

цепочечная структура исходного теллура типа А8 под давлением переходит в слоистую структуру типа мышьяка А7; было показано, что переход этот не сопровождается ни скачком объема, ни изменением плотности.

Возможно, фазовая граница $TeI - II$ выходит на максимум кривой плавления. Дальнейшее изменение структуры происходит при 45 кбар; это видно из дебаеграммы, которая была получена от фазы $TeIII$ под давлением, однако расшифровать ее пока еще не удается¹⁰². Если сравнить теперь фазовые $P - T$ -диаграммы селена и теллура, то будет ясно, что они не являются исключением из общего правила — диаграмма теллура является сжатым вариантом диаграммы селена. Это обстоятельство позволяет думать, что селен будет обладать точно таким же полиморфизмом, а именно $A8 \rightarrow A7$.

Следует отметить также, что у этих двух элементов также можно ожидать появления модификации со структурой кубической примитивной, так как полоний, следующий в этой группе за теллуrom, обладает структурой примитивной кубической.

11. ГРУППА ЖЕЛЕЗА

Фазовая $P - T$ -диаграмма железа изучена в очень широком диапазоне давлений и температур. При атмосферном давлении до температуры 1179° К стабильна модификация α -Fe со структурой кубической объемноцентрированной, которая затем сменяется фазой γ -Fe с решеткой кубической гранецентрированной. При дальнейшем нагреве ($T = 1674^\circ K$) за фазой с гранецентрированной кубической решеткой следует высокотемпературная форма δ -Fe, которая, как и большинство высокотемпературных модификаций, имеет структуру типа А2—куб объемноцентрированный.

На рис. 21 показана фазовая $P - T$ -диаграмма — результат обработки данных очень многих авторов¹⁰³. Большое количество работ посвящено изучению равновесной кривой между α - и γ -фазами. Она определялась дилатометрически¹⁰⁴, по скачкам электросопротивления^{105, 106}, по теплотам перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ ¹⁰⁷, по скачкам теплопроводности¹⁰⁶ и в ударных волнах^{108, 109}.

Резкое изменение наклона этой границы дало основание предполагать, что здесь на фазовой диаграмме находится тройная точка и что, кроме α - и γ -фаз, существует еще одна модификация железа; она была названа ϵ -Fe по аналогии с ϵ -фазой кобальта.

Справедливость этого предположения доказал рентгеноструктурный анализ, с помощью которого было показано, что ϵ -Fe имеет структуру гексагональную плотноупакованную типа А3^{103, 17}.

Фазовые границы $\gamma - \delta$ и $\gamma - \epsilon$ экспериментально не определялись, они вычислены в работе¹⁰³, а кривая плавления определена с помощью дифференциально-термического анализа¹¹⁰. ϵ -фаза железа, вероятно, устойчива до весьма высоких давлений; во всяком случае в ударных

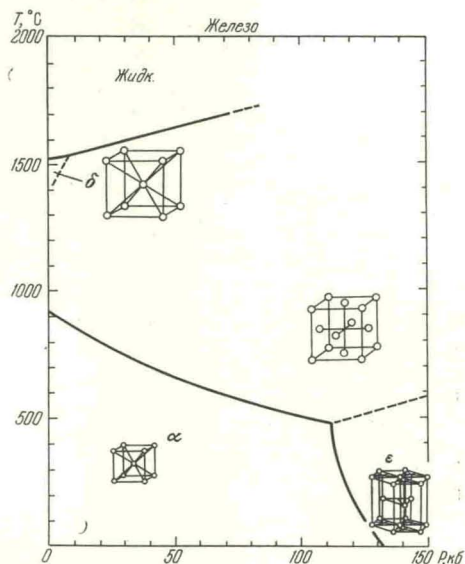


Рис. 21. Фазовая $P - T$ -диаграмма железа.

Кривая плавления определена методом ДТА¹¹⁰. Границы $\alpha - \gamma$ и $\alpha - \epsilon$ построены по данным различных методов, фазовые границы $\gamma - \delta$ и $\gamma - \epsilon$ вычислены в¹⁰³.

волнах до 4000 *кбар* не было обнаружено каких-либо скачкообразных изменений плотности исследуемого вещества ¹¹¹.

Обратимся теперь к соседям железа — кобальту и никелю. Кобальт при обычных условиях имеет две модификации: гексагональная типа АЗ (ϵ -Со) стабильна до 755° К, после чего появляется высокотемпературная γ -фаза со структурой кубической гранецентрированной (тип А1), существующая вплоть до плавления. У никеля полиморфизма не найдено, он обладает структурой кубической гранецентрированной типа А1.

Как и во всех рассмотренных ранее случаях, мы можем сказать, что в группе железа с увеличением порядкового номера происходит смещение фазовых $P - T$ -диаграмм в сторону меньших давлений и температур. Кубическая гранецентрированная и гексагональная фазы, сосуществующие в железе в условиях высоких давлений, сменяют друг друга в кобальте уже при атмосферном давлении; температура перехода при этом ниже, чем у железа.

Практическим выводом из такого рассмотрения может быть заключение о том, что у никеля при некотором давлении можно ожидать существование ϵ -фазы со структурой гексагональной плотноупакованной типа АЗ.

Фазовые $P - T$ -диаграммы построены далеко не для всех элементов периодической системы, и потому, делая попытку обобщить уже известные факты, мы были вынуждены оставить без внимания много интересных веществ.

Знание $P - T$ -диаграмм позволяет нам оценить те процессы, которые приводят к смене кристаллических структур; кроме того, опираясь на существующие последовательности в смене полиморфных модификаций внутри каждой группы таблицы, мы можем уже сейчас строить предположения о структурах не исследованных еще рентгенографически или вообще труднодоступных модификаций высокого давления. Кроме того, знание кристаллических структур фаз высокого давления веществ или хотя бы предположения о них помогут нам в поисках новых веществ под давлением с заранее заданными свойствами.

* * *

Итак, рассмотрев фазовые $P - T$ -диаграммы некоторых элементов периодической таблицы, мы могли убедиться в том, что свойства периодичности распространяются и на фазовые диаграммы. Мы могли убедиться и в том, что $P - T$ -диаграммы элементов одной и той же группы имеют весьма схожий общий вид, однако они постепенно изменяются, стягиваясь в области меньших давлений и температур по мере роста порядкового номера. Многообразие элементов соответствует многообразию форм фазовых границ. Общей тенденцией при полиморфизме элементов под действием давления является смена более рыхлых кристаллических структур структурами более плотными, обладающими большим координационным числом. На фоне общего правила можно указать ряд случаев, когда по мере роста давления за структурой с большим коэффициентом заполнения пространства следует структура с меньшим значением ϕ . Электронные переходы в ряде случаев сопровождаются также сохранением структуры, как это происходит, например, с цезием при 7 *кбар*, с цезием при 42,5 *кбар* и, возможно, с барием при 17 *кбар*. Примечательно, что последовательность в смене кристаллических структур одинакова для всех элементов группы и, кроме того, для ряда групп она совпадает с последовательностью, в которой одна структура следует за другой в группе по мере роста порядкового номера элементов.