

Член-корреспондент АН СССР Н. А. ВАТОЛИН, Э. А. ПАСТУХОВ, Э. М. КЕРН

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТРУКТУРУ РАСПЛАВЛЕННЫХ
ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ, ПАЛЛАДИЯ И КРЕМНИЯ**

Проведен рентгеноструктурный анализ железа, никеля, палладия и кремния при температурах, на 20–300°С превышающих их точки плавления. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей получали на MoK_{α} -излучении, монохроматизированном сбалансированными дифференциальными фильтрами и амплитудным дискриминатором импульсов, при синхронном вращении рентгеновской трубки и счетчика импульсов. Экспериментальные кривые интенсивности, приведенные к электронным единицам, сравнивали с теоретическими, рассчитанными для различных упаковок атомов.

Основные характеристики структуры расплавленных Fe, Ni, Pd и Si, полученные при анализе кривых интенсивности и функций радиального распределения для различных температур, приведены в табл. 1. Здесь же показаны значения параметров ближнего порядка для кристаллического состояния по данным (1).

Перегрев железа на 150° выше точки плавления вызывает не только увеличение кратчайшего межатомного расстояния r_1 и сдвиг всех максимумов кривой интенсивности в сторону меньших углов рассеяния, но и резкое уширение ΔS главного пика интерференционной кривой на $2/3$ его высоты. Последний становится асимметричным со стороны больших значений S .

При дальнейшем повышении температуры до 1750°С величины r_1 , ΔS и положение первого максимума меняются незначительно. Подобное изменение указанных параметров с температурой может свидетельствовать о перестройке ближнего порядка атомов в расплавленном железе. Сравнение с кристаллическим состоянием показывает, что положение главного

Таблица 1

Элемент	Т-ра, °С	Положение максимумов на кривой структурного фактора, Å^{-1}				$\Delta S, \text{Å}^{-1}$	$r_1, \text{Å}$	N_1
		1	2	3	4			
Fe	1550	3,02	5,45	8,1	10,5	0,36	2,55	10,8
	1680	2,98	5,30	7,9		0,42	2,60	10,6
	1750	2,97	5,30	7,9		0,44	2,60	10,2
δ -Fe	1500 *	3,02					2,545	8,6
γ -Fe	1390 *	2,96					2,604	12
Ni	1470	3,12	5,65	8,3	10,8	0,40	2,47	10,6
	1600	3,08	5,65	8,3		0,42	2,50	9,8
	1750	3,03	5,60	8,3		0,44	2,52	9,4
Pd	1090 *	3,01					2,556	12
	1570	2,85	5,15	7,6	10,0	0,40	2,70	9,8
	1700	2,83	5,10	7,6	10,0	0,42	2,72	9,3
Si	880 *	2,76					2,785	12
	1420	2,75	3,40	5,6	8,3		2,50	6,3
	900 *						2,36	4

* Кристаллическое состояние.

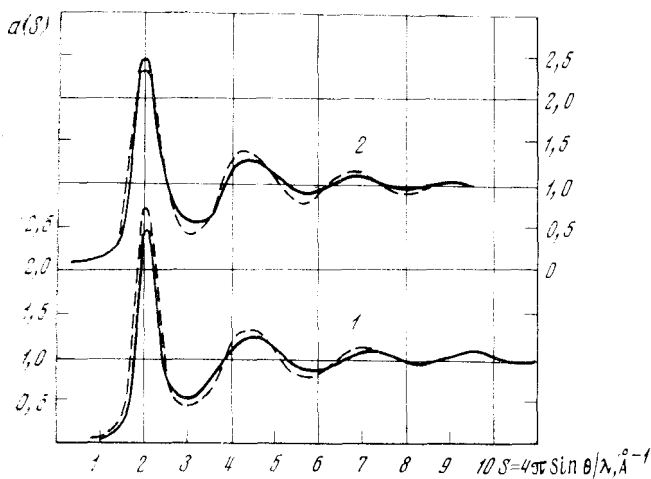


Рис. 1. Структурный фактор расплавленного железа: 1 — эксперимент при 1550° С (сплошная кривая) и расчет для о.д.к. структуры (пунктир); 2 — эксперимент при 1750° С (сплошная кривая) и расчет для г.д.к. структуры (пунктир)

максимума кривой интенсивности и межатомное расстояние при 1550° соответствуют структуре δ -Fe, имеющей о.д.к. упаковку атомов, а при 1680 и 1750° — структуре γ -Fe с г.д.к. упаковкой атомов. На рис. 1 сопоставлены экспериментальные и вычислительные структурные факторы.

Последние рассчитывали для 8 координационных сфер о.д.к. и г.д.к. решеток. Опытная кривая при 1550° практически совпадает с расчетной для координации атомов о.д.к., а кривая при 1680° хорошо описывается г.д.к. упаковкой атомов.

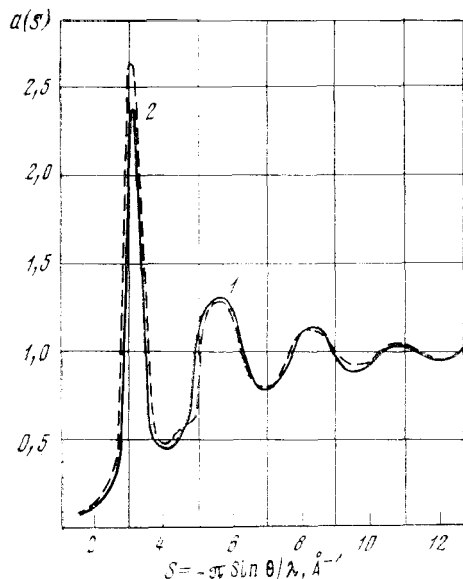


Рис. 2. Структурный фактор расплавленного никеля при 1470° С: 1 — эксперимент, 2 — расчет для о.д.к. структуры

Параметры ближнего порядка жидких никеля и палладия уже при температуре плавления сильно отличаются от характеристик этих элементов в кристаллическом состоянии. Положение первых максимумов кривых интенсивности не соответствует наиболее сильным интерференционным линиям твердых никеля и палладия, имеющих г.д.к. решетку, а кратчайшее межатомное расстояние уменьшено на 0,09 Å. Значительное сокращение r_1 трудно объяснить сравнительно небольшим снижением координационного числа при плавлении этих элементов. Однако величина уменьшения межатомного расстояния сопоставима, например, с уменьшением радиуса атомов при изменении их координации от 12 до 8^(2, 3).

Рост температуры до 1750° плавно упирает главные пики кривых интенсивности и несколько сдвигает их в сторону меньших значений угла рассеяния. Положение же остальных максимумов остается практически неизменным. Координационное число N_1 с повышением температуры падает за счет асимметричной части первого пика кривых радиального распределения атомов. При симметричном его разрешении площадь остается

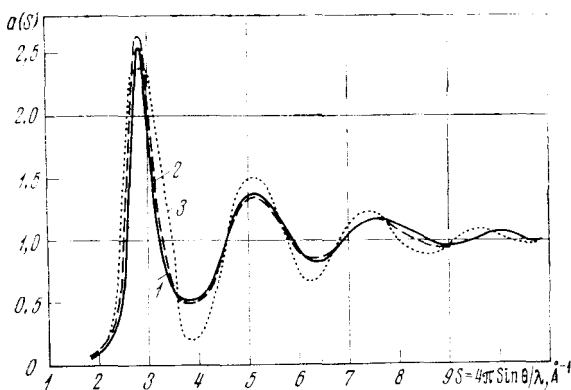


Рис. 3. Структурный фактор расплавленного палладия при 1570°C : 1 — эксперимент, 2 и 3 — расчет соответственно для о.ц.к. и г.ц.к. структур

постоянной и равной примерно 8. По-видимому, в никеле и палладии ближний порядок меняется уже при плавлении.

Для о.ц.к. упаковки атомов в область первого максимума кривой радиального распределения попадают две координационные сферы, содержащие 8 и 6 атомов. Возможно, уменьшение с ростом температуры экспериментальной величины N_1 происходит в основном за счет размывания второй координационной сферы. Сравнение опытных кривых интенсивности с рассчитанными в предположении о.ц.к. структуры никеля и палладия показывает их хорошее совпадение (рис. 2 и 3).

Различное изменение параметров ближнего порядка у железа и никеля при их плавлении ранее обнаружено в работах ⁽⁴⁻⁶⁾. В ⁽⁴⁾ было высказано

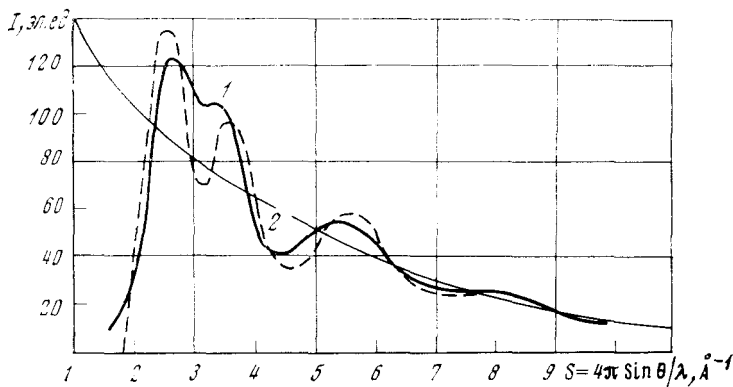


Рис. 4. Кривые интенсивности для расплавленного кремния при 1430°C : 1 — эксперимент; 2 — расчет для структуры простого куба

зано также предположение об одновременном существовании в расплавленном железе группировок атомов с о.ц.к. и г.ц.к. структурами.

При плавлении кремния наблюдается переход к более плотной упаковке атомов. Кратчайшее межатомное расстояние увеличивается на $0,14\text{ \AA}$, а координационное число возрастает до 6.

Первый максимум на кривой интенсивности (рис. 4) разделяется на два максимума, положение которых не соответствует интерференционным линиям кристаллического кремния с решеткой алмаза. Наилучшее совпадение с экспериментом как по положению, так и по величине четырех мак-

симумов имеет теоретическая кривая интенсивности, рассчитанная для структуры простого куба.

Приведенные данные свидетельствуют, что в жидких металлах, как и в кристаллических телах, возможен полиморфизм. Ближний порядок может меняться и при плавлении металлов, и при дальнейшем нагревании расплава. Это определяется концентрацией свободных электронов и строением внешних электронных оболочек атомов или ионов (⁷).

Институт металлургии
Уральского научного центра
Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
26 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Финкель, Високотемпературная рентгенография металлов, М., 1968.
² Л. Паулинг, Природа химической связи, М., 1947. ³ В. Юм-Розери, Г. В. Рейнор, Структура металлов и сплавов, М., 1959. ⁴ Е. З. Снектор, ДАН, т. 190, № 6, 1322 (1970). ⁵ Y. Waseda, K. Suzuki et al., Phys. Stat. Sol., v. 39, 181 (1970). ⁶ Y. Waseda, K. Suzuki, Phys. Stat. Sol., v. 39, 669 (1970). ⁷ В. К. Григорович, Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов, «Наука», 1966.