

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

З. Г. ПИНСКЕР и С. В. КАВЕРИН

**ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ НИТРИДОВ ЖЕЛЕЗА**

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 20 I 1954)

Как известно из диаграммы состояния железо — азот (¹) в интервале весовых концентраций азота от 8 до 11,1% зафиксирована область гомогенности ϵ -фаз, представленных несколькими гексагональными нитридами.

В узком интервале от 11,1% до 11,4% по указаниям некоторых авторов (^{2,5}) обнаружена так называемая ζ -фаза, обладающая ромбической структурой.

Литературные данные, относящиеся к структуре ϵ -фаз, так же как и к ζ -фазе, носят несколько неполный и противоречивый характер (²⁻⁶). Заметим, что различные кристаллические решетки ϵ -фаз состава Fe_2N и Fe_3N имеют своей основой гексагональную плотнейшую упаковку атомов железа, в которой та или иная часть октаэдрических полостей занята атомами азота.

Мы применили к исследованию гексагональных нитридов методику, кратко описанную в (⁷). Образование гексагональных нитридов наблюдалось при азотировании в токе аммиака, при температурах от 250 до 650° и длительности от 15 мин. до нескольких часов, пленок железа, конденсированных из пара в вакууме на нагретые грани кристаллов каменной соли. Охлаждение пленок после азотирования производилось практически мгновенно во встречном токе аммиака. Непосредственного анализа состава пленок на содержание азота не проводилось. Сопоставляя полученные нами структурные данные с имеющимися в литературе рентгеновскими данными и условиями получения соответствующих нитридов, мы идентифицировали структуры состава Fe_3N и Fe_2N .

Нитрид Fe_3N . Электронограммы, относящиеся к этому нитриду, были получены от целого ряда образцов, приготовленных азотированием пленок α -Fe.

Диффракция от Fe_3N характеризуется следующими признаками.

1. Все наличные отражения должны индифицироваться при помощи гексагональной элементарной ячейки с величиной $a = a_m \sqrt{3}$, где a_m — период решетки атомов железа.

2. Должны отсутствовать отражения $000l$ и hkl при $h + k = 3n$ с $l \neq 2n$.

Полученные нами электронограммы от рассматриваемой фазы (рис. 1) удовлетворяли этим условиям. Периоды ячейки, в большинстве случаев, определялись следующими значениями:

$a = 2,765 \sqrt{3} \text{ \AA} \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 4,41 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA}$, т. е. по величинам a_m и c соответствовали рентгеновским данным для гексагональных нитридов с максимальным содержанием азота.

Структура описывается пространственной группой D_3^1 ; на элементарную ячейку приходится 2 молекулы Fe_3N . Если выбрать начало координат в центре пустого октаэдра, то атомы железа будут занимать шестикратное положение (l), которое, ввиду $x=y=\frac{1}{3}$ и $z=\frac{1}{4}$, приводит к координатам $\pm(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}; \frac{1}{3}, 0, \frac{1}{4}; 0, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$.

Атомы азота занимают 2 однократных положения, например (d) и (l): $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0)$.

Характерным для этой фазы является отражение $10\bar{1}0$, зависящее лишь от рассеяния атомами азота и наблюдавшееся нами на снимках.

Сопоставление теоретических и экспериментальных интенсивностей для отражений решетки Fe_3N представлено графически на рис. 2.

Нитрид Fe_2N с большой ячейкой (рис. 1 б). Эта фаза наблюдалась чаще предыдущей. Линии (или точечные отражения)

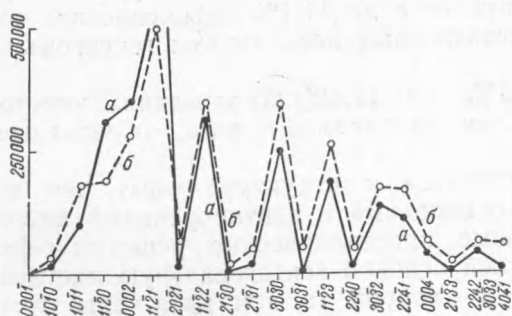


Рис. 2. Сопоставление теоретических (a) и экспериментальных ($б$) интенсивностей для нитрида Fe_3N

индицируются с помощью такой же элементарной ячейки, как и для Fe_3N , причем для величин a и c получались в пределах точности измерений те же значения. Отличие заключалось в присутствии отражений $000l$, и частично $hkil$ с $h+k=3n$ при $l \neq 2n$.

Эта черта электронограмм непосредственно указывает на неравномерное заполнение атомами азота соседних слоев в решетке нитрида. Пространственная группа та же: D_3^1 ; отличие в координатах атомов

заключается лишь в том, что атомы азота занимают 3 однократных положения.

Общая картина интенсивностей отличается от представленной на рис. 2 наличием отражений 0001 и отсутствием $10\bar{1}0$. Соответствие между теорией и экспериментом столь же хорошее.

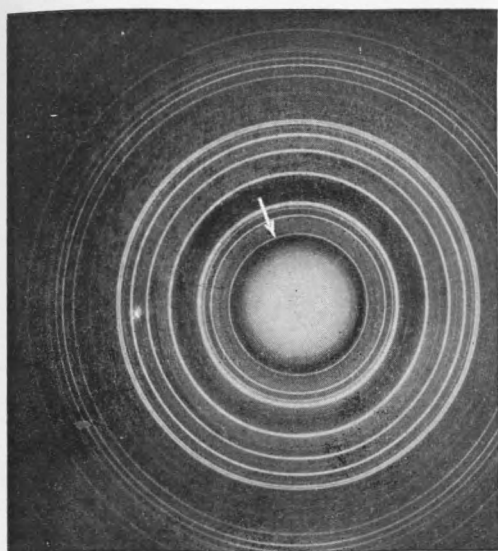
Заметим, что в ряде случаев мы наблюдали одновременное присутствие обеих фаз с большой ячейкой: Fe_3N и Fe_2N .

Нитрид Fe_2N с малой ячейкой, со структурой типа CdI_2 (рис. 1 в). Эта фаза образуется при более длительном азотировании пленок $\alpha\text{-Fe}$: если описанные фазы Fe_2N и Fe_3N образуются главным образом при обработке в течение 15—30 мин., то данная фаза требует азотирования в течение 1 часа и более при температурах не ниже 300° .

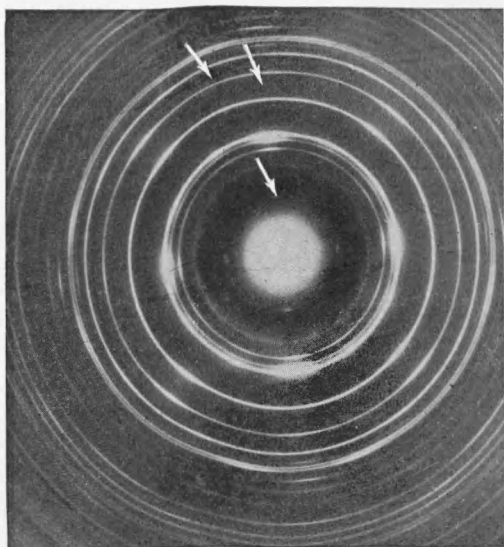
Поэтому можно полагать, что она отвечает равновесному состоянию при предельном насыщении решетки железа азотом. На ряде полученных нами электронограмм от данной фазы все отражения индицировались с помощью малой ячейки:

$$a = a_m = 2,765 \text{ \AA}, c = 4,41 \text{ \AA}.$$

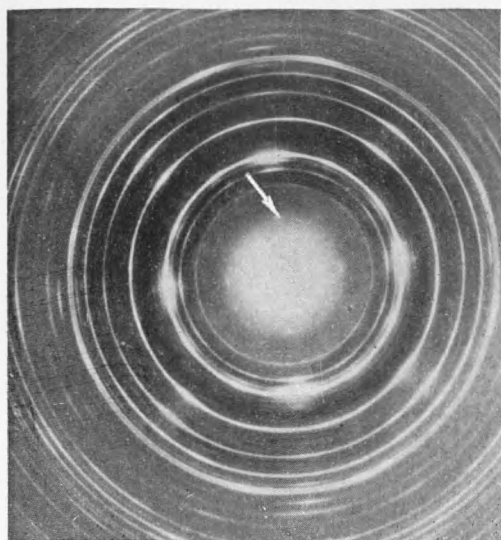
Наблюдавшиеся нами характерные отражения 0001 , 0003 , $11\bar{2}1$, $11\bar{2}3$ свидетельствуют о заполнении азотом октаэдрических полостей в решетке железа через один слой. В элементарной ячейке содер-



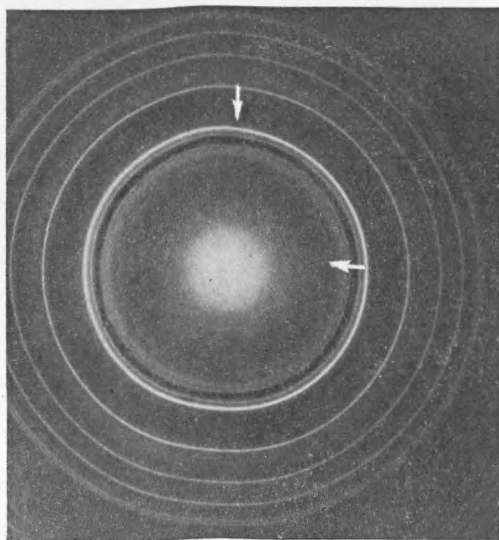
a



b



v



z

Рис. 1. *a* — Электронограмма от нитрида состава Fe_3N ; *b* — электронограмма от нитрида состава Fe_2N , с большой ячейкой ($a = a_m \sqrt{3}$). Стрелкой обозначено характерное отражение 0001; *v* — электронограмма от нитрида состава Fe_2N со структурой типа CdJ_2 . Стрелкой обозначено отражение 0001; *z* — электронограмма от нитрида состава Fe_2N со статистическим расположением атомов азота в решетке. Стрелками обозначены кольца 200 и 220 от NaCl . Репродукции 0,9 нат. вел.

жится одна молекула, что соответствует структуре типа простейшей модификации CdJ_2 .

Пространственная группа D_{3d}^3 . Атомы железа занимают положения $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$, атомы, азота (000).

Рис. 3 представляет соотношение экспериментальных и теоретических интенсивностей.

Нитрид Fe_2N с малой ячейкой и статистическим распределением атомов азота. При низких (250°) и высоких ($600, 650^\circ$) температурах и значительной длительности азотирования мы наблюдали образование гексагонального нитрида с малой ячейкой: $a = a_m$, $c = 4,41 \text{ \AA}$, не дающего упомянутых отражений $000l$ и $hkil$ с $h+k=3n$ при $l \neq 2n$ (рис. 1 з). Очевидно, эта дифракционная картина может быть истолкована как рассеяние от решетки со статистическим расположением атомов азота по всем октаэдрическим полостям. Мы получаем структуру типа NiAs , симметрия которой D_{6h}^4 . Структурная амплитуда имеет вид:

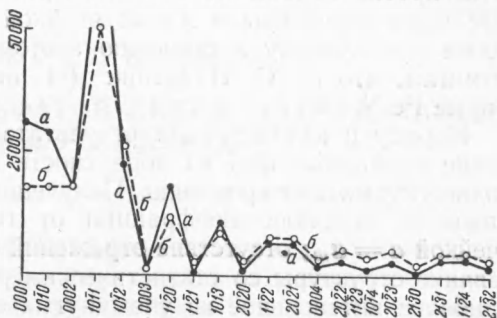


Рис. 3. Сопоставление теоретических (а) и экспериментальных (б) интенсивностей для нитрида Fe_2N с малой ячейкой: $a = a_m$ (тип CdJ_2)

$$\Phi = \frac{1}{2} f_N (1 + \cos \pi l) + 2 f_{\text{Fe}} \cos \pi (h + k) \cos \pi \left(\frac{h - k}{3} + \frac{l}{2} \right).$$

Сопоставление экспериментальных и теоретических интенсивностей, общая картина которых напоминает график рис. 3, указывает на хорошее соответствие.

Переходя к некоторым общим вопросам, касающимся всех нитридных фаз, заметим прежде всего, что даже максимальные значения периодов: $a_m = 2,765 \text{ \AA}$ и $c = 4,41 \text{ \AA}$ дают величину расстояния $\text{Fe} - \text{N} = 1,94 \text{ \AA}$ меньшую суммы атомных радиусов $1,25 + 0,71 = 1,96 \text{ \AA}$.

Подобные «уменьшения» межатомных расстояний сравнительно с суммой атомных радиусов в решетках нитридов и в особенности карбидов связываются некоторыми авторами с особым, ионным состоянием атомов С и N. Мы полагаем, что такому предположению противоречит хорошо известный факт возрастания периодов решетки этих фаз с содержанием легкого элемента.

Повидимому, в настоящее время не представляется возможным теоретический вывод структуры нитридных фаз, исходя из определенного представления о природе сил взаимодействия в их решетках. Поэтому представляется полезным использование некоторых эмпирических закономерностей, позволяющих охват в одной схеме всех нитридных фаз. К таким закономерностям можно отнести:

1. Упомянутое возрастание периодов решетки с увеличением содержания азота.

2. При образовании данного состава реализацию структур, отвечающих наибольшему отстоянию атомов азота. С этой точки зрения становится понятным образование нитрида состава Fe_2N со статистическим распределением атомов азота в решетке.

Заметим, что такая схема относится к образованию нитридных фаз при азотировании железа с последующей закалкой до низких темпе-

ратур. Наши результаты находятся в противоречии с некоторыми данными Джека (2). Удивительно, что несмотря на особо благоприятные условия для насыщения азотом и длительные выдержки, мы не наблюдали образования ζ -фазы с ромбической структурой.

Следует подчеркнуть, что порядок величины кристалликов в наших пленках $\sim 10^{-5}$ см и условия эксперимента позволяют рассчитывать на образование достаточно равновесных структур, отвечающих обычным поликристаллическим металлам.

В противоположность выводам Джека мы полагаем, что установленные нами структуры с малой ячейкой являются фазами, соответствующими предельному насыщению азотом, т. е. идеальному составу Fe_2N . Отметим, что Л. С. Палатник (5) относит ζ -фазу к метастабильной форме Fe_2N .

Наряду с изложенными результатами мы наблюдали также образование нитридных фаз на поверхности массивных блоков армко железа, подвергнутых азотированию. Полученные нами электронограммы на отражение, отвечали дифракции от гексагонального нитрида с малой ячейкой $a = a_m$; отсутствие отражений $000\ l$ с $l \neq 2n$ указывало на образование структуры со статистическим расположением атомов азота, хотя наиболее интенсивное из упомянутых отражений 0001 могло потонуть в вуали вблизи центрального пучка.

Исследовательский физико-технический институт
при Горьковском государственном университете
и Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
5 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. G. Paranjpe, M. Cohen et al., J. Metals, 188, № 2, 261 (1950).
² K. H. Jack, Proc. Roy. Soc., 195, 34 (1948); 208, 200 (1951); Acta Cryst., 5, 404 (1952).
³ Ю. М. Лахтин, Физические основы азотирования, М., 1948.
⁴ И. Е. Канторович, Тр. ВИАМ, в. 52 (1938).
⁵ Л. С. Палатник, ЖТФ, 6, 583 (1936).
⁶ А. Е. Елистратов, А. Е. Исаев, ЖТФ, 4, 864 (1934).
⁷ З. Г. Пинскер, С. В. Каверин, ДАН, 95, № 4 (1954).