

О ПРЕВРАЩЕНИИ ВТОРОГО РОДА β -ЛАТУНИ

П. Е. Степанов

Оценено влияние связи между расположением частиц в кристалле β -латуни и его колебательными состояниями на порядок — беспорядок — превращение. Установлена мера, в какой необходимо учитывать зависимость энергии взаимодействия соседних частиц от степени порядка. Для проведения расчетов потребовалось знание коэффициента Пуассона для кубической оси. Выяснилось, что тепловое поведение β -латуни (главным образом величина энтропии перехода) требует для коэффициента Пуассона значение, близкое к 0.45.

1. Введение

Сущность превращения латуни из β' -фазы в β -фазу, еще совсем недавно представлявшаяся загадочной,¹ теперь, благодаря ряду прекрасных работ [1-4], стала ясной. Но нельзя сказать, что в предсказаниях теории и в результатах опытов наблюдается вполне хорошее количественное совпадение. Это можно видеть из сравнения теоретических и экспериментальных значений для ряда физических величин, приведенного в табл. 1, в строках 1—4. В особенности не совпадают теоретически вычисленные и опытные значения скачков теплоемкости в точке Кюри, но заметно также несовпадение, и притом в обратную сторону, и в значениях энергии и энтропии превращения.

Энергия взаимодействия v_{ij} двух соседних атомов в сплаве в работах Бэтэ и Кирквуда полагалась независимой от степени порядка. Мотт [5] заметил, что важная в их расчетах величина $v_B = \frac{1}{2}(v_{11} + v_{12}) - v_{12}$ должна с уменьшением степени порядка η убывать, и это должно повести к более быстрому разрушению порядка в кристалле, к более крутому ходу кривой (C_p, T) немного ниже T_c и к большему значению $(\Delta C_p)_{T_c}$.

Однако не ясно, вполне ли достаточно было бы учесть зависимость v_B от степени порядка, чтобы получить правильный ход кривой (C_p, T) . Что касается значений энергии и энтропии превращения, то они при этом, вероятно, ухудшатся. Это будет видно из дальнейшего.

Работами [1, 2, 3] показано, что важнейшие черты явления разупорядочения в сплавах могут быть описаны теорией, содержащей только один параметр, v_B . Численное значение этого параметра определяется температурой Кюри — T_c , так что мы напишем $v_B \sim kT_c$, где k — постоянная Больцмана. Разумеется, введение дополнительных параметров, с помощью которых достигается более точное и более полное описание экспериментальных фактов, еще не означает улучшения теории. Однако, если эти параметры допускают численную оценку — пусть приблизительно — из независимых данных, то введение их желательно.

Совершенно несомненно, что важную роль в процессах разупорядочения играют, во-первых, различия в жесткостях связей соседних атомов разного сорта, с одной стороны, и одинакового сорта, с другой (связей Cu — Zn и, с другой стороны, Cu — Cu и Zn — Zn) и, во-вторых, различие в атомных радиусах атомов разных сортов.

Если жесткость связи соседних атомов разного сорта меньше, чем среднее жесткостей связей соседних атомов одного сорта и соседних атомов дру-

¹ Кащенко. Курс общей металлографии.

того сорта, то такой сплав мы назовем мягким, в противном случае — твердым.² При разупорядочении первый будет переходить в более твердое состояние, второй — в более мягкое. Разновесное состояние сплава определяется минимумом его термодинамического потенциала Φ , и, поскольку последний зависит от колебательного спектра кристаллической решетки сплава, сплав будет предпочитать более мягкое состояние, так как колебательная часть Φ имеет вид:

$$kT \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \sim kT \ln \frac{h\nu}{kT};$$

она, следовательно, меньше для меньших ν . Поэтому для мягкого сплава достаточно будет иметь меньшее ν_B , чтобы иметь то же T_0 . Поэтому, учтя различие в жесткостях связей, мы, прежде всего, должны будем несколько исправить значение ν_B , даваемое прежними работами. Это изменит (в случае мягкого сплава уменьшит) значения теплоты и энтропии превращения,³ а также значение скачка теплоемкости $T = T_0$.

Благодаря различию жесткостей связей атомов различного рода ν_B будет зависеть от внешнего давления p , т. е. $\nu_B = \nu_B(p)$. Поэтому ставится возможным учесть влияние давления на порядок — беспорядок — превращение и провести вычисление других — кроме C_p — вторых производных от Φ : коэффициента теплового расширения β и сжимаемости κ .

Однако в вопросах последнего рода важную роль играет еще различие в атомных радиусах атомов разного сорта.

По возможности общее рассмотрение влияния различий в жесткостях связей и в атомных радиусах на процесс разупорядочения в сплавах дано в [7]. Оценить его на частном конкретном примере составляет задачу настоящей работы. Здесь будут использованы методы оценки, указанные в [7]. Мы берем сплав CuZn как один из немногих, где порядок — беспорядок — превращение (по своей природе превращение второго рода) не сопровождается затухающим делом превращением первого рода, хотя при используемом нами способе счета этот сплав не представляет очень больших удобств вследствие того, что чистый Zn кристаллизуется в неплотной гексагональной системе. При этом нами признаются все значение и необходимость той поправки, которую предлагает ввести в теорию Мотт [5].

Упорядочивающая энергия, которая до сих пор обозначалась буквой ν_B , как выше было указано, определяется из экспериментов, относящихся к процессу разупорядочения. Повидимому, не существует явлений другого рода, из которых можно было бы независимым образом определить ее численное значение.⁴ Экспериментальными данными об атомных радиусах мы можем вполне удовлетвориться. Что касается различия в жесткостях связей атомов различного сорта, когда они находятся в сплаве, то они определяются нами из модулей упругости упорядоченного сплава (для связей $\text{Cu} - \text{Zn}$) и модулей упругости чистых компонентов (для связей $\text{Cu} - \text{Cu}$ и $\text{Zn} - \text{Zn}$). Последние известны, но модули упругости упорядоченного сплава CuZn плохо известны. Кажется, только недавняя работа Вебба [6] имеет в виду

² Определения в [7] можно рассматривать как более точные.

³ Если давление $p = 0$, то теплота превращения Q равна разности E конфигурационных энергий при $\eta = 0$ и при $\eta = 1$:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p; \text{ при } p = 0 \quad C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p=0}.$$

$$E_{\eta=0} = \int_0^{T_0} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{p=0} dT = \int_0^{T_0} C_p dT = Q. \text{ Разность } E_0 = \frac{1}{2} N z \nu_B \left(1 - \frac{\nu_B}{2kT_0} \right) [7].$$

⁴ Конечно, возможен квантово-механический подсчет ν_B .

в точности то, что и нам требуется, но она все же не дала в необходимой мере полных результатов: в ней остался не определенным упругий коэффициент S_{11} (или S_{44}). Поэтому мы вынуждены будем приписать ему некоторое, вероятное, значение. Мы допустим, что его истинное значение лежит в некотором интервале, разумно выбранном, и вычисления проведем для границ интервала. Приходится еще с сожалением отметить, что до сих пор экспериментальные исследования процессов разупорядочения в сплавах велись только при атмосферном давлении (т. е. при давлении, равном нулю). Поэтому часть выводов теории не может быть немедленно сравнена с опытом.

Результаты приведенного ниже подсчета не претендуют на большую точность, не только в виду неточности исходных экспериментальных данных, но также и потому, что использованные способы счета не точны, и потому еще, что допущения, сделанные ниже, весьма грубы.

2. Численная оценка жесткостей связей

Если вычисление упругих констант из жесткостей взаимных связей частиц, повидимому, законно для ионных кристаллов, то для металлов это вряд ли представляется вполне оправданным: упругие свойства металлов определяются как взаимодействием ионов, находящихся в узлах металлической решетки, так и поведением газа валентных электронов.

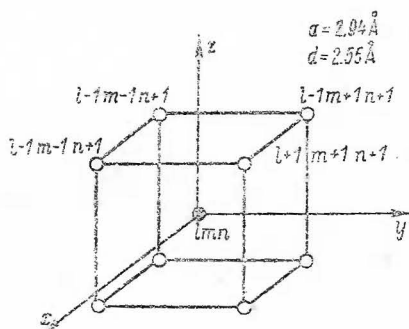


Рис. 1.

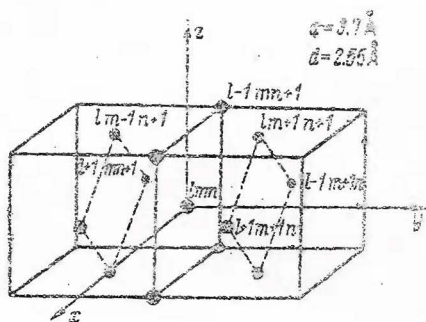


Рис. 2.

Жесткость связи иона металла со своими соседями, которая определяет величину квазиупругой силы, действующей на него, когда он смещается из своего положения равновесия, и, следовательно, частота относительного колебания соседних ионов, может быть, отчасти также определяются поведением электронного газа, но не доказано, что это должно вести к такому же отношению между жесткостями связей и упругими постоянными, как в случае ионного кристалла.

Все же, поскольку вычисление дебаевской частоты (величины, обусловленной жесткостями связей) из упругих постоянных часто дает приемлемые результаты и для металлов, можно думать, что приблизительно мы можем обычным образом заключать от упругих постоянных металлов к жесткостям связей металлических ионов.⁵

Мы напишем выражение для потенциальной энергии упорядоченного кристалла CuZn (рис. 1).

$$U_{\text{CuZn}} = \frac{1}{2} a_{12} \sum_{\substack{l, m, n = -i, k, j = \pm 1 \\ \text{четные числа}}} \sum_{\substack{j = \pm 1 \\ x}} (U_{l+i, m+k, n+j} - U_{lmn})^2 + \\ + \gamma_{12} \sum_{\substack{l, m, n = -i, k, j = \pm 1 \\ \text{четные числа}}} \sum_{\substack{j = \pm 1 \\ x}} (U_{l+i, m+k, n+j} - U_{lmn})_y (U_{l+i, m+k, n+j} - U_{lmn})_z;$$

⁵ В некоторых случаях имеется возможность выделить именно ту часть модулей упругости, которая обусловлена взаимодействием ближайших ионов (см. [8]).

Таблица 1

На 1 грамм-моль	Теплота превращения $E(\eta=0) - E(\eta=1)$ в ед. RT_c		Энтальпия превращения $S(\eta=0) - S(\eta=1)$ в ед. R		ν_0 в ед. kT_c	ΔC_p в ед. R
	полная	ниже T_c^0	полная	ниже T_c^0		
Эксперимент	0.90	0.85	—	1.020	—	8.70
Теоретиче- ские						
Брэгг и Вильямс	1	1	1.386	1.386	0.250	3.00
Бэте	1.26	1.08	1.386	1.304	0.315	3.40
Кирквуд	1.27	1.08	1.386	1.300	0.316	4.24
С учетом упругих свойств	0.64	0.59	1.020	0.992	0.160	1.34
С учетом упругих свойств + $\nu = \nu(\eta)$	0.88	0.80	1.020	0.990	0.220	8.70

здесь $U_{l+i, m+k, n+j}$ — смещение из положения равновесия атома с номером $(l+i, m+k, n+j)$; $\sum_{l, m, n}$ распространена по всем центральным (скажем, медным) атомам; i, k и j могут принимать только два значения: $+1$ и -1 ; α_{12} и γ_{12} жесткости связей соседних атомов (Cu—Zn).

Потенциальную энергию для кристалла чистого Cu можно написать так (рис. 2):

$$\begin{aligned}
 U_{\text{Cu}} = & \frac{1}{2} a_{\text{Cu}} \sum_{\substack{l+m+n= \\ \text{четное число}}} [(U_{l+1, m, n+1} - U_{l, m, n})_x^2 + (U_{l+1, m, n+1} - U_{l, m, n})_z^2 + \\
 & + (U_{l-1, m, n+1} - U_{l, m, n})_x^2 + (U_{l-1, m, n+1} - U_{l, m, n})_z^2 + (U_{l, m+1, n+1} - U_{l, m, n})_y^2 + \\
 & + (U_{l, m+1, n+1} - U_{l, m, n})_z^2 + (U_{l, m-1, n+1} - U_{l, m, n})_y^2 + (U_{l, m-1, n+1} - U_{l, m, n})_z^2 + \\
 & + (U_{l+1, m+1, n} - U_{l, m, n})_x^2 + (U_{l+1, m+1, n} - U_{l, m, n})_y^2 + (U_{l-1, m+1, n} - U_{l, m, n})_x^2 + \\
 & + (U_{l-1, m+1, n} - U_{l, m, n})_y^2] + \frac{1}{2} \beta_{\text{Cu}} \sum_{\substack{l+m+n= \\ \text{четное число}}} (U_{l+1, m, n+1} - U_{l, m, n})_y^2 + \\
 & + (U_{l-1, m, n+1} - U_{l, m, n})_y^2 + (U_{l, m+1, n+1} - U_{l, m, n})_x^2 + (U_{l, m-1, n+1} - U_{l, m, n})_x^2 + \\
 & + (U_{l+1, m+1, n} - U_{l, m, n})_z^2 + (U_{l-1, m+1, n} - U_{l, m, n})_z^2] + \\
 & + \gamma_{\text{Cu}} \sum_{\substack{l+m+n= \\ \text{четное число}}} [(U_{l+1, m, n+1} - U_{l, m, n})_x (U_{l+1, m, n+1} - U_{l, m, n})_z - \\
 & - (U_{l-1, m, n+1} - U_{l, m, n})_x (U_{l-1, m, n+1} - U_{l, m, n})_z - \\
 & + (U_{l, m+1, n+1} - U_{l, m, n})_y (U_{l, m+1, n+1} - U_{l, m, n})_z - \\
 & - (U_{l, m-1, n+1} - U_{l, m, n})_y (U_{l, m-1, n+1} - U_{l, m, n})_z + \\
 & + (U_{l+1, m+1, n} - U_{l, m, n})_x (U_{l+1, m+1, n} - U_{l, m, n})_y - \\
 & - (U_{l-1, m+1, n} - U_{l, m, n})_x (U_{l-1, m+1, n} - U_{l, m, n})_y].
 \end{aligned}$$

Для кристалла Zn (рис. 3) при учете взаимодействия „центральной“ частицы с 12-ю ближайшими соседями получается выражение для потенциальной энергии довольно длинное, содержащее — для нецентральных сил — 15 параметров жесткости, которого мы здесь не приводим. Для Zn дальше будут помещены только непосредственно необходимые результаты.

Если через $X_{lmn} = \frac{a}{2} l$, $Y_{lmn} = \frac{a}{2} m$, $Z_{lmn} = \frac{a}{2} n$ — с l, m и n либо вместе четными, либо вместе нечетными для CuZn, и с $l+m+n$, равным четному

числу для Cu — обозначить координаты атомов решеток CuZn и Cu и ввести однородную деформацию:

$$\begin{aligned}U_{lmnx} &= U_{xx} X_{lmn} + U_{xy} Y_{lmn} + U_{xz} Z_{lmn}, \\U_{lmny} &= U_{yz} Y_{lmn} + U_{yy} Y_{lmn} + U_{yz} Z_{lmn}, \\U_{lmnz} &= U_{zx} X_{lmn} + U_{zy} Y_{lmn} + U_{zz} Z_{lmn},\end{aligned}$$

то получим после обычных вычислений

$$\begin{aligned}U_{\text{CuZn}} &= Na^2 \{ a_{12} [(U_{xx}^2 + U_{yy}^2 + U_{zz}^2) + 2(U_{xy}^2 + U_{yz}^2 + U_{zx}^2)] + \\&+ 2\gamma_{12} (U_{xx} U_{yy} + U_{yy} U_{zz} + U_{zz} U_{xx} + U_{xy}^2 + U_{yz}^2 + U_{zx}^2) \}, \\U_{\text{Cu}} &= \frac{1}{2} Na^2 \{ a_{\text{Cu}} (U_{xx}^2 + U_{yy}^2 + U_{zz}^2 + U_{xy}^2 + U_{yz}^2 + U_{zx}^2) + \\&+ \beta_{\text{Cu}} (U_{xy}^2 + U_{yz}^2 + U_{zx}^2) + \gamma_{\text{Cu}} (U_{xx} U_{yy} + U_{yy} U_{zz} + U_{zz} U_{xx} + U_{xy}^2 + U_{yz}^2 + U_{zx}^2) \}.\end{aligned}$$

Дифференцируя плотности энергии U_{CuZn}/Na^3 и $4U_{\text{Cu}}/Na^3$ по компонентам деформации U_{xy} , получим компоненты упругих напряжений K_{xy} , как линейные однородные формы от компонент деформации. Коэффициенты этих форм, модули упругости, образуют симметричную матрицу со следующими, отличными от нуля, элементами:

$$\left. \begin{aligned}C_{11} &= C_{22} = C_{33} = \frac{2}{a} a_{12}, \quad C_{12} = C_{23} = C_{31} = \frac{2}{a} \gamma_{12}, \\C_{44} &= C_{55} = C_{66} = \frac{4}{a} (a_{12} + \gamma_{12}) = 2(C_{11} + C_{12})^6\end{aligned} \right\} \quad (1, a)$$

для CuZn и

$$\left. \begin{aligned}C_{11} &= C_{22} = C_{33} = \frac{4}{a} a_{\text{Cu}}, \quad C_{12} = C_{23} = C_{31} = \frac{2}{a} \gamma_{\text{Cu}}, \\C_{44} &= C_{55} = C_{66} = \frac{4}{a} (a_{\text{Cu}} + \beta_{\text{Cu}} + \gamma_{\text{Cu}})\end{aligned} \right\} \quad (1, b)$$

для Cu.

В объемно-центрированной решетке при учете взаимодействия только ближайших соседних атомов существуют только две жесткости: a и γ . Эти жесткости разные для разных пар атомов. Жесткости для пар разного сорта, мы положим, находятся из модулей упругости C_{11} и C_{12} для упорядоченного кристалла CuZn по формулам (1, а). Мы допустим, что жесткости связей соседних атомов одинакового сорта в неупорядоченном сплаве таковы же, каковы они в решетках соответствующих чистых компонентов, если там атомы находятся на таком расстоянии друг от друга, как в решетке CuZn, и если линия центров атомов там ориентирована относительно рассматриваемого относительного смещения так же как в сплаве CuZn. На этом основании можно, например, сказать, что (атомы Cu в сплаве будем обозначать номером 2) приблизительно $a_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}} a_{\text{Cu}}$ (рис. 1 и 2). Можно также приблизительно

положить $\gamma_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}} \gamma_{\text{Cu}}$. Таким образом a_{22} и γ_{22} могут быть найдены из C_{11} и C_{12} для Cu.

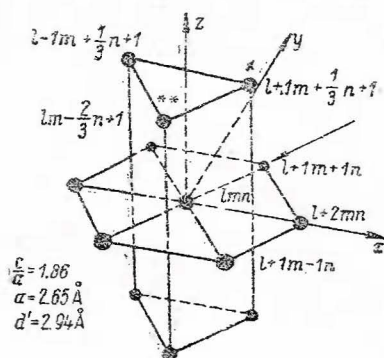


Рис. 3.

⁶ То что модули C_{11} , C_{22} и C_{44} для CuZn не получились независимыми, как вообще должно быть для кубических кристаллов, произошло от учета взаимодействия только ближайших атомов. Уже при учете взаимодействия со следующими соседними атомами (отстоящими, от данного на расстоянии, равном ребру ячейки) к C_{11} и к C_{44} добавятся независимые члены причем к C_{11} большей величины.

Теперь нужно определить a_{11} и γ_{11} (жесткости связей для соседних атомов Zn в сплаве CuZn). Рассмотрение рис. 3 и 1 показывает, что для смещения центрального атома по оси y в кристалле Zn отмеченный стрелкой атом будет давать жесткость a_{zn} , приблизительно равную $\sqrt{2}a_{11}$: $a_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} a_{zn}$. Жесткость γ_{zn} сдвига в плоскости xy в кристалле Zn, происходящая от того же атома, имеет значение приблизительно $\gamma_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \gamma_{zn}$.

Вычисление модулей упругости для кристалла Zn при учете взаимодействия центрального атома с 12 ближайшими соседями показывает, что a_{zn} и γ_{zn} входят в модули $C_{11} = C_{22}$ и в C_{12} следующим образом:

$$C_{11} = \frac{2}{3\sqrt{3}C} (9a_{zn} + 2\eta + \xi), \quad C_{12} = \frac{2}{\sqrt{3}C} (\sqrt{3}\gamma_{zn} + \frac{1}{\sqrt{3}}\xi),$$

где ξ — жесткость для сдвига в плоскости (xy) , происходящая от атома, отмеченного на рис. 3 звездочкой, а ξ и η — жесткости для растяжения по оси y , происходящие соответственно от атомов, отмеченных одной и двумя звездочками. Можно думать, что ξ заметно меньше, чем γ_{zn} , а $\eta \sim \xi$ заметно меньше, чем a_{zn} . Принимая еще во внимание благоприятное расположение численных коэффициентов, сможем приблизительно написать:

$$C_{11} = \frac{2\sqrt{3}}{C} a_{zn} \quad \text{и} \quad C_{12} = \frac{2}{C} \gamma_{zn}.$$

Это даст возможность определить a_{11} и γ_{11} по C_{11} и C_{12} для Zn.

В табл. 2 приведены значения упругих коэффициентов (в $\text{см}^2/\text{дин} \cdot 10^{13}$) для Cu и Zn^[12] и вычисленные из них значения модулей упругости (в $\text{дин}/\text{см}^2 \cdot 10^{13}$) при комнатных температурах. Как показали квантовое вычисление^[8] и некоторые наблюдения, модули упругости чистого Cu при комнатной температуре имеют значения на 10% более высокие, чем при температурах, близких к абсолютному нулю. Так как процесс разупорядочения в сплаве CuZn развивается при температурах, на 300—450° более высоких, чем комнатная, и нам нужно иметь значения жесткостей связей при этих температурах, то мы, повидимому, будем ближе к истине, если воспользуемся значениями модулей упругости уменьшенными на 10% по сравнению с табличными значениями.

Таблица 2

	S_{11}	S_{12}	S_{13}	S_{22}	S_{23}	C_{11}	C_{12}
Cu	15.00	— 6.30	13.30	—	—	0.17	0.12
Zn	8.23	— 0.34	25.00	— 6.64	26.38	0.17	0.05

Мы определим теперь интервал значений, в котором, вероятно, должны находиться значения модулей упругости упорядоченного сплава.

По измерениям Вебба^[9] $S_{11} = 4.48 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$. Чтобы найти модули упругости C_{11} и C_{12} , необходимо еще знать S_{12} . Коэффициент Пуассона для кубической оси — S_{12}/S_{11} , как известно, не может выйти из пределов (0—0.5), а для большинства металлов заключен в пределах (0.3—0.4). Мы положим, что для CuZn он заключен в пределах (0.4, 0.45). Если бы мы приписали упорядоченному сплаву CuZn сжимаемость $\kappa = 1.9 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{дин}$, какую имеет^[12] „отожженная проволока“ из CuZn с 54% атомным составом (смесь β' - и γ -фаз), то мы получили бы для коэффициента Пуассона значение 0.42. Используя принятые крайние значения для S_{12} , мы получим значения модулей упру-

тости C_{11} и C_{12} . Уменьшенные и здесь — по соображениям, изложенным выше — на 10%, они будут заключаться в следующих интервалах:

$$C_{11}:(0.44, 0.70), C_{12}:(0.30, 0.55).$$

Вычисление необходимых жесткостей связей проведено по приведенным выше формулам (постоянные решеток взяты те, которые указаны на рис. 1, 2 и 3); результаты таковы (в $\text{дин/см} \cdot 10^{-4}$):

$$\alpha_{11}=1.5, \alpha_{22}=1, \alpha_{12}=\begin{cases} 1.0, \\ 0.6, \end{cases}$$

$$\gamma_{11}=0.8, \gamma_{22}=1.4, \gamma_{12}=\begin{cases} 0.8, \\ 0.4. \end{cases}$$

Верхние значения α_{12} и γ_{12} относятся к верхнему пределу для коэффициента Пуассона, нижние — к нижнему.

3. Вычисление коэффициентов разложения термодинамического потенциала

Подстановка полученных значений a_{ik} и γ_{ik} в (30) [7] дает числа для a'_m , α'_m , δ'_m и δ''_m ,⁷ из которых потом можно составить числа μ_n и $\lambda_n^{(1)}$ и $\lambda_n^{(2)}$. С помощью (31) и (32) [7] дальше были составлены числа для коэффициентов A_i и R_i . Для первых пяти из них получены следующие значения

$$(A'_i = \frac{2^{16}}{m^3} 10^{12} A_i, R'_i = \frac{2^{16}}{m^3} 10^{18} R_i):^8$$

$$A'_0 = \begin{cases} 88.49 \\ 193.43, \end{cases} A'_1 = \begin{cases} 26.55 \\ 173.09, \end{cases} A'_2 = \begin{cases} 15.13 \\ 115.16, \end{cases} A'_3 = 2.65, A'_4 = -1.8; \\ R'_0 = 63.14, R'_1 = 24.19, R'_2 = 7.74, R'_3 = 1.95, R'_4 = -3.96.$$

(Начиная с A'_3 , указаны значения только для верхней границы для коэффициента Пуассона). Употребление этих коэффициентов в (33) и затем в (38) и (40) [7] дает следующие значения коэффициентов D , E , I и K (в абсолютных единицах):

$$D = -0.60 N, E = \left\{ 0.004 \cdot 10^{-4} + 2 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{a'_{11}} + \frac{1}{a'_{22}} \right) - \frac{1}{a'_{12}} \right] \right\} N; I = -0.21 N, \\ K = -0.007 \cdot 10^{-1} N$$

для верхней границы коэффициента Пуассона. Для нижней границы коэффициента Пуассона, пользуясь указанными значениями чисел A'_i , можно получить коэффициент $D = 0.09 N$. Он оказывается большим нуля, и это обстоятельство позволяет нам сделать заключение, делающее излишним вычисление других коэффициентов для этого случая.

Принимая во внимание определение E'_0 , для коэффициентов F , G и H [7], мы можем написать:

$$F = 4v_0 N, G = 2v_0^2 N, H = 2v_0 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{a'_{11}} + \frac{1}{a'_{22}} \right) - \frac{1}{a'_{12}} \right] N.$$

Необходимо определить жесткости связей для относительных смещений по линии центров a'_{11} , a'_{22} и a'_{12} . Мы положим, что $a'_{12} = \sqrt{3}a_{12}$. Тогда E и H принимают значения:

$$E = -0.19 \cdot 10^{-4} N, H = -0.19 \cdot 10^{-1} v_0 N.$$

⁷ Прежде вычислялись $\xi'_{n,m}$ и $\xi''_{n,m}$. Значения ξ'_{01} и ξ'_{02} потребуются в дальнейшем. Они имеют одинаковые значения, равные $512 \cdot 10^{12} \text{ г/сек}^2$ для верхнего предела коэффициента Пуассона.

⁸ При вычислении принято, что массы атомов Cu и Zn равны: $m_1 = m (= 105 \cdot 10^{-24} \text{ г})$.

Для полного определения коэффициентов A и B разложения (20) [7] термодинамического потенциала нужно еще знать величины L и M , зависящие от различия в атомных радиусах атомов Cu и Zn.

Атомные радиусы атомов Cu и Zn, определенные из кристаллов Cu и Zn ($Z=12$) равны соответственно $1.28 \text{ \AA}$ и $1.33 \text{ \AA}$. Следуя известному правилу, мы должны принять, что атомные радиусы в сплаве CuZn ($Z=8$) приблизительно на 3% меньше, т. е. они равны $1.25 \text{ \AA}$ для Cu и $1.29 \text{ \AA}$ для Zn. Это почти согласуется с результатом измерения межатомного расстояния в кристалле CuZn. Оно равно $2.55 \text{ \AA}$. Мы положим:

$$q_{\text{Zn}} = q_1 = 1.3 \text{ \AA} \text{ и } q_{\text{Cu}} = q_2 = 1.25 \text{ \AA};$$

следовательно:

$$q_{12} = 2.55 \text{ \AA}, q_{11} = 2.6 \text{ \AA}, q_{22} = 2.5 \text{ \AA}.$$

Это дает возможность, как было описано в [7], вычислить коэффициенты V_1, V_2, V_3 и V_4 . Они оказываются равными $\left(\times \frac{9\sqrt{3}}{2} \cdot 2^8 \cdot 10^{24}\right)$ (в см^3):

$$V'_1 = -2724.6; V'_2 = 974.4; V'_3 = -343.2; V'_4 = 736.$$

Для коэффициентов L и M после этого получаются такие значения:

$$L = -0.85 \cdot 10^{-9} N, M = 0.19 \cdot 10^{-9} N.$$

По (21) [7] мы выпишем теперь выражения для $\frac{1}{N} A(p, T)$ и $\frac{1}{N} B(p, T)$:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{N} A &= 0.60 \theta + 0.19 \cdot 10^{-4} f^2 - 4v_0 + \\ &+ 2v_0^2 \frac{1}{\theta} - 0.19 \cdot 10^{-4} v_0 \frac{f^2}{\theta} - 0.85 \cdot 10^{-9} f. \\ \frac{1}{N} B &= 0.21 \theta + 0.007 \cdot 10^{-4} f^2 - v_0^2 \frac{1}{\theta} + \\ &+ 0.095 \cdot 10^{-4} v_0 \frac{f^2}{\theta} + 0.19 \cdot 10^{-9} f. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

4. Фазовый переход

В выражениях (2) численно неопределенной осталась только одна величина, v_0 . Она определяется из требования, чтобы линия $A(p, T) = 0$ в плоскости (p, T) , линия Кюри проходила через точку ($f=0, \theta_c = kT_c = k \cdot 743$), через которую она должна проходить согласно данным эксперимента. v_0 оказывается близким к $0.16 \cdot kT_c$. Таким образом $v_0 \sim 163 \cdot 10^{-13}$ эрг. Заметим, что, если не учитывать различия в жесткостях связей различных пар атомов, то получается $v_0 = \frac{1}{4} kT_c$ в приближении Бюгга и Вильямса и несколько большее значение в приближении Кирквуда. При $D > 0$ уравнение $A_{f=0} = 0$ относительно T_c не имеет положительного корня ни при каком значении v_0 . Таким образом в этом случае — более мягкого сплава — превращение не будет иметь места, каким бы малым v_0 ни было. Очевидно, что сплав имеет заметно больший коэффициент Пуассона, чем 0.4 (когда $D = 0.09 N > 0$). В дальнейшем нижний предел для коэффициента Пуассона не разбирается.

Подставляя полученное значение v_0 в (2), приравняв нулю, умножая уравнение на $\frac{\theta}{k} \cdot 10^{16}$ и переходя от θ к $T = \frac{\theta}{k}$ и от f к $p = \frac{f}{a^2} \cdot 10^{-6} \sim f \cdot 10^9 \text{ кг/см}^2$, напишем приближительное⁹ уравнение линии Кюри.

⁹ Приблизительное, потому что принято $v_0 = 0.16 kT_c$ ($T_c = 743^\circ$), тогда как точное значение лежит несколько ниже. Температура превращения при давлении, равном нулю, определенная из (3), не равна 743° K , а находится вблизи 740° K .

$$0.82 T^2 + 0.19 \cdot 10^{-6} T p^2 - 660 T + 39490 - 22.60 \cdot 10^{-6} p^2 - 0.85 \cdot 10^{-2} T p = 0 \quad (3)$$

и уравнение ($B=0$).

$$0.29 T^3 + 0.007 \cdot 10^{-6} T p^2 - 19745 + 11.30 \cdot 10^{-6} p^2 + 0.19 \cdot 10^{-2} T p = 0, \quad (4)$$

которое, совместно с (3), определяет положение λ точек. Графически результаты представлены на рис. 4. Кривая $B=0$ лежит в области $T < 500^\circ$ и на рисунке не показана. λ -точек в практически доступной области не существует.

Наклон кривой Кюри при $p=0$ находится по (23) [7]:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{f=0} = \frac{2D}{L} + \frac{F}{LkT_c^2} = \frac{56}{85} 10^9 \text{ абс. ед., т. е. } \frac{dT}{dp} = \frac{1}{90} \frac{\text{град.}}{\text{атм.}} \quad (5)$$

Скачок теплоемкости при $p=0$:

$$\begin{aligned} (\Delta C_p)_{p=0} &= \frac{1}{2} T_c^2 \left[\frac{1}{B} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)^2 \right]_{p=0} \\ &= \frac{1}{2} k \frac{\left(D + \frac{G}{\theta_c^2} \right)^2}{-I - \frac{G}{2\theta_c^2}} = 1.34 \text{ кН.} \end{aligned} \quad (6)$$

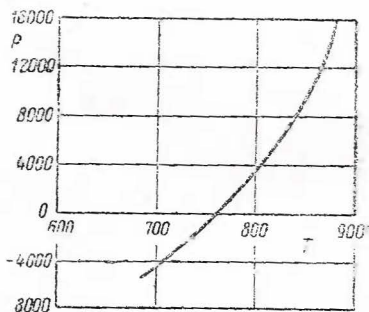


Рис. 4.

Скачки в коэффициенте теплового расширения β и сжимаемости κ можно получить из формул:

$$\Delta\beta = \frac{1}{TV} \frac{dT}{dp} \Delta C_p \quad \text{и} \quad \Delta\kappa = \frac{dT}{dp} \Delta\beta,$$

которые вытекают из (26) и (27) [7]. При использовании (5) и (6) получается (вместо V можно поставить объем упорядоченной фазы, когда объем ячейки равен $24.6 \text{ \AA}^3$)

$$\Delta\beta \sim 10^{-4}, \quad \Delta\kappa \sim 10^{-8} \text{ см}^2/\text{кг.}$$

Энтропию и энергию превращения можно вычислить, имея формулы (см. [7]):

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{p, \eta} = 6Nk \left[\ln \left(\frac{kT}{h} + 1 \right) \right] + Nk \left\{ \frac{1+\eta}{2} \ln P_A + \frac{1-\eta}{2} \ln P_B + 2 \ln 2 - \right. \\ &\quad \left. - (1+\eta) \ln (1+\eta) - (1-\eta) \ln (1-\eta) \right\} - \frac{E_0^2}{2\pi NkT^2} (1-\eta^2)^2. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \Phi - T \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{p, \eta} - p \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_{T, \eta} = 6NkT + E_0 (1-\eta^2) - \frac{E_0^2}{NkT} (1-\eta^2)^2 - \\ &\quad - f \frac{\partial E_0}{\partial f} \left[(1-\eta^2) - \frac{E_0^2}{NkT} (1-\eta^2)^2 \right] + Nf^2 \left(\frac{1+\eta}{2} Q_A + \frac{1-\eta}{2} Q_B \right). \end{aligned}$$

Отсюда для энтропии превращения при нулевом давлении получаем:

$$\begin{aligned} [S(\eta=0) - S(\eta=1)]_{p=0} &= Nk \left\{ \frac{1}{2} \ln P_A(\eta=0) + \frac{1}{2} \ln P_B(\eta=0) - \right. \\ &\quad \left. - \ln P_A(\eta=1) \right\} + 2Nk \ln 2 - \frac{E_0^2}{2NkT_c^2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Первый член (фигурные скобки) изображает изменение колебательной энтропии, поскольку оно обусловлено перераспределением атомов по узлам решетки. Если связь между порядком в кристалле и его колебательными состояниями исключить, то $P_A = P_B = \text{const}$, и первый член исчезает. Последние два члена имеются у Кирквуда. По [7]:

$$P_A(\eta=1) = \left[\left(\frac{1}{\omega_x \omega_y \omega_z} \right)_A \left(\frac{1}{\omega_x \omega_y \omega_z} \right)_B \right]_{\eta=1} = \left(\frac{1}{\omega_x \omega_y \omega_z} \right)_A \left(\frac{1}{\omega_x \omega_y \omega_z} \right)_B = \frac{(m_1 m)^{3/2}}{\sqrt{50.1} \hbar^3 \omega_0^3},$$

а

$$P_A(\eta=0)=P_B(\eta=0)=A_0=A'_0 \cdot \frac{1}{2^{16}} \cdot 10^{-12} (m_1 m)^{1/2}.$$

Поэтому выражение в фигурной скобке (7) равно

$$\ln(A'_0 \cdot 2^{-16} \cdot 10^{-12} \cdot \sqrt{\xi'_{0,1} \xi_{0,1}}).$$

Подставив сюда приведенные выше значения A'_0 и значения $\xi'_{0,1}$ и $\xi_{0,1}$, которые были вычислены раньше для определения A'_i и учтя, что

$$E_0^0 = \frac{1}{2} N z v_0 = N z \cdot 0.08 k T_c,$$

получим для энтропии перехода значение:

$$[S(\eta=0) - S(\eta=1)]_{p=0} = -R \ln 1.446 + 2R \ln 2 - 0.0256 R = 0.992 R.$$

Полная энтропия перехода представлена первыми двумя членами и равна $1.02 R$.

Заметим, что влияние последнего члена в (7) на величину энтропии незначительно. Помимо чисто конфигурационного члена она почти нацело определяется колебательной частью (первый член).

Энергия превращения:

$$\begin{aligned} [\bar{E}(\eta=0) - \bar{E}(\eta=1)]_{p=0} &= E_0^0 - \frac{E_0^{02}}{N z k T_c^0} = \\ &= [0.08 - (0.08)^2] N z k T_c^0 = 0.59 R T_c^0. \end{aligned} \quad (8)$$

Полная энергия превращения равна $E_0^0 = 0.64 R T_c^0$. Полученные значения V_0 , ΔC_p и энтропии и энергии превращения сведены в табл. 1 (пятая строка).

5. Зависимость φ от η

Благодаря тому, что сплав CuZn принадлежит к типу „мягких“, значения энтропии и энергии превращения уменьшились по сравнению со значениями, полученными без учета разлечения в жесткостях связей соседних атомов, и даже стали меньше экспериментальных. Еще более уменьшился скачок теплоемкости в точке Кюри. Это — эффект „мягкости“, который следовало ожидать. Что касается полученных численных значений указанных величин, то они, несмотря на грубость подсчета, все же не являются столь ненадежными, чтобы не имело смысла пытаться их исправить улучшением физической модели. Мы посмотрим, в каком направлении они будут исправляться, если допустить, что $\varphi = \varphi(\eta)$ (мотовская поправка).

В этом случае к производной $\partial \Phi / \partial \eta$ добавятся члены

$$(1 - \eta^2) \frac{\partial E_0}{\partial \eta} - \frac{(1 - \eta^2)^2}{N z k T} E_0 \frac{\partial E_0}{\partial \eta}. \quad (9)$$

По свойствам симметрии, φ есть четная функция η . Поэтому можно разложить

$$E_0 = \frac{1}{2} N z \{v^0 + a \eta^2 + b \eta^4 + \dots\}, \quad a > 0 \text{ (по Мотту)} \quad (10)$$

где $a, b, \dots$ могут зависеть от давления; мы предположим, что они заметно (хотя бы в 3—4 раза) меньше, чем v_0 . Если (10) подставить в (9), а также в разложение (36) [7], то к последнему добавится следующее:

$$\left. \begin{aligned} A' + 2B'\eta^2, \quad A' &= \frac{1}{2} N z a \left(1 - \frac{v^0}{2kT}\right), \\ B' &= \frac{1}{4} N z \left[2(b - a) + \frac{v^0 b}{kT} + \frac{a^2 - v_0^2}{2kT}\right]. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

A' добавится к коэффициенту A разложения термодинамического потенциала Φ по степеням η^2 , а B' — к коэффициенту B . $\frac{\partial A'}{\partial T} = \frac{Nz}{4} \frac{v_0^0}{kT_c^0} a$, и предположим $b=0$. Тогда для скачка теплоемкости вместо (5) получим

$$[\Delta C_p]_{p=0} = \frac{1}{2} k\theta_c^0 \frac{\left(-D - \frac{G}{\theta_c^0} + a \frac{Nz}{4} \frac{v_0^0}{\theta_c^0}\right)^2}{-I\theta_c^0 - \frac{G}{2\theta_c^0} + \frac{Nz}{4} \left(\frac{a^2 - v_0^0}{2\theta_c^0} - 2a\right)} \quad (12)$$

В отсутствии членов, содержащих a , главные значения в (12) имели D и I — величины отрицательные. Чтобы учесть членов, содержащих a в (12), повлек за собой увеличение $[\Delta C_p]_{p=0}$, необходимо, чтобы было $a > 0$.¹⁰ Это находится в согласии с (10). Поправка Мотта улучшает также и наше значение энергии превращения (но ухудшает значение Кирквуда). Это видно из следующего.

Выражение (8) для энергии превращения сохраняется и теперь, когда v зависит от η . В правую часть нужно подставлять v_0^0 вместо v_0 , теперь уже не являющейся постоянной. Не учитывая различия в жесткостях связей и пользуясь приближением Брегга—Вильямса, мы из условия $\partial\Phi/\partial\eta = 0$ получим для η :

$$\eta = \tanh \varphi(\eta), \quad \varphi(\eta) = \frac{1}{2kT} \left[zv_0\eta - \frac{1}{2} z \frac{\partial v_0}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \right].$$

Указанные здесь две кривые в плоскости (φ, η) могут пересекаться и в трех точках, и дать, таким образом, фазовый переход первого рода. Необходимые условия для этого указаны в [7]. Для CuZn они, очевидно, не выполняются. Поэтому температура превращения T_c^0 найдется из условия:

$$\left[\frac{\partial \varphi}{\partial \eta} \right]_{\eta=0} = \frac{z}{2kT_c^0} \left[v_0 + 2\eta \frac{\partial v_0}{\partial \eta} - \frac{1}{2} (1 - \eta^2) \frac{\partial^2 v_0}{\partial \eta^2} \right]_{\eta=0} = \frac{z}{2kT_c^0} (v_0^0 - a) = 1,$$

откуда

$$v_0^0 = \frac{1}{4} kT_c^0 + a.$$

Таким образом введение зависимости $v(\eta)$ повышает значение v_0^0 и, следовательно, энергии превращения.

Можно оценить, какими должны быть v_0^0 и a , чтобы получились экспериментальные значения T_c^0 и $(\Delta C_p)_{p=0}$. Напишем уравнение для T_c^0 с неопределенными v_0^0 и a .

$$0.60 \theta_c^0 - 4v_0^0 + 2 \frac{v_0^0}{\theta_c^0} + 4a \left(1 - \frac{v_0^0}{2\theta_c^0} \right) = 0.$$

Это наряду с (12) — где слева нужно подставить экспериментальное значение ΔC_p — позволяет оценить v_0^0 и a . Получается

$$v_0^0 = 0.22 kT_c^0 \quad \text{и} \quad a = 0.05 kT_c^0.$$

При этом энергия превращения ниже точки Кюри будет равна, вместо (8),

$$[0.11 - (0.11)^2] Nz kT_c^0 = 0.80 RT_c^0,$$

а полная энергия превращения равна $0.88 RT_c^0$.

Значение энтропии превращения теперь уменьшается на $0.0223 R$ и все еще остается настолько хорошим, что можно считать, что степень мягкости сплава была взята правильной, т. е. значение коэффициента Пуассона для CuZn в самом деле должно быть близким к 0.45.

¹⁰ При принятом выше условии $|a| < 1/3 v_0^0 \sim 0.05 \theta_c^0$ знаменатель в (12) не может стать отрицательной величиной.

Численные результаты для различных термодинамических величин, получаемые при предположении, что

$$v_0 = v_0^0 + \alpha \eta^2, \quad (v_0^0 = 0.22 kT_c^0, \quad \alpha = 0.05 kT_c^0),$$

приведены в последней строке табл. 1.

6. Заключение

Нам представляется, что для удовлетворительного в основном описания порядок—беспорядок—превращения в металлических сплавах достаточно и необходимо принять следующие три допущения:

- 1) взаимодействуют только ближайшие соседи, и это учитывается параметром v ;
- 2) взаимодействие соседних частиц зависит от степени порядка и учитывается (в настоящей статье) параметром α ;
- 3) изменение порядка в кристалле изменяет степень его „мягкости“ (или „твердости“), и этим учитывается связь между конфигурационным и колебательным состояниями.

Довольно хорошее совпадение вычисленных на этом пути термодинамических величин с данными эксперимента (табл. 1) это подтверждает.¹¹

Эйзеншиту^[9] предложил учитывать зависимость энергии взаимодействия соседних частиц от удельного объема сплава. Бэте и Кирквуд^[10] это предположение поддерживают.¹² Но вряд ли такой учет является физически разумным. Конечно, можно подобрать такую зависимость v от V (обозначения, принятые в [7]), чтобы получить экспериментальные значения для приведенных в табл. 1 величин. Это обусловлено тем, что степень порядка, от которой v существенно зависит, однозначно связано с V . Однако дело заключается в зависимости $v(\eta)$, которая, повидимому, ни в какой мере не является пренебрегаемой.

Что касается несомненно существующей прямой зависимости $v(V)$, то она при тех малых изменениях объема, какие обычно имеют место, вероятно, не будет сравнимой с зависимостью v от η .

Для оценки существующего положения вопроса о разупорядочении в сплавах заметим еще, что теории Брэгга и Вильямса, Бэте и Кирквуда дают для энергии и энтропии превращения значения, большие экспериментально, а для скачка теплоемкости — меньшие. „В среднем“ они, следовательно, дают удовлетворительные результаты. Но это случайно, так как сравнение теории и эксперимента велось на мягком сплаве — CuZn . Если бы сплав был твердым, то теоретические результаты были бы меньше экспериментальных как по энергии и энтропии, так и по скачку теплоемкости.

Литература

- [1] Bragg and Williams. Proc. Roy. Soc. [A] 145, 699, 1934; 151, 540, 1935; Williams. Proc. Roy. Soc. [A], 152, 231, 1935. — [2] Bethe. Proc. Roy. Soc. [A], 150, 552, 1935. — [3] Kirkwood. Journ. Chem. Phys., 6, 70, 1938. — [4] Sykes and Wilkinson. Journ. Inst. Met., LXI, 233, 1937. — [5] Mott. Proc. Phys. Soc., 49, 258, 1937. — [6] Webb. Phys. Rev., 55, 297, 1939. — [7] Степанов. ЖЭТФ, 9, 1351, 1939. — [8] Fuchs. Proc. Roy. Soc. [A], 153, 622, 1936. — [9] Eisenshitz. Proc. Roy. Soc. [A], 168, 546, 1938. — [10] Bethe and Kirkwood. Journ. Chem. Phys., 7, 57, 1939. — [11] Делингер. Строение пространственных решеток металлов и сплавов. Энцикл. металлофизики, 1, ч. 1, ОНТИ, 1937. — [12] Таблицы физических констант. ОНТИ, 1937.

Пермь.
Государственный университет.

Поступило в Редакцию
19 октября 1939 г.

¹¹ Представляло бы большой интерес независимое определение связи между v и η (в данной статье выраженной через α), например, через вычисленные средствами теории металлов.

¹² Они, между прочим, указывают, что метод Кирквуда в третьем приближении дает заметное изменение скачка теплоемкости. На наши результаты (где использовано второе приближение) это влияет в том, смысле, что пришлось бы слегка изменить значение α в (10).