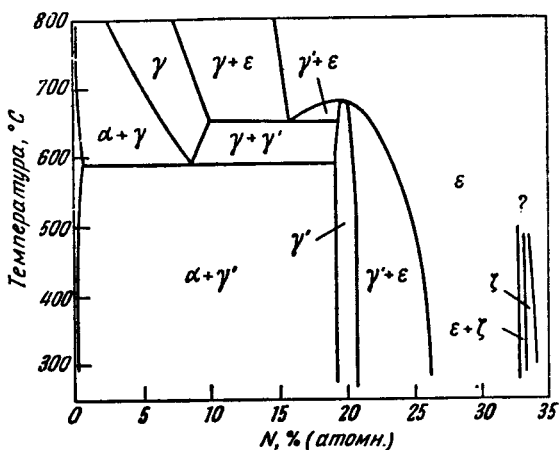


Рис. 116. Температура  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения понижается при добавлении азота. В левой части диаграммы показана очень узкая область твердого раствора азота в  $\alpha$ -железе;  $\gamma'$ -фаза представляет собой твердый раствор азота в  $\gamma$ -железе

Имеется очень ограниченная область твердых растворов на основе  $\alpha$ -железа, при образовании которых атомы азота заполняют октаэдрические пустоты в объемноцентрированной кубической решетке  $\alpha$ -железа.

Имеется, кроме того, значительная область твердых растворов на основе  $\gamma$ -железа, в октаэдрические пустоты решетки которого входит до 10% (атомн.) N. Однако эти твердые растворы устойчивы только выше 590° С, а при этой температуре происходит эвтектоидное превращение с выделением  $\alpha$ -твердого раствора и фазы, обозначенной  $\gamma'$ , которая соответствует составу  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Эту фазу можно рассматривать как упорядоченную  $\gamma$ -фазу, в структуре которой атомы азота занимают регулярные положения, как это показано на рис. 117.

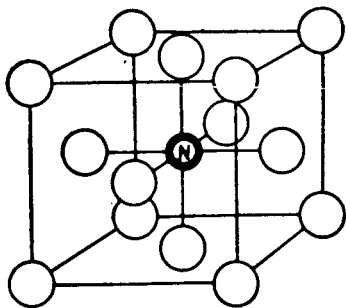


Рис. 117. Структура  $\gamma'$ -нитрида железа  $\text{Fe}_4\text{N}$

Из равновесной диаграммы состояния железо—азот, приведенной на рис. 116, следует, что при дальнейшем увеличении содержания азота в широком интервале концентраций образует-

ся фаза переменного состава, обозначенная  $\epsilon$ . Структура этой фазы отличается тем, что атомы железа образуют в ней гексагональную плотноупакованную подрешетку, в которой атомы

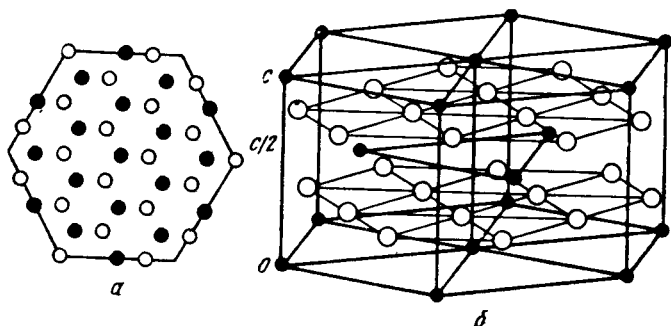


Рис. 118. Расположение в структуре  $\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}$ :  
 а — атомы азота: ● — слой А-типа на высоте  $c/2$ ; ○ — слой В-типа на высоте 0 и  $c$ ; б — относительное расположение атомов железа и азота в структуре  $\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{Ni}$  — железо; ● — азот

азота занимают октаэдрические пустоты. На рис. 118, б показано относительное расположение атомов азота и железа в структуре  $\epsilon$ -твердого раствора, содержащего 25% (атомн.) N ( $\text{Fe}_3\text{N}$ ). Если промежуточные слои, содержащие атомы азота, обозначить А и В, то относительное расположение азота в этих

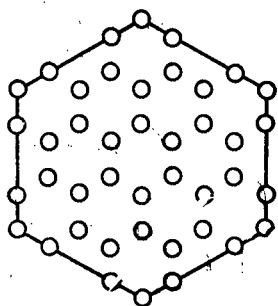


Рис. 119. Расположение атомов азота в структуре  $\epsilon$ -нитрида железа, имеющего состав, близкий к  $\text{Fe}_2\text{N}$  (В-слой)

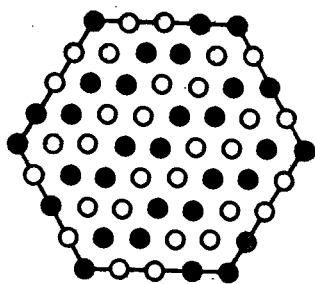


Рис. 120. Расположение атомов азота в  $\xi$ - $\text{Fe}_2\text{N}$ :  
 ● — слой А-типа на высоте  $c/2$ ; ○ — слой В-типа на высоте 0 и  $c$

слоях такое, как показано на рис. 118, а, из которого следует, что ни один атом азота в слое А по вертикали не располагается над соответствующим ему атомом в ближайшем слое В. При изменении состава расположение азота в слоях А сохраняется таким, как показано на рис. 118. При этом возможно существование упорядоченных структур при удалении атомов азота из

слоев *B*-типа (например,  $Fe_4N$ ), а также и при внедрении их в эти слои ( $Fe_{24}N_{10}$ ). Слои *B* заполняются таким образом, чтобы атомы азота располагались по возможности дальше один от другого. При дальнейшем увеличении содержания азота в сплаве  $\epsilon$ -фаза приближается по своему составу к  $Fe_2N$ , однако не достигает его.

Сплавы с содержанием азота, очень незначительно отличающимся от  $Fe_2N$ , имеют структуру гипотетического соединения  $Fe_2N$  с распределением атомов азота, показанным на рис. 119. При содержании азота, точно соответствующем  $Fe_2N$ , гексагональная структура изменяется и становится орторомбической с полностью заполненными азотом слоями *A* и *B*, в которых азот распределяется так, как показано на рис. 120. Эта фаза известна под названием  $\xi = Fe_2N$ .

В некоторых сталях, содержащих углерод и азот, в результате соответствующей термообработки образуются карбонитриды железа, структура которых представляет гексагональную плотноупакованную подрешетку железа, в которую внедрены атомы углерода и азота. Эту фазу можно рассматривать как разновидность нитридов железа, описанных выше, причем ее состав может изменяться от  $Fe_3(C, N)$  до  $Fe_2(C, N)$ . В системе железо—углерод гексагональный карбид в условиях равновесия не существует, однако в результате фазовых превращений в некоторых сталях в качестве промежуточного продукта образуются гексагональные или  $\epsilon$ -карбиды. Эти карбиды могут менять свой состав от  $Fe_3C$  до  $Fe_2C$  и их можно рассматривать как последние члены в ряду карбонитридов. При нагреве  $\epsilon$ -фазы состава  $Fe_2N$  до  $450^\circ C$  в атмосфере окиси углерода образуется карбонитрид со структурой, аналогичной структуре  $\epsilon$ -нитрида железа. При полной замене всех атомов азота углеродом образуется перкарбид  $Fe_{20}C_8$ , появление которого предшествует образованию карбида  $FeC_2$ . Перкарбид железа — это метастабильная фаза, однако он образуется как промежуточный продукт при фазовых превращениях в некоторых сталях.

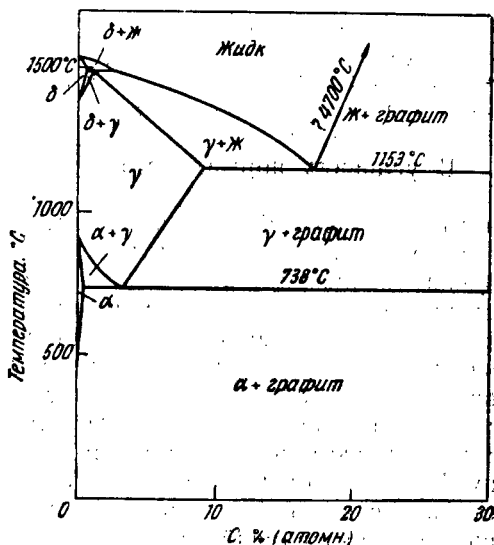


Рис. 121. Равновесная диаграмма состояния системы железо—углерод

При нагреве  $\epsilon$ -фазы состава  $Fe_2N$  до  $450^\circ C$  в атмосфере окиси углерода образуется карбонитрид со структурой, аналогичной структуре  $\epsilon$ -нитрида железа. При полной замене всех атомов азота углеродом образуется перкарбид  $Fe_{20}C_8$ , появление которого предшествует образованию карбида  $FeC_2$ . Перкарбид железа — это метастабильная фаза, однако он образуется как промежуточный продукт при фазовых превращениях в некоторых сталях.

В системе железо—углерод в равновесном состоянии образуются только твердые растворы на основе различных модификаций железа, которые находятся в равновесии с графитом. Диаграмма состояния стабильной системы железо—углерод приведена на рис. 121, из которой следует, что на основе  $\alpha$ - и  $\delta$ -железа образуются весьма незначительные области твердых растворов типа внедрения.

Значительная область твердых растворов, известных под названием аустенита, образуется на основе  $\gamma$ -железа; при этом атомы углерода внедряются в октаэдрические пустоты кубической гранцентрированной решетки  $\gamma$ -железа. Эти твердые растворы устойчивы только при высоких температурах, а при  $738^\circ\text{C}$  (в условиях истинного равновесия) происходит эвтектоидное превращение, в результате которого  $\gamma$ -твердый раствор распадается с выделением графита и сильно разбавленного твердого раствора углерода в  $\alpha$ -железе.

В условиях нормального охлаждения в сталях выделяется карбид  $\text{Fe}_3\text{C}$ , известный под названием цементита. Это термодинамически неустойчивая фаза, которая разлагается при нагреве с выделением аустенита и графита. При низких температурах распад происходит настолько медленно, что для многих целей структуру сталей можно анализировать с помощью метастабильной диаграммы состояния, приведенной на рис. 122. В сплавах железо—углерод отношение радиусов равно 0,61, а в сплавах железо—азот 0,56. Поэтому цементит не обладает структурой, в которой атомы железа образуют кубическую гранцентрированную или гексагональную плотноупакованную подрешетку. Цементит следует рассматривать как фазу внедрения, в структуре которой атомы углерода занимают пустоты в подрешетке, образованной атомами железа, которую, как показал Джэк, можно рассматривать как до некоторой степени искаженную форму гексагональной плотноупакованной структуры. Это иллюстрирует принцип образования фаз внедрения, согласно которому, если отношение радиусов превышает 0,59, то простая структура уступает место более сложной.

Таким образом, оказывается, что ни один из карбидов железа не является стабильной фазой. Согласно Джэку, свободная энергия трех карбидов меняется в такой последовательности:  $\epsilon$ -карбид  $>$  перкарбид  $>$  цементит. Цементит — единственный карбид, присутствующий в структуре медленно охлаждаемых сталей, тогда как  $\epsilon$ -карбид и перкарбид железа могут образовываться в нагретых и закаленных сталях.

Преимущественное образование в сталях цементита, а не графита, может быть обусловлено тем, что для выделения графита атомы углерода при диффузии должны преодолевать большее расстояние, чем при образовании карбидной фазы. Растворимость углерода в  $\gamma$ -железе значительно меньше растворимости азота, что согласуется с соответствующими величинами



атомных диаметров. В октаэдрических пустотах каждый атом углерода окружен шестью ближайшими атомами железа, и при этом, по-видимому, происходит химическое взаимодействие, в результате которого каждый атом углерода заполняет свою внешнюю электронную оболочку до октета, образуя при этом дробные связи.

В структуре сильно ограниченных твердых растворов углерода в феррите ( $\alpha$ -железо) атомы углерода занимают октаэдрические пустоты. В соответствии с рассеянием напряжений раз-

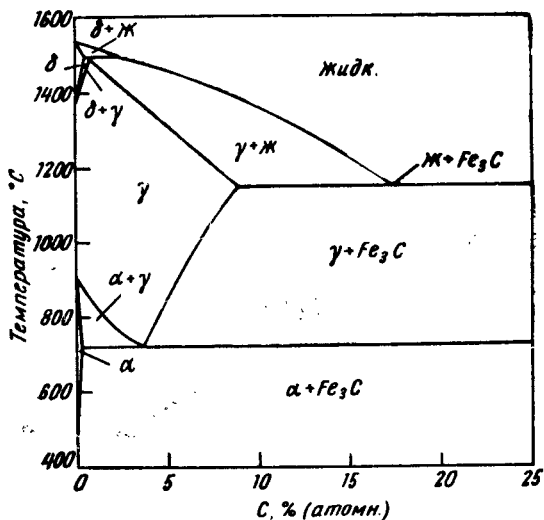


Рис. 122. Метастабильная диаграмма состояния системы железо—углерод. Область  $\alpha$ -твердого раствора для ясности показана в увеличенном виде. Точное значение предельной растворимости углерода в  $\alpha$ -железе равно 0,095 (атомн.) С

личные ячейки в октаэдрических пустотах заполняются беспорядочно, однако, как было ранее объяснено, вследствие сильной асимметрии в расположении атомов железа, окружающих внедренный атом, возникающие напряжения могут способствовать тому, что другие ячейки окажутся более благоприятными для внедрения в них посторонних атомов, вследствие чего у атомов углерода возникает тенденция к миграции. Эта миграция влияет на способность к демпфированию или внутреннее трение сплавов при переменных напряжениях, и этот эффект можно использовать для определения весьма незначительной растворимости углерода или азота в  $\alpha$ -железе. При низких температурах растворимость ничтожно мала, причем она настолько мала, что, по всей видимости, в совершенной решетке ее практически нет, а в несовершенной большая часть или почти все атомы углерода

или азота размещаются на дислокациях, по границам зерен или в местах расположения каких-либо других структурных несовершенств.

Железоуглеродистые сплавы называют до- или эвтектоидными в зависимости от того, превышает или нет содержание углерода концентрацию эвтектоидной точки (см. рис. 121) на диаграмме состояния (3,61% (атомн.) C = 0,8% (вес.) C). Сплавы, содержащие до 8,91% (атомн.) C [2,06% (вес.)], при нагреве до соответствующей температуры можно получить в виде чистого аустенита. Если затем производить медленное охлаждение, то вначале будет выделяться феррит или цементит (в зависимости от состава), а затем следует эвтектоидное превращение:  $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ . Эвтектоидная смесь феррита и цементита известна под названием перлита и характеризуется пластинчатой структурой.

Однако если аустенит быстро охладить, то получится характерная микроструктура, природу которой можно выяснить путем исследования превращений, происходящих при постоянной температуре. С понижением температуры образования lamellarные участки перлита становятся тоньше и при еще более низких температурах вместо перлита образуются структуры, известные под названием верхнего баккита и нижнего баккита. Это смеси карбида и феррита с характерной микроструктурой, в которой феррит когерентно связан с материнской фазой — аустенитом, тогда как феррит, выделившийся до начала эвтектоидного распада, когерентно не связан. При еще более низких температурах непосредственно из аустенита образуется мартенсит, а при использовании высоких скоростей охлаждения возможно сохранение остаточного аустенита. Мартенсит имеет тетрагональную объемноцентрированную структуру, в которой атомы железа образуют слегка искаженную кубическую объемноцентрированную решетку, в октаэдрические пустоты которой внедрены атомы углерода. В системе железо—азот мартенсит можно получить быстрым охлаждением азотного аустенита.

В мартенситных структурах каждый атом углерода или азота смещает два смежных атома железа параллельно стороне куба, при этом образуется тетрагональная структура. Мартенсит можно рассматривать как пересыщенный частично упорядоченный твердый раствор углерода в  $\alpha$ -железе, который образуется в результате быстрого бездиффузионного превращения, при котором атомы углерода не имеют достаточного времени для диффузии, обеспечивающей образование смеси феррита и цементита. Мартенситные структуры могут образовываться и в других системах, однако рассмотрение подобных превращений выходит за рамки данной книги.

Системы железо—углерод и железо—азот — наиболее яркие примеры систем внедрения, поскольку в них как первичные твер-

дые растворы, так и карбиды или нитриды образуются путем внедрения атомов углерода или азота в соответствующие пустоты между атомами железа.

В чистом железе кубическая гранецентрированная  $\gamma$ -модификация устойчива между  $910^{\circ}\text{C}$  (точка превращения  $A_3$ ) и  $1390^{\circ}\text{C}$  (точка превращения  $A_4$ ). Из приведенной на рис. 121 диаграммы состояния следует, что при введении углерода температура превращения  $A_4$  повышается, а  $A_3$  понижается. Расширение области существования  $\gamma$ -фазы при введении углерода непосредственно связано с наличием пустот между атомами железа, которые в кубической гранецентрированной структуре больше, чем в кубической объемноцентрированной.

В сплавах железа с металлическими элементами можно использовать принцип размерного фактора. На рис. 80 показана зона благоприятного размерного фактора. В случае образования твердых растворов типа замещения получают два возможных класса диаграмм состояния, показанных на рис. 123. На рис. 123, б видно расширение области существования  $\gamma$ -фазы, аналогичное тому, как это показано на рис. 121. На рис. 123 показана диаграмма, из которой следует, что  $\gamma$ -фаза образует непрерывный ряд твердых растворов со вторым металлом, который, очевидно, также должен иметь кубическую гранецентрированную решетку. Диаграммы такого типа описывают фазовое равновесие в системах железо — марганец, железо — кобальт, железо — никель, причем во всех этих системах размерный фактор оказывается благоприятным.

Второй общий тип диаграмм состояния железа, приведенный на рис. 123, в, отвечает случаю, когда растворяемый элемент повышает температуру превращения  $A_3$  и понижает  $A_4$ , так что при этом  $\alpha$ - и  $\delta$ -фазы сливаются, образуя единую кубическую объемноцентрированную фазу. На диаграмме состояния этого типа образуется петлеобразная или замкнутая  $\gamma$ -область. Диа-

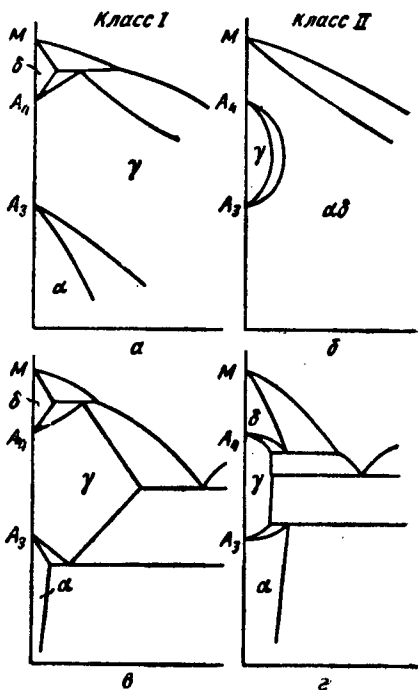


Рис. 123. Классификация сплавов на основе железа (по Веверу):

а — открытая  $\gamma$ -область; б — расширяющаяся  $\gamma$ -область; в — замкнутая  $\gamma$ -область; г — сужающаяся  $\gamma$ -область

грамма состояния системы железо—хром, приведенная на рис. 112, иллюстрирует, очевидно, предельный случай диаграмм этого типа, так как хотя петлеобразная область существования  $\gamma$ -фазы и образуется, однако первые небольшие добавки хрома приводят к некоторому понижению температуры превращения  $A_3$ . Диаграмма, приведенная на рис. 123, г, аналогична диаграмме на рис. 123, в с той лишь разницей, что протяженность области существования  $\gamma$ -фазы по составу недостаточна для образования полностью замкнутой петлеобразной области  $\gamma$ .

Несмотря на многочисленные гипотезы, в настоящее время пока не существует удовлетворительного объяснения влияния различных металлов на температуру превращения  $A_3$  и  $A_4$ . Эмпирически установлено, что элементы, способствующие расширению  $\gamma$ -области, располагаются вблизи конца каждой переходной серии. К их числу относятся следующие элементы:

Mn		
	Ru	Os
Co	Rh	Ir
Ni	Pd	Pt
Cu		Au
Zn		

Это главным образом элементы VIII группы, у которых быстро заполняется ( $nd$ )<sup>10</sup>-электронная подоболочка. Поскольку атомы этих элементов близки к модели твердых шаров, мы можем дать вероятное объяснение того, как они способствуют образованию плотноупакованной структуры  $\gamma$ -железа. Равновесные диаграммы состояния с замкнутой  $\gamma$ -областью характеризуют фазовое равновесие в системах железа с ванадием, ниобием, танталом, хромом, молибденом и вольфрамом. Эти элементы имеют кубическую объемноцентрированную структуру, которая весьма стабильна и характеризуется высокой температурой плавления. Это, естественно, наводит на мысль о том, что электронное строение атомов этих элементов благоприятствует образованию кубической объемноцентрированной структуры также и в сплавах с железом. Это довольно наглядный пример, однако для полного объяснения наблюдаемого в сплавах на основе железа вида диаграмм состояния его совершенно недостаточно, поскольку равновесные диаграммы состояния с  $\gamma$ -областью петлеобразного типа наблюдаются также в системах железо—алюминий и железо—кремний несмотря на то, что алюминий имеет структуру гранецентрированного куба, а кремний—структуру алмаза.

Расширение или сужение  $\gamma$ -области зависит от влияния легирующих элементов на скрытую теплоту превращения из гранецентрированной в объемноцентрированную кубическую структуру. Если теплоты, отнесенные к единице концентрации растворенного элемента в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификациях железа, обозначить

соответственно  $H_\alpha$  и  $H_\gamma$ , то, очевидно,  $\Delta H = H_\alpha - H_\gamma$ . Если величина  $\Delta H$  положительна, то область  $\gamma$  на диаграмме состояния будет расширяться, а две ветви кривых растворимости можно считать частями непрерывных кривых, показанных на рис. 124, а. Если величина  $\Delta H$  отрицательна, то  $\gamma$ -область должна быть замкнутого или петлеобразного типа, а кривые растворимости можно проэкстраполировать так, как показано на рис. 124, б.

Следовательно, в тройных сплавах железа с углеродом и металлом  $M$ , если добавляемый металл  $M$  расширяет область  $\gamma$ , то, очевидно, он будет усиливать влияние углерода на характер равновесия между  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -фазами. Однако если добавляемый

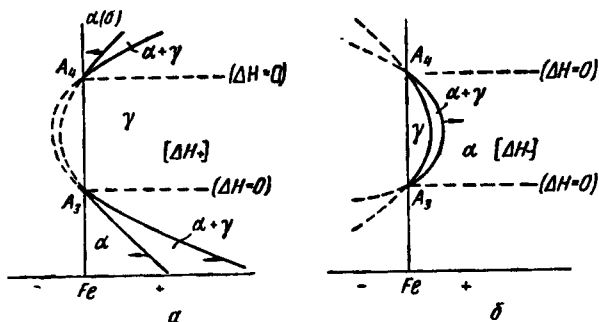


Рис. 124. Два основных типа диаграмм и значения  $\Delta H$ :

а —  $\Delta H = H_\alpha - H_\gamma$  — положительна, т. е.  $H_\alpha > H_\gamma$  и, следовательно,  $\gamma$ -фаза стабильна; б —  $\Delta H$  отрицательна, т. е.  $H_\alpha < H_\gamma$  и стабильной оказывается  $\alpha$ -фаза. Стрелки показывают, как влияет увеличение  $\Delta H$

металл (сужает область  $\gamma$ , то, очевидно, его влияние будет противоположным влиянию углерода и при увеличении его содержания в сплаве диаграмма состояния будет претерпевать последовательные изменения, схематически показанные на рис. 125. В промышленных сталях, содержащих несколько легирующих элементов, характер равновесия между  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -фазами является весьма сложным, а при дальнейшем усложнении состава высоколегированных сталей при введении элементов IV А, V А, VI А групп, образующих устойчивые карбиды, возможно частичное или полное замещение железа в цементите стали.

Большинство промышленных сталей содержит от 0,15 до 1,5% (вес.) С вместе с другими элементами, которые могут присутствовать либо как случайные примеси, либо как намеренно вводимые легирующие добавки.

Если другие элементы присутствуют в ничтожно малых количествах (обычные углеродистые стали), то структуру таких сплавов можно описать с помощью диаграммы состояния, приведенной на рис. 122, хотя, конечно, точные значения темпера-

тур фазовых превращений будут несколько иными в результате влияния других элементов.

Если же другие элементы вводятся в значительно больших количествах (высоколегированные или специальные стали), то

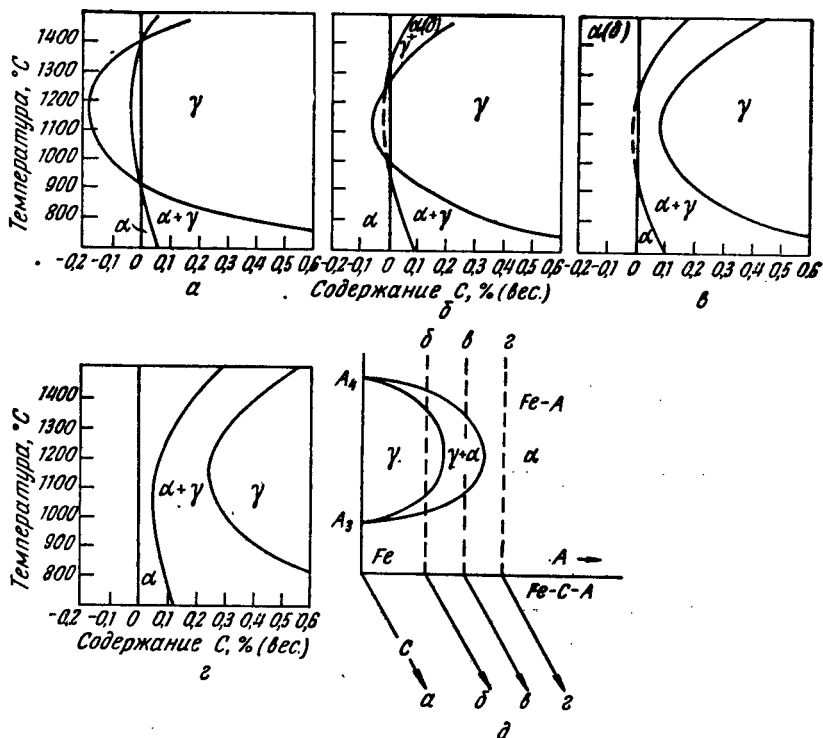


Рис. 125. Диаграмма, иллюстрирующая влияние добавляемого легирующего элемента А и углерода, где А сам по себе увеличивает устойчивость  $\alpha$ -фазы ( $\Delta H$  отрицательна). Фазовые границы можно рассчитать, если известна соответствующая диаграмма состояния Fe—А. Отсюда может быть определена величина  $\Delta H$ :

а — система чистое железо—углерод; б — количество легирующего элемента А невелико; в — добавлено несколько больше элемента А; г — элемента А добавлено еще больше; д — диаграмма, показывающая положение разрезов б, в и г относительно двойной системы Fe—А

необходимо использовать тройные, четверные и более сложные диаграммы состояния, что, естественно, приводит к соответствующим осложнениям.

#### ЛИТЕРАТУРА ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО ЧТЕНИЯ

Bulleus D. K. Steel and itis. Heat-Treatment, 1948, (John Willey).

Hollomon I. H. and Jaffe L. D., 1947 (John Willey).

Piwovarsky E. Hochwertiges Gusseisen (Granguss), 1951 (Springer Verlag in German).

Зоны Бриллюэна

Во второй главе было показано, что при объединении коллектива атомов в кристалл дискретные уровни внешних электронов свободных атомов размываются в зоны. Теперь попытаемся описать состояния электронов в этих условиях. Для этого допустим вначале, что мы имеем пустой ящик со стороной  $L$ , в который постепенно вводятся электроны до тех пор, пока их плотность не станет того же порядка, что и плотность валентных электронов в металле (т. е.  $10^{23} \text{ см}^{-3}$ ). Предположим также, что ящик окружен полем

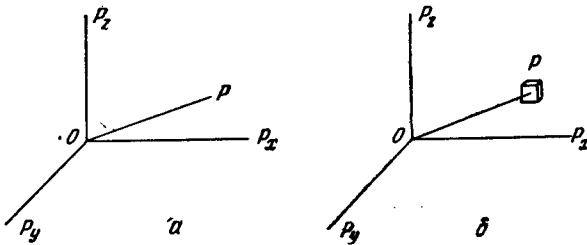


Рис. 126

положительного заряда, так что в целом он оказывается электрически нейтральным.

Потенциал внутри ящика постоянный, а при выходе за его пределы происходит резкий скачок потенциала или потенциальный барьер, который необходимо преодолеть электрону при выходе из ящика.

В классической механике если  $N$  электронов заключены в ящик, то условия их движения можно описать с помощью диаграммы импульсов (рис. 126, а), у которой по осям координат отложены компоненты импульса  $P_x$ ,  $P_y$  и  $P_z$  параллельно сторонам ящика. Состояние каждого электрона представлено точкой  $P$ , так что при этом длина отрезка  $OP$  соответствует импульсу, а направление  $OP$  — это направление движения.

При использовании волновой механики для описания движения электрона в кубическом ящике следует учитывать, что возможны только определенные стационарные состояния движения, у которых длина волны целое число раз укладывается на длине ящика. Такая модель является трехмерным аналогом установившихся колебаний натянутой струны. Состояние электрона можно описать с помощью диаграммы импульсов, пространство вокруг начала координат которой можно представить себе поделенным на большое число маленьких ячеек (рис. 126, б), каждая из которых имеет объем  $h^3/L^3$  и представляет собой одно энергетическое состояние. Благодаря малой величине постоянной планка  $h$  можно считать, что отдельные состояния долж-

ны сливаться вместе. Однако, согласно принципу Паули, каждое состояние может содержать не более двух электронов с противоположно направленными спинами.

При температуре абсолютного нуля, если бы электроны подчинялись классической механике, каждый электрон должен был бы находиться в состоянии покоя и все точки, соответствующие отдельным электронам на диаграмме рис. 126, а, должны были бы стянуться в начало координат. Однако, согласно новой теории, каждое энергетическое состояние, соответствующее ячейке на диаграмме рис. 126, б, не может вмещать более двух электронов. Поэтому коллектив электронов в ящике при абсолютном нуле не может достичь энергии ниже той, которая соответствует  $N/2$  наимизшим возможным состояниям на диаграмме импульсов. Эти занятые электронами состояния лежат в пределах сферы, поверхность которой называется поверхностью Ферми, и при абсолютном нуле максимальной энергией обладают электроны, находящиеся на поверхности Ферми. Отличительная особенность

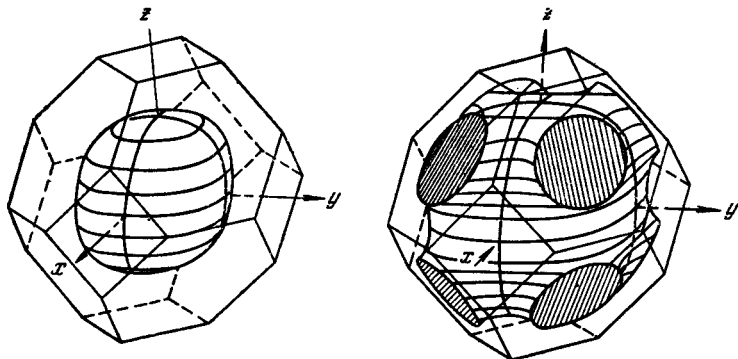


Рис. 127

новой теории — то, что состояние коллектива электронов с плотностью порядка  $10^{23} \text{ см}^{-3}$  при комнатной температуре очень незначительно отличается от того, которое имеется при абсолютном нуле. При дальнейшем добавлении электронов в ящик они занимают все более и более высокие энергетические состояния в пространстве импульсов. Из простых рассуждений следует, что в этих условиях кривая  $N(E)$  является параболой, так что при этом  $N(E) \propto E^2$ .

Из волновой механики следует, что электрон, обладающий импульсом  $P$ , связан с определенной длиной волны:  $\frac{1}{\lambda} = \frac{P}{h}$  или  $k = \frac{2\pi P}{h}$ , где  $k$  — волновое число. Вместо диаграммы импульсов (рис. 126) мы, следовательно, можем воспользоваться для описания поведения электронов диаграммой волновых чисел, или  $k$ -диаграммой, у которой по осям координат отложены компоненты волновых чисел  $k$  в направлениях, соответствующих сторонам ящика. При абсолютном нуле все занятые состояния также располагаются в пределах сферы, и если  $O$  — начало координат в  $k$ -пространстве и  $P$  — данное состояние, то величина отрезка  $OP$  представляет значение волнового числа, отвечающего этому состоянию, а направление  $OP$  соответствует направлению распространения волны, связанной с состоянием  $P$ .

Для свободных электронов  $OP$  — это также направление движения электрона, и если его скорость равна  $u$ , то кинетическая энергия  $W = \frac{mu^2}{2} = \frac{1}{2m} m^2 u^2$ . т. е. кинетическая энергия свободных электронов в замкнутом ящике пропорциональна  $k^2$  (рис. 127). Применение волновой механики к дви-



жению электрона в периодическом поле кристалла приводит к заключению о наличии запрещенных интервалов энергии, при этом энергетические состояния можно описать с помощью  $k$ -диаграммы, аналогичной диаграмме, приведенной на рис. 126, б для свободных электронов. Периодическая структура в кристалле означает, что электроны, связанные с определенной длиной волны, будут удовлетворять условию Брэгга для полного внутреннего отражения от параллельных плоскостей атомов кристалла. Уравнение Брэгга можно записать в следующем виде:

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

где  $\lambda$  — длина волны;

$\theta$  — угол между направлением распространения электронной волны и плоскостью отражения;

$d$  — межплоскостное расстояние.

Это уравнение лежит в основе исследования структуры кристаллов с помощью дифракции рентгеновских лучей. Электроны в указанных состояниях не могут свободно проходить через кристалл, и их движение следует рассматривать как непрерывное отражение от плоскостей кристалла, так что

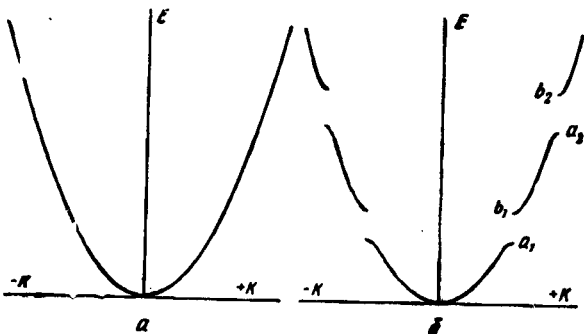


Рис. 128

значение компоненты скорости, перпендикулярной плоскостям отражения, равно нулю.

Можно показать, что электронные состояния, волновые числа которых удовлетворяют условию отражения Брэгга, лежат на плоскостях в  $k$ -пространстве, которые, пересекаясь между собой, образуют полиэдры, называемые зонами Бриллюэна. Можно также показать, что энергия электронных состояний в пределах зоны возрастает постепенно с увеличением волнового числа, тогда как при переходе границы зоны она возрастает скачком. На рис. 128, а показана первая зона Бриллюэна для кубической гранецентрированной структуры. Это диаграмма в  $k$ -пространстве, и она не является отображением кристалла в реальном пространстве. Значение этой фигуры заключается в том, что энергия электронных состояний в пределах полиэдра изменяется непрерывно с изменением волнового числа и резко возрастает при переходе через поверхность зоны. Если мы рассмотрим серию состояний, лежащих на какой-либо прямой, проходящей через начало координат в  $k$ -пространстве, то зависимость между энергией состояний и значением волнового числа графически будет выглядеть так, как показано на рис. 127, б, где скачок энергии от  $a$  до  $b$  соответствует пересечению границы зоны. Первая зона Бриллюэна для гранецентрированной кубической структуры представляет собой усеченный октаэдр; электронные состояния на плоскостях октаэдра имеют волновые числа, удовлетворяющие условиям отражения электронов от плоскостей (111) в кубической гранецентрированной решетке; состояниям, лежащим на плоскостях куба, соответствуют волновые числа, удовлетворяющие условиям отражения от плоскостей (200).

Первая зона Бриллюэна окружена другими зонами, поверхности которых соответствуют условиям отражения от плоскостей (220), (311)... и с еще более высокими значениями индексов. На каждой поверхности энергия скачкообразно возрастает при дальнейшем увеличении волнового скачка так, что в результате кривая зависимости  $E$  от  $k$  имеет серию разрывов  $a_1b_1, a_2b_2$  (рис. 127, б) в отличие от непрерывной кривой, характеризующей эту зависимость для свободных электронов в ящике (рис. 127, а).

В случае модели свободных электронов все занятые электронные состояния располагаются в пределах сферы, ограничиваемой поверхностью Ферми, которая называется еще энергетическим контуром, потому что представляет серию состояний равной энергии, отвечающих максимальному ее значению.

Для электронов, находящихся в периодическом поле решетки, мы также можем использовать представление об энергетическом контуре на диаграмме волновых чисел. В том случае, когда число электронов на атом относительно невелико, этот контур должен приближаться к сферическому, и, естественно, в этом случае можно использовать теорию свободных электронов (см. рис. 130, а). При увеличении числа электронов на атом они занимают состояния со все возрастающей энергией, в результате чего поверхность Ферми расширяется и в местах соприкосновения с границей зоны начинает деформироваться. Этот эффект показан на рис. 128, б, и если  $k_x, k_y$  и  $k_z$  — компоненты волнового числа  $k$ , параллельные сторонам ячейки гранцентрированного кубического кристалла, то движение электрона, связанное с каким-либо состоянием, будет перпендикулярно энергетическому контуру в данной точке в  $k$ -пространстве. В этих случаях, если данное состояние  $P$ , то направление волн, связанное с этим состоянием, будет  $OP$ , однако это не будет направлением движения электрона.

Если скачок энергии на границе зоны Бриллюэна<sup>1</sup> очень велик, то постепенное увеличение концентрации электронов приведет в результате к заполнению всех состояний в первой зоне до того, как начнут заполняться состояния с наименьшей энергией во второй зоне. Это как раз и является условием появления запрещенной зоны, о чем говорилось выше. Однако если скачок энергии на границе зоны недостаточно велик, так что высшие состояния первой зоны обладают большей энергией, чем наименьшие состояния второй зоны, то в этом случае увеличение концентрации электронов приведет к тому, что вторая зона начнет заполняться до того, как будет полностью заполнена первая зона. В таких случаях говорят, что зоны перекрываются.

Образование интервала запрещенных энергий, связанное с представлениями о зонах Бриллюэна, означает, что в том случае, когда занятые состояния достигают границы зоны, свободных состояний оказывается меньше, чем это следует из теории свободных электронов, и кривая  $N(E)$  начинает падать.

Если первая зона отделена от второй интервалом запрещенных значений энергии, то  $N(E)$ -кривая будет иметь вид, показанный на рис. 129, тогда как если зоны перекрываются, то общая форма  $N(E)$ -кривых будет аналогична приведенной на рис. 130. Эти кривые относятся к простейшему случаю, когда зоны имеют только один вид поверхностей углов. В случае более сложных зон ход  $N(E)$ -кривой меняется всякий раз, когда поверхность Ферми достигает очередной поверхности на границе зоны Бриллюэна. Схматически это показано на рис. 131, где приведена  $N(E)$ -кривая для случая сложной зоны с двумя типами поверхностей и тремя различными видами углов. Падение  $N(E)$ -кривой означает быстрое увеличение энергии, необхо-

<sup>1</sup> Некоторые разновидности зон Бриллюэна теперь называют зонами Джонса. Краткое объяснение различий между ними затруднительно, поэтому читатель может обратиться за разъяснением этого вопроса к книге: Юм-Розери В. Атомная теория для металлургов, М., Металлургиздат, 1960.

димой для добавления данного числа электронов, и на этой стадии фаза стремится стать менее устойчивой, если ее энергия зависит главным образом от электронной концентрации.

Первая зона Бриллюэна содержит два электронных состояния на атом кристалла, и это относится ко всем кристаллическим структурам, решетки которых имеют простую трансляционную природу<sup>1</sup>.

В одновалентных металлах в первой зоне занята только половина состояний. В ранней теории предполагалось, что медь, серебро и золото отвечают случаю, показанному на рис. 129, где поверхность Ферми примерно сферическая и включает только половину состояний первой зоны. Из теории, основанной на этом допущении, следует, что в таких сплавах, как сплавы меди с цинком, по мере замещения меди на цинк электронная концентрация должна увеличиваться и при этом поверхность Ферми должна расширяться, оставаясь в первом приближении сферической. В этом случае простой расчет показывает, что поверхность Ферми достигает октаэдрических плоскостей зоны Бриллюэна при электронной концентрации 1,36. Именно в этой точке  $N(E)$ -кривая будет падать, в результате чего при этой элек-

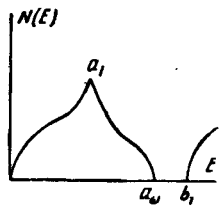


Рис. 129

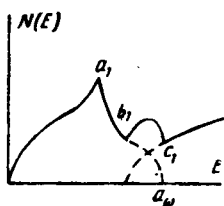


Рис. 130

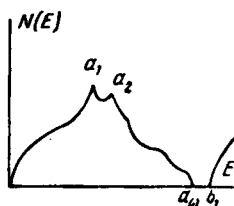


Рис. 131

тронной концентрации кубическая гранецентрированная структура  $\alpha$ -твердого раствора цинка в меди будет обнаруживать тенденцию к нестабильности, потому что среди других структур, очевидно, можно найти такую, в случае которой  $N(E)$ -кривая будет продолжаться расти и которая, следовательно, способна поглощать электроны с наименьшей энергией.

На основании изложенного легко объясняется предел растворимости в твердом состоянии при достижении значения электронной концентрации 1,4.

Для кубической объемноцентрированной структуры первая зона Бриллюэна представляет собой додекаэдр, образованный плоскостями, отвечающими отражению от плоскостей (110) в кристаллической решетке. Если допустить, что поверхность Ферми и в этом случае представляет собой сферу, то соприкосновение этой сферы с поверхностью границы зоны должно происходить при достижении электронной концентрации 1,48, и именно в этой точке  $N(E)$ -кривая будет падать. На основании этого можно объяснить характер равновесия между  $\alpha$ - и  $\beta$ -латунями тем, что в интервале электронных концентраций 1,36  $\rightarrow$  1,48  $N(E)$ -кривая для гранецентрированной кубической решетки падает, а для объемноцентрированной продолжает расти, в результате чего объемноцентрированная структура должна проявить тенденцию стать более стабильной. Пик на  $N(E)$ -кривой при значении электронной концентрации 1,48 находится в хорошем согласии с эмпирически установленным фактом существования  $\beta$ -фазы при электронной концентрации 1,5.

Эти простые идеи, в основе которых лежит допущение о сферичности поверхности Ферми, были в дальнейшем использованы для объяснения концентрационных пределов существования и некоторых свойств  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в сплавах меди и серебра, а также в сплавах некоторых других металлов, и при этом многие экспериментальные данные удалось удовлетворительно объ-

<sup>1</sup> Это такие решетки, которые можно получить простой трансляцией элементарной ячейки.

яснить. Серьезные сомнения по поводу столь простого допущения были высказаны, когда было обнаружено, что у чистых меди, серебра и золота поверхность Ферми не является сферической и что она сильно искажена вблизи октаэдрических плоскостей зоны Бриллюэна несмотря на то, что электронная концентрация равна всего лишь единице.

Расчеты показывают, что на основе представлений о сильно искаженных поверхностях Ферми можно было бы объяснить кривые растворимости в твердом состоянии для  $\alpha$ - и  $\beta$ -латуни, однако при этом соответствие между фазовыми границами и пиками на  $N(E)$ -кривых уже не такое простое, в результате чего возникает большая путаница.

В дальнейшем были развиты теории «гибких зон», согласно которым сильно искаженная поверхность Ферми в чистой меди становится более сферичной при добавлении в нее некоторых элементов, таких, как например, цинк. Для этого можно найти определенные обоснования, которыми объясняется успех простой теории для меди, однако в случае золота и серебра этот подход оказывается менее удовлетворительным. Другое предположение заключается в том, что поверхность Ферми в  $\alpha$ -твердом растворе остается сильно искаженной, а величина предельной растворимости определяется началом крутого падения  $N(E)$ -кривой, которое происходит в момент соприкосновения поверхности Ферми с гранью куба зоны, показанной на рис. 127, а. В настоящее время этот раздел электронной теории металлов остается невыясненным до конца и непроверенным экспериментально.

Следует отметить, что с помощью представлений о сферической форме поверхности Ферми, безусловно, возможно объяснение многих наблюдаемых явлений, однако остается неясным, как согласовать это с тем бесспорным фактом, что поверхность Ферми в чистых меди, золоте и серебре сильно искажена.

## ЛИТЕРАТУРА, РЕКОМЕНДУЕМАЯ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО ЧТЕНИЯ

Общие положения электронной теории сплавов были изложены автором в книге «Атомная теория для металлургов», М., Металлургиздат, 1960. Однако эта книга была написана до того, как стали известны результаты опытов на серебре и золоте, которые поставили под сомнение изложенные выше положения.

Сообщение о возникших в этой связи трудностях в теории сплавов меди (с упоминанием о серебре и золоте) дано автором в *J. Inst. Metals*, 90(2), 1961—1962.

---

## ПРИЛОЖЕНИЕ II

### Условия равновесия

Ниже кратко изложены условия, которые определяют равновесное состояние металла или сплава.

При рассмотрении физического или химического равновесия принято считать, что изменение состояния системы происходит изотермически, если при контакте системы с окружающей средой может происходить теплообмен, и температура системы остается в результате этого неизменной. Говорят, что состояние системы изменяется адиабатически, если система не может обмениваться теплом с окружающей средой, хотя при этом она может совершать работу или над ней можно совершать работу. Изолированная система — это такая, в которой невозможно никакое взаимодействие с окружающей средой.

Состоянием равновесия называется такое состояние, при котором в системе хотя и могут быть временные изменения в атомном масштабе, однако какие бы то ни было макроизменения отсутствуют. Так, если два тела, имеющие различную температуру, приведены в соприкосновение, тепло будет передаваться от более горячего тела к более холодному до тех пор, пока их температура не станет одинаковой. После того как это произойдет, изменения в системе могут выражаться лишь в незначительных флуктуациях тепловой энергии отдельных атомов, изменений же состояния обоих тел как целого наблюдаться не будет.

Какое бы то ни было изменение состояния системы может происходить только, если имеется хотя бы небольшое отклонение от равновесия. Изменение называется обратимым, если процесс происходит таким образом, что в каждый момент отклонение от истинного равновесия очень незначительно, и можно считать, что на каждой стадии достигается состояние равновесия. Рассмотрим, например, расширение идеального газа от объема  $V_1$  до  $V_2$ . Мы можем считать, что это расширение происходит обратимым путем, если оно протекает достаточно медленно, преодолевая внешнее давление. В этом случае газ будет совершать работу против сил внешнего давления, и если изменение происходит адиабатически, температура газа будет падать; если же изменение происходит изотермически, газ будет поглощать энергию из окружающей среды. Рассмотрим теперь другую возможность. Пусть газ содержится в замкнутом сосуде, объем которого равен  $V_1$ , и этот сосуд грубой соединен с краном эвакуированного сосуда, объем которого равен  $V_2 - V_1$ . Если открыть кран, газ будет переходить в пустой сосуд до тех пор, пока не распределится равномерно по всему объему  $V_2$ . Этот процесс необратим, и равновесие не достигается при протекании этого процесса ни на какой стадии.

Внутренняя энергия  $E$  системы представляет собой сумму кинетической и потенциальной энергии всех ее составляющих атомов по отношению к какой-то величине, принятой за нуль.

Это свойство экстенсивное, т. е. пропорциональное массе системы. Разность между значениями внутренней энергии системы для двух состояний не зависит от того, каким путем система перешла из одного состояния в другое. Например, разность между внутренней энергией массы металла при 0 и при 100°C не зависит от того, произошел ли нагрев в результате теплообмена с внешней средой, вследствие прохождения электрического тока или от сил трения.

Мы можем представить себе систему, состояние которой изменяется так, что ее внутренняя энергия изменилась на бесконечно малую величину  $dE$ , соответственно система поглотила количество тепла  $dQ$  и величина работы, совершенной над системой внешними силами, равна  $dW$ . Первый закон термодинамики, закон сохранения энергии, тогда выглядит так:

$$dE = dQ + dW.$$

Энтропия системы определяется следующим образом. Если система претерпевает обратимые изменения, при которых она поглощает количество тепла  $dQ$  при постоянной температуре  $T$ , то увеличение энтропии равно

$$dS = dQ/T.$$

Как и внутренняя энергия  $E$ , энтропия  $S$  является определенным свойством системы при заданных температуре, давлении, объеме и концентрации. Энтропия системы — это экстенсивное свойство, и разница между энтропией системы для двух состояний зависит только от состояний и не зависит от пути перехода из одного состояния в другое.

Второй закон термодинамики может быть выражен в другой форме, если учесть, что для обратимых изменений  $dS = dQ/T$  (по определению), а необратимые и спонтанные процессы всегда идут в таком направлении, что  $dS > dQ/T$ . При переходе из состояния 1 в состояние 2 изменение энтропии будет, следовательно, выражаться формулой

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T} dT,$$

где знак равенства относится к обратимым изменениям. Для идеального газа энергия при данной температуре не зависит от объема. При необратимом расширении, описанном выше, не происходит поглощения тепла, и поэтому  $\int \frac{dQ}{T} = 0$ . Изменение энергии во время расширения зависит только от начального и конечного состояний и, следовательно, будет таким же, как для обратимого изотермического расширения, при котором количество поглощенного тепла  $Q$  равно

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} p dv = \int_{V_1}^{V_2} kT \frac{dV}{V} = kT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right).$$

Таким образом, изменение энтропии на одну молекулу

$$Q/T = k \ln (V_2/V_1).$$

Для изолированных систем равновесным состоянием будет такое, при котором значение энтропии  $S$  постоянно, если же система находится в таком состоянии, что в ней возможны изменения, то эти изменения происходят в направлении увеличения энтропии. При плавлении чистого металла при температуре плавления жидкая и твердая фаза будут в равновесии. Скрытая теплота плавления показывает, что жидкость имеет большую внутреннюю энергию, чем твердое тело, и, следовательно, внутренняя энергия  $E$  — не единственный критерий при определении условий равновесия. Однако внутрен-

няя энергия играет важную роль. Это можно видеть хотя бы из того, что соединения, образующиеся со значительным поглощением или выделением тепла (т. е. имеющие низкую внутреннюю энергию), обычно бывают очень устойчивыми. Учитывая изменения энтропии и теплообмен между системой и окружающей средой, можно показать<sup>1</sup>, что критерием равновесия в системе при постоянном давлении и температуре является минимум свободной энергии Гиббса  $G$ , которая определяется уравнением

$$G = E - TS + PV.$$

Для изменений, происходящих при постоянстве объема, критерием служит минимум свободной энергии по Гельмгольцу  $F$ , которая определяется уравнением

$$F = E - TS.$$

Для большинства изменений, происходящих в твердых и жидких металлах, величиной  $PV$  можно пренебречь, и практически условием равновесия в случае изменений, происходящих при постоянном давлении или постоянном объеме, будет достижение минимума  $E - TS$ . С точки зрения статистической механики система стремится перейти из состояния с низкой термодинамической вероятностью в одно из состояний с более высокой вероятностью, а состояние равновесия соответствует максимальному значению термодинамической вероятности.

Второй закон термодинамики можно представить при помощи этих математических выражений, если представить энтропию  $S$  в форме  $S = k \ln W$ , где  $W$  — термодинамическая вероятность пребывания системы в данном состоянии. Применим изложенное к случаю идеального газа. Представим, что газ занимает объем  $V_2$  и абсолютная вероятность этого равна  $W_2$ .

Вероятность нахождения какой-нибудь молекулы в ограниченном объеме  $V_1$  соответственно равна  $W_1 = W_2 (V_1/V_2)$ , если же мы имеем  $N$  молекул, то соотношение вероятностей их пребывания в ограниченном объеме  $V_1$  и полном объеме  $V_2$  равно

$$W_1/W_2 = (V_1/V_2)^N.$$

Эта величина очень мала и мы можем теперь понять, почему происходит необратимое расширение газа из объема  $V_1$  до объема  $V_2$ , когда мы открываем кран, соединяющий две емкости, и почему возможность возвращения всех молекул к первоначальному объему  $V_1$  ничтожно мала. С учетом связи между  $S$  и  $W$  изменение энтропии при расширении (на одну молекулу) равно

$$S_2 - S_1 \geq k \ln W_2 - k \ln W_1 = k \ln (V_2/V_1).$$

Такое выражение было получено для случая изотермического расширения, что показывает идентичность обоих определений энтропий.

Энтропия  $S$  является также мерой неупорядоченности системы. Каждое макроскопическое состояние системы (т. е. состояние массы, включающей в себя большое число атомов) можно в общем представить как сумму большого числа микроскопических состояний. Данное количество газа при заданном давлении, температуре и объеме может состоять из молекул, которые различным образом распределены по разным скоростям. Вероятность существования среди них молекул с энергией  $E$  пропорциональна  $e^{-E/kT}$ . Таким образом, вероятность пребывания молекул в состоянии с высокой энергией мала при низких температурах и возрастает с повышением температуры, так что при высоких температурах возможно большее число различных состояний молекул, чем при низких.

Число различных распределений молекул по  $N$  и  $n$  состояниям возрастает с увеличением числа  $n$  таким образом, что термодинамическая вероят-

<sup>1</sup> Доказательства см. в книге: Коттрелл А. Строение металлов и сплавов, М., Металлургиздат, 1959 г.

ность для всего газа в целом растет, следовательно, растет и энтропия. В то же время система по мере роста температуры становится более неупорядоченной, так как величины энергий молекул изменяются в более широком интервале. Так же как поведение группы электронов в энергетическом ящике может быть выражено при помощи пространства импульсов разделенного на ячейки объема  $h^3/V$ , так и состояние молекул газа может быть выражено с помощью пространства импульсов. По мере того как объем газа возрастает, ячейки уменьшаются и поэтому увеличивается число возможных путей, по которым данное число молекул может распределяться по соответствующим состояниям, повышается энтропия и растет разупорядоченность.

Условия равновесия, отвечающие минимальному значению  $(E-TS)$ , — это условия, при которых величина  $TS$  равна нулю при температуре абсолютного нуля, а устойчивое состояние системы — это состояние с наименьшей внутренней энергией. Для чистых металлов, например, внутренняя энергия твердого состояния  $E_S$  при абсолютном нуле меньше, чем для жидкого ( $E_l$ ), и устойчивым является твердое состояние. Изменение внутренней энергии с ростом температуры выражается следующим образом:

$$\int_0^T \frac{C_S}{T} dT \text{ и } \int_0^T \frac{C_l}{T} dT,$$

а зависимость энтропии от температуры

$$E_S + \int_0^T C_S dT \text{ и } E_l + \int_0^T C_l dT,$$

зависимость, где  $C_S$  и  $C_l$  — удельные теплоемкости твердых и жидких металлов. Из этого видно, что как внутренняя энергия, так и энтропия — функции температуры. С увеличением температуры разупорядоченность системы постепенно возрастает, и, наконец, после достижения температуры плавления величина  $(E-TS)$  становится меньше для жидкого состояния, чем для твердого.

Для сплава свободная энергия  $G$  является функцией не только температуры, но и состава. При любой температуре мы можем в принципе рассчитать  $G$  как функцию состава, и хотя практически это можно сделать только очень приблизительно, мы можем часто изобразить в общей форме кривые предполагаемой зависимости от температуры. Эти кривые, например такие как на рис. 105, часто оказываются очень ценными при объяснении равновесия в сплавах; при этом следует руководствоваться тем общим принципом, что сплав представляет собой фазу или смесь фаз, имеющих наименьшую свободную энергию.

Рассмотрим систему, состоящую из  $C$  элементов (металлов), и предположим, что при температуре  $T$  и давлении  $p$  в ней существует  $P$  фаз. Тогда давление и температура — два независимых переменных фактора, а число переменных концентраций, способных независимо изменяться, равно  $(C-1)$ , поскольку, если нам известна концентрация  $(C-1)$  металлов, концентрация последнего  $C$ -го определится как дополнение до 100%. Подсчитав число уравнений, связывающих переменные факторы равновесия, можно показать, что число независимо изменяющихся переменных (т. е. степеней свободы  $F$ ) определяется выражением  $F=C-P+2$ . Это хорошо известное правило фаз Гиббса, которое в общей форме предполагает, что все фазы имеют различный состав.

Для большинства работ с твердыми сплавами изменения давления оказывают ничтожное влияние на равновесие, и обычно изменением давления



и наличием паровой фазы пренебрегают; в этом случае правило фаз записывается в виде

$$F = C - P + 1.$$

Для случая чистых металлов  $C=1$ ,  $C+1=2$ , поэтому когда в системе существуют две фазы, система невариантна, т. е. жидкий и твердый металл могут находиться в равновесии только при одной температуре. Для случая двойных сплавов максимальное число конденсированных фаз, которые могут находиться в равновесии, равно трем, и при изучении диаграмм равновесия, помещенных в данной книге, можно видеть, как это правило удовлетворяется<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Для более подробного изучения этого вопроса см. Ю м-Р о з е р и В., Х р и с т и а н Д., П и р с о н В. Диаграммы равновесия металлических систем. М., Металлургиздат, 1956.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие к русскому переводу . . . . .	5
Предисловие . . . . .	7
<i>Глава I. Атомы и молекулы . . . . .</i>	<i>9</i>
1. Общие сведения . . . . .	9
2. Теория Бора и атом водорода . . . . .	13
3. Волновая механика . . . . .	15
4. Атом водорода . . . . .	17
5. Принцип Паули и периодическая система элементов Д. И. Менделеева . . . . .	20
6. Структура молекулы . . . . .	24
<i>Глава II. Электронная структура кристаллов . . . . .</i>	<i>27</i>
1. Ионные кристаллы . . . . .	27
2. Ковалентные или валентные кристаллы . . . . .	28
3. Силы Ван-дер-Ваальса . . . . .	32
4. Металлические кристаллы . . . . .	32
5. Полупроводники . . . . .	38
<i>Глава III. Кристаллические структуры элементов, идеальные структуры . . . . .</i>	<i>41</i>
1. Реальные и идеальные кристаллы . . . . .	41
2. Элементарная ячейка и индексы Миллера . . . . .	41
3. Пространственные решетки . . . . .	44
4. Кристаллические структуры элементов . . . . .	45
5. Кубическая гранецентрированная и гексагональная плотноупакованная структуры . . . . .	56
6. Кубическая объемно-центрированная структура . . . . .	60
7. Пустоты в металлических структурах . . . . .	61
<i>Глава IV. Атомные и ионные радиусы . . . . .</i>	<i>65</i>
1. Общие сведения . . . . .	65
2. Влияние координационного числа . . . . .	70
3. Лантаноидное сжатие . . . . .	71
<i>Глава V. Дислокации в кристаллах . . . . .</i>	<i>73</i>
1. Несовершенство кристаллов . . . . .	73
2. Краевые дислокации . . . . .	74
3. Винтовые дислокации . . . . .	78
4. Форма дислокационной линии . . . . .	79

5. Рост кристаллов и дислокации . . . . .	81
6. Частичные дислокации в кристаллах с плотноупакованными структурами . . . . .	83
7. Возникновение и движение дислокаций. Плотность дислокаций . . . . .	89
<i>Глава VI. Реальная структура металлов . . . . .</i>	<i>92</i>
1. Прямесные атомы . . . . .	92
2. Вакансии . . . . .	94
3. Дислокации, границы зерен и полигонизация . . . . .	97
4. Линейчатые структуры и затвердевание металлов . . . . .	101
5. Металлические усы . . . . .	103
6. Двойники . . . . .	104
<i>Глава VII. Некоторые физические свойства металлов. Теория металлов</i>	<i>106</i>
1. Теплоемкость и колебания решетки в металлах . . . . .	106
2. Сила сцепления . . . . .	109
3. Магнитные свойства . . . . .	113
4. Теория переходных металлов . . . . .	118
5. Электропроводность металлов . . . . .	121
6. Теплопроводность металлов . . . . .	124
<i>Глава VIII. Первичные твердые растворы . . . . .</i>	<i>127</i>
1. Общие положения . . . . .	127
2. Ближний порядок и локальные искажения в кристаллической решетке твердых растворов . . . . .	128
3. Концепция размерного фактора . . . . .	130
4. Равновесные диаграммы состояния и твердые растворы . . . . .	133
5. Ликвидус, солидус и кривые ограниченной растворимости в диаграммах состояния систем меди и серебра . . . . .	139
6. Электрохимический фактор . . . . .	142
7. Влияние соотношения валентностей . . . . .	144
8. Связь между характером кривых ликвидуса и солидуса и номером группы . . . . .	144
9. Кривые растворимости в твердом состоянии и равновесие между $\alpha$ - и $\beta$ -латунями . . . . .	148
10. Упорядоченные структуры . . . . .	152
<i>Глава IX. Промежуточные фазы в сплавах . . . . .</i>	<i>160</i>
1. Общие сведения . . . . .	160
2. Анализ с помощью кривых свободной энергии . . . . .	161
3. Соединения нормальной валентности: частично ионные соединения . . . . .	165
4. Соединения с нормальной валентностью: ковалентные кристаллы . . . . .	167
5. Электронные соединения . . . . .	168
6. Электронные соединения типа $3/2$ . . . . .	172
7. Дефектные электронные соединения . . . . .	173
8. Некоторые промежуточные фазы на основе переходных металлов . . . . .	174
9. Фазы Лавеса . . . . .	177
10. Фазы внедрения . . . . .	179
11. Сплавы железо—азот и железо—углерод . . . . .	180
<i>Приложение I. Зоны Бриллюэна . . . . .</i>	<i>191</i>
<i>Приложение II. Условия равновесия . . . . .</i>	<i>197</i>

Редактор издательства *М. С. Архангельская*  
Технический редактор *Р. Я. Гинзбург*  
Переплет художника *Ю. М. Ващенко*

---

Сдано в производство 27/VI 1964 г.  
Подписано в печать 29/X 1964 г.  
Бумага  $60 \times 90^{1/16}$  6,38 бум. л. 12,75 печ. л.  
Уч.-изд. л. 12,65  
Заказ 460 Изд. № 4379  
Тираж 4297 Цена 1 р. 09 к.  
Сводный темплан по металлургии на 1965 г. № 207

---

Издательство «Металлургия»  
Москва Г-34, 2-й Обыденский пер., 14  
Московская типография № 12  
Главполиграфпрома Государственного комитета  
Совета Министров СССР по печати  
Цветной бульвар, 30