

Н-34

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УРСР

КРИВОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ

НАУКОВІ ЗАПИСКИ

ВИПУСК III

«РАДЯНСЬКА ШКОЛА»
КИЇВ — 1958

Д. М. КАРЛИКОВ і Д. П. КАРЛИКОВА,

асистенти

РЕНТГЕНОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ РОЗПЛАВЛЕНИХ АМАЛЬГАМ ЦИНКУ

При вивченні фізичних властивостей рідких металічних сплавів одне з основних питань є питання їх будови.

В. І. Данилов [1], вивчаючи вплив міжмолекулярних сил на характер розподілу атомів у рідких розчинах, вказав на доцільність поділу останніх на три групи:

1. Молекулярно-змішувані або фізичні розчини.
2. Рідкі евтектичні сплави або псевдоемульсії.
3. Розчини, компоненти, які утворюють хімічні сполуки.

Прямі відомості про характер розподілу атомів в розчинах можуть бути одержані із даних розсіювання рентгенівських променів.

Нижче наводяться наслідки рентгенографічного дослідження будови рідких розчинів цинку у ртуті, що відповідають таким трьом різним концентраціям: 8,7% Zn; 12% Zn та 21% Zn.

Вибір об'єктів підказаний роботою О. З. Голика [2], в якій вивчено фізико-хімічні властивості для цих концентрацій. Це дасть можливість аналіз дифракційної картини розсіювання рентгенових променів рідкими амальгамами цинку провести паралельно з аналізом фізико-хімічних властивостей цих розчинів.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Амальгами цинку виготовлялись в кварцових ампулах під вакуумом. Розплавлений цинк очищався від окислів, проходячи через капіляри, змішувався з ртуттю в ампулі, після чого ампула відпаювалась під вакуумом. Кожна з досліджуваних амальгам виготовлялась при температурі рідкої фази діаграми стану даної системи [3] до повного розчинення металу у ртуті.

Для запобігання окислення зразка він заморожувався в ампулі і вміщувався у вигляді твердого металічного злитка у тигель пічки камери.

Рентгенівські знімки одержані в $Cu - K_{\alpha}$ випромінюванні, що монохроматизоване з допомогою кварцового зігнутого кри-

стала. Зйомка провадилась з вільної поверхні розплавленого сплаву у вакуумній камері, загальний вигляд якої дається на рис. 1.

Монохроматичний пучок рентгенівських променів падав під кутом 10° до горизонтальної поверхні сплаву. Перевірка юстировки зразка провадилась шляхом одержання знімків з плоского мідного зразка в твердому стані. З допомогою спеціального пристосування тримач тигелька пічки можна плавно переміщувати вгору або вниз відносно падаючого пучка, не порушуючи вакууму в камері. Це дозволило здійснити збереження опромі-

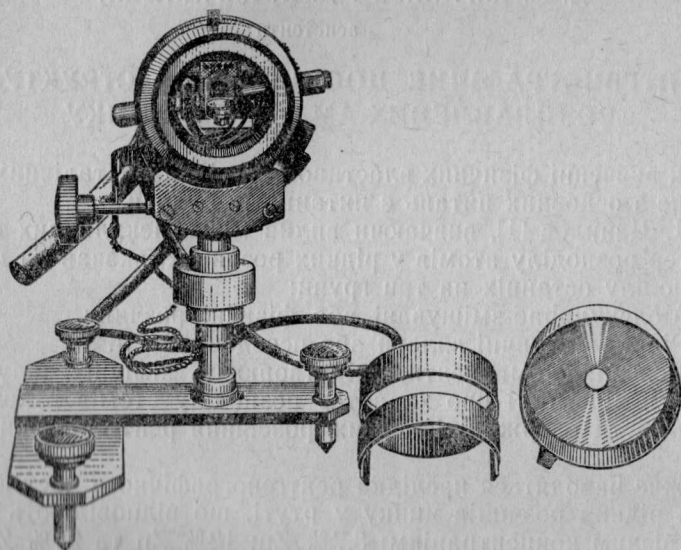


Рис. 1.

нюваної поверхні сплаву під час зйомки у строго фіксованому положенні, контролюючи його мікроскопом «МИР-1», який вмонтований у бокову стінку камери.

Пічка складається з керамічної основи, яка у нижній своїй частині має підігрівник у вигляді спіралі з ніхромового дроту, а зверху розташований впресований тигель, що вміщує $1,5 \text{ см}^3$ металу, що досліджується.

Під час зйомки провадились спостереження за положенням поверхні зразка, станом вакууму в камері та температурою сплаву. Остання контролювалася хромель-алюмелевою термопарою, вміщеною в зразок за допомогою капіляра. Температура амальгам $8,7\% \text{ Zn}$ і $12\% \text{ Zn}$ підтримувалась рівною 70°C , для $21\% \text{ Zn}$ — 110°C .

Рентгенограми з необхідною густиною почорніння утворювались в середньому за 20 год. при навантаженні на трубці в 20 ма та 38 кв. З кожного сплаву було одержано не менше

трьох придатних для розрахунку рентгенограм. Рентгенівські знімки мікрофотометрувались на самореєструючому мікрофото-метрі МФ-4.

Після виключення фактора поляризації та врахування поправки на вбирання в зразку експериментальні криві інтенсивності приводились до електронних одиниць. Останнє виконувалось за методом «найменшого осцилювання». Для цього, після врахування вказаних вище факторів, з експериментальної кривої інтенсивності визначалась функція $i'(S)$.

$$i'(S) = \frac{I}{n_1 f_1^2 + n_2 f_2^2}, \quad (1)$$

де I — виправлена експериментальна інтенсивність розсіяного випромінювання;

f_1^2 та f_2^2 — атомні фактори відповідно для атомів першого та другого сортів;

n_1 та n_2 — концентрація атомів першого та другого сортів в сплаві.

$$S = 4\pi \frac{\sin \vartheta}{\lambda}; \quad (2)$$

λ , ϑ та N — звичайні позначення [4] у рентгенографії.

На графіку $i'(S)$ паралельно осі S проводилась лінія на такій віддалі від осі абсцис, щоб осцилювання кривої $i'(S)$ для великих значень S було симетричним відносно цієї лінії і щоб при достатньо великих S ордината даної лінії була б граничним значенням $i'(S)$. Ордината цієї лінії приймалась за одиницю вимірювання інтенсивності.

Критерієм правильного приведення експериментальної кривої інтенсивності до електронних одиниць служило

$$\int_0^{S_0} [i'(S) - 1] S^2 dS = 0. \quad (3)$$

З експериментальних значень інтенсивності, що виражались в електронних одиницях, вираховувалось некогерентне розсіювання і будувались криві I_{e0} .

ОБГОВОРЕННЯ НАСЛІДКІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

На рис. 2 подані експериментальні криві інтенсивності в електронних одиницях для розчинів цинку у ртуті відповідно 8,7% Zn, 12% Zn і 21% Zn. Тут же для порівняння, подана крива інтенсивності рідкої ртуті (рис. 2) [5].

Криві інтенсивності рідких амальгам в загальному подібні до кривих інтенсивності для чистих металів, відрізняючись лише положенням максимумів. Останні займають проміжне значення між положеннями їх в чистих компонентах (табл. 1).

Кутове положення максимумів інтенсивності в $\frac{\sin \theta}{\lambda}$

Метал	Температура у °С	Головний максимум	II максимум	III максимум
Ртуть [5]	20	0,190	0,360	0,525
8,7% Zn в Hg	70	0,194	0,368	0,530
12% Zn в Hg	70	0,200	0,372	0,540
21% Zn в Hg	110	0,202	0,374	0,540
Цинк [6]	460	0,228	0,380	—

Із збільшенням концентрації цинку в розчині максимуми інтенсивності зміщуються від ртуті до цинку. Це особливо помітно за положенням головного максимуму інтенсивності. Вказані особливості кривих інтенсивності розсіювання рентгенівських променів не суперечать віднесенню рідких амальгам цинку, на основі їх фізичних властивостей, до групи фізичних розчинів [2].

Однак дальший висновок про характер розподілу атомів можна зробити лише на підставі аналізу кривих радіального розподілу.

Функції атомного розподілу були визначені з рівняння [7]:

$$G(r) = 4\pi r^2 (F_2^1 n_1 \rho_1^0 + F_1^2 n_2 \rho_2^0 + 2n_2 \rho_1^0) + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty i(S) \sin Sr dS, \quad (4)$$

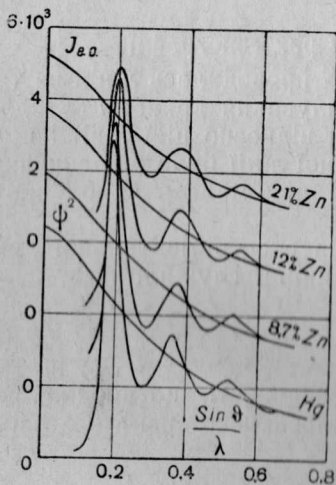


Рис. 2.

$$\text{де } i(S) = \frac{I_{e0}}{N} - \frac{n_1 f_1^2 - n_2 f_2^2}{f_1 f_2} S; \quad (5)$$

$$G(r) = 4\pi r^2 [F_2^1 n_1 \rho_1(1) + F_1^2 n_2 \rho_2(2) + 2n_2 \rho_1(2)], \quad (6)$$

$\rho_1(1)$ — радіальна функція густини атомів першого сорту, коли на початку координат знаходиться атом також першого сорту;

$\rho_2(2)$ — радіальна функція для атомів другого сорту;
 $\rho_1(2)$ — радіальна функція густини атомів другого сорту, у тому випадку, коли на початку координат знаходиться атом першого сорту;
 ρ_1^0 та ρ_2^0 — середня густина атомів відповідно першого та другого сортів;

$F_2^1 = \left(\frac{f_1}{f_2}\right)_{\text{cp}}$ та $F_1^2 = \left(\frac{f_2}{f_1}\right)_{\text{cp}}$ — середнє значення відповідних атомних факторів.

Обчислення інтеграла, що входить у формулу (4), виконане методом тригонометричної інтерполяції О. С. Лашко [8].

Рис. 3 являє собою ряд кривих атомного розподілу для розчинів цинку у ртуті, що відповідають трьом вказаним вище концентраціям.

Функції атомного розподілу осцилюють навколо їх середніх значень (парабол).

Із зростанням концентрації цинку в розчині спостерігається зменшення висоти першого максимуму з одночасним його розширенням, поступовий розмив другого максимуму та зсув третього максимуму в бік менших r .

Слід звернути увагу на те, що на кривих розподілу відсутня тенденція до утворення ізольованого максимуму, такого, як, наприклад, у випадку рідкого хлору [6]. Крім того, якщо б енергетично найбільш вигідним був зв'язок різнойменних атомів і атоми цинку мали б найближчими сусідами тільки атоми ртуті, то в цьому випадку площа під першим максимумом повинна була б рівнятися виразу

$$2n_{\text{Zn}} \int 4\pi r^2 \rho_{\text{Hg}}(\text{Zn}) dr.$$

Таке припущення суперечить одержаним експериментальним наслідкам. Дійсно, щоб одержати площу першого максимуму (наприклад, для 8,7% Zn) рівно 23, необхідно припустити, що кожний атом цинку має біля 80 атомів ртуті як найближчих сусідів. Таке значення координаційного числа неймовірно на віддалі 3 Å.

Подібні значення координаційних чисел одержуються і в випадку решти концентрацій, якщо допустити, що амальгами цинку відносяться до групи рідких розчинів, компоненти яких утворюють хімічні сполуки.

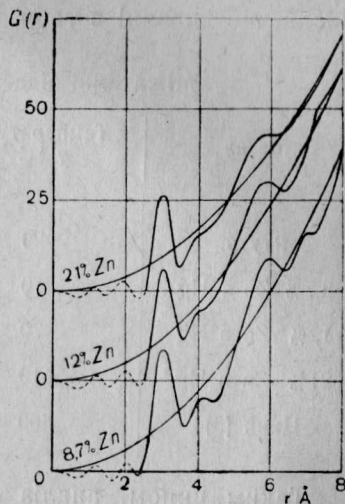


Рис. 3.

Якщо ж при розшифровці першого максимуму кривої радіального розподілу розчину виходить із припущення про статистичний розподіл атомів різного сорту, то в цьому випадку площа під максимумом дорівнює [9]:

$$\left(\frac{n_1 f_1 + n_2 f_2}{f_1 f_2} \right)_{cp} \int 4\pi r^2 \rho(r) dr,$$

де $\rho(r)$ — густина атомів першого і другого сортів на віддалі r від довільно обраного атома.

Застосовуючи цю формулу при розшифровці площі під першим максимумом на кривих атомного розподілу розчинів 8,7% Zn, 12% Zn та 21% Zn у ртуті, одержимо координаційні числа, що вказані в табл. 2.

Таблиця 2.

Міжатомні віддалі та координаційні числа

Метал	Температура у °C	r , у Å	Координаційні числа
Ртуть	20	3,12	8,0
8,7% Zn в Hg	70	3,02	8,4
12% Zn в Hg	70	3,00	8,6
21% Zn в Hg	110	3,00	8,9
Цинк [6]	460	2,94	10,8

Таким чином, аналіз дифракційної картини, що спостерігається при розсіюванні рентгенівських променів рідкими амальгамами цинку, приводить до висновку, що останні відносяться до групи фізичних розчинів, тобто до групи таких розчинів, у яких міжатомні сили такі, що комбінації однойменних і різнойменних атомів виявляються рівноцінними та $U_{12} = \frac{1}{2} (U_{11} + U_{22})$, де U — енергія зв'язку атомів.

До цього ж висновку, як відмічалось вище, приводить і аналіз фізико-хімічних властивостей цих розчинів [2].

На закінчення вважаємо своїм приємним обов'язком висловити подяку професорові О. З. Голику за постійне керівництво та участь в обговоренні одержаних результатів роботи.

ЛІТЕРАТУРА

1. В. И. Данилов, Строение и кристаллизация жидкости, Киев, 1956.
2. О. З. Голик, «Наукові записки КДУ», т. 14, вип. 8, 1955.
3. М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, т. II, Металлургиздат, 1941.

4. Д. Н. Карликов, А. Ф. Скришевський і Д. П. Карликова, «Наукові записки КДПІ», вип. 2, 1957.
 5. А. Ф. Скришевський, Д. Н. Карликов і Д. П. Карликова, «Український фізичний журнал», 1957, № 2.
 6. С. Gamertsfelder, J. Chem. Phys., 9 450 (1941).
 7. А. С. Лашко, «Вопросы физики металлов и металловедения», 1955, № 6.
 8. О. С. Лашко, «Доповіди АН УРСР», 1953, № 3, 150.
 9. А. С. Лашко, «Вопросы физики металлов и металловедения», 1957, № 8.
-