

Термодинамическое описание. В качестве независимых термодинамических переменных системы рассматривают обычно темп-ру T и состав — кол-во молей компонентов (n_1, n_2, \dots, n_i) или их молярные доли $x_i = n_i/\Sigma n_i$. Внеш. давление p принимают постоянным и равным 1 атм = $1,013 \cdot 10^5$ Па. Характеристики ϕ -циями служат *энтальпия* H , *энтропия* S и *Гиббса энергия* $G = U - TS - pV$ (U — внутр. энергия, V — объём). Для описания компонентов C . используют парциальные молярные величины, напр. *химический потенциал* $\mu_i = \partial G/\partial n_i$. Относительные парциальные молярные величины описывают различия между парциальной молярной величиной i -го компонента C . и молярной величиной для того же компонента в виде чистого вещества. Относительные парциальные молярные величины наз. *энтальпией* H_i^M , *энтропией* S_i^M и *энергией Гиббса* G_i^M смещения, напр.:

$$H_i^M = \bar{H}_i - H_i^0, \quad (1)$$

где индекс «0» относится к чистому i -му компоненту.

В термодинамике C . особое значение имеют относительные интегральные молярные величины H^M , S^M , G^M , напр. относительная интегральная молярная энтальпия (теплота смещения):

$$H^M = \sum_i x_i H_i^M. \quad (2)$$

Это теплота, к-рую необходимо затратить, напр., для образования одного моля сплава из x_i молей чистого вещества A и x_2 молей чистого вещества B (т. е. величина, непосредственно измеряемая калориметрически). Условие образования C .: $H^M < 0$, что возможно, когда силы притяжения между атомами разного сорта преобладают над силами отталкивания (при $T = 0K$). Ур-ния типа (2) для относительных интегральных молярных величин справедливы как для гомогенных, так и для гетерогенных C . Фазовый состав C . в зависимости от T и x описывается диаграммой состояния, число фаз C ., сосуществующих в равновесии, определяется правилом фаз Гиббса.

Микроскопическое описание сплавов базируется на одноэлектронной модели твёрдого тела. Осн. задачи микроскопич. теории — расчёт диаграмм состояния, термодинамич. ϕ -ций, кинетики, упорядочения и т. п. Расчёты из первых принципов, когда в качестве параметров входят только ат. номера и массы атомов, возможны лишь в немногих случаях. В феноменологич. теориях рассматривают ряд факторов, влияющих на структуру и свойства C .: различие размеров атомов и их валентностей, перераспределение заряда между атомами разного сорта, взаимодействие Ван-дер-Ваальса между ионными остовами (см. *Межатомное взаимодействие, Межмолекулярное взаимодействие*).

В эмпирич. правилах У. Юм-Розери (W. Hume-Rothery) сформулированы нек-рые закономерности, связывающие роль этих факторов с особенностями структуры C .: 1) если различие в атомных радиусах $\geq 15\%$, то взаимная растворимость компонентов ограничена; 2) разница валентностей благоприятствует образованию интерметаллич. соединений и сужает область существования твёрдых растворов; 3) при нек-рых отношениях числа валентных электронов к числу атомов образуются т. н. электронные соединения с определ. типами кристаллич. решёток (ф а з ы Ю м - Р о з е р и).

Получение сплавов. Осн. метод — *кристаллизация* из расплава. Перспективна направленная кристаллизация, при к-рой в кристаллизующемся C . искусственно создаётся градиент темп-ры, что даёт возможность управлять микроструктурой C . (см. *Металлофизика*). Быстрая кристаллизация — охлаждение распла-

ва со скоростью порядка 10^6 К/с позволяет фиксировать метастабильные фазы в C ., в частности *стеклообразные состояния*. К аналогичным результатам приводят сверхбыстрая закалка и распыление, когда мелкие капли расплава C . охлаждаются на холодной поверхности или в потоке холодного инертного газа.

В металлокерамич. методе порошки компонентов C . спекают при $T < T_{пл}$. Этот метод обычно используют для получения C . из тугоплавких компонентов (W , Mo , Ta и др.). В т. н. методе горячего и з о с т а т и ч. п р е с с о в а н и я порошки одновременно подвергают воздействию высоких давлений и темп-р. Для получения тонких плёнок и слоёв C . применяют методы конденсации из паровой фазы, электроосаждения из раствора, диффузионного насыщения и т. п.

Фазовые превращения. При изменении темп-ры, давления или под действием магн. поля в C . могут происходить *фазовые переходы*, при к-рых имеет место изменение кристаллич. структуры, хим. состава и, как правило, физ. свойств (см., напр., *Алмаз и Углерод, Мартенситное превращение*). Изменения структуры, не сопровождающиеся изменением состава, характерны для полиморфных превращений в C . (см. *Полиморфизм*) и упорядочения твёрдых растворов. Изменение хим. состава без изменения типа кристаллич. решётки имеет место при расстройении (с п и н о д а л ь н о м р а с п а д е) твёрдых растворов. В большинстве случаев при фазовых превращениях одновременно меняются и структура и состав C .

Фазовые превращения в C . (в твёрдом состоянии) являются фазовыми переходами 1-го и 2-го рода. Мерой отклонения от термодинамич. равновесия, или термодинамич. движущей силой фазовых превращений, при постоянных темп-ре и давлении является уменьшение энергии Гиббса G ; изменение G в точке фазового перехода достигается либо путём появления в результате флуктуации малых областей (зародыша) новой фазы с заметным отличием её структуры и свойств от структуры и свойств исходной фазы (при фазовом переходе 1-го рода), либо путём бесконечно малых изменений структуры и свойств во всём объёме (при фазовом переходе 2-го рода). Большинство фазовых превращений в C . являются фазовыми переходами 1-го рода, в процессе к-рых возникает гетерогенное состояние. На *кинетику фазовых переходов* в C . существ. влияние оказывают *дислокации*, границы зёрен и др. *дефекты* кристаллич. структуры.

Свойства сплавов. Различают структурно-нечувствительные свойства, зависящие только от состава и типа кристаллич. решётки, и структурно-чувствительные, к-рые, кроме того, зависят от реальной структуры C . (т. е. концентрации разл. дефектов). Механич. свойства (*пластичность, упругость*) гораздо сильнее зависят от реальной структуры, чем электронные (электрич., магн., оптич. и др. свойства, определяемые электронной системой). Как правило, структурно-нечувствительные свойства гомогенных C . аддитивны, а структурно-чувствительные отклоняются от аддитивности.

Отличие кинетич. свойств C . от свойств чистых металлов проявляется в виде примесных вкладов в электропроводность, теплопроводность и др. Для сопротивления C . справедливо *Маттиссена правило*: $\rho = \rho_T + \rho_{ост}$, где ρ_T обусловлено рассеянием электронов на фононах (зависит от темп-ры T), $\rho_{ост}$ — остаточное сопротивление, зависящее от состава C . (рис. 1). Величина $\rho_{ост}$ растёт пропорционально квадрату разности валентностей ΔZ компонентов C . (рис. 2). Для разбавленных C . немагн. металлов с переходными и редкоземельными металлами характерно появление минимума сопротивления при низких темп-рах (см. *Киндо эффект*).

В отличие от сверхпроводящих металлов, для к-рых характерно наличие одного критич. поля H_c (при $H = H_c$ магн. поток полностью проникает в ме-