

де $\xi = (y - x)/2$

(4a)

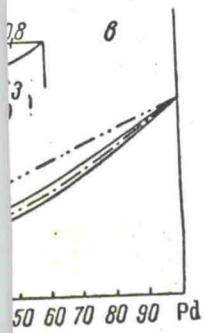
(4b)

етричной отно-
сочиняющей
омпонент:

$$\frac{q(T_B - T_A)}{kT} \cdot \frac{1}{1-\eta} - 2U_0;$$

$T_B - T_A$. (5)

диаграмма для си-
стемы, вычислен-
но (5), показана



$$= \frac{U_0^I - U_0^{II}}{kq} \eta(1-\eta),$$

стно, что ширину практической области (5), не превышающей „сигары“.

бласть расслоения симметричной, т. е. $T = T(\eta)$, вогнутой стороны

граммами и соответствие этих

ию от линейно-

Величины $\Delta U = (U_0^I - U_0^{II}) \cdot 10^{13}$ эрг/част.: для Ag—Pd 0,57; для Ag—Au 0,05 и для Cu—Pd 0,54.

Для всех трех систем критерий (1) выполнен и расчетная кривая $\varphi = \frac{\Delta U}{kq} \eta (1-\eta)$ хорошо совпадает с экспериментальной, что может рассматриваться как свидетельство независимости разности энергий смешения от концентрации (т.е. достаточности взятого при расчете приближения). На рис. 2 даны диаграммы трех рассмотренных систем.

В литературе опубликованы (6) данные о диаграмме равновесия золото — палладий, где кривые распада растворов также образуют „асимметричную сигару“. Расчет величины ΔU_0 по отклонению кривой $T = T(\eta)$ от прямой дает для этой системы $\Delta U_0 = 0,85 \cdot 10^{-13}$ эрг/част.; критерий (1),

однако, не выполнен. Имеет место равенство $\frac{kq(T_B - T_A)}{U_0^I - U_0^{II}} = 0,81$, от-

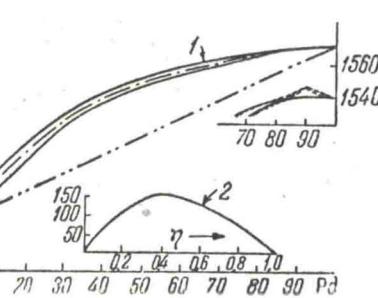


Рис. 3. Au—Pd. 1 — $T = \varphi(\eta)$, 2 — $\varphi = \frac{U_0^I - U_0^{II}}{kq} \eta (1-\eta)$

куда следует, что на диаграмме должна существовать точка равных концентраций (см. ниже) при $y = x = 0,905$. По экспериментальной диаграмме легко установить, что расхождение в данном случае может объясняться неточностью измерений, ибо область расслоения вблизи $x = 1$ очень узка. На рис. 3 сплошной линией показана экспериментальная диаграмма и пунктирной — расчетная. На экспериментальной диаграмме в области концентраций, близких к единице, вообще не дана область расслоения; в интервале концентраций $\sim 15\%$ твердый и жидкий растворы граничат вдоль линии, что, как известно, невозможно.

2. Диаграммы с точкой равных концентраций. Из уравнений (3) следует, что в точке равных концентраций

$$x_0 = y_0 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{kq(T_B - T_A)}{U_0^I - U_0^{II}} \right], \quad T = T_m = T_A - \frac{U_0^I - U_0^{II}}{kq} x_0^2. \quad (6)$$

Таблица 1

Система	T_A	T_B	x_0	T_m расч.	T_m эксп.
Fe — Pd	1801	1827	0,485	1593	1583
Fe — V	1801	1988	0,350	1726	1743
Rb — K	312	338,5	0,340	301,5	305,6
Ni — Pd	1725	1827	0,450	1519	1510
Fe — Cr	1801	2103	0,230	1806	1783
Sb — As	903	1103	0,240	885	878
Au — Cu	1336	1356	0,430	1310	1162
Au — Ni	1336	1725	0,400	1025	1223
Cs — K	299	338,5	0,44	237,4	233
Cs — Rb	299	312	0,42	284,7	278

Критерий образова-
ния диаграммы этого
типа:

$$\left| \frac{kq(T_B - T_A)}{U_0^I - U_0^{II}} \right| < 1 \quad (7)$$

(наряду с выполнением неравенств (2) или (2a)).

Согласно (6) в точке равных концентраций

$$T_m = T_A - (T_B - T_A) \frac{x_0^2}{1 - 2x_0}. \quad (8)$$

В это соотношение между T_m и x_0 не входят неизвестные энергии смешения, поэтому правильность расчета может быть проверена прежде всего по выполнению соотношения (8).

Данные для 10 двойных систем, образующих диаграммы с точкой равных концентраций, приведены в табл. 1 (T_m расчетные определялись по (8) с помощью экспериментальных значений x_0).

I think this should be SH,
not SHCH (mixing, not displacement)