

Ю. В. ЛЕВИНСКИЙ

p-T-x-ДИАГРАММЫ
СОСТОЯНИЯ
ДВОЙНЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СИСТЕМ

2

СПРАВОЧНИК

***p* – *T* – *x*-Диаграммы состояния двойных металлических систем:** Справ. изд. в 2-х книгах. Кн. 2 / Левинский Ю.В. – М.: Металлургия, 1990. 400 с.

Приведены сведения о влиянии давления и температуры на равновесие примерно 300 двойных металлических систем. Основу справочника составляют рассчитанные автором (для большинства систем впервые) по данным об изобарах, изотермах, составе и давлению пара, равновесию конденсированных фаз *p* – *T* – *x*-диаграммы, а также их изобарные и изотермические сечения.

Для инженерно-технических работников и специалистов металлургической, химической, машиностроительной и других отраслей промышленности. Ил. 461. Табл. 50. Библиогр. список: 509 назв.

Справочное издание

ЮРИЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ ЛЕВИНСКИЙ

***p* – *T* – *x*-Диаграммы состояния двойных металлических систем**

КНИГА 2

Редактор А.В. Супов

Художественный редактор А.А. Якубенко

Технический редактор Е.К. Астафьева

Корректор Л.М. Зинченко

ИБ № 3170
 Подписано в печать 25.07.90 Т – 10251 Формат издания 60 x 88 1/16
 Бумага офсетная № 2 Печать офсетная Усл. печ. л. 22,05 Усл. кр.-отт. 22,05
 Уч.-изд. л. 25,91 Тираж 1310 экз. Заказ 612 Цена 1 р. 70 к. Изд. № 1474

Набрано в издательстве "Металлургия"
 на композере "Типотайпер" оператором С.Н. Ставничук

Ордена Трудового Красного Знамени
 издательство "Металлургия", 119857, ГСП, Москва, Г-34,
 2-й Обыденский пер., д. 14

Московская типография № 8
 при Государственном комитете СССР
 по печати 101898, г. Москва, Хохловский пер., д. 7

Л 2608000000 – 185 64 – 90
 040 (01) – 90

Предисловие	5
H – Sm (водород – самарий)	7
H – Sr (водород – стронций)	9
H – Ta (водород – тантал)	13
H – Tb (водород – тербий)	21
H – Th (водород – торий)	22
H – Ti (водород – титан)	25
H – Tm (водород – тулий)	32
H – U (водород – уран)	33
H – V (водород – ванадий)	39
H – Y (водород – иттрий)	46
H – Yb (водород – иттербий)	50
H – Zr (водород – цирконий)	51
Hf – N (гафний – азот)	59
Hg – Mg (ртуть – магний)	61
Hg – Mn (ртуть – марганец)	66
Hg – Ni (ртуть – никель)	69
Hg – Pd (ртуть – палладий)	71
Hg – Pt (ртуть – платина)	73
Hg – S (ртуть – сера)	75
Hg – Sm (ртуть – самарий)	77
Hg – Te (ртуть – теллур)	79
Hg – Th (ртуть – торий)	83
Hg – U (ртуть – уран)	85
Hg – Y (ртуть – иттрий)	89
K – O (калий – кислород)	91
K – Sb (калий – сурьма)	93
Mg – Si (магний – кремний)	97
Mn – N (марганец – азот)	101
Mn – O (марганец – кислород)	108
Mn – Si (марганец – кремний)	117
Mo – N (молибден – азот)	121
Mo – O (молибден – кислород)	125
Mo – S (молибден – сера)	131
N – Nb (азот – ниобий)	136
N – Ta (азот – тантал)	144
N – Th (азот – торий)	148
N – Ti (азот – титан)	151
N – U (азот – уран)	156
N – V (азот – ванадий)	166
N – Zr (азот – цирконий)	171
Na – Sb (натрий – сурьма)	173
Nb – O (ниобий – кислород)	176
Ni – O (никель – кислород)	184
Ni – P (никель – фосфор)	188
Ni – S (никель – сера)	191
Ni – Te (никель – теллур)	198
O – Pb (кислород – свинец)	202
O – Pr (кислород – празеодим)	209
O – Pu (кислород – плутоний)	212
O – Sc (кислород – скандий)	216

O - Sn (кислород - олово)	217
O - Ta (кислород - тантал)	221
O - Tb (кислород - тербий)	224
O - Th (кислород - торий)	226
O - Ti (кислород - титан)	231
O - U (кислород - уран)	235
O - V (кислород - ванадий)	248
O - W (кислород - вольфрам)	252
O - Y (кислород - иттрий)	260
P-Sn (фосфор - олово)	271
P-Zn (фосфор - цинк)	273
Pb-S (свинец - сера)	279
Pb-Te (свинец - теллур)	280
Pb - Th (свинец - торий)	283
Pd-S (палладий - сера)	286
Pd-Te (палладий - теллур)	291
Pd-Zn (палладий - цинк)	294
Rb-Sb (рубидий - сурьма)	298
Rh-S (родий - сера)	302
S-Sn (сера - олово)	305
Sb-Zn (сурьма - цинк)	310
Se-Sn (селен - олово)	313
Sn-Te (олово - теллур)	316
Te-Zn (теллур - цинк)	318
Y-Zn (иттрий - цинк)	323
Приложения	328
Указатель систем	358

ПРЕДИСЛОВИЕ

В Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986–1990 годы и на период до 2000 года, утвержденных XXVII съездом КПСС, отмечена необходимость повышения свойств металлов и сплавов. Достижение этой цели трудно представить без использования диаграмм состояния, которые играют огромную роль в развитии современной металлургии и металловедения.

Широкое использование диаграмм состояния в металлургии и металловедении объясняется прежде всего большим объемом заключенной в них информации, относительно простотой их использования и применения.

Традиционно диаграммы состояния двойных металлических систем изображались в координатах температура – состав (T - x -диаграммы состояния). Именно эти диаграммы состояния рассмотрены в справочниках и периодических обзорах [1 – 5].

Вопросы влияния давления на равновесие служили предметом многих теоретических исследований [6 – 8], однако их результаты нельзя было применить к построению диаграмм состояния реальных систем из-за отсутствия экспериментальных данных.

В последнее время такие данные появляются все чаще. Исследованы равновесия в вакууме и при давлениях 10^7 – 10^9 Па, определены равновесное давление и состав пара над многими растворами и соединениями, определены значения парциальной свободной энергии компонентов в растворах и соединениях и их зависимости от температуры. Эти данные позволяют построить p - T - x , p - T , μ - T , p - x -диаграммы состояния или отдельные участки этих диаграмм для многих двойных металлических систем.

По некоторым группам двойных металлических систем сведения о диаграммах такого типа уже обобщены в справочниках и монографиях [9, 10]. Однако число систем, рассмотренных в этих справочниках, очень мало, а появившиеся после их опубликования экспериментальные данные позволяют внести уточнения и в эти немногочисленные диаграммы.

В предлагаемом читателю справочнике обобщены данные по всем двойным металлическим системам, по которым ко времени работы над справочником автору удалось найти экспериментальные результаты или теоретические расчеты, позволяющие представить влияние давления на условия равновесия в виде p - T - или $p_{\text{парц}}$ - T -диаграмм.

Во введении к справочнику описаны основные методы графического изображения равновесия двухкомпонентных систем и основные типы p - T -диаграмм состояния, даны рекомендации по их построению. Ознакомившись с этим материалом, читатель сможет самостоятельно уточнять схемы p - T -диаграмм, используя для этого постоянно появляющиеся в периодической литературе дополнительные сведения.

В справочнике рассмотрены только те системы, для которых в настоящее время можно сделать хотя бы ориентировочное заключение о влиянии давления на равновесие и предложить схемы p - T , $p_{\text{парц}}$ - T -диаграмм состояния.

При описании конкретных систем опущены свойства фаз, кристаллическая структура дана кратко, только для идентификации фаз во избежание путаницы. Наиболее подробно описаны превращения фаз, их плавление, испарение, состав пара, влияние давления на температуру фазовых превращений, т.е. те данные, на основании которых можно представить p - T или $p_{\text{парц}}$ - T -диаграммы состояния.

Превращения в конденсированном состоянии описаны кратко и только в тех случаях, если их нет или они отличаются от таковых в справочниках [1–3]. В связи с этим предлагаемый справочник можно рассматривать как необходимое дополнение к справочникам [1 – 3]. Последнее обстоятельство определило выбор и порядок расположения систем, которые везде одинаковы.

При составлении справочника не было задачи подробно описать все работы и дать полную библиографию (по некоторым системам такая библиография содержала бы по

несколько сотен работ); использованы только те работы, сведения которых, по мнению автора, наиболее достоверны и без которых нельзя обойтись при построении диаграмм состояния.

В настоящее время нет установившихся традиций в методах изображения p - T - и $p_{\text{парц}}$ - T -диаграмм состояния. Прежде всего это относится к выбору масштаба координат. По оси ординат обычно откладывают p или $\lg p$. Последний вариант оправдан при большом диапазоне изменения давления, что, как правило, и наблюдается на практике. По оси абсцисс часто откладывают $1/T$, отдавая дань соблюдению закона Аррениуса. Но этот закон не выполняется в больших интервалах изменения температуры и давления и особенно вблизи критических точек и точек четырехфазного равновесия. Поэтому в приводимых в справочнике p - T -диаграммах по оси абсцисс отложено T , что гораздо удобнее как при чтении самих p - T -диаграмм, так и при трансформации их в изобарные и изотермические сечения.

В основном в справочнике приведены схемы p - T -, $p_{\text{парц}}$ - T -диаграмм состояния, изобарных и изотермических сечений, составленные автором справочника. Степень достоверности диаграмм состояния и их точность определяются количеством и качеством опубликованных экспериментальных данных. По мере появления новых данных в эти диаграммы необходимо вносить соответствующие уточнения.

Во всем справочнике давление выражено в Па, а размерность концентрации в каждом случае оговорена особо.

Автор благодарен рецензенту проф. докт. техн. наук Б.А.Колачеву за подробный анализ и обсуждение работы.

В конце книги приведен указатель, позволяющий отыскать любую из описанных систем в общеизвестных справочниках. Данные о приведенных в справочнике системах соответствуют ГОСТ 8.417 – 81 и относятся к категории информативных.

ВОДОРОД – САМАРИЙ

Водород образует с самарием два гидрида. Дигидрид самария (условная формула SmH_2) имеет решетку типа флюорита с $a = 0,5374$ нм, тригидрид самария (условная формула SmH_3) имеет г.п.у. решетку с $a = 0,3782$ нм, $c = 0,6779$ нм [1].

Изотермы растворимости водорода в системе $\text{Sm} - \text{H}$ показаны на рис. 444 [2]. Горизонтальные участки изотерм при температурах 500 – 650 °С соответствуют двухфазному равновесию твердого раствора водорода в самарии и дигидрида самария. Зависимость равновесного давления от температуры для этого равновесия выражается уравнением [3]

$$\lg p_{\text{H}_2} (\text{Па}) = -10300/T + 11,687.$$

При температурах 250 – 350 °С перегибы на изотермах обозначают границы двухфазной области $\text{SmH}_2 + \text{SmH}_3$.

Построенная с учетом данных рис. 444 проекция линий максимальной растворимости системы $\text{Sm} - \text{H}$ на плоскость температура – состав представлена на рис. 445. В работе [4] предполагается, что в системе водород – самарий существует эвтектидное равновесие $\alpha\text{-Sm} \rightleftharpoons \gamma\text{-Sm} \rightleftharpoons \text{SmH}_2$. Однако экспериментальных данных об условиях этого равновесия нет. Если оно существует, то его температура и равновесное давление должны быть относительно велики (температура $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращения чистого самария 920 ± 7 °С).

Участок p - T -диаграммы состояния системы $\text{Sm} - \text{H}$ показан на рис. 446. Кривая 1 – 2 представляет трехфазное равновесие $\text{Sm} \rightleftharpoons \text{SmH}_2 \rightleftharpoons \text{H}$, а 3 – 4 – трехфазное

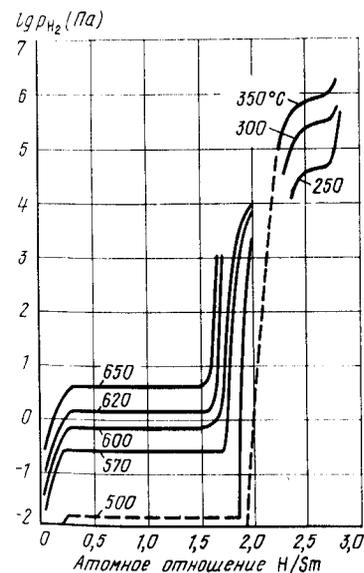


Рис. 444. Изотермы растворимости водорода в системе $\text{Sm} - \text{H}$ [2]

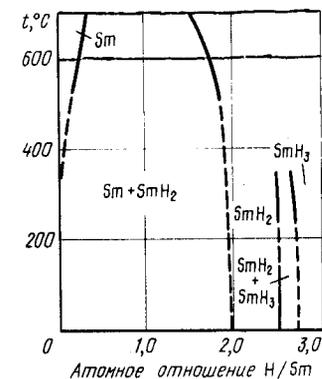


Рис. 445. Проекция линий максимальной растворимости системы $\text{Sm} - \text{H}$ на плоскость температура – состав

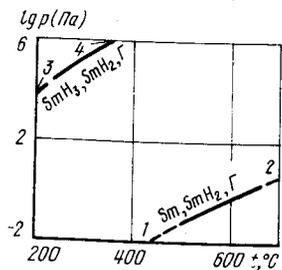


Рис. 446. p - T -диаграмма состояния системы Sm - H

равновесие $\text{SmH}_2 \rightleftharpoons \text{SmH}_3 \rightleftharpoons \Gamma$. Обе кривые построены по экспериментальным данным [2].

Характерные изобарное (при давлении 0,6 Па) и изотермическое (при температуре 620 °С) сечения диаграммы состояния системы водород - самарий показаны на рис. 447 и 448.

Изобара $p = 0,6$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривую 1 - 2 трехфазного равновесия $\text{Sm} \rightleftharpoons \text{SmH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ при температуре 600 °С. При этой температуре на изобарном сечении рис. 447 нанесена горизонталь разложения SmH_2 на твердый раствор водорода в самарии и газ. В условиях трехфазного равновесия твердый раствор имеет состав $\text{SmH}_{0,23}$, а дигидрид $\text{SmH}_{1,7}$. С повышением температуры растворимость водорода в самарии задается точками пересечения изобары $p = 0,6$ Па с левыми ветвями изотерм рис. 444, а с понижением температуры - точками перегиба этих частей изотерм. При $t < 600$ °С нижний предел области гомогенности SmH_2 соответствует рис. 445, а верхний представляет собой геометрическое место точек пересечения изобары $p = 0,6$ Па с правыми ветвями изотерм рис. 444.

Изотерма $t = 620$ °С пересекает на p - T -диаграмме кривую 1-2 трехфазного равновесия $\text{Sm} \rightleftharpoons \text{SmH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ при давлении 1,5 Па. Этому давлению на рис. 448 соответствует горизонталь разложения SmH_2 на твердый раствор водорода в самарии и газ. При этом твердый раствор имеет состав $\text{SmH}_{0,25}$ и дигидрид $\text{SmH}_{1,6}$. Растворимость водорода в самарии при более низких давлениях представляет собой левую ветвь изотермы 620 °С рис. 444, а растворимость водорода в SmH_2 при более высоких давлениях - правую ветвь этой изотермы.

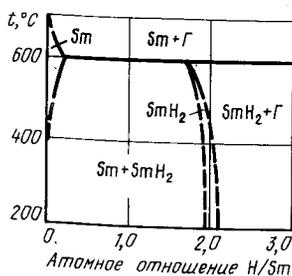


Рис. 447. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Sm - H при давлении 0,6 Па

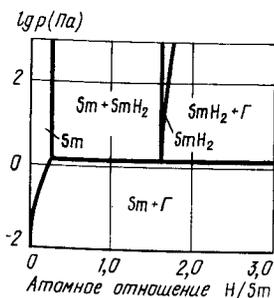


Рис. 448. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Sm - H при температуре 620 °С

Диаграмма рис. 446 при замене обозначения по ординате общего давления на давление водорода может быть интерпретирована как p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы Sm - H. Тогда выше кривой 3 - 4 будет расположена область существования SmH_3 , между кривыми 3 - 4 и 1 - 2 SmH_2 , ниже кривой 1 - 2 твердый раствор водорода в самарии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Pebler A., Wallace W.E. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 148 - 151.
2. Ohki C., Tada M., Huang Y.C., Uchida H. // J. Less-Common Metals. 1984. V. 103. P. 103 - 110.
3. Uchida, Huang Y.C., Tada M., Fujita K. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1979. Bd 114. S. 51 - 58.
4. Toguchi K., Tada M., Huang Y.C. // J. Less-Common Metals. 1982. V. 88. P. 469-478.

ВОДОРОД - СТРОНЦИЙ

Стронций образует γ -гидрид и дигидрид SrH_2 . Последний в области температуры 855 °С претерпевает аллотропическое превращение. Низкотемпературный α -SrH₂ имеет орторомбическую решетку с параметрами: $a = 0,6364$ нм, $b = 0,7343$ нм, $c = 0,3875$ нм [1]. Высокотемпературный β -SrH₂ имеет, вероятно, о.ц.к. решетку. Упругость диссоциации дигирида стронция при температурах 650 - 813 °С исследована в работе [2], а при более 1000 °С - в работе [3]. Однако в более поздней работе [4] получены величины давления водорода, примерно на порядок меньше, чем в первых двух. В дальнейшем для построения диаграмм состояния были использованы данные именно этой работы. Изотермы растворимости водорода в сплавах Sr - SrH₂, по данным [4], приведены на рис. 449.

Проекция линий максимальной растворимости системы Sr - H на плоскость температура - состав показана на рис. 450 [5]. В системе Sr - H наименее выясненными остаются фазовые переходы вблизи чистого стронция. До настоящего времени существуют разногласия в вопросе о количестве аллотропических модификаций стронция и температурных областях их устойчивости.

При построении p - T -диаграммы состояния системы Sr - H (рис. 451) принято, что $\gamma \rightleftharpoons \beta$ -превращение в этой системе аналогично $\gamma \rightleftharpoons \beta$ -превращению в системе Sr - H.

На p - T -диаграмме кривые 1 - 4, 4 - 6 и 6 - 7 равновесного давления пара над α -, β - и жидким стронцием построены по данным работы [6]. Кривая 4 - 13 соответствует $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращению стронция, а кривая 6 - 16 - его плавлению. В точке 5 существует четырехфазное равновесие $\alpha\text{-Sr} \rightleftharpoons \beta\text{-Sr} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$. Если принять, что характер фазовых равновесий в этой части диаграммы водород - стронций аналогичен характеру равновесий в системе кальций - водород, т.е. допустить существование перитектоидного распада $\alpha\text{-Sr}$ на $\beta\text{-Sr}$ и γ -фазу, то температура точки 5 будет лишь немного превышать температуру $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения стронция. Из точки 5 выходит четыре кривые трехфазных равновесий, из которых положение только одной кривой 5 - 14 равновесия конденсированных фаз $\alpha\text{-Sr} \rightleftharpoons \beta\text{-Sr} \rightleftharpoons \gamma$ вполне определено - это перитектическая вертикальная линия. Кривая 5 - 4 представляет равновесие $\alpha\text{-Sr} \rightleftharpoons \beta\text{-Sr} \rightleftharpoons \Gamma$, кривая 5 - 3 - равновесие $\alpha\text{-Sr} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$, кривая 5 - 8 - равновесие $\beta\text{-Sr} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$. В точке 3 находится эвтектоидное четырехфазное равновесие $\alpha\text{-Sr} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \alpha\text{-SrH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Температура этой точки ~ 250 °С. Кроме уже упомянутой кривой 5 - 3, в точке 3 пересека-

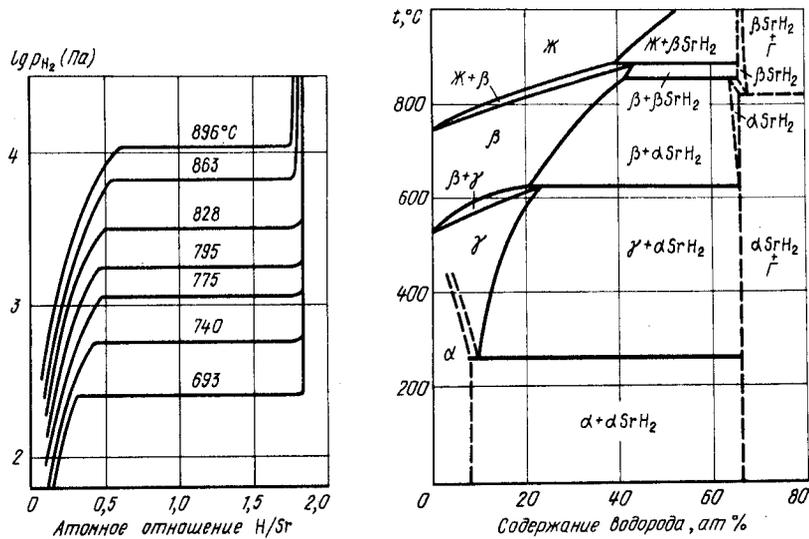


Рис. 449. Изотермы растворимости водорода в сплавах Sr - SrH₂ [4]

Рис. 450. Проекция линий максимальной растворимости системы Sr - H на плоскость температура - состав [1]

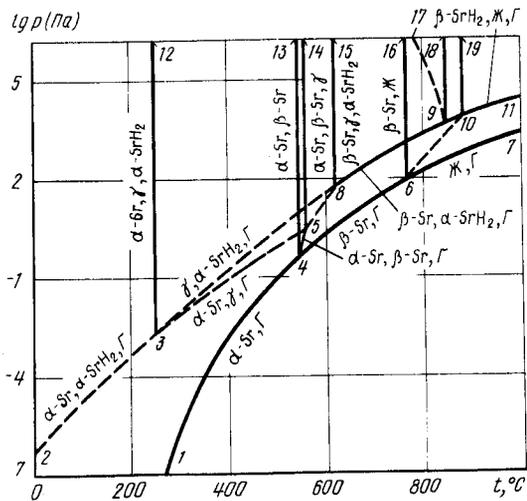


Рис. 451. p-T-диаграмма состояния системы Sr - H [8]

ются кривые трехфазного равновесия: 3 - 2 ($\alpha\text{-Sr} \rightleftharpoons \alpha\text{-SrH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$), 3 - 12) $\alpha\text{-Sr} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \alpha\text{-SrH}_2$) и 3 - 8 ($\gamma \rightleftharpoons \alpha\text{-SrH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$). Положение последней кривой при высоких значениях температуры и давления определено путем экстраполяции экспериментальных данных работы [4]. В точке 8 (температура 620 °C, давление ~ 80 Па) имеет место четырехфазное равновесие $\beta\text{-Sr} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \alpha\text{-SrH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Кроме кривых 3 - 8 и 5 - 8, из этой точки выходят кривая 8 - 15 равновесия трех конденсированных фаз $\beta\text{-Sr} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \alpha\text{-SrH}_2$ и кривая 8 - 9 трехфазная по экспериментальным данным работы [4]. В точке 9 (температура ~ 850 °C, давление ~ $5 \cdot 10^3$ Па) в равновесии находятся обе модификации дигрида стронция, раствор на основе β -стронция и газ. Кривая 9 - 17 представляет трехфазное равновесие $\alpha\text{-Sr} \rightleftharpoons \beta\text{-Sr} \rightleftharpoons \Gamma$, кривая 9 - 18 - равновесие $\beta\text{-Sr} \rightleftharpoons \alpha\text{-SrH}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-SrH}_2$ и кривая 9 - 10 - равновесие $\beta\text{-SrH}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$.

Четырехфазное равновесие $\beta\text{-Sr} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \beta\text{-SrH}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ существует в точке 10 (температура ~ 880 °C, давление ~ 10^4 Па). Кривая 10-6 соответствует трехфазному равновесию $\beta\text{-Sr} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, кривая 10 - 19 - равновесию $\beta\text{-Sr} \rightleftharpoons \beta\text{-SrH}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$ и кривая 10 - 11 - равновесию $\beta\text{-SrH}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Положение кривых 10 - 9 и 10 - 11 определено экстраполяцией данных [4] в области высоких температур. При построении кривых 8 - 9, 9 - 10 и 10 - 11 общее равновесное давление газа над сплавами было принято равным парциальному давлению водорода. Такое допущение можно считать обоснованным, так как давление паров стронция над чистым стронцием на два-три порядка ниже давления водорода над дигридом стронция.

Характерные изобарные и изотермические сечения диаграммы состояния системы Sr - H представлены на рис. 452 и 453. На рис. 452, а показано изобарное сечение при давлении $3 \cdot 10^3$ Па. Изобара $p = 3 \cdot 10^3$ Па пересекает на p-T-диаграмме последовательно кривые 3 - 12, 4 - 13, 5 - 14, 8 - 15, 6 - 16, 8 - 9, 6 - 10. Соответственно этому на изобарном сечении при температуре 250 °C появляется трехфазное равновесие $\alpha\text{-Sr} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \alpha\text{-SrH}_2$, при температуре ~ 530 °C - трехфазное равновесие $\alpha\text{-Sr} \rightleftharpoons \beta\text{-Sr} \rightleftharpoons \gamma$ и при температуре 620 °C - трехфазное равновесие $\beta\text{-Sr} \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \alpha\text{-SrH}_2$. Давление $3 \cdot 10^3$ Па выше равновесного давления газа над всеми фазами, участ-

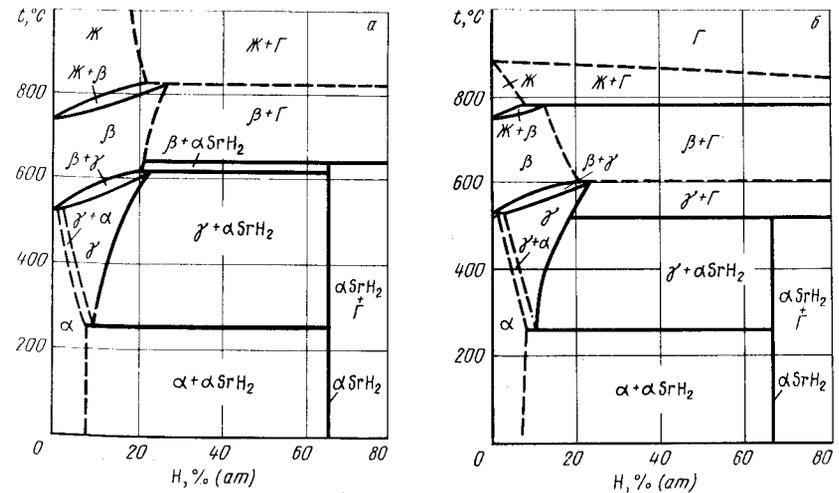


Рис. 452. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Sr - H при давлении $3 \cdot 10^3$ Па (а) и 10^3 Па (б) [8]

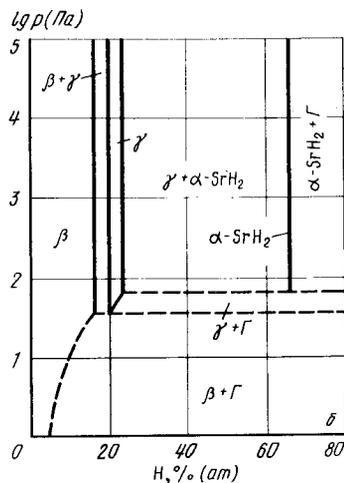
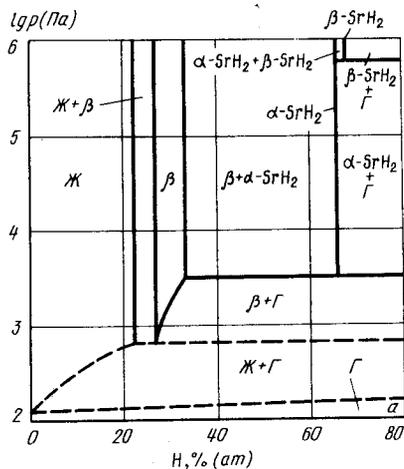


Рис. 453. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Sr - H при температуре 820 °C (а) и 600 °C (б) [8]

вующими в этом равновесии, поэтому концентрационные границы фаз до температуры 620 °C будут такими же, как и на проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура - состав (см. рис. 450). При температуре ~ 820 °C происходит разложение α -SrH₂ на β -Sr и газ. Твердый раствор на основе β -Sr содержит при этом ~ 35 % (ат.) H. Фаза β -SrH₂ в рассматриваемых условиях вообще не образуется, а при температуре выше 860 °C (пересечение изобары $p = 3 \cdot 10^3$ Па с кривой 6 - 10 на p - T -диаграмме) β -твердый раствор, содержащий ~ 38 % (ат.) H, разлагается на жидкость [~ 32 % (ат.) H] и газ.

Изобарное сечение диаграммы состояния при давлении 10^3 Па (рис. 452, б) отличается от рассмотренного выше тем, что разложение гидрида стронция происходит при температуре 520 °C, разложение γ -фазы - при температуре ~ 760 °C, а разложение β -твердого раствора - при температуре ~ 830 °C. Эвтектоидная реакция разло-

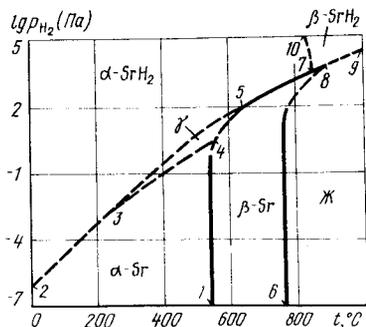


Рис. 454. p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы Sr - H ($p_{общ} \geq 10^5$ Па)

жения γ -фазы и перитектоидная реакция разложения α -твердого раствора протекают в тех же условиях, что и при давлении $3 \cdot 10^3$ Па.

Изотермическое сечение при температуре 820 °C показано на рис. 453, а. Изотерма $t = 820$ °C на p - T -диаграмме пересекает кривые 18-9, 8-9, 6-10 и 6-7. В соответствии с этим на рис. 453, а при давлении выше 10^5 Па происходит разложение β -SrH₂ на α -SrH₂ и газ, а при давлении $3 \cdot 10^3$ Па α -SrH₂ разлагается на β -твердый раствор и газ. Оба дигидрида имеют узкие области гомогенности и их составы близки к стехиометрическому. Состав β -твердого раствора, находящегося в равновесии с α -SrH₂ и газом, отвечает содержанию водорода 33 % (ат.). По мере снижения давления количество водорода в β -твердом растворе, находящемся в равновесии с газом, уменьшается до 25 % (ат.). Твердый раствор этого состава при давлении, соответствующем точке пересечения изотермы $t = 820$ °C с кривой 6 - 10 на p - T -диаграмме, разлагается на жидкость и газ. Жидкость в условиях трехфазного равновесия состоит из 78 % (ат.) Sr и 22 % (ат.) H. При температуре 820 °C γ -фаза не существует.

На рис. 453, б представлено изотермическое сечение диаграммы состояния при температуре 600 °C. Изотерма $t = 600$ °C пересекает на p - T -диаграмме кривые 3-8, 5-8 и 4-6. На изотермическом сечении рис. 453, б при давлении ~ 30 Па происходит разложение α -SrH₂ на γ -фазу и газ, а при более низком давлении γ -фаза разлагается на β -твердый раствор и газ. Область гомогенности γ -фазы при 600 °C находится в пределах 20 - 22 % H (ат.), а β -твердого раствора - в пределах 0,16 % H (ат.).

На рис. 454 показана p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы Sr - H ($p_{общ} \geq 10^5$ Па); область существования α -твердого раствора водорода в стронции ограничена кривыми 2-3, 3-4 и 4-1, β -твердого раствора - кривыми 1-4, 4-5, 5-8 и 8-6. Жидкость существует правее кривой 6-8-9. Область существования γ -фазы находится между кривыми 3-5, 5-4 и 4-3; α -SrH₂ - выше кривых 2-3, 3-5, 5-7 и левее кривой 7-10, а β -SrH₂ - между кривыми 7-10 и 7-9.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Антонова М.М. Свойства гидридов металлов: Справочник. - Киев: Наукова думка, 1975. - 128 с.
2. Lundin C.E., Blackledge J.P. // J. Electrochem. Soc. 1962. V. 109. P. 838-812.
3. Flotov H.E., Osborne D.W., Otto K. // J. Chem. Phys. 1962. V. 38. P. 866 - 872.
4. Peterson D.T., Nelson S.O. // J. Less-Common Metals. 1980. V. 72. P. 251 - 256.
5. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. - М.: Металлургия, 1975. - 299 с.
6. Несмеянов А.А. Давление пара химических элементов. - М.: Изд-во АН СССР, 1961. - 395 с.

ВОДОРОД - ТАНАЛ

Тантал образует с водородом очень широкую область твердых α - α' -растворов. Существующий при высоких температурах α -твердый раствор распадается при низких температурах на α -твердый раствор (до состава $TaH < 0,5$) и α' -твердый раствор (состав $TaH > 0,5$). Ниже 65 °C из α - α' -твердых растворов выделяются ϵ -, β -, δ -, ξ -, θ -, λ -, γ -, η -, ι -гидриды.

Для α -твердых растворов с концентрацией водорода до 10 % (ат.) при температурах 100 - 500 °C справедливо соотношение [1]

$$\lg c_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} - 3,56 + 1900/T.$$

Предельная растворимость водорода в тантале составляет [1 – 3]:

$$\lg c_{H, \max} [\% \text{ (ат.)}] = 5,3 - 1180/T \text{ (от } -100 \text{ до } 0^\circ \text{C)},$$

$$\lg c_{H, \max} [\% \text{ (ат.)}] = 2,37 - 3,96/T \text{ (от } -200 \text{ до } -50^\circ \text{C)}.$$

Растворимость водорода в тантале при высоких температурах и давлениях $10^5 - 10^7$ Па представлена в табл. 45.

Таблица 45. Растворимость водорода в тантале (в см³/100 г) при давлении $10^5 - 10^7$ Па [4]

Давление, Па	t, °C							
	1300	1400	1500	1600	1700	1800	2100	2500
10^5	97	85	74	65	57	50	30	15
10^6	306	260	216	180	168	152	—	—
$2,5 \cdot 10^6$	501	440	—	308	282	261	—	72
$5,0 \cdot 10^6$	673	574	—	456	382	371	206	103
10^7	964	—	—	—	479	—	—	—

При еще более высоких давлениях (до 10^8 Па) растворимость водорода в тантале приведена в табл. 46 [4].

Изотермы растворимости водорода в тантале для различных областей температуры и давления показаны на рис. 455 [6, 7]. Константы температурной зависимости давления водорода над α -твердыми растворами разного состава для температуры 300 – 700 °C приведены в табл. 47 [8].

Проекция линий максимальной растворимости системы Ta – H на плоскость температура – состав представлена на рис. 456 [9]. Диаграмма рис. 456 получена с

Таблица 46. Растворимость водорода в тантале (в г-атом H/г-атом Ta) при давлении до 10^8 Па

p_{H_2} , Па · 10 ⁵	t, °C		p_{H_2} , Па · 10 ⁵	t, °C	
	622	679		622	679
1	0,759	0,0605	300	—	0,5622
10	—	0,2508	400	0,6350	0,5860
25	0,3950	0,3360	500	—	0,5870
50	—	0,3812	600	0,6714	—
100	0,5118	0,4673	750	—	0,6110
200	—	0,5262	1000	0,7186	—

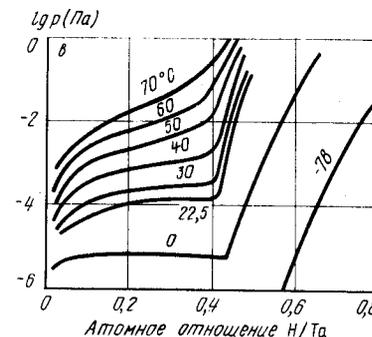
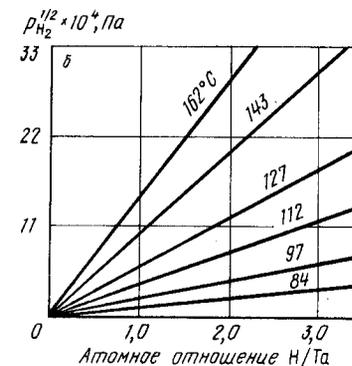
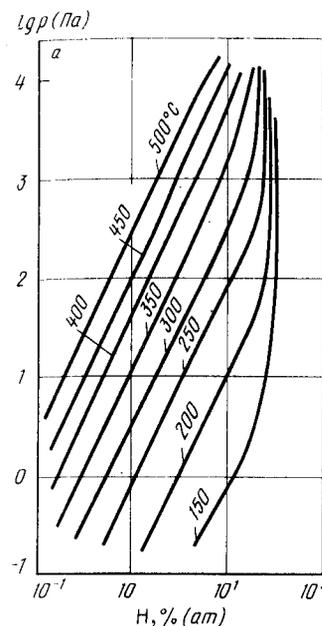


Рис. 455. Изотермы растворимости водорода в тантале при температуре 150 – 500 °C (а) [6]; 84 – 162 °C (б) [7]; (–78) – 70 °C (в) [7]

Таблица 47. Константы температурной зависимости $\lg p_{H_2}$ (Па) = $-A/T + B$ равновесного давления водорода над α -твердыми растворами водорода в тантале

Состав раствора H/Ta (атомное отношение)	A	B
0,05	3480	8,38
0,10	3620	9,12
0,15	3860	9,81
0,20	3740	9,90
0,25	3800	10,26
0,30	3960	10,89
0,33	4020	11,38

раствором) и кривой 12 – 11 (равновесие с α' -твердым раствором). Из критической точки 12 кривой 13 – 12 – 11 выходит вертикальная линия 12 – 24 конгруэнтного распада $\alpha \rightleftharpoons \varepsilon$.

Рядом с точкой 13 находится точка 14 (температура 45 °С, давление $\sim 10^3$ Па) четырехфазного равновесия $\alpha' \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$. Из нее, кроме кривой 14 – 13, выходят кривые трехфазных равновесий 14 – 25 ($\alpha' \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$), 14 – 22 ($\alpha' \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \delta$) и 14 – 10 ($\delta \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$). Из точки 11 (температура 20 °С, давление $\sim 10^{-4}$ Па) четырехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \varepsilon \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$, помимо уже упомянутых кривых 11 – 14 и 11 – 12, выходят кривые трехфазных равновесий: 11 – 21 ($\alpha \rightleftharpoons \varepsilon \rightleftharpoons \beta$) и 11 – 6 ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$).

Точка 10 (температура –40 °С, давление $\sim 3 \cdot 10^{-2}$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий: 10 – 14, 10 – 7 ($\xi \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$), 10 – 8 ($\delta \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \Gamma$) и 10 – 19 ($\beta \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \delta$). Точка 7 четырехфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \theta \rightleftharpoons \Gamma$ имеет координаты: температура –75 °С, давление $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ Па. Из нее выходят кривые трехфазных равновесий: 7 – 10, 7 – 5 ($\theta \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$), 7 – 4 ($\xi \rightleftharpoons \theta \rightleftharpoons \Gamma$) и 7 – 17 ($\beta \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \theta$).

При температуре –65 °С и давлении $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ Па находится точка 9 четырехфазного равновесия $\delta \rightleftharpoons \lambda \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$. Из нее выходят кривые трехфазных равновесий: 9 – 8 ($\delta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$), 9 – 2 ($\lambda \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$), 9 – 15 ($\lambda \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$) и 9 – 18 ($\delta \rightleftharpoons \lambda \rightleftharpoons \gamma$). Кривая 9 – 15 заканчивается в критической точке 15, из которой выходят кривая 15 – 20 конгруэнтного распада $\lambda \rightleftharpoons \delta$ и кривая 15 – 1 трехфазного равновесия $\lambda \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$.

Точка 8 (температура –80 °С, давление $\sim 10^{-4}$ Па) соответствует положению четырехфазного равновесия $\xi \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий 8 – 9, 8 – 10, 8 – 3 ($\gamma \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \Gamma$) и 8 – 16 ($\gamma \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \delta$).

Точки четырехфазных равновесий $\beta \rightleftharpoons \theta \rightleftharpoons \eta \rightleftharpoons \Gamma$ и $\xi \rightleftharpoons \iota \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$ лежат при температурах ниже –200 °С и давлениях менее 10^{-15} Па и точка четырехфазного равновесия $\theta \rightleftharpoons \eta \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \Gamma$ – при давлении ниже 10^{-15} Па и поэтому на диаграмме рис. 457 они не показаны.

Характерные изобарные сечения диаграммы состояния системы Та – Н представлены на рис. 458.

Изобара $p = 10^2$ Па пересекает на p – T -диаграмме кривые трехфазных равновесий: 26 – 27, 8 – 16, 7 – 17, 9 – 18, 10 – 19, 10 – 14, 11 – 21, 11 – 14, 12 – 13 и критические кривые 15 – 20 и 12 – 24. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 458, а при температуре выше –200 °С находятся девять горизонталей безвариантных равновесий и две критические точки.

При температуре 65 °С (пересечение изобары с кривой 12 – 24) в критической точке происходит $\alpha \rightleftharpoons \varepsilon$ -превращение, при температуре 55 °С (точка пересечения изобары с кривой 12 – 13) α -твердый раствор состава $\text{TaH}_{0,53}$ разлагается на ε -гидрид состава $\text{TaH}_{0,52}$ и газ. При температуре 50 °С (точка пересечения изобары с кривой 11 – 14) β -гидрид состава $\text{TaH}_{0,55}$ разлагается на ε -гидрид состава $\text{TaH}_{0,53}$ и газ. При температуре 20 °С (точка пересечения изобары с кривой 10 – 14) δ -гидрид состава $\text{TaH}_{0,70}$ разлагается на β -гидрид состава $\text{TaH}_{0,56}$ и газ.

Во всех остальных безвариантных реакциях равновесное давление водорода меньше 10^2 Па, поэтому остальная часть диаграммы рис. 458, а будет полностью идентична с аналогичной ей частью диаграммы рис. 456.

Изобара $p = 10^2$ Па пересекает на p – T -диаграмме кривые трехфазных равновесий: 26 – 27, 8 – 16, 7 – 17, 1 – 15, 9 – 18, 9 – 15, 8 – 10, 7 – 10, 11 – 21, 11 – 14 и 11 – 12. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 458, б при температуре выше 200 °С одиннадцать горизонталей безвариантных равновесий.

При температуре 50 °С (точка пересечения изобары с кривой 11 – 12) ε -гидрид состава $\text{TaH}_{0,43}$ разлагается на α -твердый раствор состава $\text{TaH}_{0,35}$ и газ. При температуре выше 50 °С растворимость водорода в α -твердом растворе задается точками пересечения изобары $p = 10^{-2}$ Па с левыми ветвями изотерм рис. 455, б.

При температуре 35 °С (точка пересечения изобары с кривой 11 – 14) β -гидрид состава $\text{TaH}_{0,5}$ разлагается на ε -гидрид состава $\text{TaH}_{0,48}$ и газ. При температуре

–48 °С (точка пересечения изобары с кривой 7 – 10) ξ -гидрид разлагается на β -гидрид состава $\text{TaH}_{0,55}$ и газ. Между температурами –48 и 35 °С растворимость водорода в β -гидриде может быть оценена по точкам пересечения изобары $p = 10^{-2}$ Па с правыми ветвями изотерм рис. 455, б.

При температурах от –50 до –80 °С на изобарном сечении рис. 458, б еще три горизонтали безвариантных равновесий с участием газовой фазы. Положение этих

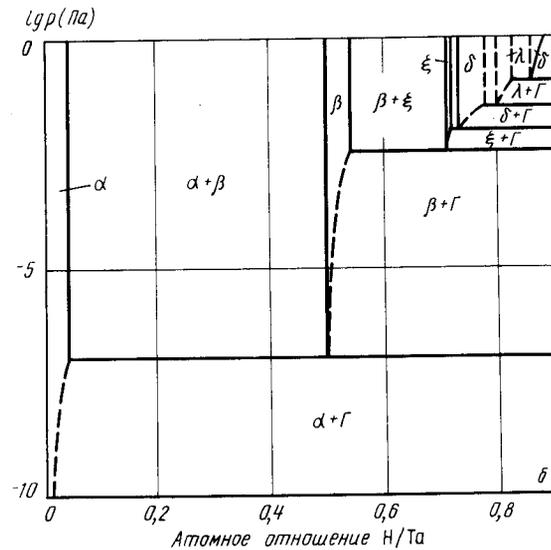
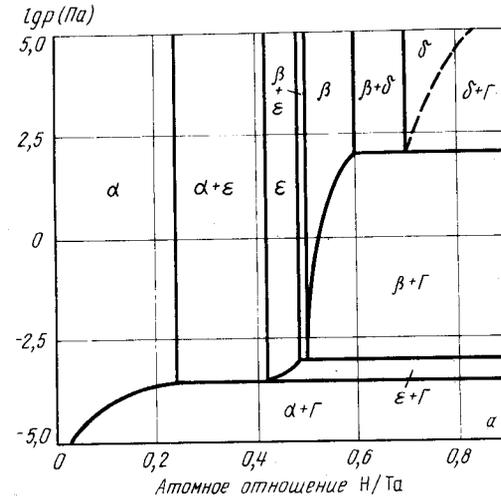


Рис. 459. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Та – Н при температуре 30 °С (а) и –50 °С (б)

горизонтальной соответствует точкам пересечения изобары $p = 10^{-2}$ Па с кривыми 8 - 10, 9 - 15 и 1 - 15. При давлении 10^{-2} Па δ -гидрид существует в двух областях диаграммы. Одна его область заключена между температурами -52 и -80 °С и составами $TaH_{0,74}$ - $TaH_{0,78}$, а другая находится при температурах ниже -80 °С и составах $TaH > 0,85$. Таким образом, при температуре -52 °С δ -гидрид разлагается с образованием ξ -гидрида и выделением водорода, а при температуре -80 °С вновь образуется из λ -гидрида и водорода.

Горизонтали трехфазных равновесий $\beta \rightleftharpoons \theta \rightleftharpoons \xi$, $\xi \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \gamma$, $\theta \rightleftharpoons \eta \rightleftharpoons \xi$, $\beta \rightleftharpoons \theta \rightleftharpoons \eta$ и $\xi \rightleftharpoons \zeta \rightleftharpoons \gamma$ занимают на диаграмме рис. 458, б такое же положение, как и на диаграммах рис. 456 и 458, а, так как равновесное давление водорода над гидридами, участвующими в этих реакциях, ниже 10^{-2} Па.

Изотермические сечения диаграммы состояния системы Та - Н показаны на рис. 459.

Изотерма $t = 30$ °С пересекает на p - T -диаграмме кривые 10 - 14, 11 - 13 и 11 - 12 трехфазных равновесий $\delta \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$, $\beta \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \Gamma$ и $\alpha \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \Gamma$.

При давлении 10^2 Па (точка пересечения изотермы с кривой 10 - 14) на изотермическом сечении рис. 459, а δ -гидрид состава $TaH_{0,65}$ разлагается на β -гидрид состава $TaH_{0,60}$ и газ. Растворимость водорода в β -гидриде при более низких давлениях представляет собой правую ветвь изотермы $t = 30$ °С, изображенной на рис. 455. При давлении 10^{-3} Па (точка пересечения изотермы с кривой 11 - 13) β -гидрид состава $TaH_{0,50}$ разлагается на ϵ -гидрид состава $TaH_{0,46}$ и газ. При снижении давления до $3 \cdot 10^{-4}$ Па содержание водорода в ϵ -гидриде уменьшается до $TaH_{0,42}$; ϵ -гидрид этого состава разлагается на α -твердый раствор состава $TaH_{0,24}$ и газ. По мере дальнейшего снижения давления растворимость водорода в α -твердом растворе уменьшается в соответствии с левой ветвью изотермы $t = 30$ °С на рис. 455, б.

В работе [13] на основании анализа термодинамических данных предложена μ_{H_2} - T -диаграмма состояния системы Та - Н. Эта диаграмма с учетом данных [9] показана на рис. 460. На ней обозначены области существования α -твердых растворов, δ -, ϵ -, β -, ξ -, γ - и λ -гидридов. На этой же диаграмме нанесены изоконцентрационные линии.

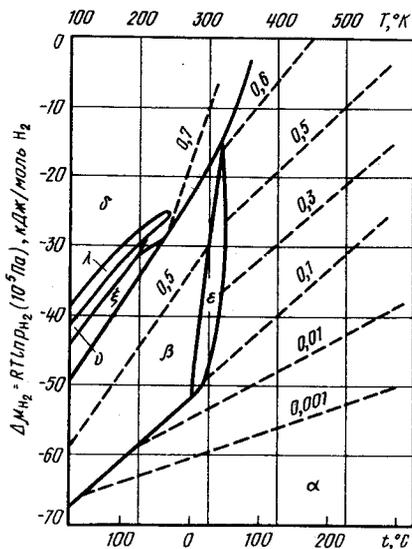


Рис. 460. μ_{H_2} - T -диаграмма состояния системы Та - Н [9, 13] (пунктирными линиями обозначены изоконцентраты. Цифры над ними - значения x в формуле TaH_x)

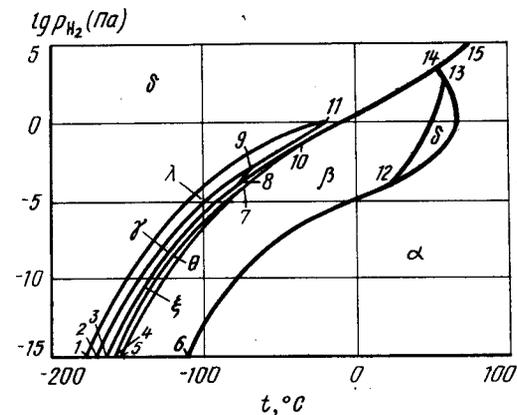


Рис. 461. p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы Та - Н ($p_{общ} \geq 10^5$ Па)

Для практических целей удобнее диаграмма в координатах $\lg p_{H_2}$ - T (рис. 461), полученная пересчетом из диаграммы рис. 460 (добавлена область существования θ -гидрида).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах/Пер. с нем.; под ред. Б.В.Линчевского. - М.: Металлургия, 1980. - 712 с.
2. Owen C.V., Scott T.E. // Metal. Trans. 1972. V. 3. P. 1715 - 1720.
3. Hanada R., Sugauma T., Kimura H. // Scripta Met. 1972. V. 6. P. 483 - 487.
4. Мазеев А.А., Аварбэ Р.Г. // Изв. АН СССР. Металлы, 1969. № 4. С. 268 - 269.
5. Перминов П.С. // ДАН СССР. 1958. Т. 121. С. 1041 - 1042.
6. Kinichira F., Huang Y.C., Tada M. // J. Japan Inst. Metals. 1979. V. 43. № 7. P. 601 - 610.
7. Pryde J.A., Usong I.S.I. // Trans. Farad. Soc. 1971. V. 67. P. 297 - 304.
8. Mallett M.W., Koehi B.G. // J. Electrochem. Soc. 1962. V. 109. P. 611 - 616.
9. Köbler U., Welter J.M. // J. Less-Common Metals. 1982. V. 84. P. 225 - 235.
10. Schober T., Carl A. // Scr. Metal. 1977. V. 11. P. 397 - 400.
11. Veleckis E., Edwards R.K. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 683 - 686.
12. Kleppa O.J., Dantzer P., Melnichak M.E. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 4048 - 4052.
13. Oates W.A., Kuji T., Flanagan T.B. // J. Less-Common Metals. 1985. V. 105. P. 333 - 338.

ВОДОРОД - ТЕРБИЙ

Тербий образует два гидрида. Дигидрид (условная формула TbH_2) имеет г.ц.к. решетку типа флюорита с параметром $a = 0,5246$ нм. Тригидрид (условная формула TbH_3) имеет гексагональную решетку с параметрами: $a = 0,6409$ нм, $c = 0,6658$ нм. Область гомогенности дигидрида $TbH_{1,9-2,3}$ [1, 2].

Температурная зависимость равновесного давления водорода над его твердыми

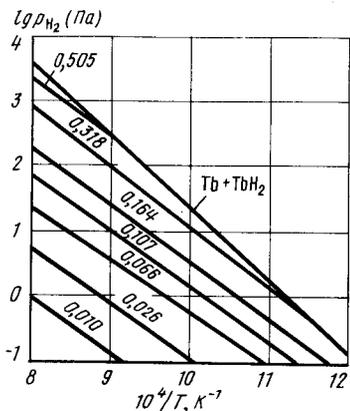


Рис. 462. Зависимость равновесного давления водорода от температуры над твердыми растворами и двухфазными сплавами Tb + TbH₂ (цифры над линиями – значение x в формуле TbH_x) [3]

растворами в тербии и над двухфазными сплавами Tb + TbH₂ показана на рис. 462 [3]. Для двухфазных сплавов Tb + TbH₂ в области температур 600 – 900 °С справедлива зависимость [3]

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -10930/T + 12,30.$$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Peblar A., Wallace W.E. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 148 – 151.
2. Mansmann M., Wallace W.E. // J. Phys. (Paris). 1964. V. 25. P. 454 – 469.
3. McQuillan A.D. // J. Less-Common Metals. 1976. V. 49. P. 431 – 435.

ВОДОРОД – ТОРИЙ

В системе Th – H образуются твердые растворы водорода в тории и два гидрида с условными формулами ThH₂ и Th₄H₁₅. ThH₂ имеет тетрагональную решетку с параметрами: a = 0,410 нм, c = 0,503 нм; Th₄H₁₅ – кубическую с параметром a = 0,911 нм [1]. Растворимость водорода в тории в зависимости от температуры и давления выражается уравнением [2 – 4].

$$\lg c_H [\% \text{ ат.}] = 0,5 \lg p_{H_2} - 2,84 + 2090/T (200 - 800 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Предельная растворимость водорода в тории равна [3]:

$$\lg c_{H, \text{max}} [\% \text{ ат.}] = 2,966 - 1732/T (300 - 800 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

На рис. 463 представлены изотермы растворимости водорода в тории в интервале температур 200 – 876 °С и давлений до 10⁵ Па [5, 6]. Аналогичные результаты получены в работах [4, 7].

Параметры температурной зависимости давления водорода над сплавами Th + ThH₂ и ThH₂ + Th₄H₁₅, полученные в различных работах, сопоставлены в табл. 48.

Изотермы рис. 463 дают представление о границах двухфазной области Th + ThH₂. Верхняя граница этой области может быть рассчитана по уравнению [4]

$$\lg c = 3,134 - 2175/T,$$

где c – концентрация водородных вакансий в ThH₂.

Ориентировочный вариант проекции линий максимальной растворимости системы Th – H на плоскость температура – состав предложен в работе [8] (рис. 464). Границы существования обоих гидридов на этой диаграмме нанесены ориентировочно, так как сведения о них противоречивы [4]. Область существования двух гидридов предположительно довольно широка. Поэтому если эта область и имеет критическую точку, то она должна лежать при высокой температуре и высоком давлении.

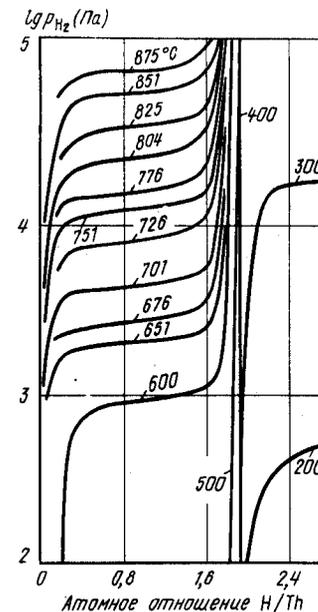


Рис. 463. Изотермы растворимости водорода в тории [5, 6]

Участок p–T-диаграммы состояния системы Th – H представлен на рис. 465. На этой диаграмме линия 1 – 2 является проекцией на плоскость p–T-поверхности трехфазного равновесия Th ⇌ ThH₂ ⇌ Г, а линия 3 – 4 – поверхности трехфазного равновесия ThH₂ ⇌ Th₄H₁₅ ⇌ Г. Давление пара чистого тория в указанной на диаграмме области температур на много порядков ниже давления водорода над гидридными фазами. Поэтому на рис. 465 нет линий, относящихся к равновесию чистого тория, и парциальное давление водорода принято равным общему давлению.

Таблица 48. Константы температурной зависимости $\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -A/T + B$ равновесного давления водорода при диссоциации ThH₂ и Th₄H₁₅

Гидрид	A	B	Интервал температуры, °С	Источник
ThH ₂	7700	11,66	–	[7]
ThH ₂	7500	11,47	651–876	[5]
ThH ₂	7650	11,62	500–800	[4]
Th ₄ H ₁₅	4220	11,62	–	[7]

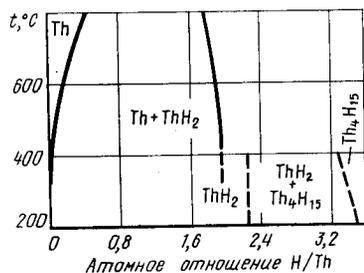
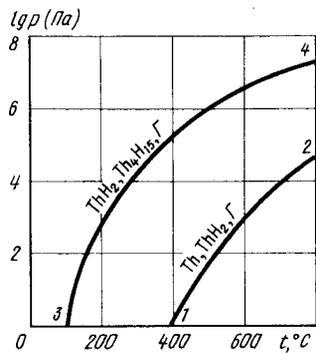


Рис. 464. Проекция линий максимальной растворимости системы Th - Н на плоскость температура - состав [8]

Рис. 465. p - T -диаграмма состояния системы Th - Н



Характерные изобарные и изотермические сечения диаграммы состояния системы Th - Н приведены на рис. 466 и 467.

Изобара $p = 10^4$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривую 3 - 4 при температуре 300 °С и кривую 1 - 2 при температуре 700 °С. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 466 при температуре 300 °С происходит разложение гидрида Th_4H_{15} на гидрид ThH_2 и газ, а при температуре 700 °С - разложение гидрида ThH_2 на твердый раствор водорода в тории и газ. При температурах разложения гидрид Th_4H_{15} имеет состав $\text{ThH}_{\sim 3,2}$, а гидрид ThH_2 - состав $\text{ThH}_{\sim 1,7}$. Твердый раствор на основе тория в условиях трехфазного равновесия имеет состав $\text{ThH}_{0,2}$. Границы области гомоген-

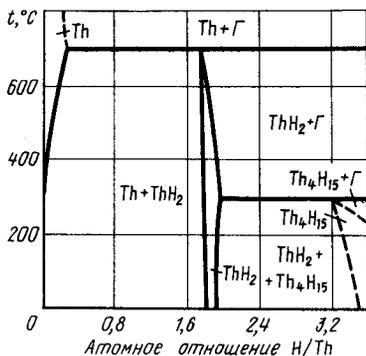


Рис. 466. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Th - Н при давлении 10^4 Па

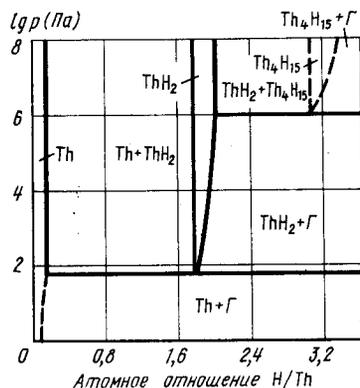


Рис. 467. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Th - Н при температуре 500 °С

ности ThH_2 при различных температурах построены с использованием данных рис. 463. Нижняя граница области гомогенности ThH_2 соответствует точкам перегиба изотерм при переходе из двухфазной области $\text{Th} + \text{ThH}_2$ в однофазную область ThH_2 , а верхняя граница области гомогенности соответствует точкам пересечения изобары $p = 10^4$ Па с изотермами при разных температурах.

Изотерма $t = 500$ °С пересекает на p - T -диаграмме кривую трехфазного равновесия 3 - 4 при давлении 10^6 Па и кривую трехфазного равновесия 1 - 2 при давлении $\sim 10^2$ Па. Поэтому на изотермическом сечении рис. 467 при давлении 10^6 Па показана горизонталь реакции разложения гидрида Th_4H_{15} на гидрид ThH_2 и газ. Состав участвующего в этом равновесии гидрида ThH_2 можно оценить, экстраполируя изотерму $t = 500$ °С на рис. 463 до давления 10^6 Па. При этом давлении гидрид имеет состав $\text{ThH}_{\sim 2,0}$. Уменьшение растворимости водорода в гидриде ThH_2 по мере уменьшения давления от 10^6 до 10^2 Па задано положением изотермы $t = 500$ °С на рис. 463. В условиях трехфазного равновесия $\text{Th} \rightleftharpoons \text{ThH}_2 \rightleftharpoons \gamma$ гидрид ThH_2 имеет состав $\text{ThH}_{\sim 1,8}$.

Рис. 465 может быть использован и в качестве p_{H_2} - T -диаграммы состояния системы Th - Н при $p_{\text{общ}} \geq 10^8$ Па. В этом случае ниже кривой 1 - 2 будет находиться область существования твердых растворов водорода в тории, между кривыми 1 - 2 и 3 - 4 - область существования гидрида ThH_2 , а выше кривой 3 - 4 - область существования гидрида Th_4H_{15} . По оси ординат общее давление должно быть заменено давлением водорода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Антонова М.М. Свойства гидридов металлов: Справочник - Киев: Наукова думка, 1975. - 128 с.
2. Фромм Е., Геххардт Е. Газы и углерод в металлах/Пер. с нем; под ред. Б.В.Линчевского. - М.: Металлургия, 1980. - 712 с.
3. Peterson D.T., Westlake D.G. // Trans. AIME. 1959. V. 215. P. 441 - 444.
4. Peterson D.T., Rexer J. // J. Less-Common Metals. 1962. P. 92 - 97.
5. Mallett M.W., Campbell I.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 4850 - 4852.
6. Ядерные реакторы. Т. 3. Материалы для ядерных реакторов. - М.: ИЛ, 1956. - 542 с.
7. Актиниды/Под ред. Г.Сиборга и Дж. Каца / Пер. с англ.; под ред. А.В.Николаева. - М.: ИЛ, 1955. - 572 с.
8. Mueller W.M., Blackledge J.P., Libowitz G.G. Metal Hydrides. - N. Y.-L.: Acad. Press, 1968. - 486 p.

ВОДОРОД - ТИТАН

Водород образует с титаном α - и β -твердые растворы, а также γ (г.ц.к. решетка) и δ -гидрид (г.ц.к. решетка). Растворимость водорода в α - и β -титане в пределах соответствия закону Сиверта выражается уравнениями [1, 2]:

$$\lg c_{\text{H}} [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{\text{H}_2} - 3,06 + 2360/T [< 7 \% (\text{ат.}) \text{H}, 550 - 880 \text{ } ^\circ\text{C}],$$

$$\lg c_{\text{H}} [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{\text{H}_2} - 3,36 + 3040/T [< 20 \% (\text{ат.}) \text{H}, 600 - 1000 \text{ } ^\circ\text{C}].$$

Водород стабилизирует β -модификацию титана, растворяясь в ней в гораздо больших количествах, чем в α -Ti. Температура $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения по мере увеличения содержания водорода снижается почти на 600 °С. При температуре 281 °С β -твердый раствор водорода в титане по эвтектичной реакции распадается на α -твердый раствор и γ -гидрид.

Растворимость водорода в α -Ti при низких температурах изучена в работах [3, 4] методами микроскопического и дилатометрического анализов, в работе [5] – методом измерения внутреннего трения, в работе [6] – измерением равновесного давления водорода. Во всех работах получены хорошо согласующиеся данные, по которым и построена граница α - и $(\alpha + \gamma)$ -областей на проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (рис. 468).

Границы других фазовых областей удобно проследить по перегибам на изотермах растворимости. На рис. 469 показаны изотермы растворимости водорода при температуре 280 – 933 °C и давлении до 10^5 Па [7]. Точки перегибов изотерм обозначают границы одно- и двухфазных областей. Как следует из рис. 469, концентрационные пределы существования двухфазной $(\beta + \gamma)$ -области мало меняются при увеличении температуры от 450 до 636 °C. Во всем интервале температуры нижняя граница отвечает содержанию 50, а верхняя 60 % (ат.) H. Сведения о растворимости водорода в β - и γ -титане, аналогичные изображенному на рис. 469, получены и в более поздних работах [8, 9].

Полезную информацию о равновесии в системе Ti – H, особенно в области высоких температур и малой концентрации водорода, дают изохоры рис. 470 [10]. На этом рисунке, помимо собственно изохор, обозначены границы существования α -, β - и γ -фаз. Из рис. 470, в частности, следует, что по мере увеличения температуры равновесное давление водорода над насыщенным α -твердым раствором сначала увеличивается, а затем уменьшается.

Изотермы растворимости водорода в α -Ti при очень низких давлениях (10^2 – 10^{-2} Па) показаны на рис. 471 по данным работы [11], хорошо согласующимися с данными работ [12 – 14].

Содержание водорода в γ -фазе увеличивается с повышением давления (рис. 472) [15]. При давлении до 10^5 Па (рис. 469) изотермы сплавов, содержащих более

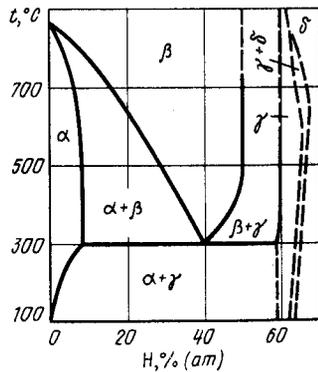


Рис. 468. Проекция линий максимальной растворимости системы Ti – H на плоскость температура – состав

Рис. 469. Изотермы растворимости водорода в системе Ti – H при температуре 280 – 933 °C и давлении до 10^5 Па [7]

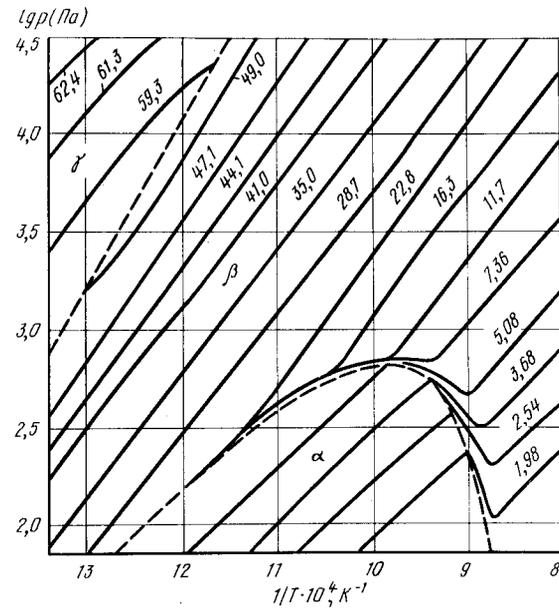
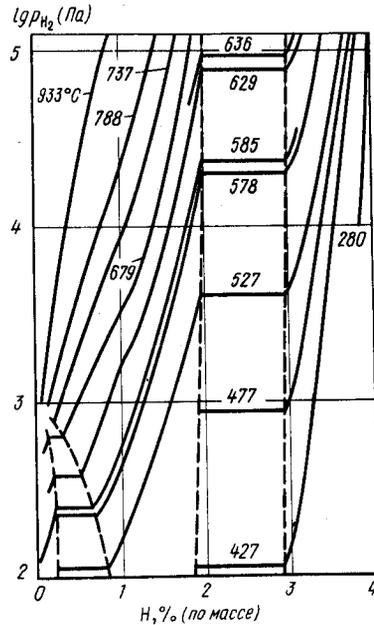
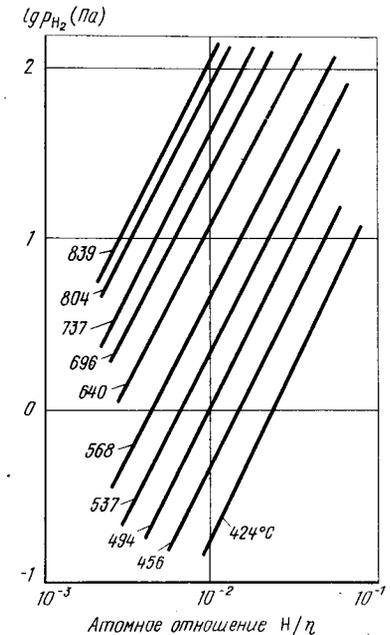


Рис. 470. Изохоры системы Ti – H [10]

60 % (ат.) H, не имеют перегибов или горизонтальных площадок. При более высоком давлении (см. рис. 472) на изотермах сплавов, близких по составу к TiH₂, при температуре 500 – 800 °C отмечены горизонтальные площадки, свидетельствующие о появлении в этой области системы двухфазного равновесия. Из этого сделан вывод [15] о существовании в системе титан – водород еще одного гидрида – богатой водородом δ -фазы.

Рис. 471. Изотермы растворимости водорода в α -Ti при давлении 10 – 10^{-2} Па [12]



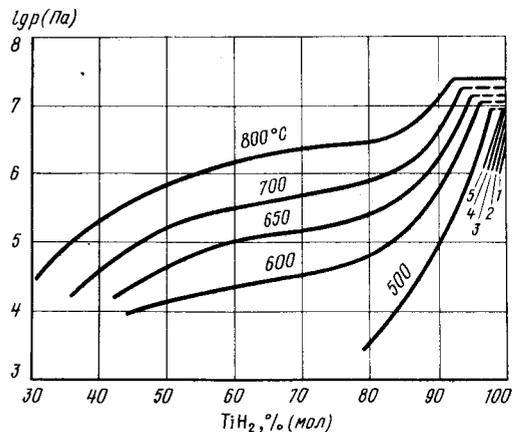


Рис. 472. Изотермы растворимости водорода в γ -фазе, °C:
1 – 250; 2 – 300; 3 – 350; 4 – 400; 5 – 450; 6 – 500; 7 – 600; 8 – 650; 9 – 700; 10 – 800

При низких температурах также обнаружена потеря устойчивости γ -фазы, по составу близкой к TiH_2 [16, 17]. Установлено, что γ -гидрид, имеющий решетку типа флюорита, при температуре 25 – 37 °C переходит в новую фазу, обладающую тетрагональной решеткой. Это явление можно объяснить, предположив, что при охлаждении сплав состава TiH_2 переходит из однофазной γ -области через узкую двухфазную ($\gamma + \delta$)-область в однофазную δ -область. Следует отметить, что в работе [16] $\gamma \rightleftharpoons \delta$ -переход относят к превращению второго рода.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить p - T -диаграмму состояния системы $Ti - H$ в интервале температуры 100 – 1700 °C и давления 1 – 10^8 Па (рис. 473). Давление пара над чистым титаном очень мало и на рис. 473 не указано.

Точка б (температура 281 °C, давление ~ 3 Па) указывает положение четырехфазного равновесия $\alpha-Ti \rightleftharpoons \beta-Ti \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфаз-

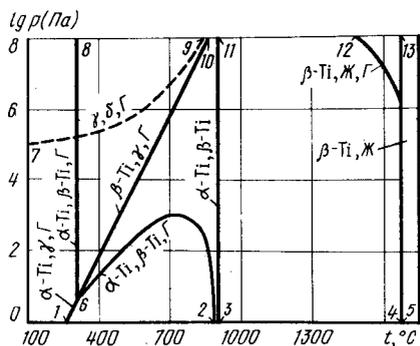


Рис. 473. p - T -диаграмма состояния системы $Ti - H$

ных равновесий. Кривая 1 – б представляет трехфазное равновесие $\alpha-Ti \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$, вертикальная линия б – в – равновесие конденсированных фаз $\alpha \rightleftharpoons Ti \rightleftharpoons \beta-Ti \rightleftharpoons \gamma$. Кривая б – 10, построенная с использованием данных рис. 469, соответствует трехфазному равновесию $\beta-Ti \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$. При построении этой и других кривых с участием газа общее давление газа принято равным парциальному давлению водорода. Кривая б – 2 отвечает трехфазному равновесию $\alpha-Ti \rightleftharpoons \beta-Ti \rightleftharpoons \Gamma$. Эта кривая при очень низком давлении заканчивается в точке полиморфного $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения титана. Кривая б – 2 имеет максимум, свидетельствующий о том, что по мере увеличения температуры равновесное давление газа над насыщенным α -твердым раствором

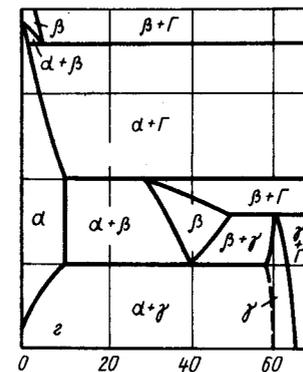
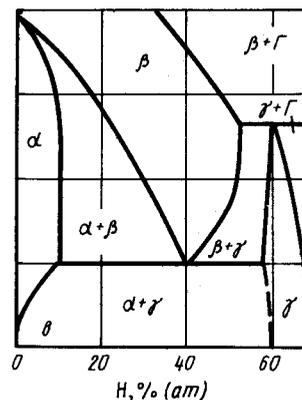
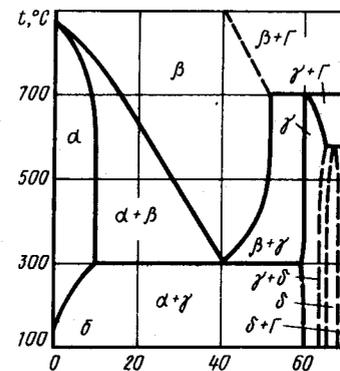
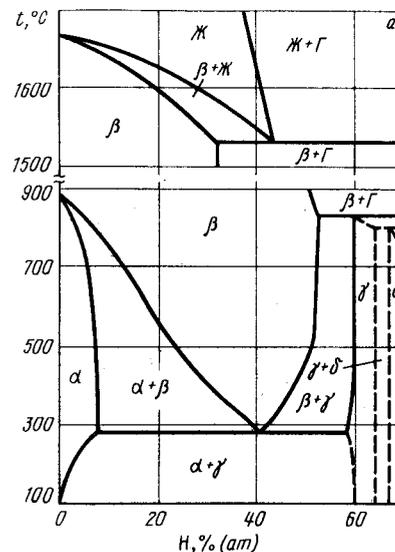


Рис. 474. Изобарные сечения диаграммы состояния системы $Ti - H$ при давлении $5 \cdot 10^7$ Па (а), 10^6 Па (б), 10^5 Па (в) и 10^2 Па (г)

сначала увеличивается, а затем уменьшается. Линия 3 – 11 соответствует полиморфному превращению чистого титана. Эта линия практически вертикальна, так как давление 10^8 Па приводит лишь к очень незначительному ее отклонению влево (на $0,5 - 3^\circ\text{C}$ [18]).

Кривая 7 – 9 обозначает трехфазное равновесие $\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$. Положение этой кривой нанесено ориентировочно. Известно только, что она проходит через точки: температура 800°C , давление $2 \cdot 10^7$ Па [15] и комнатная температура, давление 10^5 Па [16, 17].

При высокой температуре на p - T -диаграмме две кривые: 4 – 12 трехфазного равновесия β -Ti \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г и 5 – 13 плавления титана. Обе кривые сходятся в точке трехфазного равновесия β -Ti \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г чистого титана, находящейся при низком давлении и не обозначенной на рис. 473. Давление 10^8 Па практически не изменяет температуру плавления титана и поэтому линия 5 – 13 вертикальна. Кривая 4 – 12 нанесена по экспериментальным данным работы [19].

Примеры изобарных сечений диаграммы состояния системы Ti – H приведены на рис. 474.

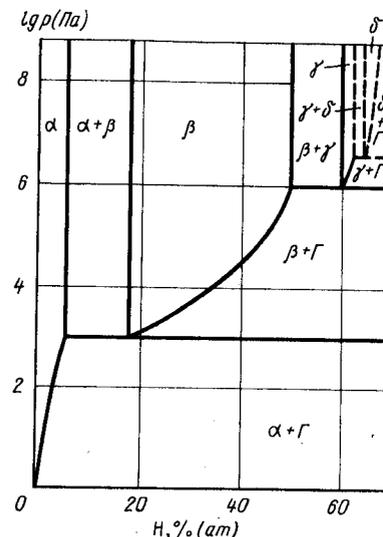
Изобара $p = 5 \cdot 10^7$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий: 6 – 8, 7 – 9, 6 – 10 и 4 – 12. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 474, а четыре горизонтали безвариантных равновесий. При температуре 1532°C (точка пересечения изобары с кривой 4 – 12 на p - T -диаграмме) раствор водорода в жидком титане разлагается на β -твердый раствор и газ. Составы фаз, участвующих в трехфазном равновесии, а также растворимость водорода в жидком и в β -титане при более высоких и более низких температурах нанесены на рис. 474, а по экспериментальным данным работы [19]. При температуре 830°C (точка пересечения изобары с кривой 6 – 10 на p - T -диаграмме) γ -фаза разлагается на β -твердый раствор и газ. При еще более низкой температуре (точка пересечения изобары с кривой 7 – 9 на p - T -диаграмме) в равновесии с газом находятся γ - и δ -гидриды. При температуре 281°C (точка пересечения изобары с кривой 6 – 8 на p - T -диаграмме) имеет место эвтектидная реакция разложения β -твердого раствора на α -твердый раствор и γ -гидрид. В последней реакции в равновесии находятся только конденсированные фазы, поэтому этот участок диаграммы одинаков с аналогичным участком диаграммы рис. 469.

Изобарные сечения при давлениях 10^6 Па и ниже (рис. 474, б) приведены только до температур 800°C , так как при более высоких температурах и низких давлениях равновесие не исследовано. Изобара $p = 10^6$ Па пересекает на p - T -диаграмме те же кривые трехфазных равновесий, что и изобара $5 \cdot 10^7$ Па. Единственное отличие в том, что температуры пересечения кривых 6 – 10 и 7 – 9 ниже. Поэтому на изобарном сечении при давлении 10^6 Па (рис. 474, б) разложение γ - и δ -гидридов происходит при более низких температурах, чем на сечении рис. 474, а.

Изобарные сечения при давлениях 10^5 и 10^2 Па (рис. 474, в и г) построены аналогично двум первым. Характерной чертой этих сечений является отсутствие на них δ -фазы (кривая 7 – 9 трехфазного равновесия $\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$ расположена на p - T -диаграмме при более высоких давлениях). Изобара $p = 10^2$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривую 6 – 2 трехфазного равновесия дважды: при 500 и 860°C . В связи с этим на изобарном сечении рис. 474, г область β -твердого раствора появляется дважды. При температуре 860°C β -твердый раствор разлагается на α -твердый раствор и газ, а при температуре 500°C он вновь образуется из α -твердого раствора и газа. В интервале температур $500 - 860^\circ\text{C}$ α -твердый раствор находится в равновесии непосредственно с водородом. Области гомогенности различных фаз на диаграммах рис. 474, а – г установлены по точкам пересечения изобар с изотермами рис. 469, 471 и 472.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Ti – H при температуре 700°C показано на рис. 475. Изотерма $t = 700^\circ\text{C}$ пересекает на p - T -диаграмме три кривые трехфазных равновесий: 7 – 9, 6 – 10 и 6 – 2. В соответствии с этим на рис. 475 имеются три горизонтали безвариантных реакций. При высоких давлениях ($\sim 10^8$ Па)

рис. 475. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Ti – H при температуре 700°C



происходит разложение δ -фазы с образованием γ -фазы и выделением водорода. При понижении давления до $\sim 10^6$ Па состав предельно насыщенной водородом γ -фазы меняется в соответствии с изотермой $t = 700^\circ\text{C}$ рис. 472. При давлении $\sim 10^6$ Па γ -фаза, содержащая $\sim 60\%$ (ат.) H, разлагается на газ и β -твердый раствор [$\sim 50\%$ (ат.) H]. Уменьшение давления от $\sim 10^6$ до 10^3 Па приводит к снижению содержания водорода в предельно насыщенном β -твердом растворе в соответствии с данными рис. 469 и 470. При давлении 10^3 Па β -твердый раствор, содержащий $\sim 18\%$ (ат.) H, разлагается на α -твердый раствор [$\sim 5\%$ (ат.) H] и газ. Растворимость водорода в α -твердом растворе при более низких давлениях представлена и использована изотермой рис. 471.

На рис. 476, а показана p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы Ti – H. Область α -твердого раствора ограничена кривыми 1 – 3 и 3 – 2, β -твердого раствора – кривы-

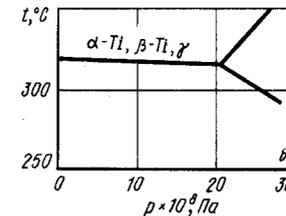
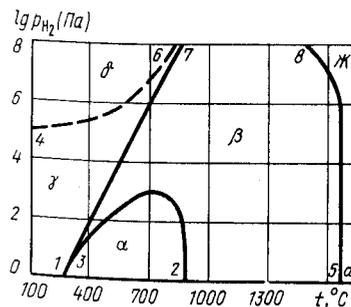


рис. 476. p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы Ti – H ($p_{\text{общ}} \geq 10^8$ Па) (а) и участок p_{H_2} - T -диаграммы по [20] (б)

ми 3 - 7, 3 - 2 и 5 - 8. Гидрид δ существует выше кривой 4 - 6, γ -гидрид - между кривыми 4 - 6 и 1 - 3 - 7, а жидкость - правее кривой 5 - 8.

Последние исследования при давлении водорода до $3 \cdot 10^9$ Па [20] показали, что кривая 6 - 8 (см. рис. 473) трехфазного равновесия α -Ti \rightleftharpoons β -Ti \rightleftharpoons γ с увеличением давления отклоняется в сторону низких температур с наклоном $dT/dp = -0,4 \cdot 10^8$ град/Па. При давлении $2,05 \cdot 10^9$ Па обнаружено трехфазное равновесие, в котором предположительно участвует еще неизученная гидридная фаза высокого давления (рис. 476, б).

Для того чтобы выяснить, каким образом расположены линии трехфазных равновесий при давлениях $> 1 \cdot 10^9$ Па на p - T -диаграмме и где находятся области существования на p_{H_2} - T -диаграмме, необходимо провести дополнительные исследования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

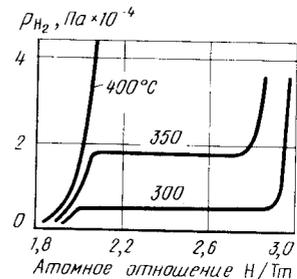
1. Фромм Е., Геххардт Е. Газы и углерод в металлах/Пер. с нем.; под ред. Б.В. Линчевского. - М.: Металлургия, 1980. - 712 с.
2. Gulbransen E., Andrew K. // Trans. AIME. 1955. V. 203. P. 136 - 140.
3. Lenning C.A., Graighead C.M., Jaffee R.I. // Trans. AIME. 1954. V. 200. P. 370 - 376.
4. Craighead C.M., Lenning G.A., Jaffee R.I. // Trans. AIME. 1952. V. 194. P. 1317 - 1319.
5. Köster W., Bangert L., Evers M. // Z. Metallkunde. 1950. Bd. 47. S. 564 - 571.
6. Veleckis E., Rogers A.G. // J. Less-Common Metals. 1984. V. 97. P. 79 - 90.
7. Mueller W.M., Blackledge J.P., Libowitz G.G. Metal Hydrides. - N.Y.-L.: Acad. Press, 1968. - 486 p.
8. Lynch J.F., Tanaka J. // Ser. Metal. 1979. V. 13. P. 599 - 604.
9. Фадеев В.Н., Ижевнов Л.А. // Изв. АН СССР. Металлы, 1986. № 1. С. 66 - 68.
10. McQuillan A.D. // Proc. Roy. Soc. 1950. V. A204. P. 309 - 322.
11. Watanabe K. // J. Nucl. Mater. 1985. V. 136. P. 1 - 5.
12. Nagasaka M., Yamashina T. // J. Less-Common Metals. 1976. V. 45. P. 53 - 63.
13. Veleckis E., Rogers G. // J. Less-Common Metals. 1984. V. 97. P. 97 - 101.
14. Ricca F., Giorgi T.A. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 3627; 1970. V. 74. P. 143 - 147.
15. Gibb T.R.O., MsScharly J.J., Bragdon R.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 1751 - 1755.
16. Yakei H.L. // Acta Crystallogr. 1958. V. 11. P. 46 - 50.
17. Grane R.L., Chattoray S.C. // J. Less-Common Metals. 1971. V. 25. P. 225 - 227.
18. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. - М.: Наука, 1979. - 191 с.
19. Шаповалов В.И., Сердюк Н.П., Тутков А.П. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1983. № 6. С. 74 - 78.
20. Понятовский Е.Г., Башкин Н.О., Аксенов Ю.А. // Физика металлов и металловедение, 1987. Т. 64. № 6. С. 1110 - 1115.

ВОДОРОД - ТУЛИЙ

Тулий образует дигидрид (область гомогенности $TmH_{1,94} - 2,02$), обладающий г.ц.к. решеткой с параметром $a = 0,50894$ нм, и тригидрид (область гомогенности $TmH_{2,87} - 2,97$), обладающий гексагональной решеткой с параметрами: $a = 0,35964$ нм, $c = 0,6493$ нм [1 - 4].

Расширение областей гомогенности ди- и тригидрида тулия с увеличением температуры можно проследить по точкам перегиба изотерм рис. 477 [4].

рис. 477. Изотермы растворимости водорода в сплавах $TmH_{1,8} - TmH_{3,0}$ [4]



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Mintz M.H., Hiershler D., Hadari Z. // J. Less-Common Metals. 1976. V. 48. P. 241 - 245.
2. Knappe P., Muller H. // Z. anorg. allg. Chem. 1982. Bd 487. S. 63 - 67.
3. Muller H., Knappe R., Greis O. // Z. Phys. Chem. 1979. Bd 114. S. 45 - 49.
4. Muller H., Knappe P. // J. Less-Common Metals. 1982. V. 87. P. 59 - 62.

ВОДОРОД - УРАН

В системе уран - водород образуются твердые растворы водорода в α -, β - и γ -модификациях урана, жидкий раствор водорода в уране и гидрид урана UH_3 . Последний имеет две модификации: α и β . Обе модификации обладают кубической структурой типа β -W. У α - UH_3 постоянная решетки $a = 0,4160$ нм, у β - UH_3 $a = 0,663$ нм [1, 2]. В соответствии с общепринятым мнением [3] α - UH_3 является нестабильной фазой и в дальнейшем рассматриваться не будет.

Растворимость водорода в α -, β -, γ -уране и жидком уране выражается уравнениями [для $c_H < 1$ % (ат.)] [4]:

$$\lg c_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} - 3,37 - 338/T (< 668 \text{ }^\circ\text{C}, \alpha\text{-U}),$$

$$\lg c_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} - 2,28 - 892/T (668 - 775 \text{ }^\circ\text{C}, \beta\text{-U}),$$

$$\lg c_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} - 2,74 - 227/T (775 - 1132 \text{ }^\circ\text{C}, \gamma\text{-U}),$$

$$\lg c_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} - 2,26 - 587/T (> 1132 \text{ }^\circ\text{C}, \text{ж}).$$

При $c_H > 1$ % (ат.). Наблюдаются отклонения от закона Сивертса. Предельная растворимость водорода в α -, β -, γ -U и растворимость в жидком уране и соответствующие этим значениям давления водорода приведены в табл. 49 [5].

Изотермы растворимости водорода в сплавах U - UH_3 и $UH_{2,82} - UH_{2,98}$ приведены на рис. 478. Данные разных работ по равновесному давлению разложения UH_3 сопоставлены в табл. 50.

Растворение водорода в уране снижает его температуру плавления и температуры аллотропических превращений. Проекция линий максимальной растворимости системы уран - водород на плоскость температура - состав показана на рис. 479 [6]. Границы двухфазных областей (U + UH_3), (β + UH_3) и (γ + UH_3) на рис. 479 определены по точкам перегиба на изотермах рис. 478, а

Таблица 49. Растворимость и равновесное давление водорода в системе уран – водород

Температура, °C	Растворимость, Н/У · 10 ⁴	Давление водорода, Па	Температура, °C	Растворимость, Н/У · 10 ⁴	Давление водорода, Па
	α-U			γ-U	
100	0,0014	0,133	769	397	1,3 · 10 ⁷
200	0,05	79,6	800	460	1,7 · 10 ⁷
300	0,5	3,3 · 10 ²	850	588	2,7 · 10 ⁷
400	2,6	5,5 · 10 ⁴	900	737	4,0 · 10 ⁷
500	8,3	4,0 · 10 ⁵	1000	1080	8,0 · 10 ⁷
550	13,2	8,6 · 10 ⁵	1100	1520	1,5 · 10 ⁸
600	20	1,7 · 10 ⁶	1129	1660	1,7 · 10 ⁸
662	32	4,0 · 10 ⁶		Жидкий уран	
	β-U				
662	116	4,0 · 10 ⁶	1129	2760	1,7 · 10 ⁸
700	160	6,4 · 10 ⁶	1200	3420	2,5 · 10 ⁸
725	191	8,1 · 10 ⁶	1300	4580	4,0 · 10 ⁸
750	229	1,1 · 10 ⁷	1400	5950	6,0 · 10 ⁸
769	262	1,3 · 10 ⁷			

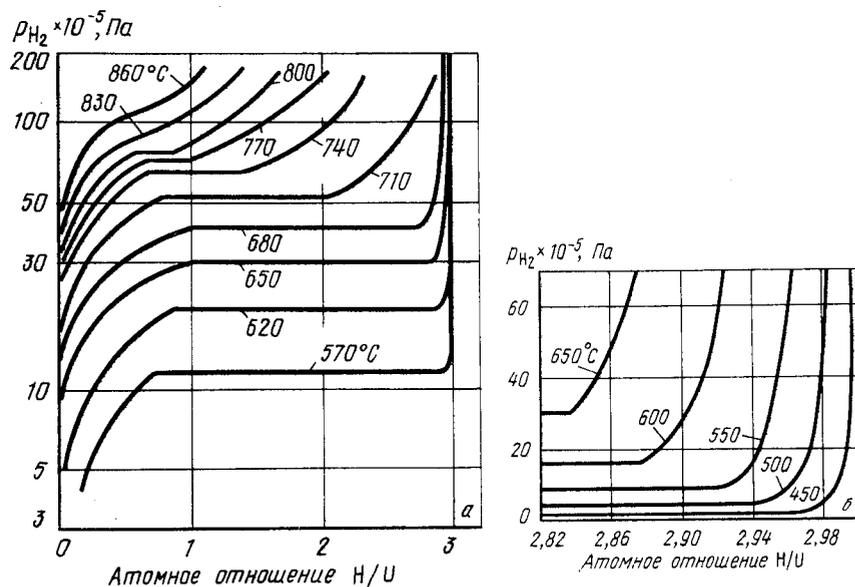


Рис. 478. Изотермы растворимости водорода в сплавах U – UH₃ (а) [6] и UH_{2,82} – UH_{2,98} (б) [7]

Таблица 50. Константы температурной зависимости $\lg p_{H_2}$ (Па) = $-A/T + B$ давления водорода при диссоциации UH₃

A	B	Интервал температур, °C	Источник
4590	11,51	300 – 600	[5]
4500	11,40	260 – 430	[8]
4480	11,32	500 – 650	[9]
4410	11,26	450 – 650	[7]
4255	11,20	243 – 412	[10]
4450	11,32	200 – 430	[11]
4200	11,05	570 – 660	[6]
3250	10,00	660 – 750	[6]
1290	8,10	750 – 820	[6]

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить p - T -диаграмму состояния системы U – H (рис. 480). Давление пара чистого урана ниже значений, приведенных на рис. 480, и поэтому на p - T -диаграмме не обозначено. Из-за малого значения равновесного давления пара урана принято, что общее давление газа над сплавами системы U – H равно парциальному давлению водорода. На рис. 480 кривые 3 – 12, 5 – 14 и 7 – 17 соответствуют аллотропическим превращениям и плавлению чистого урана. Эти кривые, начинающиеся при низких давлениях в тройных точках урана, до давления $\sim 10^7$ Па практически вертикальны. С дальнейшим увеличением

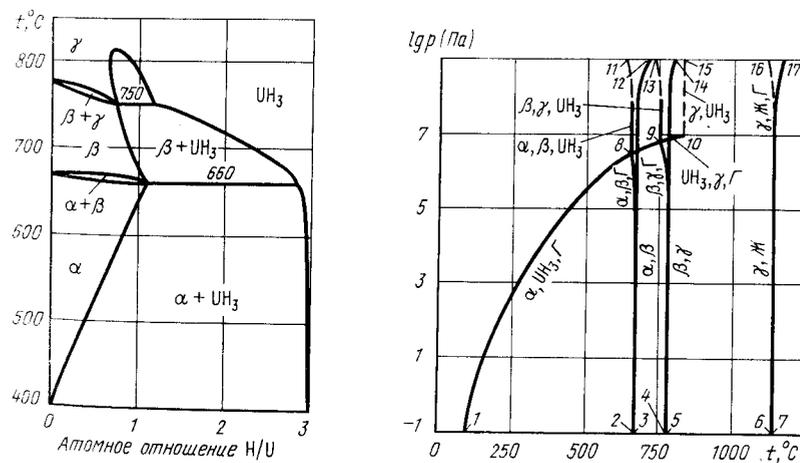


Рис. 479. Проекция линий максимальной растворимости системы U – H на плоскость температура – состав [6]

Рис. 480. p - T -диаграмма состояния системы U – H

давления все кривые отклоняются в сторону высоких температур в соответствии со значениями: $dT/dp = 5 \cdot 10^{-8}$ град/Па; $dT/dp_{\beta \rightarrow \gamma} = 2,5 \cdot 10^{-8}$ град/Па и $dT/dp_{\text{плавл}} = 2,8 \cdot 10^{-8}$ град/Па [12].

В точке 8 имеет место четырехфазное равновесие $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \text{UH}_3 \rightleftharpoons \Gamma$. Координаты этой точки: температура 660°C , давление $3,5 \cdot 10^6$ Па. Из точки 8 выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 8-2 равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ заканчивается при низком давлении в тройной точке чистого урана $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$. Кривая 8-11 равновесия конденсированных фаз $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \text{UH}_3$ практически вертикальна, по крайней мере, до давления 10^7 Па. Кривые 1-8 и 8-9 трехфазных равновесий $\alpha \rightleftharpoons \text{UH}_3 \rightleftharpoons \Gamma$ и $\beta \rightleftharpoons \text{UH}_3 \rightleftharpoons \Gamma$ построены по экспериментальным данным работ [5, 6].

Точка 9 (температура 750°C , давление $6,5 \cdot 10^6$ Па) обозначает четырехфазное равновесие $\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \text{UH}_3 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки, кроме уже упомянутой кривой 8-9, выходят кривые трехфазных равновесий: 9-4, 9-13 и 9-10. Кривая 9-4 равновесия $\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$ сливается с кривой 14-5 при низких давлениях в тройной точке чистого урана $\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$. Кривая 9-13 равновесия конденсированных фаз $\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \text{UH}_3$ до давления 10^7 Па вертикальна. Кривая 9-10 трехфазного равновесия $\text{UH}_3 \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$ построена по экспериментальным данным работы [6]. Эта кривая заканчивается в критической точке 10, из которой выходит кривая 10-15 расщепления $\gamma\text{-UH}_3$. Положение этой кривой на p - T -диаграмме нанесено ориентировочно, хотя, как и любое другое равновесие конденсированных фаз, оно должно слабо зависеть от давления.

Кривая 16-6 трехфазного равновесия $\gamma \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ сливается с кривой 17-7 плавления урана при низких давлениях. Эта кривая обозначает снижение температуры плавления урана при растворении в нем водорода. Кривая 16-6 проходит через точку с координатами: давление 10^5 Па, температура 1130°C , т.е. при атмосферном давлении растворение водорода снижает температуру плавления урана (1132°C) всего на 2° [4].

Изобарные сечения диаграммы состояния системы U - H показаны на рис. 481.

Изобара $p = 7,5 \cdot 10^6$ Па пересекает на p - T -диаграмме по мере уменьшения температуры кривые трехфазных равновесий: 16-6, 9-10, 9-13 и 8-11. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 481, а четыре горизонтали безвариантных равновесий. При температуре несколько ниже 1130°C (точка пересечения изобары с кривой 16-6 на p - T -диаграмме) жидкий раствор водорода в уране разлагается на твердый раствор водорода в γ -уране и газ. Составы жидких и твердых растворов определяются приведенными выше уравнениями растворимости. При температуре 780°C (точка пересечения изобары с кривой 9-10 на p - T -диаграмме) гидрид урана состава $\text{UH}_{1,0}$ разлагается на γ -фазу состава $\text{UH}_{0,7}$ и газ. Растворимость водорода в γ -фазе при более высокой температуре определяется точками пересечения изобары $p = 7,5 \cdot 10^6$ Па с левыми ветвями изотерм рис. 478, а, а растворимость водорода в UH_3 при более низких температурах - с правыми ветвями изотерм рис. 478, а. При температуре 750°C (точка пересечения изобары с кривой 9-13 на p - T -диаграмме) имеет место эвтектидная реакция $\gamma \rightleftharpoons \beta + \text{UH}_3$, а при температуре 660°C (точка пересечения изобары с кривой 8-11 на p - T -диаграмме) - эвтектидная реакция $\beta \rightleftharpoons \alpha + \text{UH}_3$. Строение этого участка диаграммы такое же, как и на рис. 479, так как давление $7,5 \cdot 10^6$ Па выше равновесного давления водорода над сплавами U - H в этой области.

Изобара $p = 5 \cdot 10^6$ Па также пересекает на p - T -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: 16-6, 9-4, 9-8 и 8-11, но две из них отличны от предыдущего сечения. Горизонтальные трехфазных реакций на изобарном сечении рис. 481, б, соответствующие точкам пересечения изобары $p = 5 \cdot 10^6$ Па с кривыми 16-6 и 8-11, занимают такое же положение, как и на рис. 481, а. При температуре 770°C (точка пересечения изобары с кривой 9-4 на p - T -диаграмме) на рис. 481, б происходит разложение γ -фазы на β -фазу и газ. Составы γ - и β -фаз почти одинаковы, а растворимость водорода в них при более высоких и более низких температурах определя-

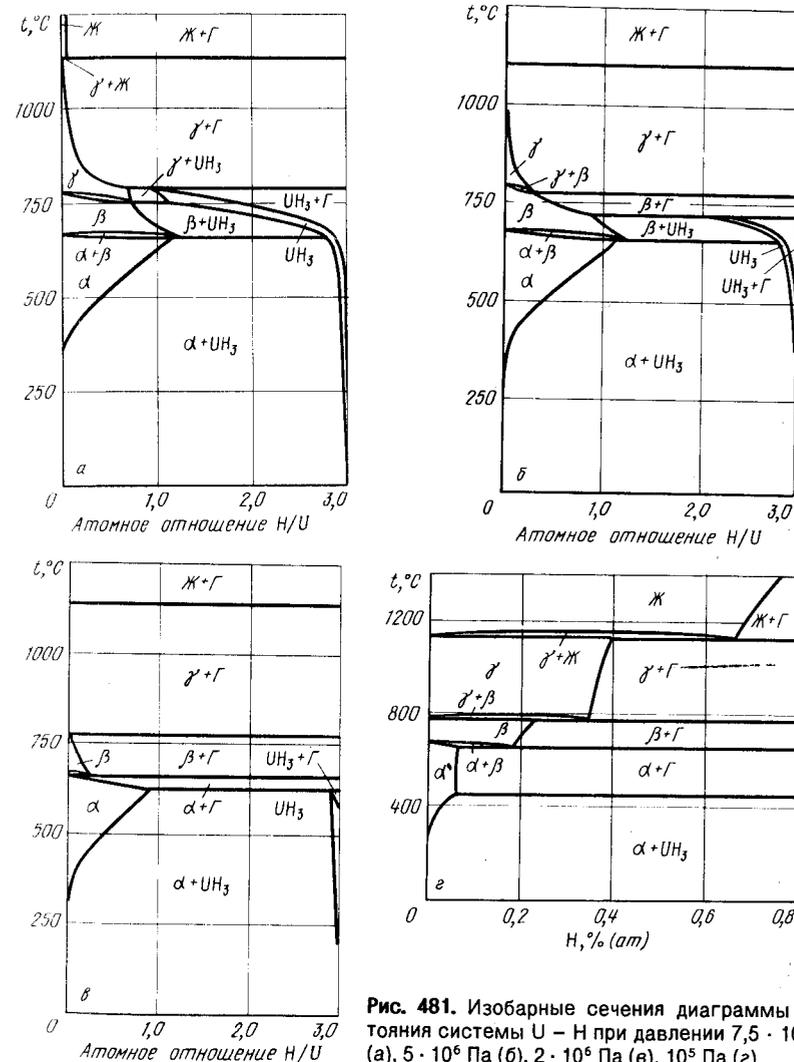


Рис. 481. Изобарные сечения диаграммы состояния системы U - H при давлении $7,5 \cdot 10^6$ Па (а), $5 \cdot 10^6$ Па (б), $2 \cdot 10^6$ Па (в), 10^5 Па (г)

ется точками пересечения изобары $p = 5 \cdot 10^6$ Па с левыми ветвями изотерм рис. 478, а. При температуре 710°C (точка пересечения изобары с кривой 9-8 на p - T -диаграмме) UH_3 разлагается на β -фазу и газ. Участвующий в этом равновесии гидрид урана имеет состав $\text{UH}_{2,1}$, а β -фаза $\text{UH}_{0,9}$. Растворимость водорода в UH_3 при более низких температурах определяется точками пересечения изобары $p = 5 \cdot 10^6$ Па с правыми ветвями изотерм рис. 478, а и 478, б.

Изобара $p = 2 \cdot 10^6$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равно-

весий: 16 – 6, 9 – 4, 8 – 2 и 8 – 1. На изобарном сечении рис. 481, в только одна горизонталь при 1130 °С сохранила прежнее положение. При температуре ~775 °С (точка пересечения изобары с кривой 9 – 4 на p - T -диаграмме) γ -фаза разлагается на β -фазу и газ. Растворимость водорода в β -фазе при более низких температурах определяется точками пересечения изобары $p = 2 \cdot 10^6$ Па с левыми ветвями изотерм рис. 478, а. При температуре 665 °С (точка пересечения изобары с кривой 8 – 2 на p - T -диаграмме) β -фаза разлагается на α -фазу и газ, а при температуре 625 °С (точка пересечения изобары с кривой 8 – 1) гидрид урана состава $\text{UH}_{2,86}$ разлагается на α -фазу состава $\text{UH}_{0,9}$ и газ. Верхний предел области гомогенности гидрида урана при более низких температурах задается точками пересечения изобары $p = 2 \cdot 10^6$ Па с правыми ветвями изотерм рис. 478, а.

Изобарное сечение при давлении 10^5 Па (рис. 481, з) приведено в более мелком масштабе по шкале концентрации в связи с очень незначительной растворимостью водорода при этом давлении. Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий: 16 – 6, 9 – 4, 8 – 2 и 8 – 1. В соответствии с этим на рис. 481, з при температуре 1130 °С (точка пересечения изобары с кривой 16 – 6 на p - T -диаграмме) происходит распад жидкого раствора на γ -твердый раствор и газ; при температуре ~775 °С (точка пересечения изобары с кривой 9 – 4 на p - T -диаграмме)

γ -твердый раствор разлагается на β -твердый раствор и газ; при температуре ~668 °С (точка пересечения изобары с кривой 8 – 2 на p - T -диаграмме) β -твердый раствор разлагается на α -твердый раствор и газ; при температуре 430 °С (точка пересечения изобары с кривой 8 – 1 на p - T -диаграмме) гидрид урана разлагается на α -твердый раствор и газ. Растворимость водорода во всех фазах может быть рассчитана по приведенным выше уравнениям, так как все растворы в этой области концентраций водорода подчиняются закону Сивертса.

Характерное изотермическое сечения диаграммы состояния системы U – H показано на рис. 482.

Изотерма $t = 600$ °С пересекает на p - T -диаграмме одну кривую трехфазного равновесия 1 – 8 при давлении $1,6 \cdot 10^6$ Па. При этом давлении на изотермическом сечении рис. 482 нанесена горизонталь безвариантной реакции разложения гидрида урана состава $\text{UH}_{2,87}$ на α -твердый раствор состава $\text{UH}_{0,8}$ и газ. Растворимость

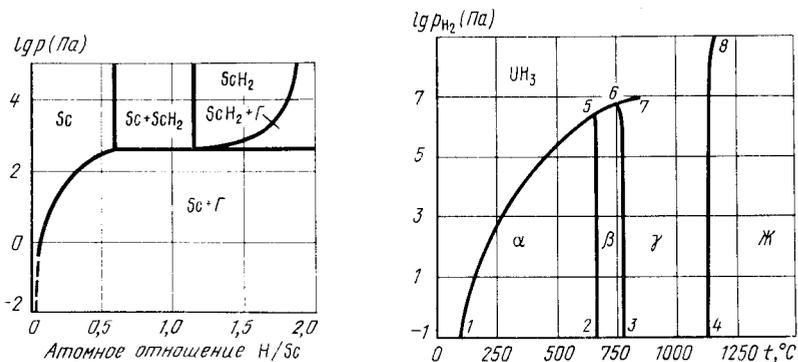


Рис. 482. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы U – H при температуре 600 °С

Рис. 483. p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы U – H ($p_{\text{общ}} \geq 10^9$ Па)

водорода в α -твердом растворе при более низком давлении определяется левой ветвью изотермы $t = 600$ °С рис. 478, а, а растворимость водорода в гидриде урана при давлениях выше $1,6 \cdot 10^6$ Па – правой ветвью изотермы $t = 600$ °С рис. 478, б.

На рис. 483 представлена p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы U – H. Область существования α -твердого раствора водорода в уране заключена между кривыми 1 – 5 и 5 – 2, β -твердого раствора – между кривыми 2 – 5, 5 – 6 и 6 – 3, γ -твердого раствора – между кривыми 3 – 6 и 8 – 4. Область жидкости расположена правее кривой 4 – 8. Гидрид UH_3 находится выше кривой 1 – 5 – 6 – 7. Области существования UH_3 и α -твердого раствора разделяет кривая расслоения 6 – 7. Выше и правее критической точки 7 различие между гидридом урана и γ -твердым раствором исчезает.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Mulford R.N.R., Ellinger F.H., Zachariasen W.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 297 – 298.
- Mueller W.M., Blackledge J.P., Libowitz G.G. Metal Hydrides. – N. Y.–L.: Acad. Press, 1968. – 486 p.
- Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. – М.: Металлургия, 1975. – 295 с.
- Фромм Е., Гёбхардт Е. Газы и углерод в металлах/Пер. с нем.; под ред. Б.В.Линчевского. – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.
- Mallett M.W., Trzeciak M. // J. Trans. Amer. Soc. Metals. 1958. Bd. 50. P. 981 – 986.
- Chevallier J., Desre P., Spitz J. // J. Nucl. Mater. 1967. V. 23. P. 289 – 295.
- Libowitz G.G., Gibb T.R.P. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 793 – 797.
- Spedding F.H. // Nucleonics. 1949. V. 4. P. 4 – 11.
- Mogard H., Cabane G. // Rev. metallurgie. 1954. V. 51. P. 617 – 629.
- Destriau M., Seriot J. // Compt. rend. 1962. V. 254. P. 2892 – 2895.
- Wicke E., Otto K. // Z. Phys. Chem. 1961. Bd 31. S. 222 – 226.
- Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. – М.: Наука, 1979. – 191 с.

ВОДОРОД – ВАНАДИЙ

Водород образует с ванадием очень широкую область твердых α - α' -растворов. Условно при малых концентрациях водорода (до $\text{VH}_{0,5}$) эти растворы обозначаются α , при больших концентрациях (свыше $\text{VH}_{0,5}$) α' . Ниже 200 °С из α - α' -твердых растворов выделяются ϵ , ξ , β , δ , γ , ζ и η -гидриды образуют непрерывные твердые растворы.

Для малых концентраций водорода [< 8 % (ат.)] справедлив закон Сивертса и в области температур 100 – 500 °С [1]:

$$\lg c_{\text{H}} [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{\text{H}_2} - 3,68 + 1695/T.$$

Предельная растворимость водорода в ванадии составляет [1]

$$\lg c_{\text{H}, \text{max}} [\% (\text{ат.})] = 2,53 - 641/T (\text{от } -50 \text{ до } +60 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Растворимость водорода в ванадии при высоких температурах и давлениях $1 \cdot 10^5 - 25 \cdot 10^5$ Па представлена в табл. 51 [2].

Изотермы растворимости водорода в ванадии при температурах 80 – 800 °С показаны на рис. 484 [1]. Для равновесного давления водорода в двухфазной ($\alpha + \beta$)-области справедливо уравнение

$$\lg p_{\text{H}_2} (\text{Па}) = -4340/T + 11,72.$$

Таблица 51. Растворимость водорода в ванадии [% (ат.)] при высоких температурах и давлении водорода $1 \cdot 10^5 - 25 \cdot 10^5$ Па [2]

$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{H}_2} = 1 \cdot 10^5$ Па	$p_{\text{H}_2} = 1 \cdot 10^6$ Па	$p_{\text{H}_2} = 25 \cdot 10^6$ Па
1000	1,20	3,82	6,60
1100	0,96	3,07	4,64
1200	0,80	2,50	—
1300	0,66	2,12	3,14
1400	0,55	1,75	2,84
1500	0,46	1,50	—
1600	0,36	1,23	—

Изотермы растворимости водорода в ванадии и границы двухфазной ($\alpha + \beta$)-области определены в нескольких работах [3 - 10]. В большинстве из них получены совпадающие друг с другом и с рис. 484 положения изотерм и несколько различные положения границы двухфазной ($\alpha + \beta$)-области. Точное определение равновесного давления водорода и его концентрации в твердых фазах затруднено наличием гисте-

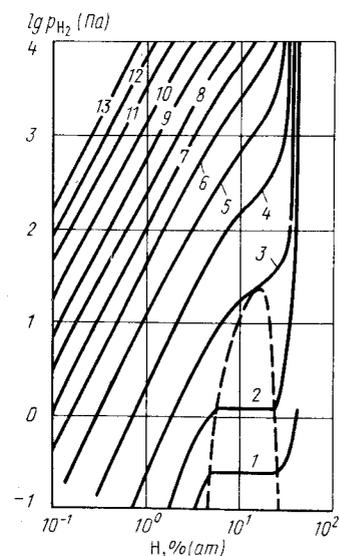


Рис. 484. Изотермы растворимости водорода в ванадии, $^\circ\text{C}$ [1]: 1 - 80; 2 - 100; 3 - 150; 4 - 200; 5 - 250; 6 - 300; 7 - 350; 8 - 400; 9 - 450; 10 - 500; 11 - 600; 12 - 700; 13 - 800

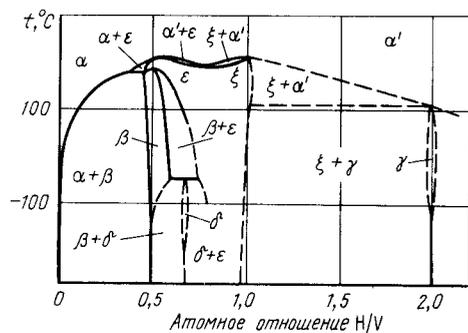


Рис. 485. Проекция линий максимальной растворимости системы V - H на плоскость температура - состав [11]

резиса в процессах насыщения и дегазации, вызванного упругими деформациями при образовании и разложении гидридных фаз.

Проекция линий максимальной растворимости системы ванадий - водород на плоскость температура - состав показана на рис. 485 [11]. Для определения границ фазовых областей были использованы методы ДТА, рентгеновского и микроскопического анализов, измерения электросопротивления, ЯМР и др. [11 - 14]. На диаграмме рис. 485, как и при дальнейшем обсуждении равновесия в системе водород - ванадий, не принято во внимание дискуссионное аллотропическое превращение β -гидрида в области комнатной температуры.

Особенность фазовых превращений в системе ванадий - водород - наличие четырех критических точек превращения гидридных фаз. Одна из них соответствует $\beta \rightleftharpoons \epsilon$ -превращению (температура 170°C , состав $\text{VH}_{0,5}$). Три критические точки относятся к $\alpha' \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \xi$ -превращению. Это два максимума (при составах $\text{VH}_{0,5}$ и $\text{VH}_{1,0}$) и один минимум (при составе $\text{VH}_{1,75}$). Все три точки находятся в узкой области температур вблизи 200°C .

Анализ термодинамических характеристик гидридных фаз [15 - 19] и данных по равновесному давлению водорода позволяет предложить p - T -диаграмму состояния системы V - H (рис. 486).

Точка 4 на p - T -диаграмме (температура -50°C , давление 10^{-2} Па) соответствует четырехфазному равновесию $\epsilon \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 1 - 4 ($\epsilon \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$), 2 - 4 ($\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$), 4 - 11 ($\epsilon \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \beta$) и 4 - 6 - 5 ($\beta \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая имеет максимум в точке 6 (температура 170°C). Из этого максимума выходит вертикальная линия 6 - 16 одновариантного двухфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons \epsilon$.

В точке 5 (температура 160°C , давление $\sim 10^2$ Па) в равновесии находятся четыре фазы: α , β , ϵ - ξ и Γ . Из этой точки, кроме кривой 5 - 6 - 4, выходят кривые трехфазных равновесий: 3 - 5 ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$), 5 - 15 ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \epsilon$) и 5 - 7 - 8 - 18 ($\alpha \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \Gamma$). Точки 7 (температура 200°C) и 8 (температура $\sim 190^\circ\text{C}$) соответствуют максимуму и минимуму на кривой 5 - 18. Из этих точек выходят вертикальные линии разложения $\alpha' \rightleftharpoons \epsilon$. При более высоких, чем это показано на рис. 486, давлениях на кривой 5 - 18 существует второй максимум также при температуре 200°C .

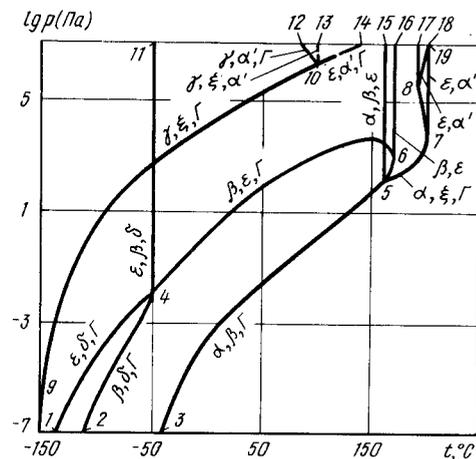


Рис. 486. p - T -диаграмма состояния системы V - H

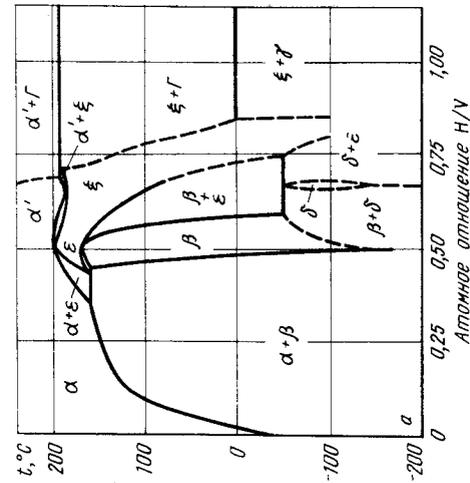
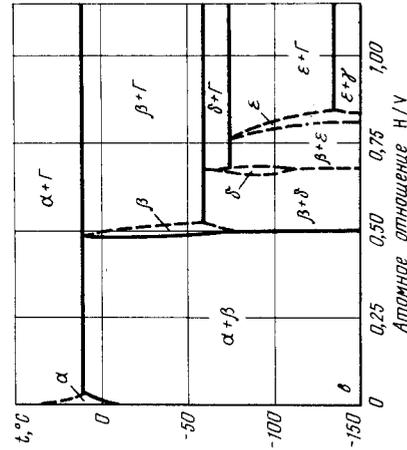
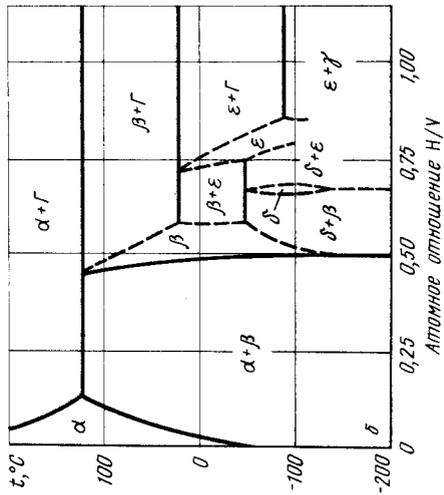


Рис. 487. Изобарные сечения диаграммы состояния системы V - H при давлении 10^4 Па (а), 10 Па (б) и 10^{-3} Па (в)

Точка 10 (температура ~ 100 °С, давление $\sim 10^6$ Па) обозначает четырехфазное равновесие $\alpha' \rightleftharpoons \epsilon\text{-}\xi \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$. Из точки 10 выходят: кривая 10 - 9 трехфазного равновесия $\gamma \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \Gamma$; вертикальная линия 10 - 13 равновесия трех конденсированных фаз $\gamma \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \alpha$; кривая 10 - 12 трехфазного равновесия $\gamma \rightleftharpoons \alpha' \rightleftharpoons \Gamma$; кривая 10-14 трехфазного равновесия $\epsilon \rightleftharpoons \alpha' \rightleftharpoons \Gamma$. Последние две кривые нанесены на диаграмму ориентировочно. Кривая 10 - 14 получена экстраполяцией кривой 9 - 10, а о положении кривой 10 - 12 известно только, что из точки 10 она направлена в сторону более низких температур. Условия не показанного на p - T -диаграмме высокотемпературного трехфазного равновесия $V \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ изучены в работе [20].

Характерные изобарные сечения диаграммы состояния системы V - H приведены на рис. 487.

Изобара $p = 10^4$ Па пересекает на p - T -диаграмме по мере повышения температуры кривые трехфазных равновесий: 4 - 11, 9 - 10, 5 - 15, 5 - 18 и две кривые 5 - 16 и 7 - 19 одновариантных двухфазных равновесий. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 487, а четыре горизонтали и две критические точки. При температуре 160 °С происходит эвтектоидный распад ϵ -гидрида на α -твердый раствор и β -гидрид, а при температуре -50 °С имеет место перитектоидное образование δ -гидрида из β - и ϵ -гидридов. При температуре 200 °С происходят $\alpha' \rightleftharpoons \epsilon$, а при температуре ~ 190 °С $\alpha \rightleftharpoons \xi$ -превращения. Составы фаз, участвующих в перечисленных превращениях, а также границы одно- и двухфазных областей на прилегающих к ним участках диаграммы такие же, как и на рис. 485; так, давление 10^4 Па выше равновесного давления водорода над этими фазами. При температуре ~ 195 °С (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 7 - 8 на p - T -диаграмме) на изобарном сечении нанесена горизонталь разложения ξ -гидрида на α' -твердый раствор и газ. Растворимость водорода в α' -твердом растворе при более высоких и в ξ -при более низких температурах нанесена на диаграмме ориентировочно.

При температуре 0 °С происходит разложение γ -гидрида на ξ -гидрид и газ.

При давлении 10 Па на изобарном сечении (рис. 487, б) четыре горизонтали безвариантных реакций, соответствующие точкам пересечения изобары $p = 10$ Па с кривыми трехфазных равновесий 9 - 10, 4 - 11, 4 - 6 - 5, 3 - 5 на p - T -диаграмме.

При температуре 130 °С (точка пересечения изобары с кривой 3 - 5 на p - T -диаграмме) происходит разложение β -гидрида на α -твердый раствор и газ. Участвующий в трехфазном равновесии α -твердый раствор имеет состав $VH_{0,15}$. Положение кривой растворимости водорода в α -твердом растворе при более высоких температурах определено по точкам пересечения изобары $p = 10$ Па с изотермами рис. 484.

В условиях трехфазного равновесия β -гидрид имеет состав $VH_{0,45}$. С понижением температуры растворимость водорода в β -гидриде уменьшается. На рис. 487, б она показана пунктиром, так как, по данным разных авторов, она различна.

При температуре 20 °С (точка пересечения изобары с кривой 4 - 5 - 6 на p - T -диаграмме) ϵ -гидрид разлагается на β -гидрид и газ. Перитектоидная реакция $\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \epsilon$ при температуре -50 °С имеет те же параметры, что и на предыдущей диаграмме. При температуре -90 °С (точка пересечения изобары с кривой 3 - 10 на p - T -диаграмме) γ -гидрид разлагается на ϵ -гидрид и газ.

При очень низком давлении 10^{-3} Па на изобарном сечении (рис. 487, в) разложение β -гидрида на α -твердый раствор и газ происходит при температуре 10 °С (точка пересечения изобары $p = 10^{-3}$ Па с кривой 3 - 5 на p - T -диаграмме). Участвующий в этом равновесии α -твердый раствор имеет состав $VH_{0,3}$. При температуре -60 °С (точка пересечения изобары с кривой 2 - 4 на p - T -диаграмме) δ -гидрид разлагается на β -гидрид и газ; при температуре -75 °С (точка пересечения изобары с кривой 1 - 4 на p - T -диаграмме) ϵ -гидрид разлагается на δ -гидрид и газ; при температуре -135 °С (точка пересечения изобары с кривой 9 - 10 на p - T -диаграмме) γ -гидрид разлагается на ϵ -гидрид и газ. Участвующие в этих равновесиях β -, δ -, ϵ - и γ -гидриды имеют гораздо более узкие области гомогенности, чем на диаграммах рис. 487, а и б.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы V - H при температуре

80 °С приведено на рис. 488. Изотерма $t = 80$ °С пересекает на p - T -диаграмме три кривые трехфазных равновесий: 9 - 10, 4 - 5 - 6 и 3 - 5. В соответствии с этим на изотермическом сечении три горизонтали безвариантных равновесий. При давлении $\sim 10^6$ Па (точка пересечения изотермы $t = 80$ °С с кривой 9 - 10 на p - T -диаграмме) γ -гидрид разлагается на ξ -гидрид и газ. При давлении $\sim 4 \cdot 10^2$ Па (точка пересечения изотермы $t = 80$ °С с кривой 4 - 6 - 5 на p - T -диаграмме) ϵ -гидрид разлагается на β -гидрид и газ. Участвующие в этом равновесии β - и ϵ -гидриды имеют составы $VH_{0,55}$ и $VH_{0,7}$. По мере уменьшения давления растворимость водорода в β -гидриде снижается и задается правой ветвью изотермы $t = 80$ °С рис. 484. При давлении $\sim 0,3$ Па

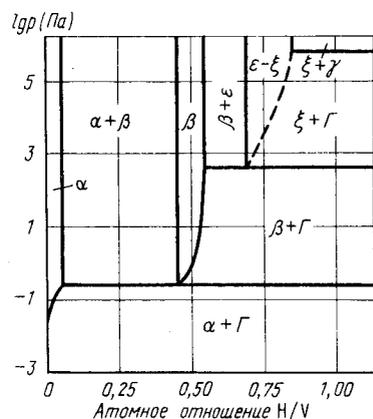


Рис. 488. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы V - H при температуре 80 °С

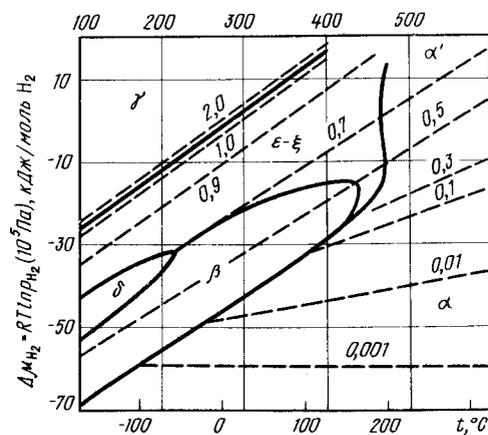


Рис. 489. $\Delta\mu_{H_2}$ - T -диаграмма состояния системы V - H [15] (пунктиром обозначены изоконцентрационные линии. Цифры над ними - значения x в формуле VH_x)

Рис. 490. p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы V - H ($p_{общ} \geq 10^7$ Па)

(точка пересечения изотермы $t = 80$ °С с кривой 3 - 5 на p - T -диаграмме) β -гидрид состава $VH_{0,48}$ разлагается на газ и α -твердый раствор состава $VH_{0,05}$. Кривая растворимости водорода в α -твердом растворе при более низких давлениях представляет собой левую ветвь изотермы $t = 80$ °С рис. 484.

В работе [15] для системы V - H предложена диаграмма в координатах $\Delta\mu_{H_2}$ - T (рис. 489), построенная на основании анализа термодинамических данных сплавов системы и измерения равновесного давления водорода. На этой диаграмме обозначены области существования α -твердого раствора и четырех гидридов. На эту же диаграмму нанесены равновесные изоконцентрационные линии.

Для практических целей более удобна диаграмма в координатах $\lg p_{H_2}$ - T (рис. 490), полученная пересчетом из диаграммы рис. 489. На рис. 490 область существования δ -гидрида находится между кривыми 1 - 5 и 2 - 5; β -гидрида - между кривыми 2 - 5, 5 - 6 и 6 - 3; ϵ - ξ -гидрида - между кривыми 4 - 9, 1 - 5 - 6 и 6 - 10; γ -гидрида - между кривыми 4 - 7 и 7 - 8. α - α' -твердый раствор появляется на диаграмме дважды: ниже кривых 3 - 6 и 6 - 10 и выше кривых 7 - 8 и 7 - 9. При давлении водорода более высокого, чем это обозначено на диаграмме рис. 490, эти области объединяются.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах/Пер. с нем.; под ред. Б.В.Линчевского. - М.: Металлургия, 1980. - 712 с.
2. Мазеев А.А., Аварбэ Р.Г. // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 4. С. 91 - 94.
3. Macland A.J., Gibb T.R.P., Schumacher D.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 3728 - 3732.
4. Macland A.J. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 2197 - 2203.
5. Zanowick R.L., Wallace W.E. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 2059 - 2065.
6. Westlake D.G., Mueller M.H., Knott H.W. // J. Appl. Cryst. 1973. V. 6. P. 206 - 211.
7. Kinichirou F., Huang Y.C., Tada M. // J. Japan. Inst. Metals. 1979. V. 43. P. 601 - 610.
8. Veleckis E., Edwards R.K. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 683 - 688.
9. Papathanassopoulos K., Wenzl H. // J. Phys. F.; Metal. Phys. 1982. V. 12. P. 1369 - 1381.
10. Pesch W., Schober T., Wenzl H. // Metal Trans. 1980. V. 11A. P. 1821 - 1825.
11. Schober T., Pesch W. Hydrogen in Metals, Proceeding Int. Meeting, Münster, 1979. P. 21 - 28.
12. Schober T., Carl A. // Phys. Status solidi. 1977. V. A43. P. 443 - 449.
13. Westlake D.G. // Scr. Met. 1977. V. 11. P. 887 - 888.
14. Arons R.E., Bohn H.G., Lütgeneier H. // J. Phys. and Chem. Solids. 1974. V. 35. P. 207 - 214.
15. Oates W.A., Kuji T., Flanagan B. // J. Less-Common Metals. 1985. V. 105. P. 333 - 338.
16. Fujita K., Huang Y.C., Tada M. // J. Japan Inst. Metals. 1979. V. 43. P. 601 - 606.
17. Kleppa P.J., Dantzer P., Melnichak M.E. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 4048 - 4052.
18. Griffiths R., Rryde J.A., Righini-Brand A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1972. V. 68. P. 2344 - 2350.
19. Wiswall R.H., Reilly J.J. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 1691 - 1698.
20. Шаповалов В.И., Лукомский Ю.М. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1986. № 1. С. 154 - 155.

ВОДОРОД – ИТРИЙ

Итрий образует два гидрида. Оба гидрида имеют широкие области гомогенности. Дигидрид иттрия (условная формула YH_2) обладает г.ц.к. решеткой типа флюорита. Параметр решетки a зависит от содержания водорода и колеблется в пределах от 0,5199 до 0,5209 нм [1 – 5]. Тригидрид иттрия (условная формула YH_3) обладает гексагональной решеткой с параметрами: $a = 0,3659 \pm 0,3674$ нм, $c = 0,6586 \pm 0,6659$ нм [1, 2, 5]. При комнатной температуре области гомогенности имеют следующие пределы: твердый раствор водорода в иттрии $Y - YH_{0,245}$; дигидрид иттрия $YH_{1,9} - YH_{2,0}$; тригидрид иттрия $YH_{2,8} - YH_{3,0}$ [2, 3, 5, 6].

При высоких температурах области гомогенности всех фаз расширяются, наиболее точные сведения о положении границ одно- и двухфазных областей в системе итрий – водород получены при анализе изотерм растворимости водорода. Такие изотермы построены в работах [2, 3, 7, 8], данные которых в целом удовлетворительно согласуются друг с другом. На рис. 491 приведены изотермы растворимости водорода при высоких (рис. 491, а [2]), средних (рис. 491, б, [3]) и низких (рис. 491, в [3]) температурах. Горизонтальные участки на изотермах рис. 491, а и б соответствуют области сосуществования твердого раствора водорода в иттрии и дигидрида иттрия, а точки перегиба изотерм указывают границы этой области. Положение границ предельно насыщенного твердого раствора в обеих работах получено практически одинаковое, а положение границы $Y - YH_2$ при температуре 900 – 950 °С получено несколько различное. Горизонтальные участки на изотермах рис. 491, в определяют границы двухфазной области $YH_2 + YH_3$. Для области температур 900 – 1350 °С коэффициенты температурной зависимости равновесного давления водорода для сплавов разного состава приведены в табл. 52 [2]. Для более низких температур (600 – 950 °С) равновесное давление водорода при диссоциации дигидрида иттрия равно [3]:

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -11869/T + 12,64.$$

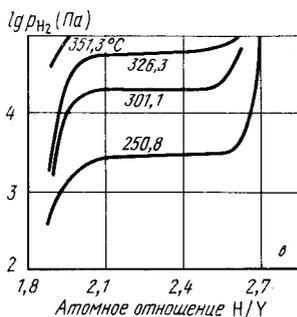
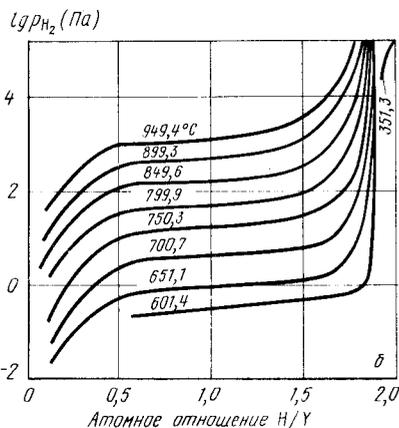
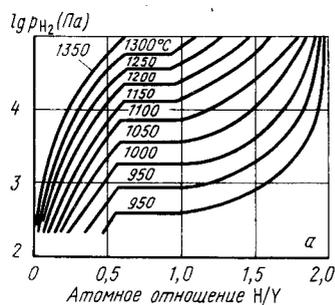


Рис. 491. Изотермы растворимости водорода в системе $Y - H$ при высокой (а) [2], средней (б) [3] и низкой (в) [3] температурах

Таблица 52. Константы уравнения $\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -A/T + B$ для сплавов системы $Y - H$ (900 – 1350 °С) [3]

Состав, Фаза H/Y	A	B	Состав, Фаза H/Y	A	B
0,20 Y	82850	8,62	1,20 YH_2	11190	12,21
0,30 Y	86760	9,22	1,30 YH_2	11450	12,51
0,40 Y	86840	9,62	1,40 YH_2	11710	12,81
0,50 Y	86150	9,86	1,50 YH_2	12050	13,19
0,60 Y	82500	9,89	1,60 YH_2	12460	13,65
0,70–0,90 $Y + YH_2$	97090	10,92	1,70 YH_2	12600	13,91
1,00 YH_2	10690	11,65	1,80 YH_2	12910	14,40
1,10 YH_2	10870	11,88	1,90 YH_2	14190	15,90

Условия равновесия в системе $Y - H$ исследованы только при давлении ниже 10^5 Па. При давлении 10^5 Па двухфазные сплавы $Y + YH_2$ можно исследовать только до температур 1300 °С, а двухфазные сплавы $YH_2 + YH_3$ – до 350 °С. При более высоких температурах давление водорода над этими сплавами выше 10^5 Па.

Аллотропическое превращение гексагонального иттрия в модификацию с о.ц.к. решеткой происходит при температуре 1495 ± 5 °С [9]. Обычно присутствие водорода стабилизирует фазу с о.ц.к. решеткой (см., например, системы водорода с титаном и цирконием). Можно ожидать, что в системе водород – итрий высокотемпературная фаза с о.ц.к. решеткой будет претерпевать эвтектичный распад при температуре ниже 1495 °С. Однако экспериментально такой распад, по крайней мере до температуры 1300 °С, обнаружен не был.

Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав в системе $Y - H$ показана на рис. 492 [2, 3, 7, 9]. Экстраполяция границ двухфазной области $YH_2 + YH_3$ на ее нулевое значение показывает, что критическая точка должна

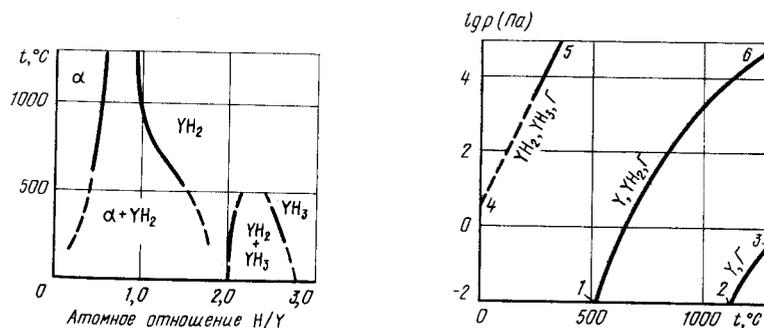


Рис. 492. Проекция линий максимальной растворимости системы $Y - H$ на плоскость температура – состав

Рис. 493. p - T -диаграмма состояния системы $Y - H$

лежать при температуре 600 – 800 °С, а экстраполяция значений равновесного давления водорода над двухфазными сплавами $YH_2 + YH_3$ на эти температуры дает значение давления критической точки не менее 10^7 Па.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют построить p - T -диаграмму состояния системы $Y - H$ лишь в ограниченном интервале температур (от 0 до 1300 °С) и давлений (от 10^{-2} до 10^5 Па). На p - T -диаграмме (рис. 493) кривая 2 – 3 представляет равновесие чистого твердого иттрия с газом, кривая 1 – 6 – трехфазное равновесие $Y \rightleftharpoons YH_2 \rightleftharpoons \Gamma$ и кривая 4 – 5 – трехфазное равновесие $YH_2 \rightleftharpoons YH_3 \rightleftharpoons \Gamma$. Первая кривая построена по данным [10], последние две кривые – по данным работ [2, 3].

Изобарное сечение диаграммы состояния системы $Y - H$ при давлении 10^4 Па показано на рис. 494. Изобара $p = 10^4$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривую 1 – 6 трехфазного равновесия $Y \rightleftharpoons YH_2 \rightleftharpoons \Gamma$ при температуре 1130 °С и кривую 4 – 5 трехфазного равновесия $YH_2 \rightleftharpoons YH_3 \rightleftharpoons \Gamma$ при температуре 280 °С. На изобарном сечении рис. 494 при температуре 1130 °С обозначена горизонталь безвариантной реакции

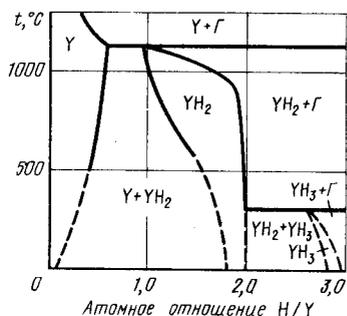


Рис. 494. Изобарное сечение диаграммы состояния системы $Y - H$ при давлении 10^4 Па

разложения дигидрида иттрия на твердый раствор водорода в иттрии и газ. В условиях трехфазного равновесия твердый раствор содержит 6 % (ат.) H. При более низких температурах растворимость водорода в иттрии меняется таким же образом, как и на рис. 492, так как давление 10^4 Па выше равновесного давления над насыщенными твердыми растворами при $t = 1130$ °С. При более высоких температурах кривая предельной растворимости водорода в иттрии определяется пересечением изобары $p = 10^4$ Па с изотермами рис. 491. Например, при температуре 1300 °С предельно насыщенный твердый раствор отвечает составу $YH_{0,3}$.

Дигидрид иттрия при температуре 1130 °С соответствует составу $YH_{0,95}$. Нижняя граница области гомогенности YH_2 на рис. 492 и 494 расположена одинаково. Положение верхней границы задано пересечением изобары $p = 10^4$ Па с изотермами рис. 491, а и б. С понижением температуры область гомогенности YH_2 резко расширяется. При температуре 900 °С верхний предел соответствует составу $YH_{1,9}$. Дальнейшее уменьшение температуры вплоть до комнатной почти не влияет на растворимость водорода в дигидриде иттрия.

При температуре 280 °С тригидрид иттрия разлагается на дигидрид иттрия и газ. В условиях трехфазного равновесия тригидрид иттрия имеет состав $YH_{2,6}$. Граница двухфазной ($YH_2 + YH_3$) и однофазной (YH_3) областей на рис. 492 и 494 занимает одинаковое положение. Кривая предельного насыщения тригидрида водородом представляет собой геометрическое место точек пересечения изобары $p = 10^4$ Па с изотермами рис. 491, в.

Изобарные сечения при более низких давлениях принципиально не отличаются от изобарного сечения рис. 494. Снижение давления приводит к уменьшению температур обоих безвариантных трехфазных равновесий и к сужению областей гомогенности всех фаз.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $Y - H$ при температуре 700 °С показано на рис. 495. Изотерма $t = 700$ °С пересекает на p - T -диаграмме кривую 1 – 6 трехфазного равновесия $Y \rightleftharpoons YH_2 \rightleftharpoons \Gamma$ при давлении ~ 4 Па. При этом давлении на рис. 495 обозначена горизонталь безвариантной реакции разложения дигидрида на твердый раствор водорода в иттрии и газ. При этом состав твердого раствора соответствует формуле $YH_{0,5}$, а дальнейшее изменение растворимости с уменьшением давления представляет собой участок изотермы $t = 700$ °С (см. рис. 491, б). Дигидрид иттрия в условиях трехфазного равновесия имеет состав $YH_{1,1}$. Увеличение давления, как об этом свидетельствует изотерма $t = 700$ °С на рис. 491, б, приводит сначала к резкому расширению области гомогенности, а далее почти не сказывается на растворимости водорода в дигидриде иттрия.

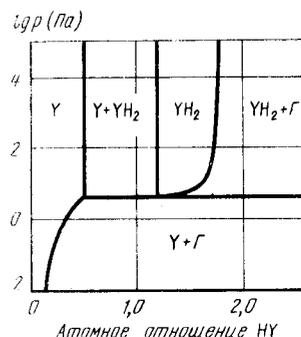


Рис. 495. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $Y - H$ при температуре 700 °С

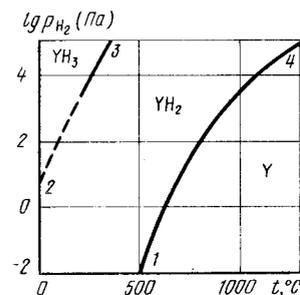


Рис. 496. Участок p_{H_2} - T -диаграммы состояния системы $Y - H$ при $p_{общ} \geq 10^5$ Па

На рис. 496 показан участок p_{H_2} - T -диаграммы состояния системы $Y - H$ при общем давлении $p \geq 10^5$ Па. Выше кривой 2 – 3 расположена область существования YH_3 , между кривыми 2 – 3 и 1 – 4 – область существования YH_2 , ниже кривой 1 – 4 – область существования твердого раствора водорода в иттрии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Flotov H.E., Asborne D.N., Otto K. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 866 – 872.
2. Lundin C.E., Blackledge J.P. // J. Electrochem. Soc. 1962. V. 109. P. 838 – 912.
3. Yannopoulos L.N., Edwards R.K., Wahbeck G.P. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 2510 – 2515.
4. Dialer K., Frank K. // Z. Naturforsch. 1960. Bd 15. S. 58 – 61.
5. Pebler A., Wallace W.E. // J. Phys. Chem. 1962. V. 62. P. 148 – 151.
6. Bonnet J.E., Juckun C., Lucasson A. // J. Phys. F. Metal Phys. 1982. V. 12. P. 699 – 711.

7. Фадеев В.Н. // Изв. АН СССР. Металлы. 1972. № 5. С. 210 – 214.
8. Tanase M., Fisher P.W., Watson J.S. // J. Less-Common Metals. 1984. V. 99. P. 23 – 31.
9. Each D.T., Carlson O.N. // Trans. ASM. 1960. V. 52. P. 1097 – 1112.
10. Несмеянов А.А. Давление пара химических элементов. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 396 с.

ВОДОРОД – ИТТЕРБИЙ

Кроме твердых растворов, иттербий образует с водородом две модификации дигрида. Низкотемпературная модификация обладает орторомбической решеткой ($a = 0,5904$ нм, $b = 0,3580$ нм, $c = 0,6794$ нм), высокотемпературная модификация имеет широкую область гомогенности и обладает г.ц.к. решеткой типа флюорита ($a = 0,5192 + 0,5253$ нм) [1].

Изотермы растворимости водорода в иттербии показаны на рис. 497 [1, 2]. Как следует из рис. 497, а, границы двухфазной области $Yb + YbH_2$ при температурах $600 - 750$ °С определены достаточно четко. При более высоких содержаниях водорода возможно существование не только двух модификаций дигрида, но и соединения, по составу близкого к тригидриду (рис. 497, б). Границы областей существования этих фаз точно не установлены.

Иттербий является самым легколетучим редкоземельным металлом. Парциальное давление его паров над сплавами $Yb - H$ оказывается соизмеримым с парциальным давлением водорода, а дигриды иттербия состава $YbH_{2,0}$ при температурах $450 - 650$ °С испаряется конгруэнтно, при этом парциальное давление иттербия лишь немного меньше давления пара над чистым иттербием (рис. 498) [3].

Отсутствие четких границ гомогенности различных гидридов иттербия, а также температурной зависимости парциального давления иттербия над сплавами различного состава не дает возможности предложить достоверный вариант $p-T$ -диаграммы состояния этой системы.

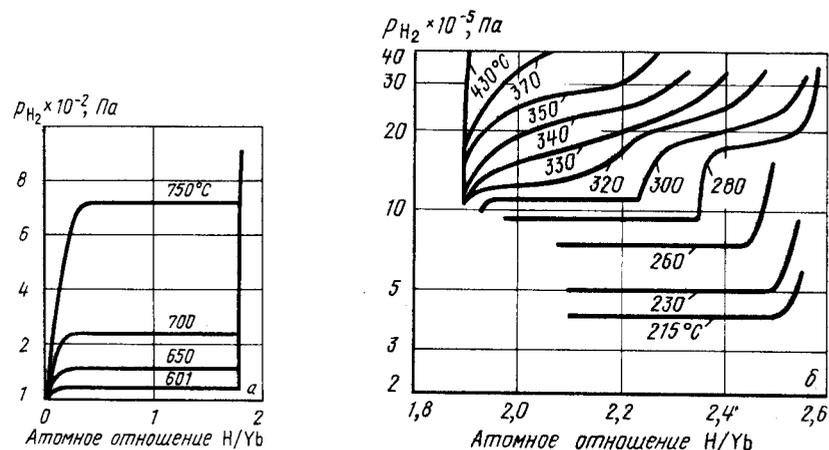
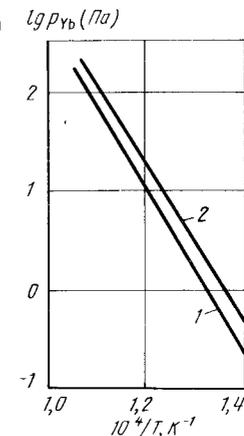


Рис. 497. Изотермы растворимости водорода в сплавах $Yb - YbH_2$ (а) [2] и $YbH_{1,9} - YbH_{2,6}$ (б) [1]

Рис. 498. Парциальное давление паров иттербия над YbH_2 (1) и Yb (2) [3]



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Warf J.C., Hardcastle K.I. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. P. 1736 – 1739.
2. Messer C.E., Cho T.J., Gibb T.R.P. // J. Less-Common Metals. 1967. V. 12. P. 411 – 418.
3. Haschke J.M., Clark M.R. // High Temp. Sci. 1972. V. 4. P. 386 – 392.

ВОДОРОД – ЦИРКОНИЙ

Водород образует с цирконием α - и β -твердые растворы, а также γ -гидрид (условная формула ZrH) и две модификации (δ и ϵ) дигрида (условная формула ZrH_2).

Результаты многочисленных сообщений о существовании различных гидридов циркония и их структуре обобщены в обзорах и монографиях [1 – 5]. Гидрид δ имеет г.ц.к. решетку, ϵ -гидрид – гранецентрированную тетрагональную решетку ($c/a < 1$) и γ -гидрид – гранецентрированную тетрагональную решетку ($c/a > 1$). Из перечисленных гидридов наиболее стабильным является δ -гидрид. При температуре выше $500 - 600$ °С этот гидрид является единственной стабильной гидридной фазой в сплавах, имеющих отношение $H/Zr > 1,2$. При низких температурах в сплавах состава $ZrH_{1,3} - ZrH_{1,59}$ [6], а по данным работы [3] – в сплавах состава $ZrH_{1,27} - ZrH_{1,57}$ наряду с δ -фазой обнаружена и γ -фаза. Длительное время считалось [3, 6 – 9], что γ -фаза метастабильна. Однако в тщательно выполненной работе [10] показано, что γ -фаза образуется по обратимой реакции (перитектоидной) $\alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$ при температуре 255 ± 3 °С. В работе [11] с помощью автордиографического метода подтверждена стабильность γ -фазы. Область гомогенности γ -фазы точно не установлена, известно, что она является очень узкой и расположена в районе 50 % (ат.) H.

Водород стабилизирует β -модификацию циркония. Температура $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -перехода снижается с 863 °С до температуры эвтектоидного распада β -Zr на α -Zr и δ -гидрид. Значение последней в различных работах приводится в интервале $547 - 560$ °С [7, 8, 12, 13]. Наиболее вероятное значение 550 °С.

Предельная растворимость водорода в α -Zr с повышением температуры сначала увеличивается (до эвтектоидной температуры), а затем уменьшается. Зависимость предельной растворимости температуры показана на рис. 499.

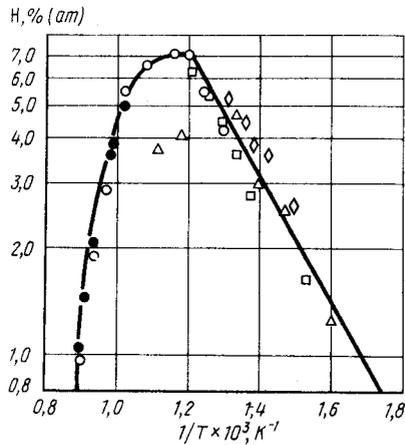


Рис. 499. Предельная растворимость водорода в α -Zr по данным: 1 - [14]; 2 - [15]; 3 - [16]; 4 - [17]; 5 - [13]

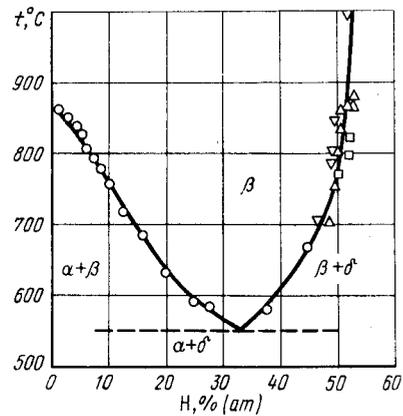


Рис. 500. Границы области гомогенности β -твердого раствора водорода в цирконии по данным: 1 - [13]; 2 - [19]; 3 - [20]; 4 - [21]

Равновесный состав β -фазы при эвтектидной температуре, по данным работ [6 - 9, 13, 18], находится в интервале концентраций 33 - 42 % (ат.) Н. Наиболее вероятное значение составляет 33 % (ат.) Н. Границы области гомогенности β -фазы, исследованные в работах [13, 19 - 21], представлены на рис. 500.

При температуре ниже 500 °С появляется равновесная двухфазная область $\delta + \epsilon$. Границы этой области при комнатной температуре определены равными: $ZrH_{1,55} - ZrH_{1,62}$ [22], $ZrH_{1,63} - ZrH_{1,73}$ [23], $ZrH_{1,67} - ZrH_{1,71}$ [3]. Несоответствие данных разных работ может быть вызвано присутствием трудно контролируемых малых количеств кислорода, которые приводят к резкому расширению границ двухфазной ($\delta + \epsilon$)-области [19].

По мере увеличения температуры выше комнатной границы двухфазной ($\delta + \epsilon$)-области сужаются. Наиболее высокая температура, при которой еще существует узкая двухфазная область, 600 °С [24]. При температуре выше 600 °С существует только один гидрид δ , период г.ц.к. решетки которого зависит от содержания водорода и температуры. При температуре 600 °С тетрагональные искажения становятся настолько существенными, что возникает область расслоения.

Растворимость водорода в α - и β -Zr выражается уравнениями [4, 13, 15]:

$$\lg c_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} - 3,48 + 3110/T (425 - 660 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg c_H [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{H_2} - 3,31 + 3350/T (< 10 \text{ } \% \text{ (ат.) Н, } 800 - 950 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Похожие результаты получены в работах [13, 14, 16, 25, 26].

Равновесное давление водорода над двухфазными сплавами ($\alpha + \delta$) и ($\beta + \delta$) соответственно равно [4, 13, 15]:

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -9960/T + 13,02 (400 - 550 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg p_{H_2} (\text{Па}) = -11100/T + 14,62 (550 - 900 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Зависимость равновесного давления водорода от температуры над α -твердыми растворами показана на рис. 501 [15] и 502 [27]. Изотермы растворимости водорода в сплавах Zr - ZrH_2 представлены на рис. 503 [19]. Аналогичные данные получены и в более поздней работе [28]. Подробные сведения о равновесном давлении водорода над β - и δ -фазами различного состава в широком интервале температур содержатся на рис. 504 [12].

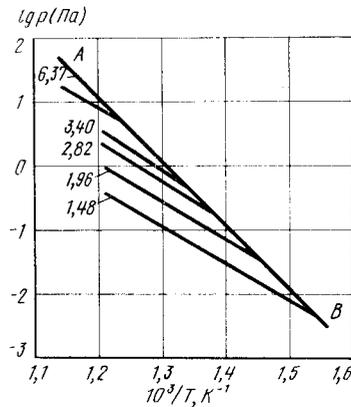


Рис. 501. Зависимость равновесного давления водорода от температуры над α -твердыми растворами: АВ - равновесное давление над насыщенным α -твердым раствором; цифры над кривыми указывают содержание в твердом растворе водорода, % (ат.) [15]

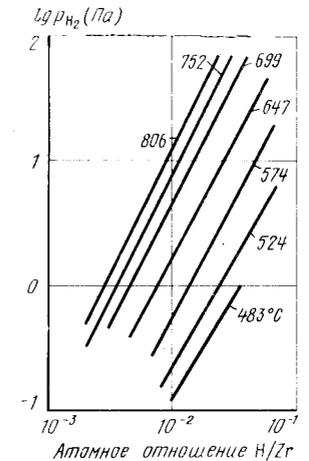


Рис. 502. Изотермы растворимости водорода в α -Zr при низком давлении в малом содержании водорода в твердом растворе [27]

Обобщенный вариант проекции линий максимальной растворимости системы Zr - H на плоскость температура - состав представлен на рис. 505 [11, 29].

Имеющиеся сведения о равновесии позволяют предложить (рис. 506) участок p - T -диаграммы состояния системы Zr - H [29]. Этот участок ограничен давлением $10^{-5} - 10^6$ Па и температурой 0 - 1200 °С. При указанных температурах давление пара над чистым цирконием намного меньше 10^{-5} Па [30], поэтому кривые, относящиеся к равновесию чистого циркония с газом, на рис. 506 не показаны. Так как равновесное давление пара над чистым цирконием очень мало, то общее равновесное давление газа над всеми сплавами системы принято равным парциальному давлению водорода.

При температуре ~ 255 °С и давлении $\sim 10^{-4}$ Па находится точка б четырехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят, кривая б - 2 трехфазного равновесия $\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$, кривая б - 3 трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$, вертикальная линия б - 9 равновесия трех конденсированных фаз $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta$ и кривая б - 7 трехфазно-

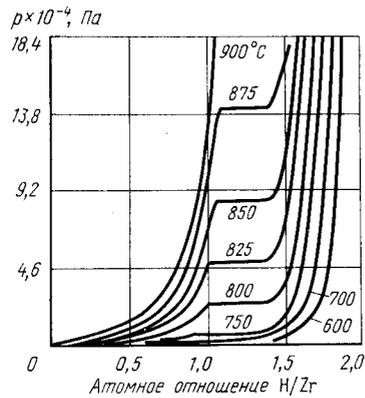


Рис. 503. Изотермы растворимости водорода в сплавах Zr – ZrH₂ [19]

Рис. 504. Равновесное давление водорода над β- и δ-фазами различного состава [12] (цифры над кривыми – значения x в формуле ZrH_x)

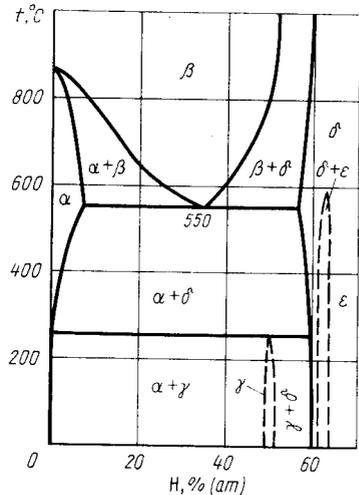
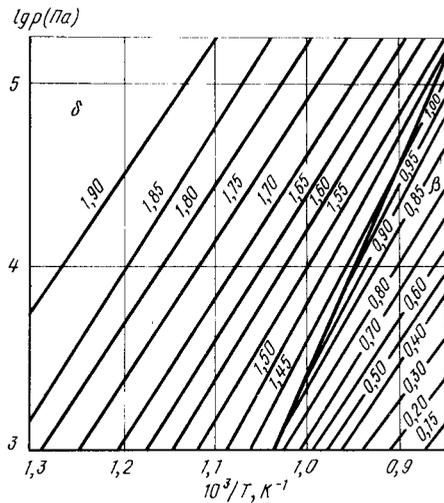


Рис. 505. Проекция линий максимальной растворимости системы Zr – H на плоскость температура – состав

Рис. 506. p - T -диаграмма состояния системы Zr – H



го равновесия $\alpha \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$. Последняя кривая построена по экспериментальным данным работ [15, 16].

Точка 7 четырехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$ расположена при температуре 550 °C и давлении 10 Па. Из этой точки, кроме уже упомянутой кривой 6 – 7, исходят три кривые трехфазных равновесий. Кривая 7 – 4 равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ проходит через максимум (температура ~ 750 °C, давление $1,1 \cdot 10^2$ Па) и заканчивается в точке $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения циркония. Наличие максимума на кривой 7 – 4 является следствием того, что над насыщенным α -твердым раствором, находящимся в равновесии с β -твердым раствором, с увеличением температуры от 550 °C равновесное давление водорода сначала увеличивается, а затем уменьшается. Так, например, давление водорода 13 Па является равновесным над насыщенным α -твердым раствором и при 550 °C, и при 830 °C, а максимальное значение давления ~ 110 Па соответствует температуре 750 °C [12, 21]. Кривая 7 – 10 равновесия трех конденсированных фаз $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \delta$ практически вертикальна. Кривая 7 – 13 соответствует равновесию $\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$. Эта кривая построена по данным работ [19 – 21, 28].

Вертикальная линия 5 – 12 представляет $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращение чистого циркония.

Кривая 1 – 8 представляет равновесие $\delta \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \Gamma$ и заканчивается в критической точке 8, ориентировочные координаты которой: температура 600 °C, давление 10^4 Па. Критическая кривая 8 – 11, исходящая из точки 8, представляет одновариантное равновесие $\delta \rightleftharpoons \epsilon$. Предполагается, что давление до 10^6 Па не влияет на температуру этого превращения.

Условия не показанного на p - T -диаграмме высокотемпературного трехфазного равновесия β - Γ – $\text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ изучены в работе [31].

Типичные изобарные сечения диаграммы состояния системы Zr – H представлены на рис. 507.

Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p - T -диаграмме три кривые трехфазного равновесия: кривую 6 – 9 при температуре 255 °C, кривую 7 – 10 при температуре 550 °C и кривую 7 – 13 при температуре ~ 900 °C. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 507, а имеются три горизонтали трехфазных реакций. При температуре 255 °C происходит перитектоидный распад γ -фазы на α - и δ -фазы, при температуре 550 °C – эвтектоидный распад β -фазы на α - и δ -фазы. Так как давление 10^5 Па выше равновесного давления водорода над α , β , γ и δ -фазами, находящимися в равновесии друг с другом до температуры 900 °C, то составы этих фаз будут такими же, как и на диаграмме рис. 505. По этой же причине будут одинаковыми и на рис. 505 и 507, а и положения границ двухфазных областей: $\alpha + \delta$, $\alpha + \beta$, $\alpha + \gamma$, $\gamma + \delta$ и $\beta + \delta$. При температуре ~ 900 °C δ -фаза разлагается на β -фазу и газ. При этом δ -фаза содержит ~ 60 % (ат.) H, а β -фаза содержит ~ 51 % (ат.) H. При дальнейшем увеличении температуры содержание H в β -фазе, находящейся в равновесии с газом, уменьшается. Согласно данным работы [21] равновесное давление водорода 10^5 Па при температуре 1000 °C создается над β -фазой, содержащей ~ 43 % (ат.) H. Верхняя граница области гомогенности δ -фазы может быть получена при помощи данных рис. 504. В соответствии с условно принятым положением критической кривой 8 – 11 на p - T -диаграмме изобара $p = 10^5$ Па пересекает ее при температуре 600 °C. Поэтому область расслоения δ - и ϵ -фаз на рис. 505 и 507, а одинакова.

Изобара $p = 10^3$ Па пересекает на p - T -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: кривую 6 – 9 при температуре 255 °C, кривую 1 – 8 при температуре 500 °C, кривую 7 – 10 при температуре 550 °C и кривую 7 – 13 при температуре 680 °C. В связи с этим на изобарном сечении при давлении 10^3 Па (рис. 507, б) появляются четыре горизонтали трехфазных равновесий. Перитектоидный распад γ -фазы и эвтектоидный распад β -фазы происходят при тех же температурах и с образованием тех же по составу фаз, что и при давлении 10^5 Па. Без изменения остаются и кривые равновесия α -фазы с β - и δ -фазами, а также β -фазы с δ -фазой до температуры 680 °C. При температуре 680 °C δ -фаза разлагается на β -фазу, содержащую 45 % (ат.) H, и газ.

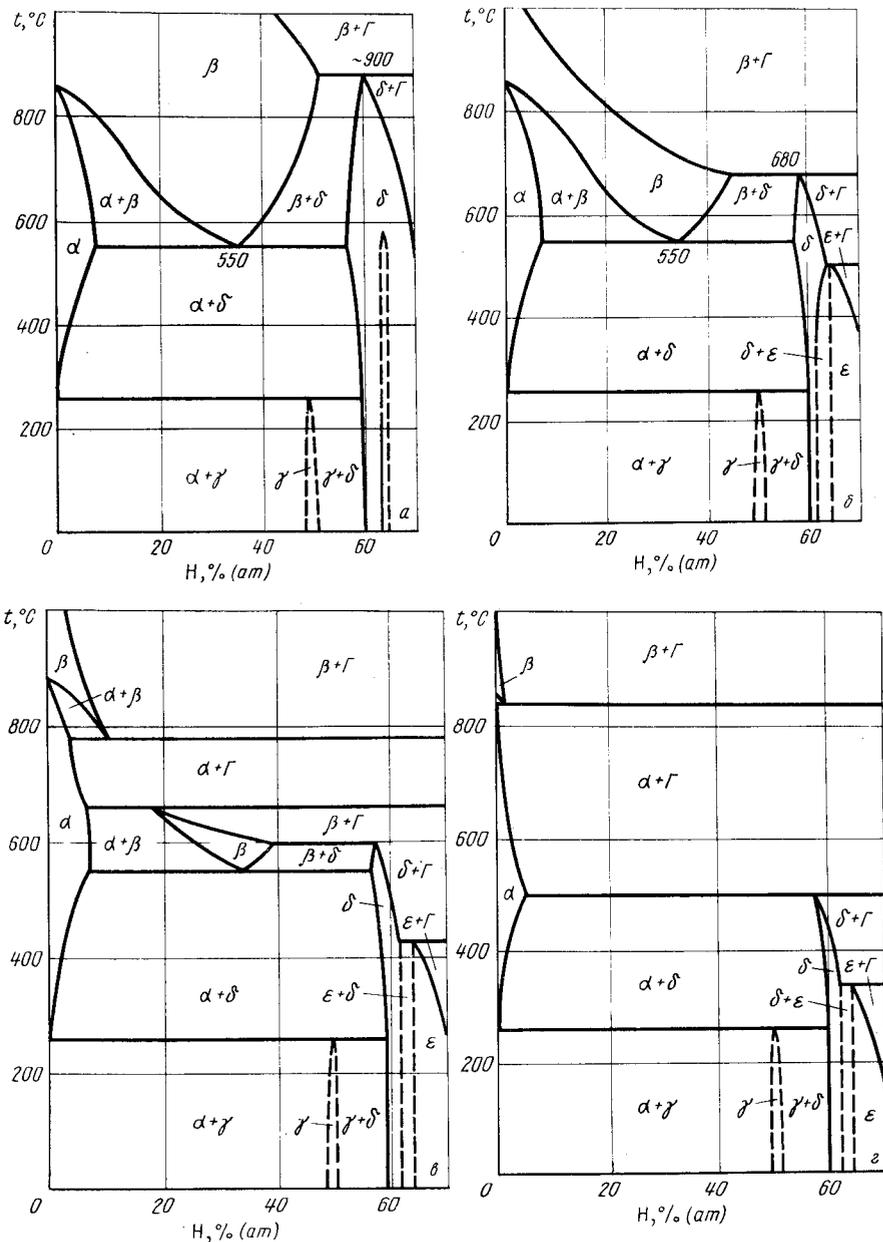


Рис. 507. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Zr – H при давлении 10^5 Па (а), 10^3 Па (б), 10^2 Па (в) и 1 Па (з)

С дальнейшим увеличением температуры максимальное содержание водорода в равновесной β -фазе резко уменьшается и составляет при температуре 1000°C всего около 5 % (ат.) (см. рис. 504). При переходе от давления 10^5 Па к давлению 10^3 Па кривизна кривой максимальной растворимости водорода в β -фазе меняется на противоположную. При дальнейшем уменьшении давления эта кривая касается границы ($\alpha + \beta$)-области. Именно эта точка касания и соответствует максимуму на кривой 7 – 4 p - T -диаграммы состояния.

Участвующая в трехфазном равновесии при 680°C δ -фаза содержит 59 % (ат.) H. Снижение температуры приводит к уменьшению содержания водорода в максимально насыщенной δ -фазе в соответствии с данными рис. 504. При температуре 500°C имеет место равновесие $\delta \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \Gamma$. Образующаяся при этой температуре ϵ -фаза по составу очень близка к δ -фазе. Двухфазная ($\delta + \epsilon$)-область очень узка.

Изобара $p = 10^2$ Па пересекает на p - T -диаграмме трехфазные кривые 6 – 11 (255°C), 1 – 8 (430°C), 7 – 10 (550°C), 7 – 13 (600°C) и дважды кривую 7 – 4 (660 и 780°C). В связи с этим на изобарном сечении при давлении 10^2 Па (рис. 507, в) расположены шесть горизонталей трехфазных равновесий. Неизменными по сравнению с уже рассмотренными изобарными сечениями остались лишь перитектоидный распад γ -фазы и эвтектоидный распад β -фазы при температуре 255 и 550°C , так как равновесное давление газа над участвующими в этих равновесиях фазами остается меньше 10^2 Па. Трехфазное равновесие $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ появляется на диаграмме дважды. При температуре 660°C β -фаза, содержащая ~18 % (ат.) H, разлагается на α -фазу с 6 % (ат.) H и газ, а при температуре 780°C β -фаза вновь образуется из α -фазы и водорода. При этом содержание водорода в β -фазе составляет 10 % (ат.). Температурная зависимость максимальной растворимости водорода в α -фазе, находящейся в равновесии с β -фазой, как при температуре выше 780°C , так и при температуре $660 - 780^\circ\text{C}$, где α -фаза находится в равновесии с водородом, растворимость отличается от предельной, так как давление диссоциации предельно насыщенной α -фазы в этой области температур выше 10^2 Па.

При температуре 600°C протекает трехфазная реакция $\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$. Участвующие в этом равновесии β - и δ -фазы содержат 40 и 57 % (ат.) H соответственно. При температуре 430°C по реакции $\delta \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \Gamma$ появляется ϵ -фаза.

Изобарное сечение при давлении 1 Па показано на рис. 507, г. Изобара $p = 1$ Па пересекает на p - T -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: кривую 6 – 9 (255°C), кривую 1 – 8 (350°C), кривую 6 – 7 (500°C) и кривую 7 – 4 (840°C). При температуре 255°C γ -фаза разлагается на α - и δ -фазы; при температуре 350°C ϵ -фаза разлагается на δ -фазу и газ; при температуре 500°C δ -фаза разлагается на α -фазу и газ, а при температуре 840°C из α -фазы и водорода образуется β -фаза.

Растворимость водорода в α -твердом растворе между 500 и 840°C представляет собой геометрическое место точек пересечения изобары $p = 1$ Па с изотермами рис. 502.

Изотермические сечения диаграммы состояния системы цирконий – водород при температурах 700 и 400°C показаны на рис. 508. Изотерма $t = 700^\circ\text{C}$ пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 7 – 13 и 7 – 4. Этим точкам пересечения на рис. 508 соответствуют давления, при которых происходит разложение δ - и β -фаз; δ -фаза разлагается на β -фазу и газ. В условиях трехфазного равновесия δ -фаза содержит 58, а β -фаза 45 % (ат.) H. Влияние давления на содержание водорода в максимально насыщенных δ - и β -фазах, находящихся в равновесии с газом, можно проследить, используя данные рис. 503 и 504. При давлении $\sim 10^2$ Па β -фаза, содержащая ~15 % (ат.) H, разлагается на газ и α -фазу. Последняя содержит 5 % (ат.) H. С понижением давления растворимость водорода в α -твердом растворе понижается в соответствии с данными рис. 502.

Изотерма $t = 400^\circ\text{C}$ пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 1 – 8 и 6 – 7. При давлении ~ 20 Па на изотермическом сечении появляется трех-

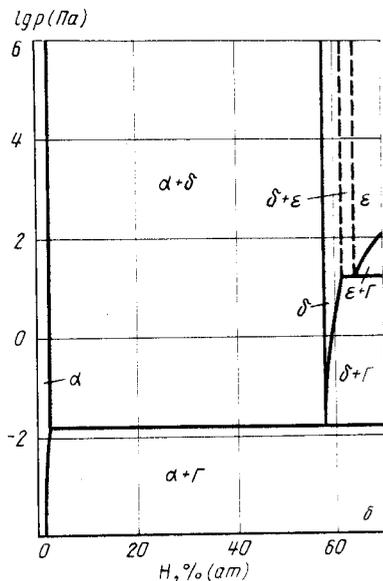
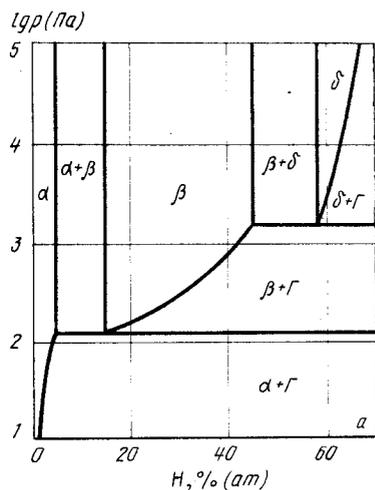


Рис. 508. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Zr – H при температуре 700 °С (а) и 400 °С (б)

фазное равновесие $\delta \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \gamma$. Изменение содержания водорода в ϵ - и δ -фазах, находящихся в равновесии с газом, в зависимости от давления задано кривыми рис. 504. При давлении $\sim 10^{-2}$ Па δ -фаза, содержащая 58 % (ат.) H, разлагается на α -фазу и газ.

На рис. 509 показана p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы Zr – H. Область существования γ -фазы ограничена кривыми 2–4 и 3–4; α -фазы – кривыми 3–4, 4–6 и 6–5; β -фазы – кривыми 5–6 и 6–8. Выше кривой 2–4–6–8 находится область существования δ -фазы, а выше кривой 1–7 ϵ -фазы. В критической точке 7 различие между δ - и ϵ -фазами исчезает.

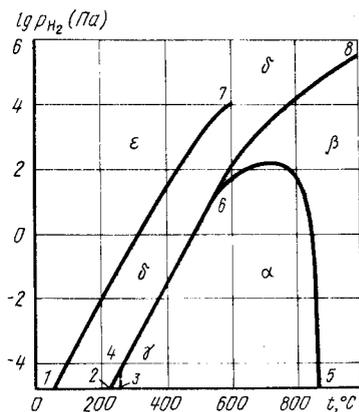


Рис. 509. p_{H_2} - T -диаграмма состояния системы Zr – H ($p_{\text{общ}} \geq 10^6$ Па)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Михеева В.И. Гидриды переходных металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 211 с.
2. Libowitz G.G. // J. Nucl. Mater. 1960. V. 2. P. 3 – 22.
3. Barraclough K.G., Brevers C.J. // J. Nucl. Mater. 1970. V. 34. P. 125 – 134.
4. Фромм Е., Гёбхардт Е. газы и углерод в металлах/Пер. с нем.; под ред. В.В.Линчевского. М.: Металлургия, 1980. – 712 с.
5. Андриевский Р., Уманский Я. Фазы внедрения. – М.: Наука, 1977. – 240 с.
6. Beek R.L. // Trans. ASM. 1962. V. 55. P. 542 – 545.
7. Espagno L., Azou D., Bastien P. // Compt. Rend. 1958. V. 247. P. 1199 – 1202.
8. Vanghan D.A., Bridge J.K. // J. Metals. 1956. V. 8. P. 528 – 531.
9. Whitwham D. // Mem. Sci. Rev. Met. 1960. V. 57. P. 1 – 15.
10. Mishra S., Sivaramkrishnan K.S., Asundi M.K. // J. Nucl. Mater. 1972/73. V. 45. P. 235 – 244.
11. Андриевский Р.А., Бойко Е.Б., Левинский Ю.В., Матвеева М.И., Солодинин А.М. // Порошковая металлургия. 1977. № 11. С. 46 – 52.
12. Paetz R., Lücke K. // Z. Metallkunde, 1971. Bd 62. S. 657 – 662.
13. Ellis C.E., McQuillan A.D. // J. Inst. Metals. 1956. V. 85. P. 89 – 94.
14. Someno M. // Nippon Kinzoku Gakkaishi. 1960. V. 24. P. 249 – 253.
15. Gulbransen E.A., Andrew K.F. // Trans. AIME. 1955. V. 203. P. 136 – 144.
16. Mallett M.W., Albrecht W.M. // J. Electrochem. Soc. 1957. V. 104. P. 142 – 146.
17. Schwartz C.M., Mallett M.W. // Trans. AIME. 1945. V. 41. P. 306 – 311.
18. La Grande L.D., Dykstra L.J., Dixon J.M., Merten U. // J. Phys. Chem. 1959. V. 63. P. 2035 – 2041.
19. Edwards R.K., Levesque P., Gubbicciotti D. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 1307 – 1311; 1312 – 1316.
20. Hall M.N., Martin S.L., Rees A.L.G. // Trans. Farad. Soc. 1945. V. 41. P. 306 – 311.
21. Povolo F., Bisogni E.A. // J. Nucl. Mater. 1969. V. 29. P. 82 – 102.
22. Gulbransen E.A., Andrew K.F. // J. Electrochem. Soc. 1954. V. 101. P. 474 – 478.
23. Motz J. // Z. Metallkunde. 1962. Bd 53. S. 770 – 776.
24. Lebowitz G.G. // J. Nucl. Mater. 1962. V. 5. P. 228 – 234.
25. Tada M., Huang Y.C. // Titanium-zirconium. 1971. Bd 19. P. 260 – 272.
26. Nagasaka M., Yamashina T. // J. Less-Common Metals. 1976. V. 45. P. 53 – 62.
27. Watanabe K. // J. Nucl. Mater. 1985. V. 136. P. 1 – 5.
28. Sinha V.K., Singh K.P. // Trans. Indian Inst. Metals. 1974. V. 27. P. 289 – 293.
29. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. – М.: Металлургия, 1975. – 295 с.
30. Ackermann R.J., Rauch E.G. // J. Chem. Thermodynamics. 1972. V. 5. P. 521 – 523.
31. Шаповалов В.И., Дукельский Ю.М. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1986. № 1. С. 154 – 155.

ГАФНИЙ – АЗОТ

Гафний образует с азотом твердые α - и β -растворы, жидкие растворы, нитриды Hf_2N (ϵ) и HfN . Последний гомогенен при содержании азота от 35 до 50 % (ат.) и имеет г.ц.к. решетку с параметром $a = 0,4515 \pm 0,4524$ нм [1].

Равновесное давление азота при диссоциации HfN составляет [2]

$$\lg p_{N_2} (\text{Па}) = -38560/T + 13,82.$$

Проекция линий максимальной растворимости системы Hf – N на плоскость температура – состав показана на рис. 510 [2]. Температура конгруэнтного плавления HfN составляет 3330 ± 30 °С и остается неизменной в интервале давления $1 \cdot 10^5 - 1,5 \cdot 10^6$ Па [3].

Схема p - T -диаграммы состояния системы Hf – N представлена на рис. 511. На этой диаграмме кривые 1 – 2, 2 – 3 и 3 – 4 обозначают равновесие газа над чистым твердым и жидким гафнием, а кривые 2 – 10 и 3 – 13 – полиморфное превращение и плавление чистого гафния.

Точка 5 (температура 2190 °С) соответствует четырехфазному равновесию

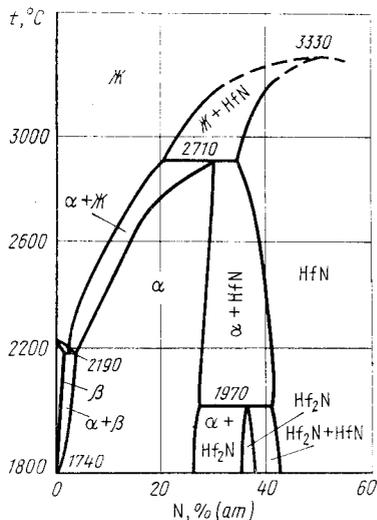


Рис. 510. Проекция линий максимальной растворимости системы Hf – N на плоскость температура – состав [2]

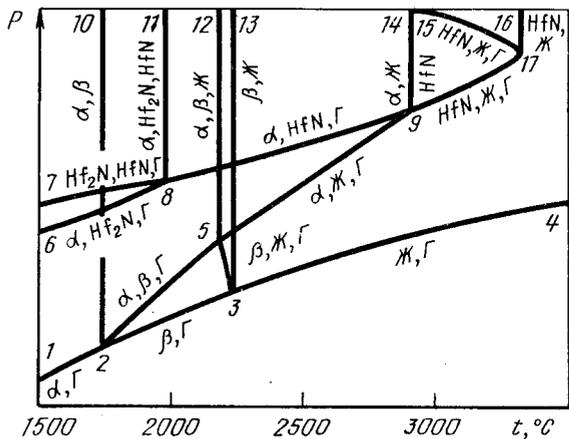


Рис. 511. Схема p - T -диаграммы состояния системы Hf – N

$\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 5 – 2 ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$), 5 – 3 ($\beta \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 5 – 12 ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \text{Ж}$) и 5 – 9 ($\alpha \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$). В точке 8 (температура 1970 °С) имеет место четырехфазное равновесие $\alpha \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{N} \rightleftharpoons \text{HfN} \rightleftharpoons \Gamma$. Из нее выходят кривые трехфазных равновесий: 8 – 7 ($\text{Hf}_2\text{N} \rightleftharpoons \text{HfN} \rightleftharpoons \Gamma$), 8 – 6 ($\alpha \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{N} \rightleftharpoons \Gamma$), 8 – 11 ($\alpha \rightleftharpoons \text{Hf}_2\text{N} \rightleftharpoons \text{HfN}$) и 8 – 9 ($\alpha \rightleftharpoons \text{HfN} \rightleftharpoons \Gamma$). В точке 9 (температура 2910 °С) в равновесии находятся фазы $\text{HfN} \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Кроме уже упомянутых кривых 9 – 8 и 9 – 5, из этой точки выходят кривые 9 – 14 ($\alpha \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{HfN}$) и 9 – 17 ($\text{HfN} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$). В точке 17 (температура 3330 °С) в равновесии находятся HfN, Ж и газ. Из этой точки выходят кривые 17 – 16 конгруэнтного плавления HfN и 17 – 15 трехфазного равновесия $\text{HfN} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Последнее равновесие отличается от обозначенного кривой 9 – 17 тем, что в нем участвуют фазы, насыщенные азотом.

Надежных экспериментальных данных для построения реальной p - T -диаграммы системы Hf – N недостаточно. Ясно только, что давление газа при диссоциации HfN и давление паров гафния над чистым гафнием при одних и тех же температурах практически одинаковы [2, 4]. Это означает, что на p - T -диаграмме кривые 7 – 8 – 9 – 17 и 1 – 2 – 3 – 4, а также кривые, находящиеся между ними, сливаются в одну линию. Наиболее вероятно, что p - T -диаграмма состояния системы Hf – N имеет такой же вид, как и p - T -диаграммы состояния систем Ti – N и Zr – N.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Rudy E., Benesovsky F. // Monatshefte für Chemie. 1961. Bd 92. S. 415 – 443.
2. Фромм Е., Геххардт Е. Газы и углерод в металлах/Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1980. – 711 с.
3. Etmayer P., Kieffer R., Hattinger // Metall. 1974. Bd 28. S. 1151 – 1156.
4. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Metal. Quart. 1984. V. 23. P. 309 – 313.

РТУТЬ – МАГНИЙ

В системе Hg – Mg образуются шесть соединений: MgHg_2 , MgHg , Mg_5Hg_3 , Mg_2Hg , Mg_5Hg_2 и Mg_3Hg . Проекция линий максимальной растворимости этой системы на плоскость температура – состав показана на рис. 512 [1].

Равновесный газ над сплавами Hg – Mg состоит из паров ртути и магния, причем парциальное давление паров ртути намного превышает парциальное давление паров магния даже над наиболее богатым магнием соединением Mg_3Hg . Образование молекул Mg_xHg_y в газе не обнаружено [2]. Таким образом, без большой ошибки парциальное давление ртути можно принять за общее давление газа в системе.

Температурная зависимость парциального давления паров ртути, по наиболее точным из имеющихся [2 – 4] данным [2, 3], представлена в табл. 53.

Данные диаграммы рис. 512 и работ [2, 3] положены в основу построения p - T -диаграммы состояния системы Hg – Mg (рис. 513).

На рис. 513 кривая 9 – 21 представляет кипение чистой ртути. В точке 19 (температура 170 °С, давление $\sim 3 \cdot 10^2$ Па) имеет место четырехфазное равновесие $\text{MgHg} \rightleftharpoons \text{MgHg}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 19 – 20 равновесия конденсированных фаз $\text{MgHg} \rightleftharpoons \text{MgHg}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$ практически вертикальна. Кривые 19 – 7 и 19 – 8 равновесий $\text{MgHg}_2 \rightleftharpoons \text{MgHg} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{MgHg}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ почти сливаются с кривой 9 – 21. Кривая 19 – 8 заканчивается при температуре -40 °С в точке четырехфазного равновесия $\text{Hg} \rightleftharpoons \text{MgHg}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, находящейся за пределами указанных на рис. 513 значений температуры и давления. Ориентировочно

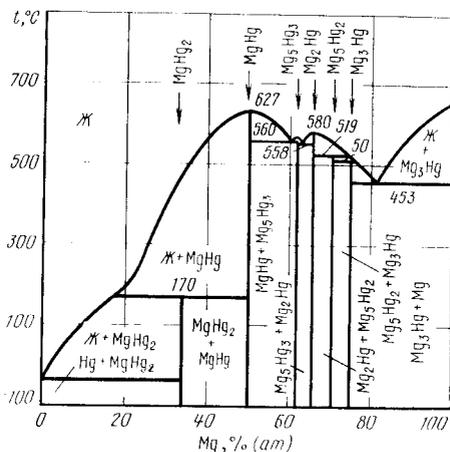


Рис. 512. Проекция линий максимальной растворимости системы Hg – Mg на плоскость температура – состав [1]

Таблица 53. Константы температурной зависимости $\lg p_{\text{Hg}}(\text{Па}) = -A/T + B$ над сплавами системы Hg – Mg [2, 3]

Равновесные фазы	A	B	Интервал температур, °C
MgHg ₂ + MgHg	3400,7	10,087	21 – 144
MgHg + Mg ₅ Hg ₃	4845,0	9,882	95 – 281
Mg ₅ Hg ₃ + Mg ₂ Hg	4973,1	9,886	167 – 267
Mg ₂ Hg + Mg ₅ Hg ₂	6605,6	10,91	226 – 438
Mg ₅ Hg ₂ + Mg ₃ Hg	7118,3	10,91	275 – 416
Mg ₃ Hg + Mg	7502,3	11,29	252 – 422

нанесенная кривая 19 – 22 равновесия $\text{MgHg} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ должна заканчиваться при температуре 627 °C в точке конгруэнтного плавления MgHg.

Точка 18 (температура 560 °C) обозначает положение четырехфазного равновесия $\text{MgHg} \rightleftharpoons \text{Mg}_5\text{Hg}_3 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 18 – 27 ($\text{MgHg} \rightleftharpoons \text{Mg}_5\text{Hg}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}$), 18 – 17 ($\text{Mg}_5\text{Hg}_3 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 18 – 1 ($\text{MgHg} \rightleftharpoons \text{Mg}_5\text{Hg}_3 \rightleftharpoons \Gamma$) и 18 – 30 ($\text{MgHg} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая, обозначенная так же, как и 19 – 22, отличается тем, что участвующая в трехфазном равновесии жидкость обогащена Mg. Кривые 19 – 22 и 18 – 30 пересекаются при температуре 627 °C. Все кривые трехфазных равновесий с участием газа нанесены ориентировочно, за исключением кривой 18 – 1, при температурах ниже 281 °C, построенной по экспериментальным данным [3].

В точке 16 (температура 558 °C) в равновесии находятся четыре фазы: $\text{Mg}_5\text{Hg}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из точки 16 выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 16 – 26 ($\text{Mg}_5\text{Hg}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Ж}$), 16 – 17 ($\text{Mg}_5\text{Hg}_3 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 16 – 15 ($\text{Mg}_2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$) и 16 – 2 ($\text{Mg}_5\text{Hg}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{Hg} \rightleftharpoons \Gamma$). Положение только двух из этих кривых определено достаточно точно: кривая 16 – 26 вертикальна, а кривая 16 – 2 ниже температур

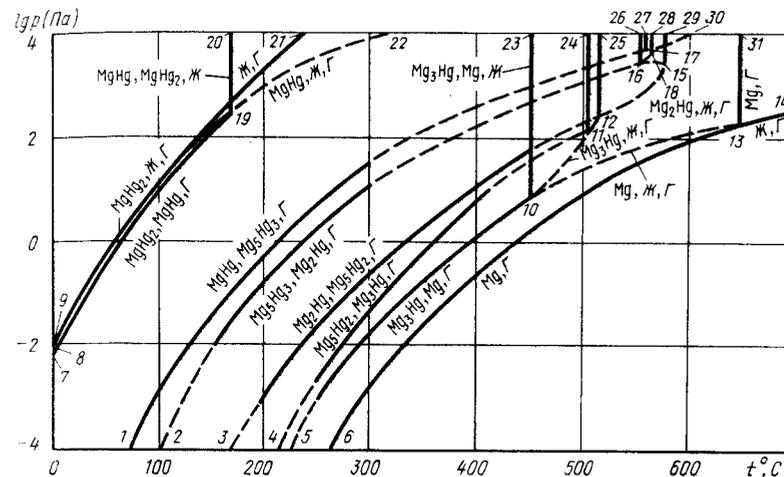


Рис. 513. p-T-диаграмма состояния системы Hg – Mg

267 °C построена по экспериментальным данным [2]. Вертикальные линии 17 – 28 и 15 – 29 соответствуют конгруэнтному плавлению Mg_5Hg_3 и Mg_2Hg .

Точка 12 (температура 519 °C, давление $\sim 2,5 \cdot 10^2$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\text{Mg}_2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Mg}_5\text{Hg}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, а кривые 12 – 25, 12 – 15, 12 – 22 и 12 – 3 – трехфазные равновесия $\text{Mg}_2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Mg}_5\text{Hg}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$, $\text{Mg}_2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, $\text{Mg}_5\text{Hg}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{Mg}_5\text{Hg}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{Hg} \rightleftharpoons \Gamma$.

Точка 11 (температура 508 °C, давление $\sim 1,5 \cdot 10^2$ Па) соответствует четырехфазному равновесию $\text{Mg}_5\text{Hg}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}_3\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки, кроме уже упомянутой кривой 12 – 11, выходят кривые трехфазных равновесий: 11 – 24 ($\text{Mg}_5\text{Hg}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}_3\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Ж}$), 11 – 10 ($\text{Mg}_3\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$) и 11 – 4 ($\text{Mg}_5\text{Hg}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}_3\text{Hg} \rightleftharpoons \Gamma$).

В точке 10 (температура 453 °C, давление ~ 6 Па) в равновесии находятся четыре фазы: $\text{Mg}_3\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Mg} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, кривые 10 – 23, 10 – 5 и 10 – 13 обозначают равновесия $\text{Mg}_3\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Mg} \rightleftharpoons \text{Ж}$, $\text{Mg}_3\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Mg} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Во всех трехфазных равновесиях с участием газа, кроме последнего, общее давление равно парциальному давлению ртути. В равновесии $\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ вблизи точки 10 газ состоит в основном из ртути, а вблизи точки 13 – из магния.

Кривые 6 – 13, 13 – 14 и 13 – 31 обозначают соответственно сублимацию, кипение и плавление чистого магния.

Характерные изобарные сечения диаграммы состояния системы Hg – Mg показаны на рис. 514.

Изобара $p = 10^2$ Па пересекает на p-T-диаграмме девять кривых трехфазных равновесий: 19 – 8, 19 – 7, 1 – 18, 2 – 16, 10 – 23, 3 – 12, 4 – 11, 10 – 11, 10 – 3. Вместе с равновесием $\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{MgHg}_2$ при -40 °C это приводит к появлению десяти горизонтальных безвариантных реакций на изобарном сечении рис. 514, а. При температуре 130 °C (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 19 – 8 на p-T-диаграмме) жидкость, содержащая 13 % (ат.) Mg, разлагается на MgHg_2 и газ. При чуть более высокой температуре, соответствующей точке пересечения изобары с кривой 19 – 7 на p-T-диаграмме, MgHg_2 разлагается на MgHg и газ. При температурах 340, 370, 480 и 490 °C (точки пересечения изобары с кривыми 1 – 18, 2 – 16, 3 – 12 и 4 – 11 на

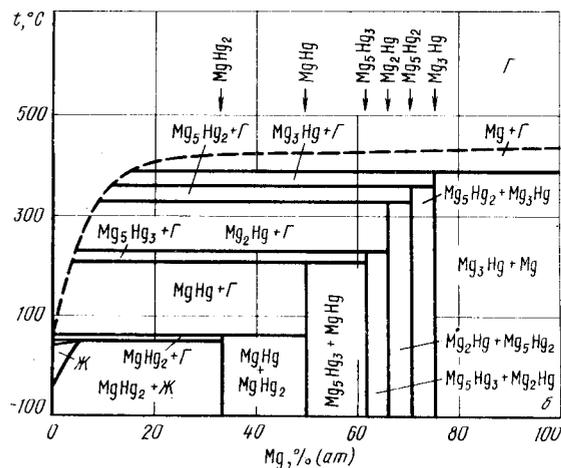
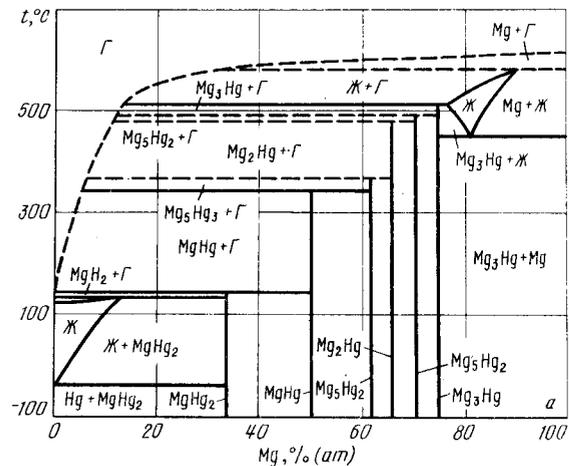


Рис. 514. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Hg – Mg при давлении 10^2 Па (а) и 1 Па (б)

p - T -диаграмме) $MgHg$, Mg_5Hg_3 , Mg_2Hg и Mg_5Hg_2 последовательно разлагаются с образованием соединений, более богатых магнием и выделением газа. При температуре 505 °С (точка пересечения изобары с кривой 10 – 11 на p - T -диаграмме) Mg_3Hg разлагается на газ и жидкость с 77 % (ат.) Mg. Область жидкости в этой части диаграммы ограничена составами 77 – 90 % (ат.) Mg и температурами 450 – 580 °С. При меньшем из этих значений температуры (точка пересечения изобары с кривой 10 – 23 на p - T -диаграмме) на диаграмме находится эвтектическая горизонталь равновесия $MgHg_3 \rightleftharpoons Mg \rightleftharpoons Ж$. При большем значении температуры (точка пересечения изобары с

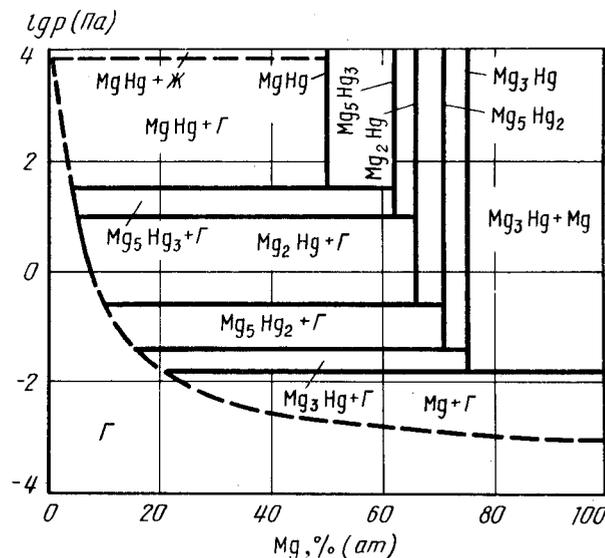


Рис. 515. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Hg – Mg при температуре 300 °С

кривой 10 – 13 на p - T -диаграмме) жидкость разлагается на газ и твердый раствор Hg в Mg.

Изобара $p = 1$ Па пересекает на p - T -диаграмме семь кривых трехфазного равновесия: 8 – 19, 7 – 19, 1 – 18, 2 – 16, 3 – 12, 4 – 11, 5 – 10. Поэтому на изобарном сечении рис. 514, б семь горизонталей безвариантных реакций. При температуре 50 °С (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 8 – 19 на p - T -диаграмме) жидкость, содержащая 6 % (ат.), разлагается на $MgHg_2$ и газ. При несколько более высокой температуре (точка пересечения изобары с кривой 7 – 19 на p - T -диаграмме) $MgHg_2$ разлагается на $MgHg$ и газ. При температурах 210, 230, 330, 360 и 390 °С (точки пересечения изобары $p = 1$ Па с кривыми 1 – 18, 2 – 16, 3 – 12, 4 – 11 и 5 – 10 на p - T -диаграмме) $MgHg$, Mg_5Hg_3 , Mg_2Hg , Mg_5Hg_2 и Mg_3Hg разлагаются с образованием соединений с меньшим содержанием ртути вплоть до твердого раствора Hg в Mg и газа.

На изотермическом сечении при температуре 300 °С (рис. 515) шесть горизонталей безвариантных реакций, соответствующих шести точкам пересечения изотермы $t = 300$ °С с кривыми трехфазных равновесий 19 – 22, 1 – 18, 2 – 16, 3 – 12, 4 – 11 и 5 – 10 на p - T -диаграмме. Жидкий раствор Mg в Hg исчезает на диаграмме при давлении $\sim 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 300$ °С с кривой 9 – 22 на p - T -диаграмме). По мере понижения давления и достижения им значений 30 ; 10 ; $2,5 \cdot 10^{-1}$; $4 \cdot 10^{-2}$; $1,5 \cdot 10^{-2}$ Па $MgHg$, Mg_5Hg_3 , Mg_2Hg , Mg_5Hg_2 и Mg_3Hg разлагаются на соединения с меньшим содержанием ртути и газ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 1: Справочник/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Г.Розельберга. – М.: Металлургиздат, 1962. – 1488 с.
2. Hilpert K. //Ber. Bunseg. Phys. Chem. 1984. Bd 88. S. 37 – 41.
3. Hilpert K. //Ber. Bunseg. Phys. Chem. 1980. Bd 84. S. 494 – 499.
4. Вязнер М.Я., Вяткин И.П., Мушков С.В. и др. //ЖФХ. 1975. Т. 48. С. 77 – 80.

РТУТЬ – МАРГАНЕЦ

Растворимость Mn в жидкой Hg составляет [1]:

$t, ^\circ\text{C}$	100	200	300	400	500
Mn, % (ат.)	0,1	0,35	1,4	3,6	6,9

В системе Hg – Mn обнаружены три соединения: Mn_2Hg_5 (тетрагональная решетка с параметрами: $a = 0,9758$ нм; $c = 0,2998$ нм); Mn_3Hg_4 и MnHg (кубическая решетка с параметром $a = 0,3314$ нм) [2 – 4]. Mn_2Hg_5 разлагается по перитектической реакции при 75°C [5].

Равновесный газ над сплавами Hg – Mn состоит в основном из паров Hg. Изотермы растворимости Hg в сплавах Hg – Mn приведены на рис. 516 [4]. Как следует из этого рисунка, соединение MnHg имеет область гомогенности $\sim 2\%$ (ат.) Mn.

Экспериментальные данные работы [4] о температурной зависимости равновесного давления диссоциации Mn_3Hg_4 и MnHg положены в основу p - T -диаграммы состояния (рис. 517).

На диаграмме рис. 517 кривая 2 – 7 соответствует кипению чистой ртути. Практически сливается с этой кривой линия 3 – 8 трехфазного равновесия $\text{Mn}_3\text{Hg}_4 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ в интервале температур $230 - 360^\circ\text{C}$, построенная по экспериментальным данным [4]. При более низком, чем это обозначено на рис. 517, давлении и температуре 75°C линия 3 – 8 заканчивается в точке четырехфазного равновесия $\text{Mn}_3\text{Hg}_4 \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{Hg}_5 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из последней в сторону еще более низких температур и давлений выходят кривые трехфазных равновесий $\text{Mn}_2\text{Hg}_5 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{Mn}_2\text{Hg}_5 \rightleftharpoons \text{Mn}_3\text{Hg}_4 \rightleftharpoons \Gamma$, а также вертикальная кривая равновесия конденсированных фаз $\text{Mn}_2\text{Hg}_5 \rightleftharpoons \text{Mn}_3\text{Hg}_4 \rightleftharpoons \text{Ж}$, участок которой 1 – 6 показан на рис. 517.

Кривые 4 – 9 и 5 – 10 обозначают трехфазные равновесия $\text{Mn}_3\text{Hg}_4 \rightleftharpoons \text{MnHg} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{MnHg} \rightleftharpoons \text{Mn} \rightleftharpoons \Gamma$.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы Hg – Mn при давлении 10^4 Па показано на рис. 518. Изобара $p = 10^4$ Па пересекает на p - T -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: 1 – 6, 3 – 8, 4 – 9 и 5 – 10. Поэтому на изобарном сечении рис. 518 четыре горизонтали безвариантных реакций. При температуре 75°C (точка

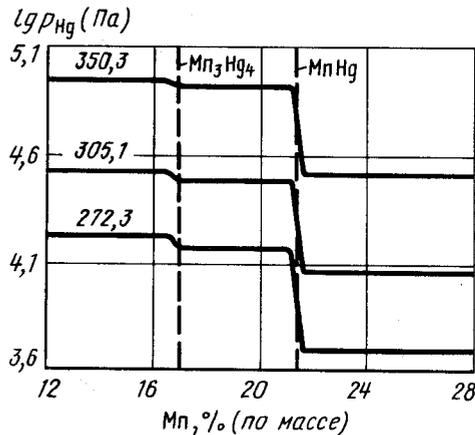


Рис. 516. Изотермы растворимости Hg в сплавах Hg – Mn (цифры у кривых – $t, ^\circ\text{C}$) [4]

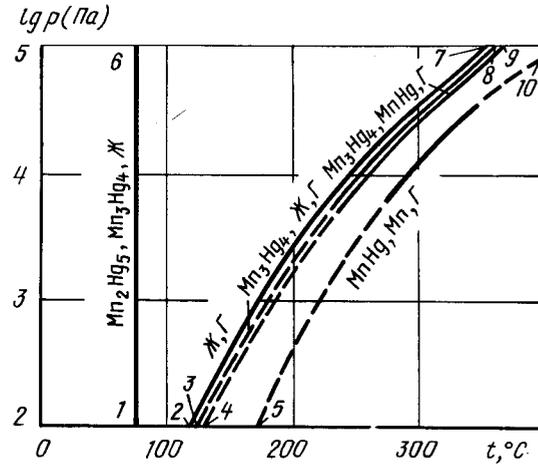


Рис. 517. p - T -диаграмма состояния системы Hg – Mn

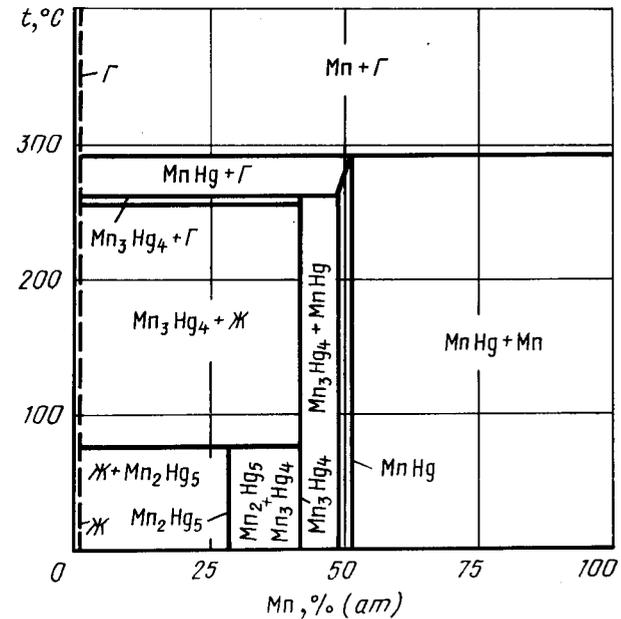


Рис. 518. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Hg – Mn при давлении 10^4 Па

пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 1 – 6 на p - T -диаграмме) в равновесии с жидкостью находятся Mn_2Hg_5 и Mn_3Hg_4 . При температуре 255 °С (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 2 – 8 на p - T -диаграмме) в равновесии с жидкостью и Mn_3Hg_4 находится газ. При несколько более высокой температуре, соответствующей точке пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 4 – 9 на p - T -диаграмме, Mn_3Hg_4 разлагается на газ и $MnHg$, содержащий ~ 49 % (ат.) Mn . При температуре 290 °С (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 5 – 10 на p - T -диаграмме) $MnHg$ с ~ 51 % (ат.) Mn разлагается на газ и твердый раствор Hg в Mn .

Изотерма $t = 300$ °С пересекает на p - T -диаграмме три кривые трехфазных равновесий, поэтому на изотермическом сечении рис. 519 три горизонтали безвариантных

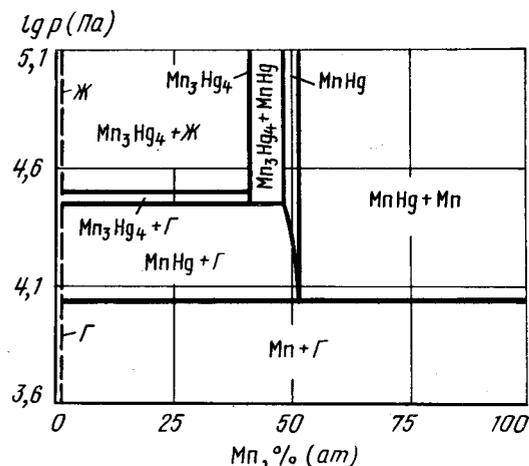


Рис. 519. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $Hg - Mn$ при температуре 300 °С

реакций. При давлении $3 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 300$ °С с кривой 3 – 9 на p - T -диаграмме) в равновесии с жидкостью и газом находится Mn_3Hg_4 . При несколько меньшем давлении, соответствующем точке пересечения изотермы $t = 300$ °С с кривой 4 – 9 на p - T -диаграмме, Mn_3Hg_4 разлагается на газ и $MnHg$, содержащий ~ 49 % (ат.) Mn . При давлении $1,2 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 300$ °С с кривой 5 – 10 на p - T -диаграмме) $MnHg$ с ~ 51 % (ат.) Mn разлагается на газ и твердый раствор Hg в Mn .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Jangg G., Palman // Z. Metallkunde. 1963. Bd 54. S. 364 – 369.
2. De Wet J.F. // Acta Cryst. 1961. V. 14. P. 733 – 738.
3. Nakagawa Y., Hori T. // J. Phys. Soc. Japan. 1962. V. 17. P. 1313 – 1314.
4. Jangg S., Steppan F. // Z. Metallkunde. 1965. Bd 56. S. 172 – 178.
5. Lihl F. // Monats. Chemie. 1955. Bd 86. S. 186 – 194.

РТУТЬ – НИКЕЛЬ

Растворимость Ni в жидкой Hg составляет [1]:

$t, ^\circ C$	550	500	450	400	350	300	250
$Ni, \%$ (ат.).....	0,029	0,022	0,019	0,015	0,011	0,0075	0,0045
$t, ^\circ C$	225	200	150	100	50		
$Ni, \%$ (ат.).....	0,0021	0,0017	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$		

В системе $Hg - Ni$ образуется одно соединение $NiHg_4$ с кубической решеткой, изотипной $PtHg_4$ [2]. Это соединение, по данным [3], различается по перитектической реакции при температуре 232 °С (по данным [4], при 225 °С).

Равновесный газ над сплавами $Hg - Ni$ состоит в основном из паров Hg . Изотерма растворимости Hg при 202,5 °С приведена на рис. 520 [3]. Как следует из рис. 520, область гомогенности $NiHg_4$ при 202,5 °С составляет 19 – 21 % (ат.) Ni [по данным [4], 20 – 25 % (ат.)].

Экспериментальные данные [4] по температурной зависимости равновесного давления диссоциации $NiHg_4$ положены в основу участка p - T -диаграммы состояния системы $Hg - Ni$ (рис. 521). На диаграмме рис. 521 кривая 1 – 6 обозначает кипение

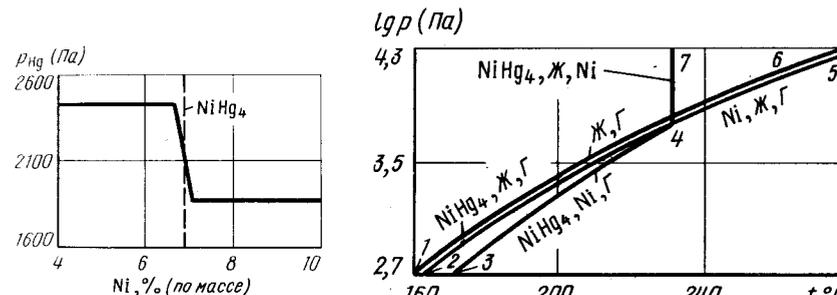


Рис. 520. Изотерма растворимости Hg в сплавах $Hg - Ni$ при температуре 202,5 °С [3]

Рис. 521. p - T -диаграмма состояния системы $Hg - Ni$

чистой ртути. В точке 4 (температура 232 °С, давление $6 \cdot 10^3$ Па) осуществляется четырехфазное равновесие $NiHg_4 \rightleftharpoons Ni \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 4 – 7 равновесия конденсированных фаз $NiHg_4 \rightleftharpoons Ni \rightleftharpoons Ж$ практически вертикальна. Кривая 4 – 2 равновесия $NiHg_4 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ практически сливается с кривой 1 – 6, так как жидкий раствор на основе ртути содержит очень мало Ni и давление равновесного пара над ним очень мало отличается от давления пара над чистой ртутью. То же самое можно сказать и о кривой 4 – 5 трехфазного равновесия $Ni \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Кривая 4 – 3 равновесия $NiHg_4 \rightleftharpoons Ni \rightleftharpoons Г$ нанесена по экспериментальным данным [4].

Характерные изобарные сечения диаграммы состояния системы $Hg - Ni$ показаны на рис. 522.

Изобара $p = 10^4$ Па пересекает на p - T -диаграмме только одну кривую трехфазного равновесия 4 – 5. При температуре 250 °С, соответствующей этой точке пересечения, на изобарном сечении рис. 522 нанесена горизонталь безвариантной реакции

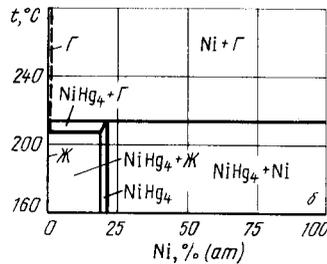
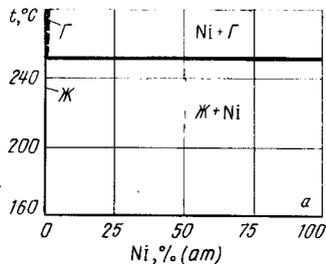


Рис. 522. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Hg – Ni при давлении 10^4 Па (а) и $3 \cdot 10^3$ Па (б)

равновесия твердого раствора на основе никеля с жидким раствором на основе ртути и газом, содержащим ртути еще больше, чем жидкий раствор.

Изобара $p = 3 \cdot 10^3$ Па пересекает на p - T -диаграмме две кривые трехфазных равновесий: 2 – 4 и 3 – 4. Поэтому на диаграмме рис. 522 две горизонтали безвариантных реакций. При температуре 225 °С (точка пересечения изобары $p = 3 \cdot 10^3$ Па с кривой 3 – 4 на p - T -диаграмме) NiHg_4 , содержащий 21 % (ат.) Ni, разлагается на твердый раствор Hg в Ni и газ. При температуре 215 °С (точка пересечения изобары $3 \cdot 10^3$ Па с кривой 4 – 2 на p - T -диаграмме) NiHg_4 , содержащий 19 % (ат.) Ni, разлагается на жидкий раствор на основе Hg и газ. В обоих случаях газ представляет собой практически чистую ртуть.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Hg – Ni при температуре 200 °С показано на рис. 523. Изотерма $t = 200$ °С пересекает на p - T -диаграмме две

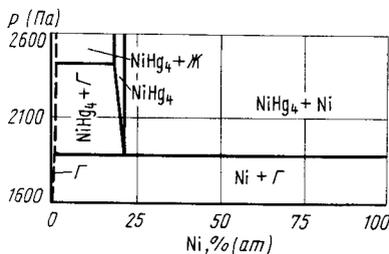


Рис. 523. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Hg – Ni при температуре 200 °С

кривые трехфазных равновесий: 2 – 4 и 3 – 4. Поэтому на диаграмме рис. 523 две горизонтали безвариантных реакций. При давлении $2,4 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы $t = 200$ °С с кривой 2 – 4 на p - T -диаграмме) в равновесии с NiHg_4 , содержащим 19 % (ат.) Ni, находятся жидкость и газ, состоящие практически из чистой ртути. По мере снижения давления растворимость Hg в NiHg_4 изменяется в соответствии с изотермой рис. 520. При давлении $1,9 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы $t = 200$ °С с кривой 3 – 4 на p - T -диаграмме) NiHg_4 , содержащий 21 % (ат.) Ni, разлагается на газ и твердый раствор Hg в Ni.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Jangg G., Palman H. // Z. Metallkunde. 1963. Bd 54. S. 364 – 369.
2. Козин П.Ф., Нугметова Р.Ш., Дерачева М.Б. Термодинамика бинарных амальгамных систем. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 343 с.
3. Jangg G., Steppan F. // Z. Metallkunde. 1965. Bd 56. S. 172 – 178.
4. Zihl F. // Z. Metallkunde. 1953. Bd 44. S. 160.

РТУТЬ – ПАЛЛАДИЙ

В системе Hg – Pd существуют соединения PdHg_4 , Pd_2Hg_5 и PdHg . Растворимость Pd в жидком Hg представлена ниже [1]:

$t, ^\circ\text{C}$	25	50	90	100	150
Pd, % (по массе).....	0,0027	0,0029	0,0047	0,0060	0,015
$t, ^\circ\text{C}$	200	238	250	300	
Pd, % (по массе).....	0,038	0,089	0,099	0,20	

По данным [2], в твердом Pd при комнатной температуре растворяется до 13 % (ат.) Hg.

Соединение PdHg_4 при температуре 90 °С по перитектической реакции разлагается на Pd_2Hg_5 и жидкий раствор Pd в Hg, а соединение Pd_2Hg_5 также по перитектической реакции при температуре 238 °С разлагается на PdHg и жидкий раствор Pd в Hg [1].

Равновесный газ над сплавами Hg – Pd состоит в основном из паров ртути. Резкие перегибы на изотермах растворимости Hg при температурах 182 и 315 °С (рис. 524) свидетельствуют об очень узких областях гомогенности соединений Pd_2Hg_5 и PdHg [1].

Данные работы [1] положены в основу p - T -диаграммы состояния системы Hg – Pd (рис. 525).

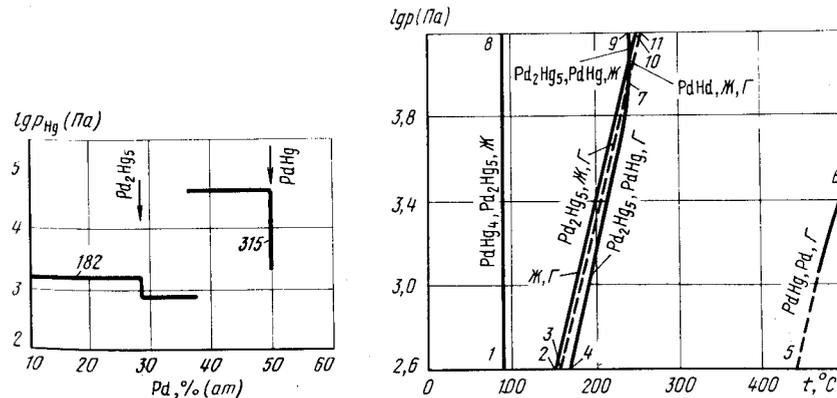


Рис. 524. Изотермы растворимости Hg в сплавах Hg – Pd (цифры у кривых – $t, ^\circ\text{C}$) [1]

Рис. 525. p - T -диаграмма состояния системы Hg – Pd

На p - T -диаграмме кривая 2 – 10 соответствует кипению чистой ртути. Точка 7 (температура 238 °С, давление 10^4 Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\text{Pd}_2\text{Hg}_5 \rightleftharpoons \text{PdHg} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 7 – 9 равновесия конденсированных фаз $\text{Pd}_2\text{Hg}_5 \rightleftharpoons \text{PdHg} \rightleftharpoons \text{Ж}$ практически вертикальна, кривая 7 – 4 равновесия $\text{Pd}_2\text{Hg}_5 \rightleftharpoons \text{PdHg} \rightleftharpoons \text{Г}$ нанесена по экспериментальным данным [1]. Кривые 7 – 11 и 7 – 3 равновесий PdHg и Pd_2Hg_5 с газом и жидкостью, состоящей практически из чистой ртути, расположены очень близко к кривой 2 – 10. Кривая 7 – 3 при низких давлениях и температуре 90 °С заканчивается в точке четырехфазного равновесия $\text{PdHg}_4 \rightleftharpoons \text{Pd}_2\text{Hg}_5 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$. Из последней выходят кривые трехфазных равновесий $\text{PdHg}_4 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$, $\text{PdHg}_4 \rightleftharpoons \text{Pd}_2\text{Hg}_5 \rightleftharpoons \text{Г}$, $\text{PdHg}_4 \rightleftharpoons \text{Pd}_2\text{Hg}_5 \rightleftharpoons \text{Ж}$. Высокотемпературный участок последней вертикальной кривой показан на рис. 525 (кривая 1 – 8).

Кривая 5 – 6 трехфазного равновесия $\text{PdHg} \rightleftharpoons \text{Pd} \rightleftharpoons \text{Г}$ при давлениях $1 \cdot 10^3$ – $4 \cdot 10^3$ Па построена по экспериментальным данным [1].

Изобарные сечения диаграммы состояния системы Hg – Pd при давлениях выше 10^4 Па (выше точки 7 на p - T -диаграмме) содержат две перитектические горизонталы, а ниже 10^4 Па одну.

Характерное изобарное сечение p - T -диаграммы состояния при давлении $2 \cdot 10^3$ Па показано на рис. 526. Изобара $p = 2 \cdot 10^3$ Па пересекает на p - T -диаграмме рис. 525 четыре кривые трехфазных равновесий: 1 – 8, 3 – 7, 4 – 7 и 5 – 6. Поэтому на изобарном сечении рис. 526 четыре горизонтали безвариантных реакций. При температуре 90 °С (точка пересечения изобары $p = 2 \cdot 10^3$ Па с кривой 1 – 8 на p - T -диаграмме) на изобарное сечение нанесена горизонталь перитектической реакции разложения PdHg_4 . При температуре 200 °С (точка пересечения изобары $p = 2 \cdot 10^3$ Па с кривой

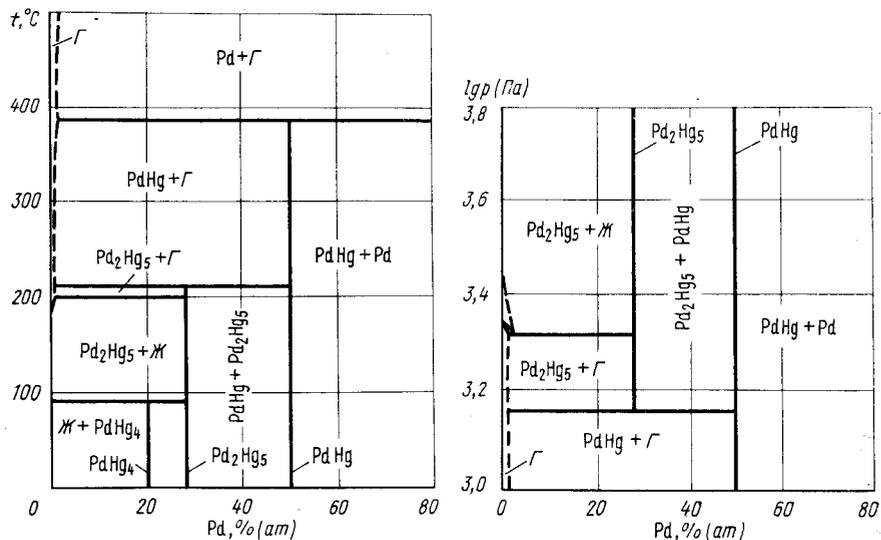


Рис. 526. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Hg – Pd при давлении $2 \cdot 10^3$ Па

Рис. 527. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Hg – Pd при температуре 200 °С

3 – 7 на p - T -диаграмме) в равновесии с Pd_2Hg_5 находятся газ и жидкий раствор Pd в Hg . При температуре 210 °С (точка пересечения изобары $p = 2 \cdot 10^3$ Па с кривой 4 – 7 на p - T -диаграмме) Pd_2Hg_5 разлагается на PdHg с выделением паров ртути, а при температуре 385 °С (точка пересечения изобары $p = 2 \cdot 10^3$ Па с кривой 5 – 6 на p - T -диаграмме) PdHg разлагается на газ и твердый раствор Hg в Pd .

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Hg – Pd при температуре 200 °С показано на рис. 527. Изотерма $t = 200$ °С пересекает на p - T -диаграмме две кривые трехфазных равновесий: 3 – 7 и 4 – 7. Поэтому на изотермическом сечении рис. 527 две горизонталы безвариантных реакций. При давлении $2 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы $t = 200$ °С с кривой 3 – 7 на p - T -диаграмме) Pd_2Hg_5 находится в равновесии с жидкостью и газом. При давлении $1,5 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы $t = 200$ °С с кривой 4 – 7 на p - T -диаграмме) Pd_2Hg_5 разлагается на PdHg и газ. Разложение PdHg при температуре 200 °С происходит при гораздо более низких давлениях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Jangg G., Gröll W. // Z. Metallkunde. 1965. Bd. 56. S. 232 – 234.
2. Terada K., Cagle F.W. // Acta Crystallogr. 1961. V. 14. P. 1299 – 1305.

РТУТЬ – ПЛАТИНА

В системе Hg – Pt достоверно установлено существование соединений: PtHg_4 (кубическая решетка с параметром $a = 0,618$ нм), PtHg_2 (тетрагональная решетка с параметрами: $a = 0,468$ нм, $c = 0,291$ нм), PtHg (тетрагональная решетка с параметрами: $a = 0,420$ нм, $c = 0,382$ нм) [1].

Сведения о фазовых равновесиях в системе Hg – Pt при низких температурах противоречивы. По данным термического анализа, фазы PtHg_4 , PtHg_2 и PtHg устойчивы при низких температурах и разлагаются последовательно при ~ 160 , ~ 245 и ~ 480 °С по перитектическим реакциям [1]. По более поздним данным измерения давления пара Hg [2], фазы PtHg_2 и PtHg_4 неустойчивы при низких температурах и разлагаются при температурах ~ 240 и 180 °С по перитектоидным реакциям на PtHg и PtHg_2 [2].

В связи с отсутствием ясности в фазовых переходах при низких температурах в дальнейшем будут рассмотрены равновесия только в области температур 230 – 390 °С и давлений 10^3 – 10^5 Па.

Равновесный газ над сплавами Hg – Pt состоит в основном из паров Hg . На изотермах растворимости Hg при температурах 200 – 360 °С [2] обнаружены четкие перегибы, соответствующие соединениям PtHg_4 , PtHg_2 и PtHg . Других соединений в исследованном интервале температур и давлений обнаружено не было.

Данные [2] о температурной зависимости давления диссоциации амальгам платины представлены на p - T -диаграмме рис. 528. На этой диаграмме кривая 4 – 11 представляет кипение чистой Hg , кривая 5 – 12 – трехфазное равновесие $\text{PtHg}_4 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$, кривая 1 – 6 – трехфазное равновесие $\text{PtHg}_4 \rightleftharpoons \text{PtHg}_2 \rightleftharpoons \text{Г}$. При температурах и давлениях выше точки 6 характер фазовых равновесий точно не установлен. Кривая 6 – 10 соответствует диссоциации сплава с 24,28 % (по массе) Pt , а кривая 6 – 9 – диссоциации сплава с 25,08 % (по массе) Pt [2].

Кривые 2 – 8 и 3 – 7 обозначают положение трехфазных равновесий $\text{PtHg}_2 \rightleftharpoons \text{PtHg} \rightleftharpoons \text{Г}$ и $\text{PtHg} \rightleftharpoons \text{Pt} \rightleftharpoons \text{Г}$.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы Hg – Pt при давлении 10^4 Па

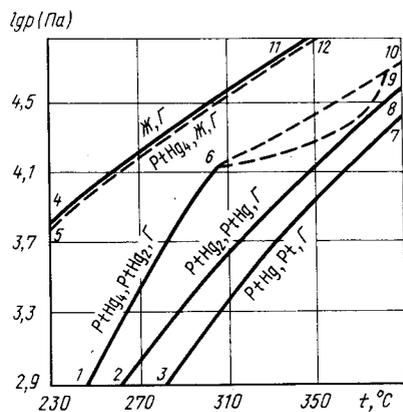


Рис. 528. p - T -диаграмма состояния системы Hg - Pt [2]

Рис. 529. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Hg - Pt при давлении 10^4 Па

показано на рис. 529. Изобара $p = 10^4$ Па пересекает на p - T -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: 5 - 12, 1 - 6, 2 - 8 и 3 - 7. Поэтому на изобарном сечении рис. 529 четыре горизонтали безвариантных реакций. При температуре 250 °C (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 5 - 12 на p - T -диаграмме) в равновесии с $PtHg_4$ находятся жидкость и газ, состоящие практически из чистой ртути. При температуре 300 °C (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 1 - 6 на p - T -диаграмме) $PtHg_4$ разлагается на $PtHg_2$ и газ. При температуре 340 °C (точка пересечения

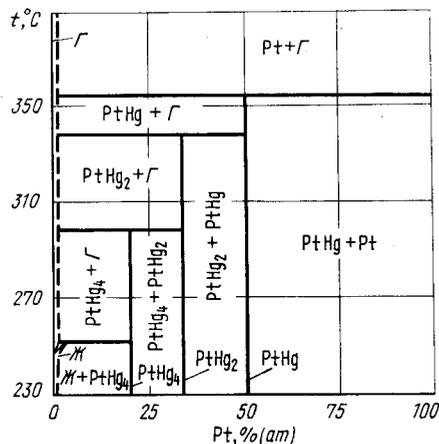
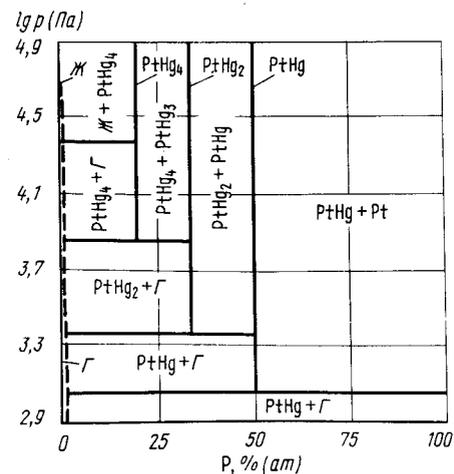


Рис. 530. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Hg-Pt при температуре 290 °C

изобары $p = 10^4$ Па с кривой 2 - 8 на p - T -диаграмме) $PtHg_2$ разлагается на $PtHg$ и газ, а при температуре 355 °C (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 3 - 7 на p - T -диаграмме) $PtHg$ в свою очередь разлагается на твердый раствор Hg в Pt и газ.

Изотерма $t = 290$ °C пересекает на p - T -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: 5 - 12, 1 - 6, 2 - 8 и 3 - 7. Поэтому на изотермическом сечении рис. 530 четыре горизонтали безвариантных реакций. При давлении $2,5 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 290$ °C с кривой 5 - 12 на p - T -диаграмме) в равновесии с $PtHg_4$ находятся газ и жидкий раствор Pt в Hg. При давлениях $4,5 \cdot 10^3$ Па; $2,2 \cdot 10^3$ Па и $1,1 \cdot 10^3$ Па (точки пересечения изотермы $t = 290$ °C с кривыми 1 - 6, 2 - 8 и 3 - 7) происходит последовательное разложение $PtHg_4$ на $PtHg_2$ и газ, $PtHg_2$ - на $PtHg$ и газ, $PtHg$ - на твердый раствор Hg в Pt и газ. Во всех равновесиях газ представляет собой практически чистые пары ртути.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 2: Справочник/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Л.Розельберга. - М.: Metallurgizdat, 1962. - 1487 с.
2. Jangg G., Steppan K. //Z. Metallkunde. 1965. Bd 56. S. 172 - 178.

РТУТЬ - СЕРА

В системе Hg - S образуется одно соединение: HgS . Этот сульфид имеет три модификации. При низких температурах устойчива модификация со структурой типа киновари - циннабарит (ЦН), гексагональная решетка, $a = 0,4148 - 0,4162$ нм, $c = 0,9496 - 0,9532$ нм. При средних температурах устойчива модификация со структурой типа сфалерита - метациннабарит (МЦН), кубическая решетка, $a = 0,5852$ нм. При высоких температурах устойчив γ - HgS - гиперциннабарит (ГЦН) [1, 2].

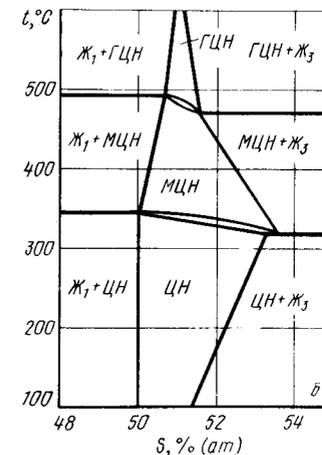
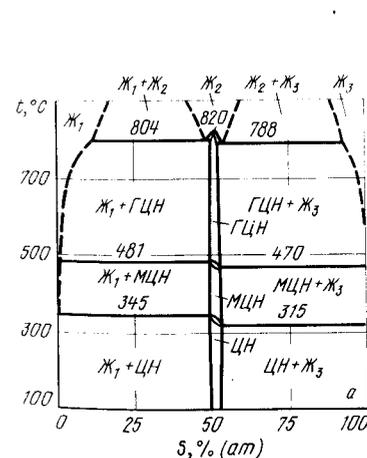


Рис. 531. Проекция линий максимальной растворимости системы Hg - S на плоскость температура - состав в области концентрации 0 - 100 % VS (а) и 49 - 55 % (ат.) S (б) [2]

Сульфид HgS плавится конгруэнтно при температуре 820 °С. В системе Hg – S образуются две монотектики между жидким HgS (J_2) и жидкими растворами на основе ртути (J_1) и серы (J_3). Температуры фазовых переходов и равновесные составы конденсированных фаз обозначены на проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (рис. 531) [2].

Равновесный газ над конденсированными фазами системы Hg – S состоит в основном из атомов Hg и молекул S_2 . Сульфид HgS испаряется конгруэнтно, степень диссоциации HgS в газе близка к 1. В обзоре [3] данных по испарению HgS рекомендованы следующие температурные зависимости общего давления пара при испарении HgS:

$$\lg p_{\text{общ}} (\text{Па}) = -6200/T + 10,391 (227 - 427 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg p_{\text{общ}} (\text{Па}) = -5814/T + 11,878 (501 - 651 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

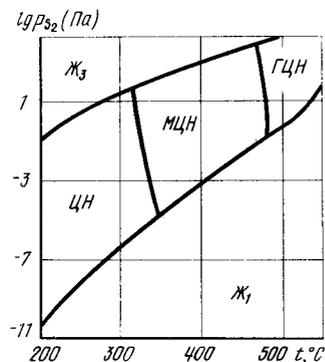


Рис. 532. p_{S_2} - T -диаграмма состояния системы Hg – S [2]

Отсутствие данных по общему давлению газа над двухфазными сплавами не позволяет предложить достоверную p - T -диаграмму состояния. p_{S_2} - T -диаграмма состояния системы Hg – S представлена на рис. 532 [2].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. – М.: Наука, 1975. – 220 с.
2. Potter R.W., Barnes H.L. // Amer. Mineralogist. 1978. V. 63. P. 1143 – 1152.
3. Новоселова А.В., Пашинкин А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. – М.: Наука, 1978. – 110 с.

РТУТЬ – САМАРИЙ

Растворимость Hg в твердом Sm не обнаружена, растворимость Sm в жидкой Hg составляет около 0,1 % (по массе) при температуре 150 °С и 1 % (по массе) при температуре 450 °С [1]. В системе Hg – Sm известны четыре соединения: $SmHg_4$ (кубическая решетка с параметром $a = 1,0820$ нм); $SmHg_3$ (гексагональная решетка с параметрами: $a = 0,3312$ нм, $c = 0,4905$ нм); $SmHg_2$ (гексагональная решетка с параметрами: $a = 0,4874$ нм, $c = 0,3499$ нм) и $SmHg$ (кубическая решетка с параметром $a = 0,3731$ нм) [2].

Изобарное сечение диаграммы состояния системы Hg – Sm при давлении 10^5 Па, по данным работы [1], приведено на рис. 533.

Равновесный газ над сплавами Hg – Sm состоит в основном из паров ртути, парциальное давление которых может быть приравнено общему давлению газа. Изотермы растворимости Hg в сплавах Hg – Sm, приведенные на рис. 534 [3], свидетельствуют об очень узких областях гомогенности соединений $SmHg_3$, $SmHg_2$ и $SmHg$.

Участок p - T -диаграммы состояния системы Hg – Sm в интервале температур 250 – 400 °С и давлений $2 \cdot 10^3$ – $8 \cdot 10^4$ Па показан на рис. 535 [3]. В указанных интервалах нет точек четырехфазного равновесия. Кривая 5 – 8 на рис. 535 представляет кипение чистой ртути. Кривая 4 – 9 трехфазного равновесия $SmHg_3 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ практически сливается с кривой 5 – 8. Кривые 3 – 10, 1 – 7 и 2 – 6 обозначают соответственно положения трехфазных равновесий $SmHg_3 \rightleftharpoons SmHg_2 \rightleftharpoons Г$, $SmHg_2 \rightleftharpoons SmHg \rightleftharpoons Г$ и $SmHg \rightleftharpoons Sm \rightleftharpoons Г$.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы Hg – Sm при давлении 10^4 Па показано на рис. 536. Это сечение отличается от сечения рис. 533 только температурами разложения соединений $SmHg_3$, $SmHg_2$ и $SmHg$. Положение горизонталей безвариантного разложения этих соединений на более богатые Sm соединения и газ задается точками пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривыми 3 – 10, 1 – 7 и 2 – 6 на

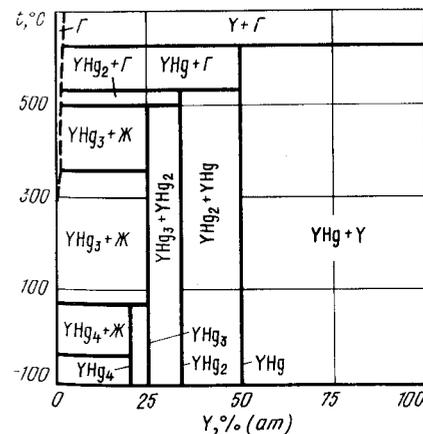


Рис. 533. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Hg – Sm при давлении 10^5 Па [1]

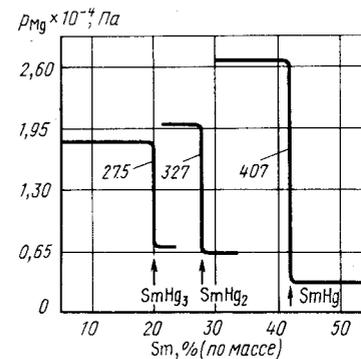


Рис. 534. Изотермы растворимости Hg в сплавах Hg – Sm (цифры у кривых – t , °С) [3]

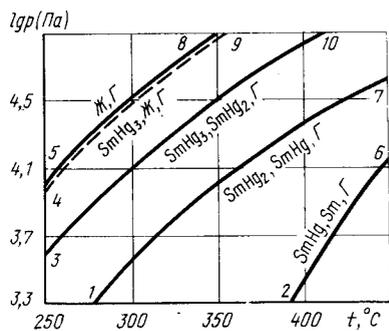


Рис. 535. p - T -диаграмма состояния системы Hg - Sm [3]

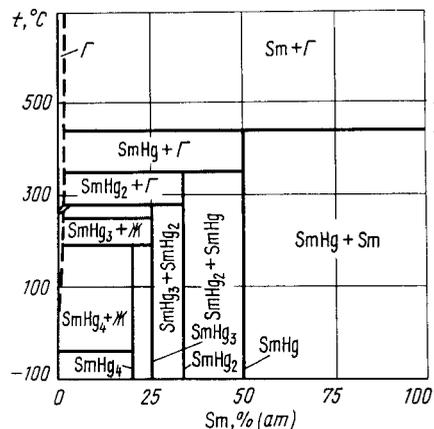


Рис. 536. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Hg - Sm при давлении 10^4 Па

p - T -диаграмме. Жидкий раствор Sm в Hg разлагается на SmHg_3 и газ при температуре 255°C (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 4 - 9 на p - T -диаграмме), что примерно на 2° выше температуры кипения Hg при этом давлении [3].

На изотермическом сечении диаграммы состояния системы Hg - Sm при температуре 400°C (рис. 537) три горизонтали безвариантных реакций, так как изотерма $t = 400^\circ\text{C}$ пересекает на p - T -диаграмме три кривые трехфазных равновесий: 3 - 10, 1 - 7 и 2 - 6. При давлении $6,5 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 400^\circ\text{C}$ с кривой 3 - 10 на p - T -диаграмме) SmHg_3 разлагается на SmHg_2 и газ; при давлении $2,2 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 1 - 7 на p - T -диаграмме) SmHg_2 разлагается на SmHg и газ; при давлении $2,2 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 2 - 6 на p - T -диаграмме) SmHg разлагается на твердый раствор Hg в Sm и газ.

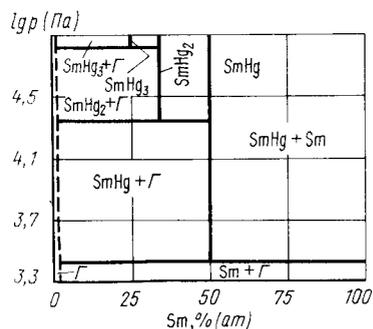


Рис. 537. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Hg - Sm при температуре 400°C

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kirchmayer H.R., Lugscheider W. // Z. Metallkunde. 1966. Bd 57. S. 725 - 728.
2. Kirchmayer H.R. // Acta Physica Austriaca. 1964. Bd 18. S. 193 - 204.
3. Kirchmayer H.R., Jangg G. // Monatshefte für Chemie. 1965. Bd 96.

РТУТЬ - ТЕЛЛУР

Растворимость ртути в твердом теллуре и теллура в жидкой ртути очень мала. Последняя составляет $0,001$ - $0,8\%$ (ат.) Te при температуре 230 - 350°C [1].

В системе ртуть - теллур образуется одно соединение: HgTe . При нормальном давлении это соединение (HgTel) имеет кубическую решетку с параметром $a = 0,646$ нм, при высоком давлении (HgTell) - гексагональную решетку с параметрами: $a = 0,446$, $c = 0,917$ нм [2].

Подробный обзор работ по условиям равновесия в системе ртуть - теллур, опубликованных до 1974 г., дан в монографии [3].

Проекция линий максимальной растворимости системы ртуть - теллур на плоскость температура - состав для всего интервала концентрации показана на рис. 538, а [3, 4], а для области вблизи HgTe - на рис. 538, б [5].

Испарение HgTe происходит инконгруэнтно [3, 6]. Степень диссоциации HgTe в газовой фазе равна практически 100% , причем парциальное давление ртути почти на два порядка выше парциального давления теллура. На рис. 539 показано равновесное давление ртути в области гомогенности HgTe для разных интервалов температуры. Положение линии p - p -перехода на рис. 539 практически совпадает с данными работы [9] и несколько ниже данных работы [5].

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить p - T -диаграмму состояния системы ртуть - теллур (рис. 540). На диаграмме рис. 540 кривая 4 - 5

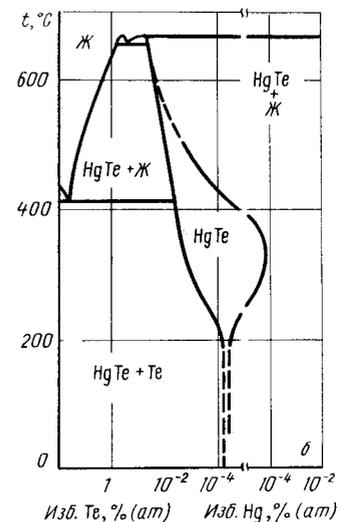
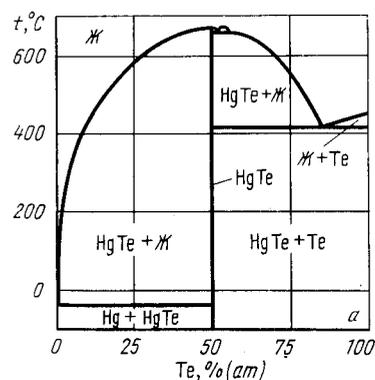


Рис. 538. Проекция линий максимальной растворимости системы Hg - Te для всего интервала концентраций (а) [3, 4] и для области вблизи HgTe (б) [5]

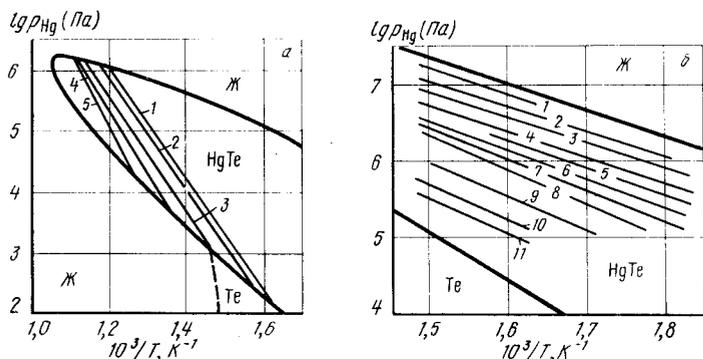


Рис. 539. Равновесное давление ртути внутри области гомогенности HgTe по данным работы [7] (а) и [8] (б):

а - 1 - 5 - изоконцентраты для составов p -типа с концентрациями носителей тока $4,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (1); $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (2); $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (3); $7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (4); $8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (5); б - 1 - 3 - изоконцентраты составов n -типа; 4 - граница n - p -перехода; 5 - 11 - изоконцентраты p -типа; 1 - $5,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 2 - $3,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 3 - $1,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 5 - $1,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 6 - $1,8 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$; 7 - $3,5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$; 8 - $5,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 9 - $1,2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$; 10 - $2,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 11 - $3,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$

представляет температурную зависимость равновесного давления пара над чистым жидким теллуром [10], а кривая 3 - 13 - плавление теллура.

Точка 6 (температура 410 °С, давление 10^3 Па) [3] обозначает положение четырехфазного равновесия HgTe $\rightleftharpoons \text{Te} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 1 - 6 (HgTe $\rightleftharpoons \text{Te} \rightleftharpoons \Gamma$), 6 - 12 (HgTe $\rightleftharpoons \text{Te} \rightleftharpoons \text{Ж}$), 6 - 9 (HgTe $\rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$) и 6 - 2 (Te $\rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая заканчивается в тройной точке

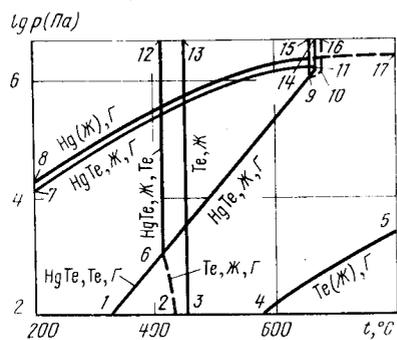
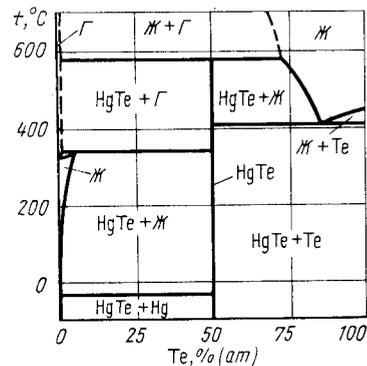


Рис. 540. p - T -диаграмма состояния системы Hg - Te

Рис. 541. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Hg - Te при давлении 10^5 Па



чистого теллура, находящейся при давлении более низком, чем это показано на рис. 540.

В точке 9 (температура 664 °С [4], давление $\sim 10^6 \text{ Па}$) в равновесии находятся четыре фазы: HgTe $\rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Критическая точка расслоения 10 нанесена ориентировочно, как и кривые расслоения 10 - 16 трехфазного равновесия HgTe $\rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2$, 9 - 15 трехфазного равновесия $\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$, 10 - 9. Кривая 9 - 11 равновесия HgTe $\rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ является продолжением кривой 6 - 9 и заканчивается в точке максимума 11. Касательной к этой точке является вертикальная кривая 10 - 16 конгруэнтного плавления HgTe, кривая 11 - 7 трехфазного равновесия HgTe $\rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ проходит через пологий максимум при давлении $1,9 \cdot 10^6 \text{ Па}$ и температуре 643 - 656 °С [11]. Участвующие в этом равновесии HgTe и Ж насыщены ртутью в отличие от равновесия 6 - 9, где они насыщены теллуром. Заканчивается кривая 11 - 7 в точке четырехфазного равновесия HgTe $\rightleftharpoons \text{Hg} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ при температуре, близкой к тройной точке ртути. Кривая 8 - 17 равновесного давления пара над чистой жидкой ртутью практически сливается с кривой 7 - 11 [8, 10].

Изобарное сечение диаграммы состояния системы ртуть - теллур при давлении 10^5 Па представлено на рис. 541.

Изобара $p = 10^5 \text{ Па}$ пересекает на p - T -диаграмме три кривые трехфазных равновесий: 7 - 11, 6 - 12 и 6 - 9. Если учесть, что при низкой температуре изобара $p = 10^5 \text{ Па}$ пересекает еще одну кривую трехфазного равновесия Hg $\rightleftharpoons \text{HgTe} \rightleftharpoons \text{Ж}$, то на изобарном сечении должны быть четыре горизонтали безвариантных реакций. Две из этих реакций с участием только конденсированных фаз на рис. 538 и 541 имеют одинаковый вид. Горизонталь при температуре 580 °С соответствует точке пересечения изобары $p = 10^5 \text{ Па}$ с кривой 6 - 9 на p - T -диаграмме. При этой температуре HgTe разлагается на жидкость, содержащую 73 % (ат.) Te, и газ, состоящий в основном из ртути. При температуре 340 °С (точка пересечения изобары $p = 10^5 \text{ Па}$ с кривой 7 - 11 на p - T -диаграмме) жидкость, содержащая 5 % (ат.), разлагается на HgTe и газ. В интервале температур 340 - 580 °С состав HgTe определяется точками пересечения изобары $p = 10^5 \text{ Па}$ с изоконцентратами рис. 539, а и б.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы ртуть - теллур при температуре 420 °С показано на рис. 542.

Изотерма $t = 420 \text{ °С}$ пересекает на p - T -диаграмме три кривые трехфазных равновесий: 7 - 11, 6 - 9 и 6 - 2. Поэтому на изотермическом сечении рис. 542 три гори-

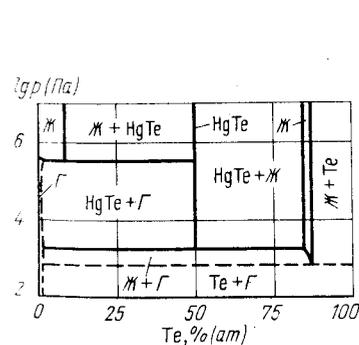


Рис. 542. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Hg - Te при температуре 420 °С

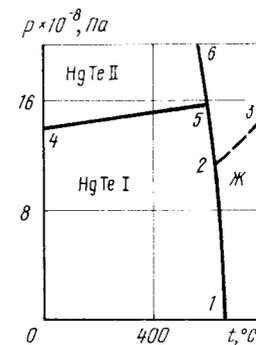


Рис. 543. Влияние высокого давления на фазовые превращения HgTe

зонти безвариантных реакций. При давлении $3 \cdot 10^5$ Па (точка пересечения изотермы $t = 420$ °С с кривой 7 – 11 на p - T -диаграмме) жидкость, содержащая 8 % (ат.) Те, разлагается на HgTe и газ. При давлении $1,7 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы $t = 420$ °С с кривой 6 – 9 на p - T -диаграмме) HgTe разлагается на газ, содержащий в основном пары ртути, и жидкость с 83 % (ат.) Те. Состав HgTe в интервале давлений $1,7 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^5$ Па определяется точками пересечения изотермы $t = 420$ °С с изоконцентрами рис. 539. При давлении $\sim 10^2$ Па (точка пересечения изотермы $t = 420$ °С с кривой 6 – 2 на p - T -диаграмме) жидкость, содержащая 87 % (ат.), разлагается на твердый раствор ртути в теллуре и газ.

Диаграммы рис. 539, а и б, если исключить из них изоконцентраты, представляют собой p - T -диаграммы состояния. Области существования HgTe, Ж и Те обозначены на самих рисунках.

Влияние высокого давления (до $2 \cdot 10^9$ Па) на фазовые превращения HgTe представлено на рис. 543 [12 – 14]. Температура плавления ртути снижается с увеличением давления. Кривая плавления состоит из двух линейных участков: 1 – 2 и 2 – 5 – 6 с точкой излома при $t = 634$ °С, $p = 1,1 \cdot 10^9$ Па [12]. Природа этой точки, как и пунктирной границы 2 – 3 в области жидкости, еще не получила убедительного объяснения. Переход HgTeI \rightleftharpoons HgTeII при комнатной температуре наблюдается при давлении $\sim 1,4 \cdot 10^9$ Па [12, 14]. С увеличением давления температура этого перехода увеличивается.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Rajackowska A., Dzinba Z.* // J. Crystal Growth. 1971. V. 11. P. 2 – 28.
2. *Шанк Ф.* Структуры двойных сплавов: Справочник/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Л.Розельберга. – М.: Металлургия, 1973. – 759 с.
3. *Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В.* и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. – М.: Наука, 1975. – 219 с.
4. *Delves R.T., Lewis B.* // J. Phys. Chem. Sol. 1963. V. 24. P. 549 – 553.
5. *Левицкая Т.Н., Ванюков А.В., Крестовников А.Н., Быханов И.М.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6. № 5. С. 849 – 854.
6. *Новоселова А.В., Пашинкин А.С.* Давление пара летучих халькогенидов металлов. – М.: Наука, 1978. – 110 с.
7. *Straus A.J., Brebrick R.F.* // J. Phys. Chem. Sol. 1970. V. 31. P. 2293 – 2297.
8. *Kagoŋani T.* // J. Japan Inst. Metals. 1985. V. 49. P. 1037 – 1044.
9. *Robot H.* // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. P. 85 – 89.
10. *Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В.* Фазовые диаграммы простых веществ. – М.: Наука, 1980. – 272 с.
11. *Brebrick R.F., Straus A.J.* // J. Phys. Chem. Sol. 1965. V. 26. P. 989 – 993.
12. *Омельченко А.В., Сошников В.Н.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 4. С. 685 – 686.
13. *Jajaraman A., Klement W., Kennedy G.C.* // Phys. Rev. 1963. V. 130. № 6. P. 2277 – 2280.
14. *Lacam A., Peyronnean J.* // Chem. Phys. Letters. 1973. V. 18. P. 129 – 132.

РТУТЬ – ТОРИЙ

Растворимость Th в жидкой Hg составляет [1]:

t , °С	400	350	300	250	200	150	100	20
Hg, % (ат.)	0,035	0,03	0,026	0,017	0,009	0,008	0,004	0,0013

В системе Hg – Th установлено существование трех соединений: ThHg₃ (гексагональная решетка, параметры: $a = 0,3364$ нм, $c = 0,4907$ нм); ThHg₂; ThHg (кубическая решетка с параметром $a = 0,480$ нм) [2, 3].

Равновесный газ над сплавами Hg – Th состоит в основном из паров Hg. Изотермы растворимости Hg в сплавах Hg – Th при температурах 351, 473 и 507 °С приведены на рис. 544 [2]. Небольшой наклон изотерм в однофазных областях свидетельствует о заметной области гомогенности ThHg и особенно ThHg₃.

Хотя в работе [2] непосредственно не указывается, что в равновесии с жидкой Hg находится ThHg₃, а в равновесии с твердым Th – ThHg, из приведенных изотерм следует наличие именно этих двухфазных равновесий. Это свидетельствует о том, что при исследованных значениях температуры 200 – 700 °С и давления $10^2 - 10^5$ Па никаких других соединений, кроме ThHg₃, ThHg₂ и ThHg, нет.

Приведенные в работе [2] экспериментальные данные о температурной зависимости давления паров Hg при диссоциации амальгам тория представляют собой участок p - T -диаграммы состояния системы Hg – Th (рис. 545).

В обозначенном на диаграмме рис. 545 интервале температуры и давления в системе Hg – Th нет точек четырехфазного равновесия. Кривая 5 – 6 рис. 545 соответствует кипению чистой ртути [4]. Практически сливается с этой кривой линия трехфазного равновесия ThHg₃ \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г. Кривые 1 – 8, 2 – 9 и 3 – 10 обозначают соответственно трехфазные равновесия: ThHg₃ \rightleftharpoons ThHg₂ \rightleftharpoons Г, ThHg₂ \rightleftharpoons ThHg \rightleftharpoons Г и ThHg \rightleftharpoons Th \rightleftharpoons Г.

Типичные изобарные сечения диаграммы состояния системы при давлениях 10^5 и 10^3 Па показаны на рис. 546.

Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p - T -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: 4 – 7, 1 – 8, 2 – 9 и 3 – 10. Поэтому на изобарном сечении рис. 546, а

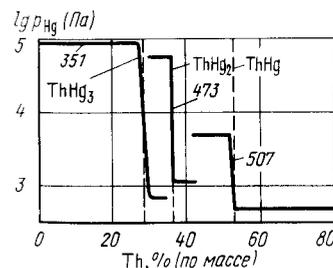


Рис. 544. Изотермы растворимости Hg в сплавах Hg – Th (цифры у кривых – t , °С) [2]

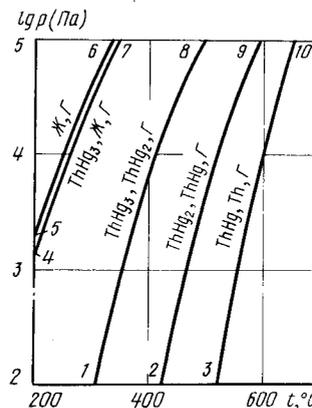


Рис. 545. Участок p - T -диаграммы состояния системы Hg – Th [2]

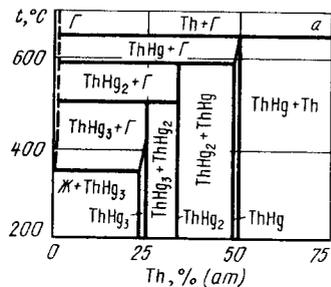
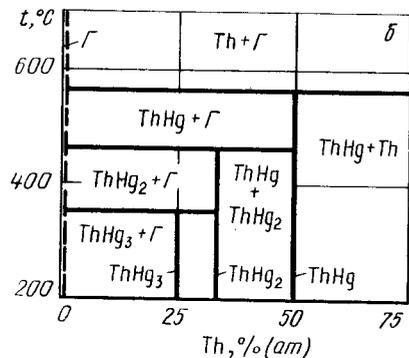


Рис. 546. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Hg – Th при давлении 10^5 Па (а) и 10^3 Па (б)



четыре горизонтали безвариантных реакций. При температуре 350°C (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 4 – 7 на p - T -диаграмме) жидкий раствор Th в Hg разлагается на ThHg_3 и газ, как в этом, так и в последующих равновесиях газ состоит практически из чистого Hg. При температуре 493°C (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 1 – 8 на p - T -диаграмме) ThHg_3 разлагается на ThHg_2 и газ. Участвующий в этом равновесии ThHg_3 содержит примерно на 2 % (ат.) меньше Hg, чем ThHg_2 , участвующий в предыдущем трехфазном равновесии (см. рис. 544). При температуре 592°C (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 2 – 9 на p - T -диаграмме) ThHg_2 разлагается на ThHg и газ, а при температуре 653°C (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 3 – 10 на p - T -диаграмме) ThHg разлагается на Th и газ. Область гомогенности ThHg составляет $\sim 1\%$ (ат.) Hg.

Изобара $p = 10^3$ Па пересекает на p - T -диаграмме три кривые трехфазных равновесий: 1 – 8, 2 – 9 и 3 – 10. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 546, б три горизонтали безвариантных реакций. При температуре 350°C (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 1 – 8 на p - T -диаграмме) ThHg_3 разлагается на газ и ThHg_2 . Область гомогенности ThHg_3 примерно в 10 раз меньше, чем при давлении 10^5 Па (см. рис. 544). При температурах 480 и 560°C (точки пересечения изобары

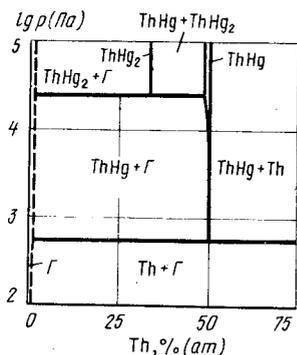


Рис. 547. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Hg – Th при температуре 450°C

$p = 10^5$ Па с кривыми 8 – 9 и 3 – 10 на p - T -диаграмме) ThHg_2 разлагается на ThHg и газ, а ThHg разлагается на Th и газ. Область гомогенности ThHg при давлении 10^3 Па примерно в 3 раза меньше, чем при давлении 10^5 Па (см. рис. 544). Жидкого раствора Th в Hg при давлении 10^3 Па в указанном на рис. 546, б интервале температур не существует.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Hg – Th при температуре 450°C представлено на рис. 547. Изотерма $t = 450^\circ\text{C}$ пересекает на p - T -диаграмме две кривые трехфазных равновесий: 1 – 8 и 2 – 9. Поэтому на диаграмме рис. 547 две горизонтали безвариантных реакций. При давлении $2,5 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 450^\circ\text{C}$ с кривой 1 – 8 на p - T -диаграмме) ThHg_2 разлагается на газ и ThHg , а при давлении $5 \cdot 10^2$ Па (точка пересечения изотермы $t = 450^\circ\text{C}$ с кривой 2 – 9 на p - T -диаграмме) ThHg разлагается на Th и газ. Область гомогенности ThHg и изменение растворимости Hg в ThHg при уменьшении давления от $2,5 \cdot 10^4$ Па до $5 \cdot 10^2$ Па могут быть оценены из данных рис. 544.

Если на диаграмме рис. 545 по оси ординат отложить давление паров Hg и исключить из него кривую 5 – 6, то получим диаграмму системы Hg – Th первого рода в координатах $p_{\text{Hg}}-T$ ($p_{\text{общ}} > 10^5$ Па). Тогда левее кривой 4 – 7 будет расположена область существования жидких растворов Th в Hg, между кривыми 4 – 7 и 1 – 8 – область существования ThHg_2 , между кривыми 2 – 9 и 3 – 10 – область существования ThHg . Правее кривой 3 – 10 будет существовать твердый раствор Hg в Th.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Jangg G., Palman H. // Z. Metallkunde. 1963. Bd 54. S. 364 – 369.
2. Jangg G., Steppan F. // Z. Metallkunde. 1965. Bd 56. S. 172 – 178.
3. Domagala R.F., Elliot E.P., Rostokker W. // Trans. AIME. 1954. V. 212. P. 96 – 100.
4. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. – М.: Наука, 1980. – 272 с.

РТУТЬ – УРАН

Растворимость U в Hg в интервале температур $20 - 356^\circ\text{C}$ определяется уравнением [1, 2]

$$\ln x_U = -3121/T + 0,23782,$$

где x_U – атомная доля урана.

В системе Hg – U образуются четыре соединения: UHg_4 (кубическая решетка с параметром $a = 0,363$ нм); UHg_3 (гексагональная решетка с параметрами: $a = 0,332 \div 0,333$ нм, $c = 0,488 \div 0,489$ нм); UHg_2 (гексагональная решетка с параметрами: $a = 0,498 \div 0,499$ нм, $c = 0,322 \div 0,323$ нм); UHg_x ($x \sim 1$). В дальнейшем последняя фаза будет обозначаться UHg [2, 3].

Проекция линий максимальной растворимости системы Hg – U, по данным наиболее позднего исследования [1], представлена на рис. 548.

Равновесный газ над сплавами Hg – U представляет собой практически чистый пар Hg, температурная зависимость которого при диссоциации различных соединений представлена в табл. 54 [4, 5].

На рис. 549 представлена p - T -диаграмма состояния системы Hg – U. На рис. 549 кривая 3 – 29 представляет кипение чистой ртути, а кривая 2 – 21 – ее плавление. Кривая 1 – 18 трехфазного равновесия $\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{UHg}_4$ заканчивается при низком

Таблица 54. Константы температурной зависимости $\lg p_{\text{Hg}}(\text{Па}) = -A/T + B$ парциального давления Hg над сплавами системы

Равновесные фазы	A	B	Интервал температур, °C
U + UHg	4546,2	10,97	669 – 725
UHg + UHg ₂	4418,7	10,85	270 – 580
UHg ₂ + UHg ₃	3670,8	10,40	200 – 410
UHg ₃ + UHg ₄	3860,0	10,95	201 – 410

давлении в точке четырехфазного равновесия $\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{UHg}_4 \pm \Gamma$, находящейся вблизи тройной точки Hg. Из этой точки выходит кривая трехфазного равновесия $\text{UHg}_4 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, высокотемпературный участок которой 5 – 14 показан на рис. 549.

Кривая 4 – 22 трехфазного равновесия $\text{UHg}_4 \rightleftharpoons \text{UHg}_3 \rightleftharpoons \text{UHg}_2$ при температуре 70 °C и давлении более низком, чем это обозначено на рис. 549, заканчивается в точке четырехфазного равновесия $\text{UHg}_4 \rightleftharpoons \text{UHg}_3 \rightleftharpoons \text{UHg}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой же точки выходят кривые трехфазных равновесий $\text{UHg}_4 \rightleftharpoons \text{UHg}_3 \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{UHg}_3 \rightleftharpoons \text{UHg}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Высокотемпературный участок первой кривой 6 – 14, пересекаясь с уже упомянутой кривой 5 – 14, образует точку 14 (температура 455 °C, давление $\sim 5 \cdot 10^5$ Па) четырехфазного равновесия $\text{UHg}_4 \rightleftharpoons \text{UHg}_3 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из точки 14 выходят еще две кривые трехфазных равновесий: 14 – 23 ($\text{UHg}_4 \rightleftharpoons \text{UHg}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}$) и 14 – 19 ($\text{UHg}_3 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$).

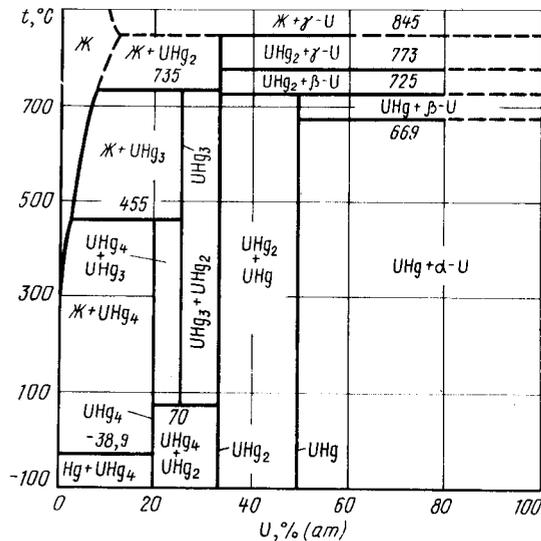


Рис. 548. Проекция линий максимальной растворимости системы Hg – U на плоскость температура – состав

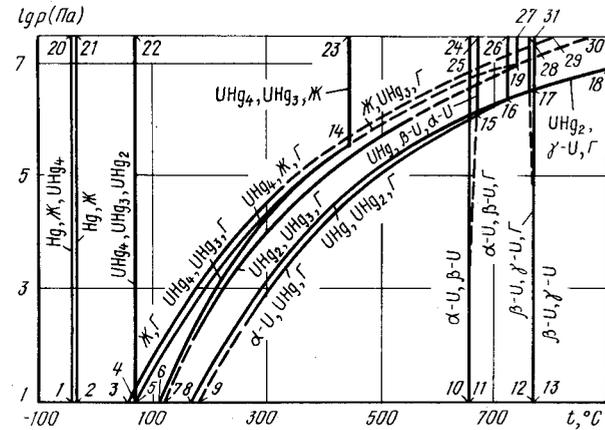


Рис. 549. p–T-диаграмма состояния системы Hg – U

Точка 19 (температура 735 °C, давление $\sim 10^7$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{UHg}_3 \rightleftharpoons \text{UHg}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий 19 – 27 ($\text{Ж} \rightleftharpoons \text{UHg}_3 \rightleftharpoons \text{UHg}_2$), 19 – 30 ($\text{Ж} \rightleftharpoons \text{UHg}_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 19 – 7 ($\text{UHg}_2 \rightleftharpoons \text{UHg}_3 \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая заканчивается при низком давлении и температуре 70 °C в точке четырехфазного равновесия $\text{UHg}_4 \rightleftharpoons \text{UHg}_3 \rightleftharpoons \text{UHg}_2 \rightleftharpoons \Gamma$, сливаясь в ней с продолжением кривых 22 – 5 и 14 – 6.

Четырехфазному равновесию $\text{UHg}_2 \rightleftharpoons \text{UHg} \rightleftharpoons \beta\text{-U} \rightleftharpoons \Gamma$ отвечает точка 16 (температура 725 °C, давление $\sim 2 \cdot 10^6$ Па). Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 16 – 26 ($\text{UHg}_2 \rightleftharpoons \text{UHg} \rightleftharpoons \beta\text{-U}$), 16 – 17 ($\text{UHg}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-U} \rightleftharpoons \Gamma$), 16 – 15 ($\text{UHg} \rightleftharpoons \beta\text{-U} \rightleftharpoons \Gamma$) и 16 – 8 ($\text{UHg}_2 \rightleftharpoons \text{UHg} \rightleftharpoons \Gamma$).

В точке 15 (температура 669 °C, давление $\sim 10^6$ Па) в равновесии находятся четыре фазы: $\text{UHg} \rightleftharpoons \beta\text{-U} \rightleftharpoons \alpha\text{-U} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий 15 – 25 ($\text{UHg} \rightleftharpoons \beta\text{-U} \rightleftharpoons \alpha\text{-U}$), 15 – 9 ($\alpha\text{-U} \rightleftharpoons \text{UHg} \rightleftharpoons \Gamma$) и 15 – 11 ($\alpha\text{-U} \rightleftharpoons \beta\text{-U} \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая, представляющая равновесие насыщенных ртутью α - и β -U с газом, сливается с кривой 10 – 24 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения чистого U в его тройной точке.

Четырехфазное равновесие $\text{UHg}_2 \rightleftharpoons \gamma\text{-U} \rightleftharpoons \beta\text{-U} \rightleftharpoons \Gamma$ обозначено точкой 17 (температура 773 °C, давление $\sim 4 \cdot 10^6$ Па), а трехфазные равновесия $\text{UHg}_2 \rightleftharpoons \gamma\text{-U} \rightleftharpoons \beta\text{-U}$, $\beta\text{-U} \rightleftharpoons \gamma\text{-U} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{UHg}_2 \rightleftharpoons \gamma\text{-U} \rightleftharpoons \Gamma$ кривыми 17–28, 17–12 и 17 – 18. Последняя кривая проходит через точку $t = 845$ °C, $p = 9 \cdot 10^6$ Па [2]. Кривая 17 – 12 сливается с кривой 31 – 13 $\beta \rightleftharpoons \gamma$ -превращения чистого U в его тройной точке.

На диаграмме рис. 549 все сплошные линии нанесены по экспериментальным данным, рекомендованным в работе [4], пунктирные линии получены экстраполяцией или нанесены ориентировочно.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы Hg – U при давлении 10^5 Па предложено в работе [2] (рис. 550). Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p–T-диаграмме девять кривых трехфазных равновесий. Поэтому на изобарном сечении рис. 550 девять горизонталей безвариантных реакций. Две из них, соответствующие равновесию только конденсированных фаз $\text{Hg} \rightleftharpoons \text{UHg}_4 \rightleftharpoons \text{Ж}$ и $\text{UHg}_4 \rightleftharpoons \text{UHg}_3 \rightleftharpoons \text{UHg}_2$, остались без изменения по сравнению с рис. 548. При температуре 357 °C (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 5 – 14 на p–T-диаграмме) UHg_4 разлагается на жидкость и газ, состоящие практически из чистой ртути [в жидкости растворено около 1% (ат.) U]. При температурах 375, 406, 482 °C (точки пересечения изобары $p = 10^5$ Па

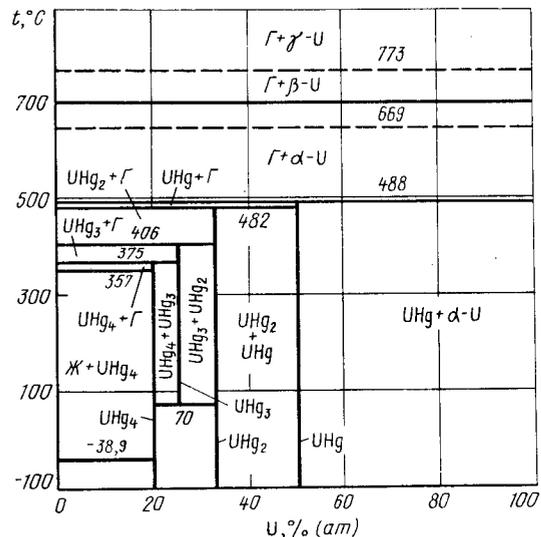


Рис. 550. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Hg - U при давлении 10^5 Па [2]

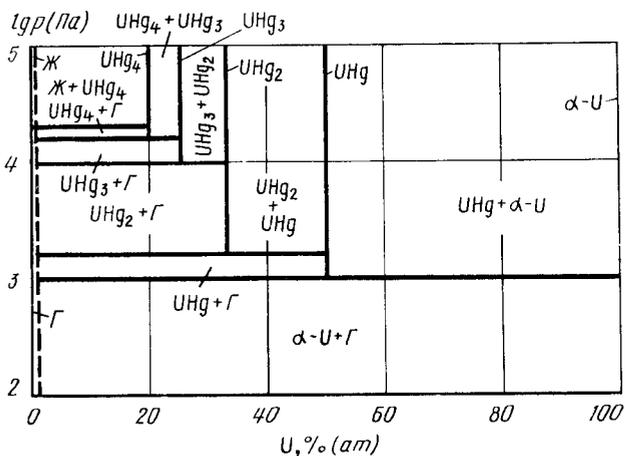


Рис. 551. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Hg - U при температуре 300°C

соответственно с кривыми 6 - 14, 7 - 19, 8 - 16 на p - T -диаграмме) соединения UHg_4 , UHg_3 , UHg_2 разлагается с образованием соединения с меньшим содержанием Hg и с выделением паров Hg. При температуре 488°C (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 9 - 15 на p - T -диаграмме) UHg разлагается на твердый раствор Hg в α -U и газ. Последние две горизонтали вызваны $\alpha \rightleftharpoons \beta$ - и $\beta \rightleftharpoons \gamma$ -превращениями твердых растворов Hg в U.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Hg - U при температуре 300°C показано на рис. 551. На сечении пять горизонталей безвариантных реакций, так как изотерма $t = 300^\circ\text{C}$ пересекает на p - T -диаграмме пять кривых трехфазных равновесий. При давлении $\sim 2,5 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 300^\circ\text{C}$ с кривой 5 - 14 на p - T -диаграмме) насыщенная и жидкая Hg находятся в равновесии с газом. При давлениях $\sim 1,6 \cdot 10^4$; $1 \cdot 10^4$; $1,6 \cdot 10^3$ Па (точки пересечения изотермы $t = 300^\circ\text{C}$ соответственно с кривыми 6 - 14, 7 - 19 и 8 - 16) соединения UHg_4 , UHg_3 и UHg_2 разлагаются с выделением паров и соединений с меньшим содержанием Hg. При давлении 10^3 Па (точка пересечения изотермы $t = 300^\circ\text{C}$ с кривой 9 - 15 на p - T -диаграмме) UHg разлагается на α -твердый раствор Hg в α -U и газ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Jangg G., Palman H. //Z. Metallkunde. 1963. Bd 54. S. 364 - 369.
2. Lee T.S., Chiotti P., Mason J.T. //J. Less-Common Metals. 1979. V. 66. P. 33 - 40.
3. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 2: Справочник/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Г.Розельберга. - М.: Металлургиздат, 1962. - 1487 с.
4. Chiotti P., Mason J.T., Lee T.S. //J. Less-Common Metals. 1979. V. 66. P. 41 - 50.
5. Jangg G., Steppan F. //Z. Metallkunde. 1965. Bd 56. S. 172 - 178.

РУТУТЬ - ИТРИЙ

Растворимость Hg в твердом Y не обнаружена, растворимость Hg в жидком Y составляет около 0,1 % (по массе) при температуре 150°C и 1 % (по массе) при температуре 450°C [1]. В системе Hg - Y существуют четыре соединения: UHg_4 (кубическая решетка); UHg_3 (гексагональная решетка с параметрами: $a = 0,3246$ нм, $c = 0,4882$ нм); UHg_2 (гексагональная решетка с параметрами: $a = 0,4779$ нм, $c = 0,3471$ нм); UHg (кубическая решетка с параметром $a = 0,3679$ нм) [2].

Изобарное сечение диаграммы состояния системы Hg - Y при давлении 10^5 Па, по данным работы [1], показано на рис. 552.

Равновесный газ над сплавами Hg - Y состоит в основном из паров ртути, парциальное давление которых может быть приравнено общему давлению газа. Изотермы растворимости Hg в сплавах Hg - Y при температурах 284, 363 и 430°C (рис. 553) свидетельствуют об очень узких областях гомогенности соединений UHg_3 , UHg_2 и UHg .

Участок p - T -диаграммы состояния системы Hg - Y в интервале температур $250 - 500^\circ\text{C}$ и давлений $2 \cdot 10^3 - 8 \cdot 10^4$ Па показан на рис. 554 [3]. В указанных интервалах нет точек четырехфазного равновесия. Кривая 6 - 7 на рис. 554 представляет кипение чистой ртути. Кривая 5 - 8 трехфазного равновесия $\text{UHg}_3 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$ практически сливается с кривой 6 - 7. Кривые 1 - 9, 2 - 10 и 3 - 4 обозначают соответственно положения трехфазных равновесий: $\text{UHg}_3 \rightleftharpoons \text{UHg}_2 \rightleftharpoons \text{Г}$, $\text{UHg}_2 \rightleftharpoons \text{UHg} \rightleftharpoons \text{Г}$ и $\text{UHg} \rightleftharpoons \text{Г} \rightleftharpoons \text{Y}$.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы Hg - Y при давлении 10^4 Па показано на рис. 555. Равновесия с участием только конденсированных фаз ($\text{UHg} \rightleftharpoons$

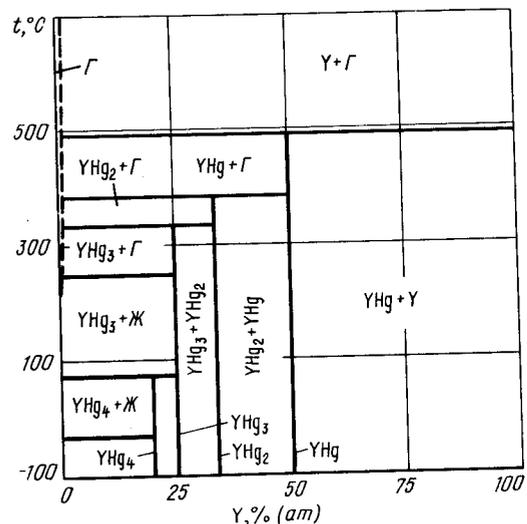


Рис. 552. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Hg – Y при давлении 10^5 Па [1]

\rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons YHg₄, Ж \rightleftharpoons YHg₄ \rightleftharpoons YHg₃) остались неизменными по сравнению с диаграммой рис. 552. При температуре 255 °С (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 5 – 8 на p - T -диаграмме) жидкий раствор Y в Hg разлагается на YHg₃ и газ. Эта температура примерно на 2° выше температуры кипения чистой ртути при давлении 10^4 Па [3]. При температурах 330, 380 и 490 °С (точки пересечения изобары $p = 10^4$ Па

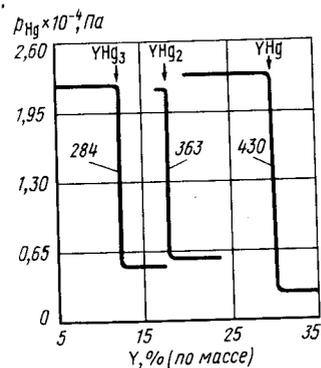


Рис. 553. Изотермы растворимости Hg в сплавах Hg – Y (цифры у кривых – t , °С) [3]

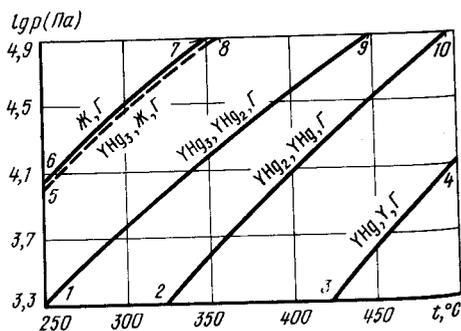


Рис. 554. p - T -диаграмма состояния системы Hg – Y [3]

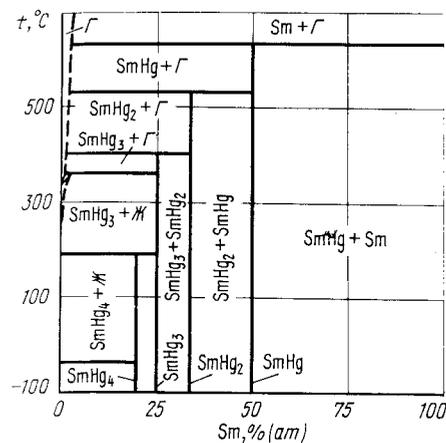


Рис. 555. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Hg – Y при давлении 10^4 Па

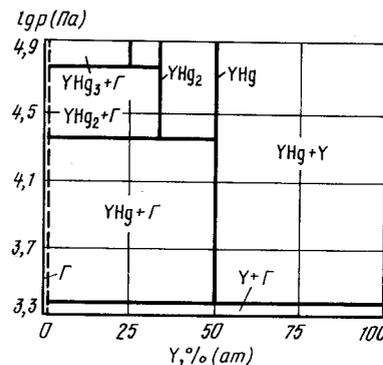


Рис. 556. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Hg – Y при температуре 430 °С

с кривыми 1 – 9, 2 – 10, 3 – 4 соответственно) соединения YHg₃, YHg₂ и YHg разлагается с образованием соединений с меньшим содержанием ртути и выделением газа.

На изотермическом сечении диаграммы состояния системы Hg – Y при температуре 430 °С (рис. 556) три горизонтали безвариантных равновесий, так как изотерма $t = 430$ °С пересекает на p - T -диаграмме три кривые трехфазных равновесий: 1 – 9, 2 – 10 и 3 – 4. При давлении $5,5 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 430$ °С с кривой 1 – 9 на p - T -диаграмме) YHg₃ разлагается на YHg₂ и газ; при давлении $2,2 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 2 – 10 на p - T -диаграмме) YHg₂ разлагается на YHg и газ; при давлении $2,2 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 3 – 4 на p - T -диаграмме) YHg разлагается на твердый раствор Hg в Y и газ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kirchmayer H.R., Lugscheider W. // Z. Metallkunde. 1966. Bd 57. S. 725 – 728.
2. Kirchmayer H.R. // Acta Physica Austriaca. 1964. Bd 18. S. 193 – 204.
3. Kirchmayer H.R., Jangg G. // Monatshefte für Chemie. 1965. Bd 96. S. 1147 – 1153.

КАЛИЙ – КИСЛОРОД

Калий образует несколько оксидов: K_2O , K_2O_2 , KO_2 , KO_3 . Оксид K_2O существует в трех модификациях. При температурах ниже 317 °С устойчив γ - K_2O (г.ч.к. решетка, параметр $a = 0,6436$ нм); между 317 и 372 °С β - K_2O (кубическая решетка, параметр $a = 1,2125$ нм); выше 372 °С α - K_2O (ромбоэдрическая решетка, $a = 1,2543$ нм, $\alpha = 91,47^\circ$) [1]. Оксид KO_2 известен в двух модификациях: тетрагональной ($a = 0,4034$ нм.

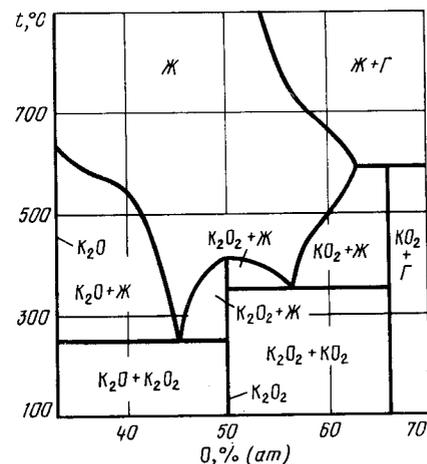
$c = 0,6699$ нм) и кубической ($a = 0,609$ нм) [2]. Оксид KO_3 имеет тетрагональную решетку с параметрами: $a = 0,430$ нм, $c = 0,354$ нм [2]. Температуры плавления K_2O и K_2O_2 составляют 627 и 410 °С соответственно, KO_2 разлагается на жидкость и кислород при температуре 592 °С (давление 10^5 Па) [3], а KO_3 устойчив, вероятно, только при высоких давлениях кислорода.

В равновесном газе над K_2O обнаружены атомы калия, молекулы O_2 , K_2O , KO и K_2O_2 , причем основную часть составляют атомы калия и молекулы кислорода. Таким образом, испарение K_2O происходит при практически полной диссоциации на элементы. Оксиды K_2O_2 и KO_2 испаряются в основном с выделением кислорода [4]. Равновесное давление кислорода над KO_2 составляет [4]:

$t, ^\circ C$	24	60	100	160	205	263	280	300
p_{O_2}, Pa	1,33	1,46	1,59	1,99	2,39	9,44	15,2	27,4

а для интервала температур 300 – 370 °С [5]:

$$\lg p_{O_2} (Pa) = -3411/T + 7,659.$$



Общее равновесное давление пара над чистым калием [5] и его оксидами K_2O , K_2O_2 и KO_2 в пределах точности измерения практически одинаково. Это затрудняет построение достоверной p - T -диаграммы состояния системы $K-O$.

Изобарное сечение этой диаграммы при давлении 10^5 Па, построенное по данным термодинамического анализа, показано на рис. 557 [3].

Рис. 557. Изобарное сечение диаграммы состояния системы $K-O$ при давлении 10^5 Па [3]

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Touzain Ph., Brisse F., Caillet M. // Can. J. Chem. 1970. V. 48. P. 3358.
2. Физико-химические свойства окислов: Справочник. Под ред. Г.В. Самсонова. - М.: Металлургия, 1969. - 455 с.
3. Вукер H.J., Eliezer I., Ehlert T.C. // High Temp. Sci. 1979. V. 11. P. 153 - 170.
4. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над оксидами химических элементов. - М.: Наука, 1976. - 342 с.
5. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Metal. Quart. 1984. V. 23. P. 309 - 313.

КАЛИЙ – СУРЬМА

Заметной взаимной растворимости калия и сурьмы в твердом состоянии не обнаружено. В системе образуются четыре соединения: K_3Sb (гексагональная решетка с параметрами: $a = 0,6025$ нм, $c = 1,0693$ нм), K_5Sb_4 , KSb (моноклинная решетка с параметрами: $a = 0,718$ нм, $b = 0,697$ нм, $c = 1,340$ нм, $\beta = 115,1^\circ$), KSb_2 . Проекция линий максимальной растворимости системы калий – сурьма на плоскость температура – состав показана на рис. 558 [1, 2].

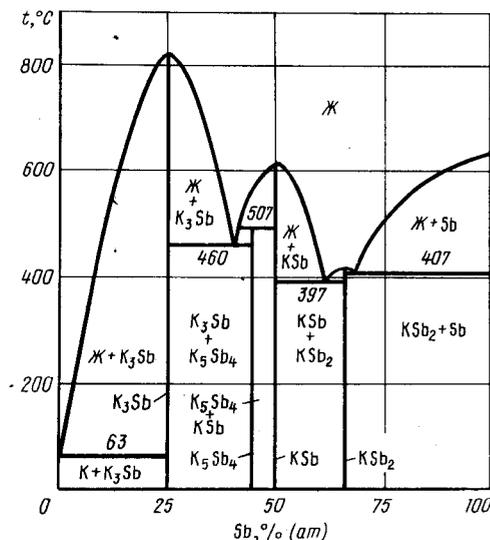


Рис. 558. Проекция линий максимальной растворимости системы $K-Sb$ на плоскость температура – состав [1]

Равновесный газ над сплавами калий – сурьма состоит из паров калия и сурьмы. Над всеми сплавами, кроме тех, которые находятся в равновесии с растворами калия в сурьме, основную часть давления составляет пар калия, давление которого можно принять за общее равновесное давление газа. Молекул K_3Sb и молекул других соединений калия с сурьмой в газе в работе [3] не обнаружено. В работе [4] в газовой фазе, кроме паров калия и сурьмы, обнаружены очень малые количества паров K_2Sb_4 и K_4Sb_4 .

Равновесное давление калия над сплавами системы калий – сурьма определено в работе [3] (табл. 55).

Равновесное давление калия над двухфазными сплавами, представляющими смесь жидкого раствора сурьмы в калии и K_3Sb , на несколько процентов ниже давления пара над чистым калием. Вблизи эвтектической температуры различие между этими давлениями практически исчезает [3]. Над двухфазными сплавами $KSb_2 + Sb$ давление калия соизмеримо с давлением пара над чистой сурьмой.

Данные работ [1, 3] положены в основу p - T -диаграммы состояния системы калий – сурьма (рис. 559).

Таблица 55. Константы температурной зависимости $\lg p_K(\text{Па}) = -A/T + B$ равновесного давления калия над сплавами системы калий – сурьма

Равновесные фазы	A	B	Интервал температур, °C
$K_{\text{ж}} + K_3\text{Sb}$	4560 ± 20	$10,63 \pm 0,05$	70 – 198
$K_3\text{Sb} + K_5\text{Sb}_4$	7190 ± 30	$10,58 \pm 0,05$	186 – 406
$K_5\text{Sb}_4 + \text{KSb}$	7110 ± 30	$10,12 \pm 0,05$	186 – 406
$\text{KSb} + \text{KSb}_2$	8420 ± 140	$9,30 \pm 0,20$	353 – 396
$\text{KSb}_2 + \text{Sb}$	10090 ± 240	$11,50 \pm 0,40$	353 – 396

Кривые 1 – 9 и 9 – 25 этой диаграммы относятся к сублимации и кипению чистого калия, а кривая 9 – 20 – к плавлению калия. Из точки 8 (температура $\sim 63^\circ\text{C}$, давление $\sim 1,1 \cdot 10^{-4}$ Па) четырехфазного равновесия $K \rightleftharpoons \text{ж} \rightleftharpoons K_3\text{Sb} \rightleftharpoons \Gamma$ выходят кривые трехфазных равновесий 8 – 19 ($K \rightleftharpoons \text{ж} \rightleftharpoons K_3\text{Sb}$), 8 – 9 ($K \rightleftharpoons \text{ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 8 – 2 ($K \rightleftharpoons K_3\text{Sb} \rightleftharpoons \Gamma$) и 8 – 18 ($\text{ж} \rightleftharpoons K_3\text{Sb} \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая до 200°C построена по экспериментальным

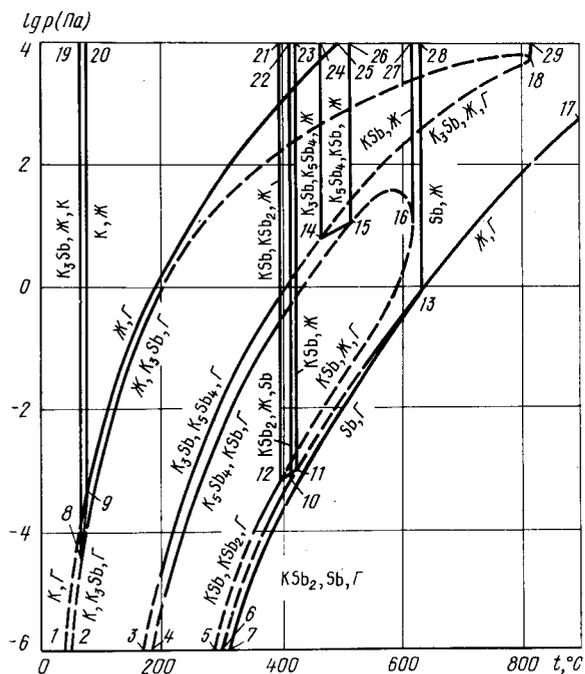


Рис. 559. p-T-диаграмма состояния системы К – Sb

данным [3]. До этой температуры кривые испарения чистого калия и сплавов $K + K_3\text{Sb}$ практически совпадают. С дальнейшим увеличением температуры различие между ними возрастает и кривая 8 – 18 заканчивается в точке 18, где в равновесии находятся $K_3\text{Sb}$, жидкость и газ. Выходящая из этой точки вертикальная линия 18 – 29 обозначает конгруэнтное плавление $K_3\text{Sb}$.

Точка 14 (температура 460°C , давление ~ 5 Па) соответствует положению четырехфазного равновесия $K_3\text{Sb} \rightleftharpoons K_5\text{Sb}_4 \rightleftharpoons \text{ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 14 – 18 ($K_3\text{Sb} \rightleftharpoons \text{ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 14 – 24 ($K_3\text{Sb} \rightleftharpoons K_5\text{Sb}_4 \rightleftharpoons \text{ж}$), 14 – 15 ($K_5\text{Sb}_4 \rightleftharpoons \text{ж} \rightleftharpoons \Gamma$) и 14 – 3 ($K_3\text{Sb} \rightleftharpoons K_5\text{Sb}_4 \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая при температурах $186 - 406^\circ\text{C}$ нанесена по экспериментальным данным [3].

Точка 15 (температура 507°C , давление ~ 10 Па) обозначает четырехфазное равновесие $K_5\text{Sb}_4 \rightleftharpoons \text{ж} \rightleftharpoons \text{KSb} \rightleftharpoons \Gamma$, а выходящие из нее кривые 15 – 26, 15 – 16 и 15 – 4 трехфазные равновесия: $K_5\text{Sb}_4 \rightleftharpoons \text{ж} \rightleftharpoons \text{KSb}$, $\text{KSb} \rightleftharpoons \text{ж} \rightleftharpoons \Gamma$ и $K_5\text{Sb}_4 \rightleftharpoons \text{KSb} \rightleftharpoons \Gamma$. Последняя кривая при температурах $186 - 406^\circ\text{C}$ нанесена по экспериментальным данным [3]. В точке 16 кривой 15 – 16 касается вертикальная линия 16 – 27 конгруэнтного плавления KSb .

В точке 12 (температура 397°C , давление $\sim 8 \cdot 10^{-4}$ Па) в равновесии находятся четыре фазы: $\text{KSb}_2 \rightleftharpoons \text{KSb} \rightleftharpoons \text{ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 12 – 16 ($\text{KSb} \rightleftharpoons \text{ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 12 – 21 ($\text{KSb}_2 \rightleftharpoons \text{ж} \rightleftharpoons \text{KSb}$), 12 – 5 ($\text{KSb} \rightleftharpoons \text{KSb}_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 12 – 11 ($\text{KSb}_2 \rightleftharpoons \text{ж} \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая заканчивается в точке 11 равновесия KSb_2 с жидкостью и газом. Из этой же точки выходит вертикальная линия 11 – 23 конгруэнтного плавления KSb_2 .

Точка 10 (температура 407°C , давление $\sim 7 \cdot 10^4$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\text{KSb}_2 \rightleftharpoons \text{Sb} \rightleftharpoons \text{ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из точки 10 выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 10 – 22 ($\text{KSb}_2 \rightleftharpoons \text{ж} \rightleftharpoons \text{Sb}$), 10 – 11 ($\text{KSb}_2 \rightleftharpoons \text{ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 10 – 6 ($\text{KSb}_2 \rightleftharpoons \text{Sb} \rightleftharpoons \Gamma$), 10 – 13 ($\text{Sb} \rightleftharpoons \text{ж} \rightleftharpoons \Gamma$). Кривая 10 – 6 нанесена с учетом того, что равновесный газ содержит примерно одинаковое количество паров калия и сурьмы.

Кривые 7 – 13 и 13 – 17 обозначают сублимацию и кипение чистой сурьмы [5], а кривая 13 – 28 – ее плавление.

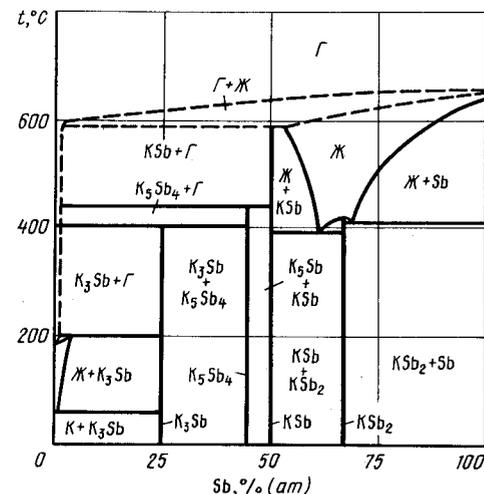


Рис. 560. Изобарное сечение диаграммы состояния системы К – Sb при давлении 1 Па

Характерное изобарное сечение диаграммы состояния системы калий – сурьма при давлении 1 Па показано на рис. 560.

Изобара 1 Па пересекает на p - T -диаграмме семь кривых трехфазных равновесий: 8 – 19, 8 – 18, 12 – 21, 10 – 22, 3 – 14, 4 – 15, 12 – 16. Поэтому на изобарном сечении рис. 560 семь горизонталей безвариантных реакций. Три из них, обозначающие равновесие только конденсированных фаз: $K \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons K_3Sb$, $KSb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons KSb_2$ и $KSb_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Sb$, остались без изменения по отношению к рис. 558. При температуре ~ 200 °C (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 8 – 18 на p - T -диаграмме) жидкий раствор сурьмы в калии с 5 % (ат.) Sb разлагается на K_3Sb и газ. При температуре 400 °C (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 3 – 14 на p - T -диаграмме) K_3Sb разлагается на K_5Sb_4 и газ. При температуре 440 °C (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 4 – 15 на p - T -диаграмме) K_5Sb_4 разлагается на KSb и газ. При температуре ~ 590 °C (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 12 – 16 на p - T -диаграмме) KSb разлагается на жидкость, содержащую ~ 53 % (ат.) Sb, и газ. Во всех перечисленных равновесиях газ состоит практически из чистого калия.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы калий – сурьма при температуре 400 °C показано на рис. 561.

Изотерма $t = 400$ °C пересекает на p - T -диаграмме шесть кривых трехфазных равновесий: 8 – 18, 3 – 14, 4 – 15, 12 – 16, 12 – 11 и 6 – 10. В связи с этим на изотермическом сечении рис. 561 шесть горизонталей безвариантных реакций. При относительно высоком давлении, соответствующем точке пересечения изотермы $t = 400$ °C с кривой 8 – 18 на p - T -диаграмме, жидкость, содержащая ~ 10 % (ат.) Sb, разлагается на K_3Sb и газ. При давлении 0,8 Па (точка пересечения изотермы $t = 400$ °C с кривой

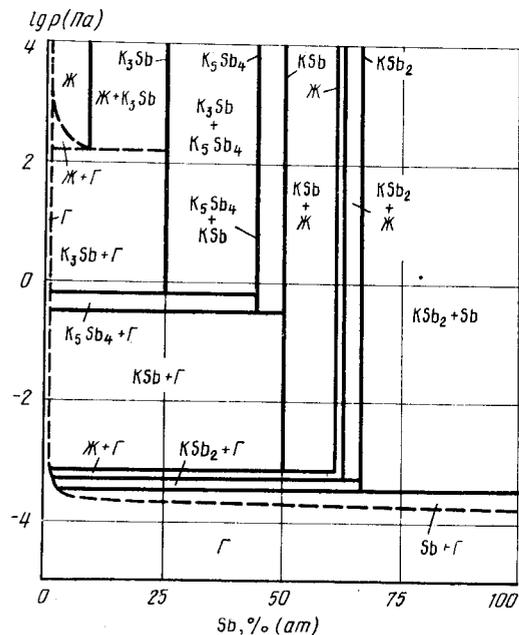


Рис. 561. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы K – Sb при температуре 400 °C

3 – 14 на p - T -диаграмме) K_3Sb разлагается на K_5Sb_4 и газ; при давлении 0,5 Па (точка пересечения изотермы с кривой 4 – 15 на p - T -диаграмме) K_5Sb_4 разлагается на KSb и газ; при давлении $\sim 9 \cdot 10^{-4}$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 12 – 16 на p - T -диаграмме) KSb разлагается на жидкость, содержащую ~ 62 % (ат.) Sb, и газ; при давлении $\sim 8 \cdot 10^{-4}$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 12 – 11 на p - T -диаграмме) жидкость с ~ 63 % (ат.) Sb разлагается на KSb_2 и газ; при давлении $5 \cdot 10^{-4}$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 6 – 10 на p - T -диаграмме) KSb_2 разлагается на твердый раствор калия в сурьме и газ. Во всех перечисленных равновесиях, кроме последнего, газ состоит практически из чистого калия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Dorn F.W., Klemm W. //Z. anorg. allg. Chemie. 1961. Bd 309. S. 189 – 203.
2. Вол А.Е., Казан И.К. Структура и свойства двойных металлических систем. Т. 4: Справочник. – М.: Наука, 1979. – 576 с.
3. Воронин Г.Ф., Нгуен Тхан Шуу, Мухамеджанова Н.М., Герасимов Я.И. //ЖФХ. 1967. Т. 41. С. 2978 – 2981.
4. Scheuring T., Weil K.G. //Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1985. Bd 89. S. 811 – 817.
5. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. – М.: Наука, 1980. – 272 с.

МАГНИЙ – КРЕМНИЙ

В системе магний – кремний образуется одно химическое соединение Mg_2Si , обладающее кубической решеткой с параметром $a = 0,6347$ нм. Растворимости магния и кремния друг в друге в твердом состоянии очень малы [растворимость кремния в магнии при эвтектической температуре равна 0,0027 % (ат.)]. Растворимость в жидком состоянии видна на проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (рис. 562) [1 – 3].

Равновесная газовая фаза над сплавами магний-кремний состоит из атомов магния и кремния, причем давление паров кремния пренебрежимо мало [4].

Экспериментально измеренное в интервале температур 969 – 1184 °C значение давления пара над сплавами с 10 – 60 % (ат.) Si представлено на рис. 563, а температурная зависимость давления пара над расплавами постоянного состава – в табл. 56 [4].

Экспериментальные данные работы [4] в совокупности с фазовыми диаграммами чистых элементов [5] позволяют предложить схему p - T -диаграммы состояния системы магний – кремний (рис. 564).

На p - T -диаграмме кривые 2 – 3 – 4 и 6 – 8 – 16 обозначают равновесное давление пара над чистыми кремнием и магнием [5], а кривые 3 – 15 и 8 – 12 – плавление этих элементов.

Точка 7 (температура 637 °C, давление $\sim 10^3$ Па) соответствует четырехфазному равновесию $Mg \rightleftharpoons Mg_2Si \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий 7 – 8 ($Mg \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$), 7 – 11 ($Mg \rightleftharpoons Mg_2Si \rightleftharpoons Г$), 7 – 5 ($Mg \rightleftharpoons Mg_2Si \rightleftharpoons Г$) и 7 – 10 ($Mg_2Si \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$). Последняя кривая при высоких температурах нанесена по экспериментальным данным [4]. Линия 10 – 14 характеризует конгруэнтное плавление Mg_2Si .

В точке 9 (температура 950 °C, давление $1,5 \cdot 10^3$ Па) в равновесии находятся четыре фазы $Mg_2Si \rightleftharpoons Si \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из этой точки выходит вертикальная линия 9 – 13 равновесия конденсированных фаз $Mg_2Si \rightleftharpoons Si \rightleftharpoons Ж$; ориентировочно обозначенная

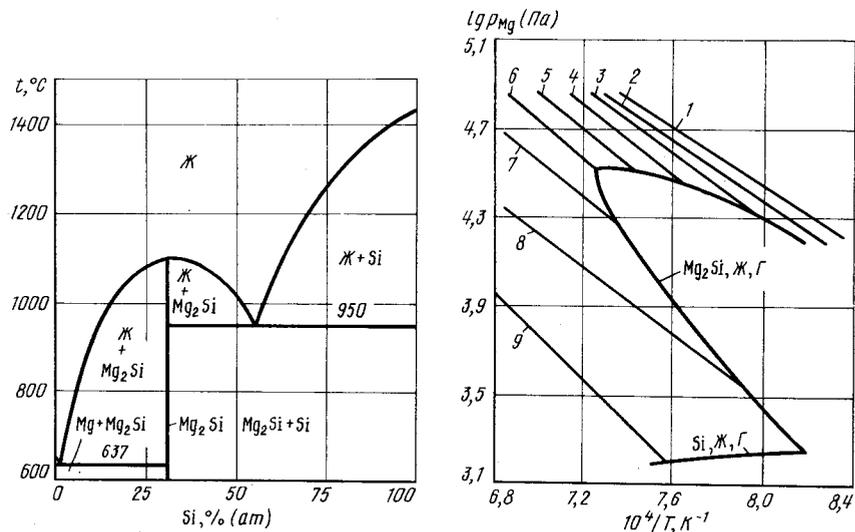


Рис. 562. Проекция линий максимальной растворимости системы Mg – Si на плоскость температура – состав [1]

Рис. 563. Зависимость равновесного давления магния от температуры над расплавами системы магний – кремний [4]:

1 – Mg; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 25; 6 – 33,3; 7 – 40; 8 – 50; 9 – 60 % (ат.) Si

кривая 9 – 1 ($Mg_2Si \rightleftharpoons Si \rightleftharpoons \Gamma$); кривая 9 – 3 ($Si \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$) на начальном участке, как и последующая кривая, нанесенная по данным [4]; кривая 9 – 10 ($Mg_2Si \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$). Последнее равновесие отличается от обозначенного кривой 7 – 10 тем, что в нем участвуют конденсированные фазы, содержащие большие количества кремния.

Таблица 56. Константы уравнения $\lg p \text{ (Па)} = -A/T + B$ температурной зависимости давления пара над расплавами системы Mg – Si

Содержание кремния, % (ат.)	A	B	Интервал температур, °C
10	6745,1	9,736	969 – 1067
15	6769,6	9,702	989 – 1088
20	6822,5	9,702	1030 – 1103
25	6980,1	9,715	1065 – 1123
33,3	7331,0	9,833	1096 – 1167
40	7222,0	9,932	1082 – 1184
50	8034,0	9,897	1004 – 1183
60	8574,1	9,856	1053 – 1183

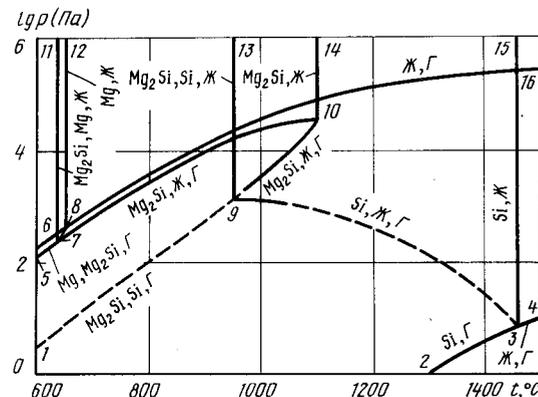


Рис. 564. p–T-диаграмма состояния системы Mg – Si

Изобарные сечения диаграммы состояния системы магний – кремний при давлениях выше обозначенных точкой 10 будут идентичны с диаграммой рис. 562.

Характерное изобарное сечение при более низком давлении показано на рис. 565. Изобара $p = 2 \cdot 10^4$ Па пересекает на p–T-диаграмме кривые трехфазных равновесий 7 – 11, 9 – 13, 7 – 10 и 10 – 9. Поэтому на изобарном сечении рис. 565 четыре горизонтали безвариантных равновесий. При эвтектических температурах (точки пересечения

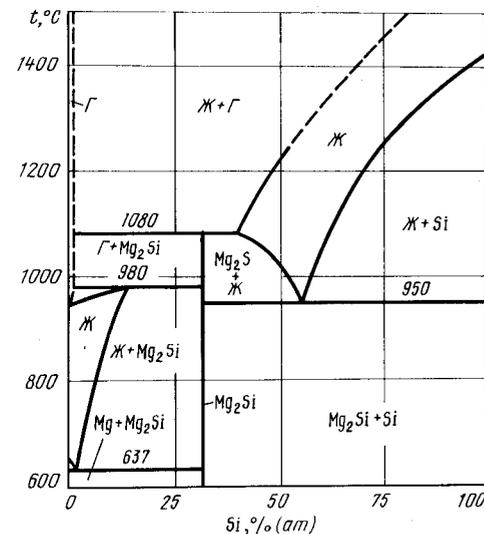


Рис. 565. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Mg – Si при давлении $2 \cdot 10^4$ Па

изобары $p = 2 \cdot 10^4$ Па с кривыми 6 – 11 и 9 – 13 на p - T -диаграммах) условия равновесия остаются такими же, как и на рис. 562, так как давление $2 \cdot 10^4$ Па выше равновесного давления газа над конденсированными фазами. При температуре 980 °С (точка пересечения изобары $p = 2 \cdot 10^4$ Па с кривой 7 – 10 на p - T -диаграмме) жидкость, содержащая ~15 % (ат.) Si, разлагается на Mg_2Si и газообразный магний. При более низких температурах растворимость газа в жидкости определяется точками пересечения изобары $p = 2 \cdot 10^4$ Па с изоконцентрами рис. 563. При температуре 1080 °С (точка пересечения изобары $p = 2 \cdot 10^4$ Па с кривой 10–9 на p - T -диаграмме) Mg_2Si разлагается с выделением газа и жидкости, содержащей 40 % (ат.) Si. Дальнейшее увеличение температуры приводит к увеличению растворимости газа в жидкости. Кривая этой растворимости на начальном участке также построена по точкам пересечения изобары $p = 2 \cdot 10^4$ Па с изоконцентрами рис. 563. Изобарное сечение при давлении $2 \cdot 10^4$ Па характерно тем, что в равновесии с газообразным магнием при температурах 946 – 980 °С находится жидкость, в интервале 980 – 1080 °С – твердый Mg_2Si и при более высоких температурах – снова жидкость.

Характерное изотермическое сечение диаграммы состояния системы магний – кремний показано на рис. 566.

Изотерма $t = 1050$ °С пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 7 – 10, 10 – 9 и 9 – 3. Поэтому на изотермическом сечении рис. 566 три горизонтальных безвариантных равновесий. При давлении $3 \cdot 10^4$ Па жидкость, содержащая 20 % (ат.) Si, разлагается на газ и Mg_2Si . Этому давлению соответствует точка пересечения изотермы $t = 1050$ °С с кривой 7 – 10 на p - T -диаграмме. При давлении 10^4 Па (точка пересечения изотермы $t = 1050$ °С с кривой 10 – 9 на p - T -диаграмме) твердый Mg_2Si разлагается на газ и жидкость с 45 % (ат.) Si.

При еще более низком давлении $2,5 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1050$ °С с кривой 9 – 3 на p - T -диаграмме) жидкость, содержащая 60 % (ат.) Si, разлагается на газ и твердый кремний. Растворимость газа в жидкости при давлении выше $3 \cdot 10^4$ Па и в интервале $2,5 \cdot 10^3 - 10^4$ Па определяется точками пересечения изотермы $t = 1050$ °С с изоконцентрами рис. 563.

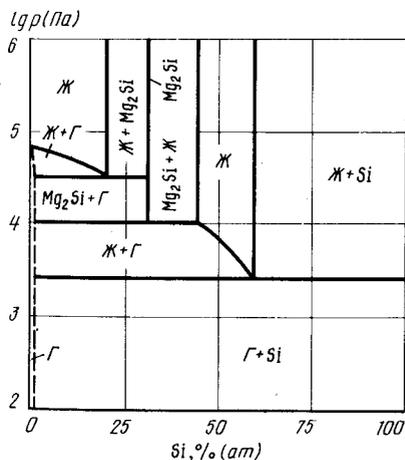


Рис. 566. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Mg – Si при температуре 1050 °С

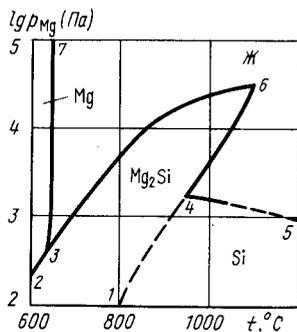


Рис. 567. p_{Mg} - T -диаграмма состояния системы магний – кремний ($p_{общ} \geq 10^5$ Па)

На рис. 567 представлен участок p_{Mg} – T -диаграммы состояния системы магний – кремний. Ниже кривых 1 – 4 и 4 – 5 находится область существования твердого кремния, между кривыми 2 – 3, 3 – 5, 6 – 4 и 4 – 1 – область существования Mg_2Si , левее кривых 2 – 3, 3 – 7 – область существования твердого магния. Остальную часть диаграммы занимает область жидких растворов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 2: Справочник/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Л.Рогельберга. – М.: Metallurgizdat, 1962. – 1489 с.
2. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т.2: Справочник/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Л.Рогельберга. – М.: Metallurgiya, 1970. – 472 с.
3. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов: Справочник/Пер. с англ. под ред. И.И.Новикова и И.Л.Рогельберга. – М.: Metallurgiya, 1973. – 760 с.
4. Глазов В.М., Павлова Л.М., Поярков К.Б. //Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1983. Т. 19. С. 1469.
5. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. – М.: Наука, 1980. – 272 с.

МАРГАНЕЦ – АЗОТ

Азот образует с марганцем твердые и жидкие растворы, а также нитриды ϵ (Mn_4N), ξ (Mn_2N), η (Mn_3N_4) и θ .

Растворимость азота в жидком марганце в пределах соответствия закону Сиверта подчиняется уравнению [1]

$$\lg c_N [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{N_2} - 3,38 + 2920/T \quad (1270 - 1750 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

При давлении азота менее 10^5 Па незначительные отклонения от закона Сиверта обнаружены при температурах 1700 – 2500 °С [2].

Предельная растворимость азота в жидком марганце равна:

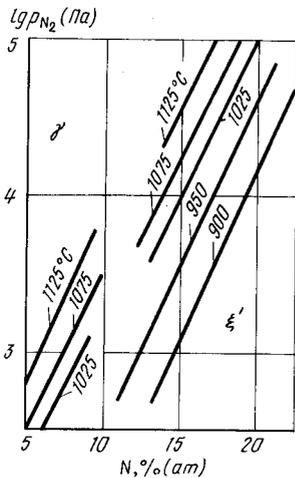
$$\lg c_{N, \max} [\% \text{ (ат.)}] = -1,55 + 3090/T \quad (1275 - 1510 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [3],$$

$$\lg c_{N, \max} [\% \text{ (ат.)}] = -4,547 + 3010/T \quad (1380 - 1800 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [4].$$

Сведения о кристаллической структуре нитридов марганца и их областях гомогенности при 400 °С приведены в табл. 57 [5].

Таблица 57. Кристаллическая структура и области гомогенности нитридов марганца [5]

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм		Область гомогенности, % (ат.)
		a	c	
ϵ	Кубич.	0,3863 (20,9 ат % N)	–	18 – 22
ξ	Гексагон.	0,2799 – 0,2816	0,4532 – 0,4534	28 – 34
η	Тетрагон.	0,4205 – 0,4206	0,4041 – 0,4044	36 – 42
θ	„	0,4222 – 0,4216	0,4115 – 0,4149	46 – 48



Равновесное давление азота над γ -твердыми растворами и ξ' -нитридом при температурах 900 – 1125 °С представлены изотермами рис. 568. Разрывы изотерм обусловлены существованием двухфазной ($\gamma + \epsilon$)-области, наиболее точное положение границ которой определено в работе [7]. Связь между температурой, составом и давлением азота в области γ -твердого раствора, ϵ - и ξ -нитридов показана на рис. 569 [8, 9]. На этом же рисунке обозначены границы γ -, ϵ -, ξ - и ξ' -областей. Температурные зависимости равновесного давления диссоциации ϵ - и ξ -нитридов в области низких температур представлены по данным работы [9] (рис. 570).

Рис. 568. Изотермы растворимости азота в γ -твердом растворе и ξ' -нитриде марганца [6]

Константы температурной зависимости равновесного давления азота над сплавами с 4,15 – 7,75 % (по массе) N при температурах 800 – 1100 °С приведены в табл. 58 [10].

Равновесное давление марганца над всеми нитридными фазами на несколько порядков ниже давления азота, поэтому в дальнейшем общее равновесное давление газа над нитридами будет принято равным парциальному давлению азота.

Проекция линий максимальной растворимости системы Mn – N на плоскость температура – состав показана на рис. 571 [1, 7 – 9].

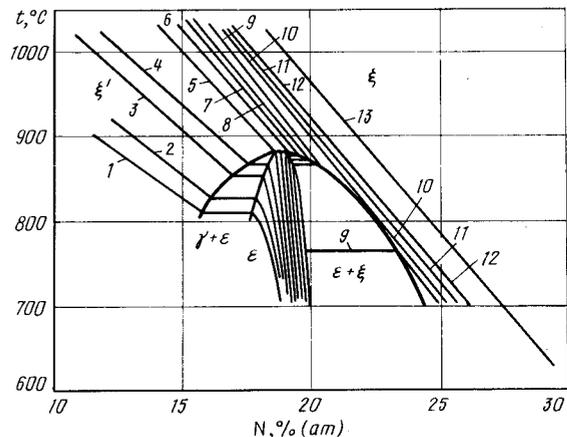


Рис. 569. Изобары растворимости азота в сплавах с содержанием 10 – 30 % (ат.) N [8] (в Па):

1 – $4,7 \cdot 10^2$; 2 – $1,0 \cdot 10^3$; 3 – $3,3 \cdot 10^3$; 4 – $6,2 \cdot 10^3$; 5 – $1,2 \cdot 10^4$; 6 – $1,7 \cdot 10^4$; 7 – $2,2 \cdot 10^4$; 8 – $2,7 \cdot 10^4$; 9 – $3,4 \cdot 10^4$; 10 – $4,1 \cdot 10^4$; 11 – $4,7 \cdot 10^4$; 12 – $5,8 \cdot 10^4$; 13 – $9,9 \cdot 10^4$

Рис. 570. Равновесное давление диссоциации ϵ - и ξ -нитридов [9]

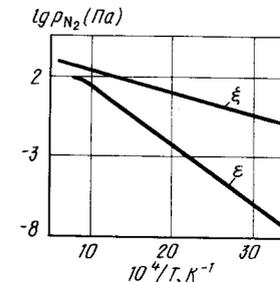


Таблица 58. Константы температурной зависимости $\lg p_{N_2} \text{ (Па)} = -A/T + B$ равновесного давления азота над сплавами Mn – N [10]

Содержание N в сплаве, % (по массе)	A	B
4,15	5692	8,70
4,70	5160	8,60
6,30	4306	8,48
7,35	3626	8,26
7,75	2300	7,16

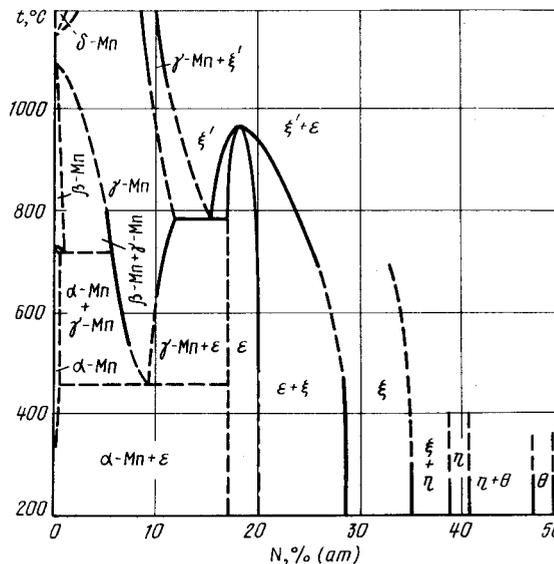


Рис. 571. Проекция линий максимальной растворимости системы Mn – N на плоскость температура – состав [1, 7 – 9]

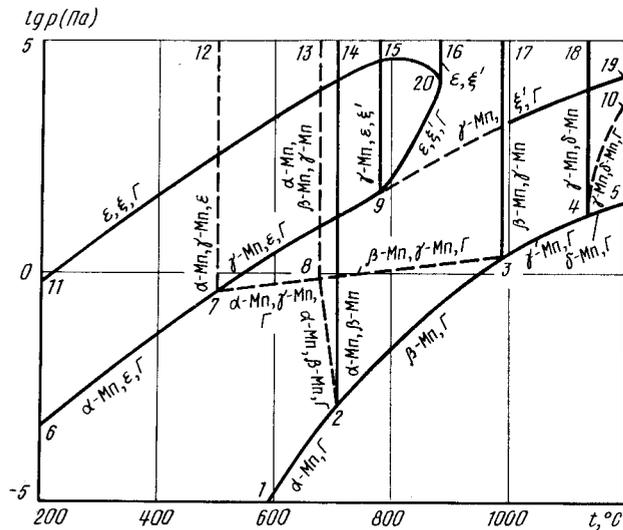


Рис. 572. p - T -диаграмма состояния системы Mn - N

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить участок p - T -диаграммы состояния системы Mn - N в интервале концентрации азота от 0 до 38 % (ат.) (рис. 572).

Кривые 1 - 2, 2 - 3, 3 - 4 и 4 - 5 на диаграмме рис. 572 представляют равновесие газа с α -, β -, γ - и δ -марганцем [11]. Из точек 2, 3, 4 превращения чистого марганца выходят по две кривые. Это практически вертикальные кривые 2 - 14, 3 - 17 и 4 - 18 равновесий α -Mn \rightleftharpoons β -Mn, β -Mn \rightleftharpoons γ -Mn и γ -Mn \rightleftharpoons δ -Mn, а также кривые 2 - 8, 3 - 8 и 4 - 10 трехфазных равновесий α -Mn \rightleftharpoons β -Mn \rightleftharpoons Γ , β -Mn \rightleftharpoons γ -Mn \rightleftharpoons Γ и γ -Mn \rightleftharpoons δ -Mn \rightleftharpoons Γ . Экспериментальных данных о положении последних кривых нет, поэтому на диаграмме рис. 572 они нанесены ориентировочно.

Кривые 2 - 8 и 3 - 8 соединяются в точке 8 четырехфазного равновесия α -Mn \rightleftharpoons β -Mn \rightleftharpoons γ -Mn \rightleftharpoons Γ при температуре, несколько меньшей превращения чистого α -Mn \rightleftharpoons β -Mn (707 °C). Из точки 8, кроме кривых 8 - 3 и 8 - 2, выходят кривые трехфазных равновесий 8 - 7 (α -Mn \rightleftharpoons β -Mn \rightleftharpoons Γ) и 8 - 13 (α -Mn \rightleftharpoons β -Mn \rightleftharpoons γ -Mn).

Точка 7 четырехфазного равновесия α -Mn \rightleftharpoons γ -Mn \rightleftharpoons ϵ \rightleftharpoons Γ имеет координаты: температура ~500 °C, давление 0,3 Па [9]. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: уже упомянутая кривая 7 - 8 и кривые 7 - 12 (α -Mn \rightleftharpoons γ -Mn \rightleftharpoons ϵ), 7 - 6 (α -Mn \rightleftharpoons ϵ \rightleftharpoons Γ), 7 - 9 (γ -Mn \rightleftharpoons ϵ \rightleftharpoons Γ).

Последние две кривые построены на основании данных рис. 570.

Точка 9 четырехфазного равновесия γ -Mn \rightleftharpoons ϵ \rightleftharpoons ξ' \rightleftharpoons Γ имеет координаты: температура 782 °C, давление $4 \cdot 10^2$ Па [9]. Из этой точки, кроме кривой 9 - 7, выходят еще три кривые трехфазных равновесий. Кривая 9 - 15 равновесия конденсированных фаз γ -Mn \rightleftharpoons ϵ \rightleftharpoons ξ' практически вертикальна; кривая 9 - 19 трехфазного равновесия γ -Mn \rightleftharpoons ξ' \rightleftharpoons Γ на участке 1025 - 1125 °C построена с учетом экспериментальных данных [6]; кривая 9 - 20 трехфазного равновесия ϵ \rightleftharpoons ξ' \rightleftharpoons Γ построена по экспериментальным данным [8].

Точка 20 одновариантного трехфазного равновесия ϵ \rightleftharpoons ξ \rightleftharpoons Γ находится при

температуре 882 °C и давлении $1,5 \cdot 10^4$ Па [8]. Кривая 20 - 16 обозначает ϵ \rightleftharpoons ξ -превращение, а кривая 20 - 11 - трехфазное равновесие ϵ \rightleftharpoons ξ \rightleftharpoons Γ . Последняя кривая, построенная по экспериментальным данным [8, 9] (рис. 569, 570), проходит через максимум при температуре 800 °C и давлении $4 \cdot 10^4$ Па.

Трехфазные равновесия с участием высших нитридов марганца η и θ , возможно, также частично попадают в рамки указанных на рис. 572 интервалов давления и температуры (при низких температурах и высоких давлениях) [5]. Однако точных сведений о равновесном давлении азота над этими нитридами нет, поэтому p - T -диаграмма рис. 572 ограничена составами, содержащими не более 38 % (ат.) N.

Изобарные сечения диаграммы состояния системы Mo - N приведены на рис. 573.

Изобара $p = 10^3$ Па пересекает на p - T -диаграмме по мере повышения температуры кривые трехфазных равновесий: 7 - 12, 11 - 20, 8 - 13, 9 - 15, 9 - 20, 9 - 19 и 4 - 10. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 573, а семь горизонталей безвариантных реакций. Эвтектоидные равновесия α -Mn \rightleftharpoons γ -Mn \rightleftharpoons ϵ , α -Mn \rightleftharpoons β -Mn \rightleftharpoons γ -Mn и γ -Mn \rightleftharpoons ξ' \rightleftharpoons ϵ (точки пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривыми 7 - 12, 8 - 13, и 9 - 15 на p - T -диаграмме) сохранили такой же вид, как и на диаграмме рис. 571, так как давление 10^3 Па выше давления газа над всеми фазами, участвующими в этих равновесиях.

При температуре 580 °C (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 11 - 20 на p - T -диаграмме) ξ -нитрид разлагается на газ и ϵ -нитрид, содержащий 19 % (ат.) N. Верхний предел области гомогенности ϵ -нитрида при более высоких температурах задан положением изобары $p = 10^3$ Па на рис. 569. При температуре 830 °C (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 9 - 20 на p - T -диаграмме) ϵ -нитрид, содержащий 17,5 % (ат.) N, разлагается на ξ' -нитрид с 16 % (ат.) N и газ. Уменьшение растворимости азота в ξ' -нитриде с повышением температуры также задано изобарой $p = 10^3$ Па (рис. 569). При температуре 980 °C (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 9 - 19 на p - T -диаграмме) ξ' -нитрид, содержащий 12 % (ат.) N, разлагается на γ -твердый раствор с 10 % (ат.) N и газ. Кривая растворимости азота в γ -твердом

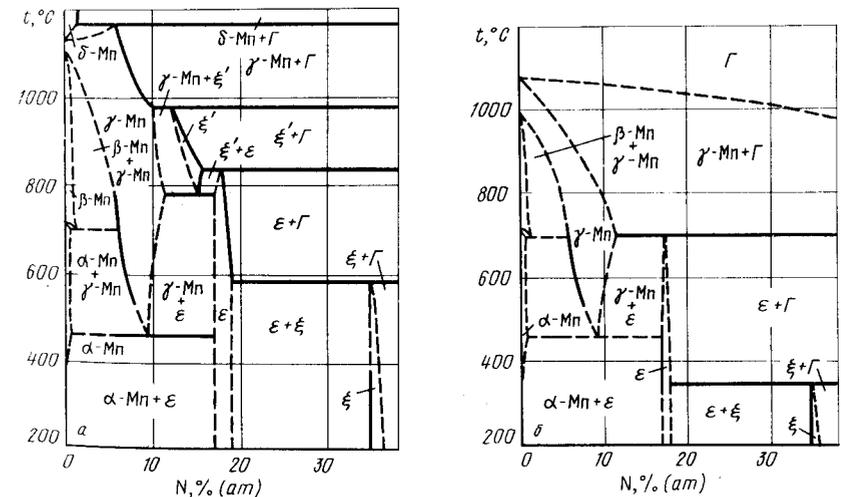


Рис. 573. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Mn - N при давлении 10^3 Па (а) и 10^4 Па (б)

растворе построена по трем точкам пересечения изобары $p = 10^3$ Па с изотермами (1025, 1075 и 1125 °C) рис. 568. При температуре, соответствующей точке пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 5 – 10 на p - T -диаграмме, на изобарном сечении рис. 573, а нанесена горизонталь трехфазной реакции разложения γ -твердого раствора на δ -твердый раствор и газ.

Изобара $p = 10$ Па пересекает на p - T -диаграмме всего четыре кривые трехфазных равновесий: 11 – 20, 7 – 12, 7 – 9 и 8 – 13. На изобарном сечении рис. 573, б поперек нему без изменения остались эвтектидные реакции α -Mn \rightleftharpoons γ -Mn \rightleftharpoons ϵ и α -Mn \rightleftharpoons β -Mn \rightleftharpoons γ -Mn (точки пересечения изобары $p = 10$ Па с кривыми 7 – 12 и 8 – 13 на p - T -диаграмме). При температуре 350 °C (точка пересечения изобары $p = 10$ Па с кривой 11 – 20 на p - T -диаграмме) ξ -нитрид разлагается на ϵ -нитрид и газ, а при температуре 700 °C (точка пересечения изобары $p = 10$ Па с кривой 7 – 9 на p - T -диаграмме) ϵ -нитрид разлагается на γ -твердый раствор и газ. При температуре 1100 °C γ -твердый раствор испаряется.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы при температуре 850 °C показано на рис. 574. Изотерма $t = 850$ °C пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 11 – 20, 20 – 9, 9 – 19 и 8 – 3. Поэтому на изотермическом сечении рис. 574 четыре горизонтали безвариантных реакций. При давлении $2 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 850$ °C с кривой 11 – 20 на p - T -диаграмме) ξ -нитрид с 21 % (ат.) N разлагается на ϵ -нитрид с 19,5 % (ат.) N и газ. Растворимость азота в ξ -нитриде при более высоких давлениях и в ϵ -нитриде при более низких давлениях задается точками пересечения изотермы $t = 850$ °C с изобарами рис. 569. При давлении 10^3 Па (точка пересечения изотермы $t = 850$ °C с кривой 9 – 20 на p - T -диаграмме) ϵ -нитрид, содержащий 18 % (ат.) N, разлагается на ξ' -нитрид с 16 % (ат.) N и газ. С понижением давления растворимость азота в ξ' -нитриде уменьшается и определяется точками пересечения изотермы $t = 850$ °C с изобарами рис. 569.

При давлении $1,5 \cdot 10^2$ Па (точка пересечения изотермы $t = 850$ °C с кривой 9 – 19

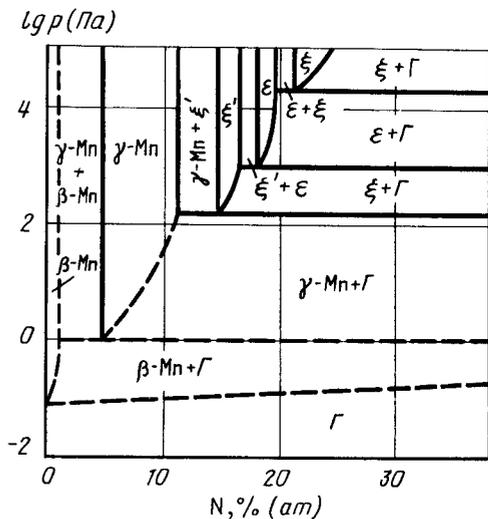


Рис. 574. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Mn – N при температуре 850 °C

на p - T -диаграмме) ξ' -нитрид, содержащий 14,5 % (ат.) N, разлагается на γ -твердый раствор с 11 % (ат.) N и газ. При давлении, соответствующем точке пересечения изотермы $t = 850$ °C с кривой 8 – 3 на p - T -диаграмме, на рис. 574 нанесена горизонталь безвариантной реакции разложения γ -твердого раствора на β -твердый раствор и газ. Испарение β -твердого раствора (точка пересечения изотермы $t = 850$ °C с кривой 2 – 3 на p - T -диаграмме) происходит при давлении 0,1 Па.

На рис. 575 представлен участок p_{N_2} - T -диаграммы состояния системы Mn – N

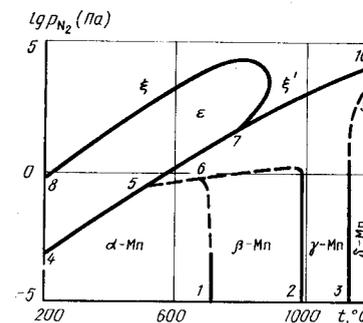


Рис. 575. p_{N_2} - T -диаграмма состояния системы Mn – N ($p_{\text{общ}} \geq 10^5$ Па)

ниже кривых 4 – 5, 5 – 6 и 6 – 1 находится область существования α -твердого раствора, между кривыми 1 – 6 и 6 – 2 – область существования β -твердого раствора, между кривыми 6 – 2, 6 – 5, 5 – 7, 7 – 10 и 9 – 3 – γ -твердого раствора, а правее кривой 3 – 9 – δ -твердого раствора. Область ϵ -нитрида заключена между кривыми 8 – 7, 7 – 5 и 5 – 4, ξ -нитрид находится между кривыми 7 – 8 и 7 – 10, ξ -нитрид – выше кривой 8 – 7. Левее и выше области ξ -нитрида должны быть расположены области существования нитридов η и θ .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах/Пер. с нем.; под ред. В.Т.Бурцева и Б.В.Линчевского. М.: Металлургия, 1980. – 711 с.
2. Tsu Y., Saito T. //Proc. Int. Conf. Science and Technology of Iron and Steel. Tokyo. Sept. 1970. V. 1. P. 461.
3. Goken N.A. //Trans. AIME. 1961. V. 221. P. 200 – 201.
4. Бараташвили И.Б., Федотов В.П., Самарин А.М., Бережуани В. М.//ДАН СССР. 1961. Т. 139. № 6. С. 1354 – 1355.
5. Lihl F., Ettmayer P., Kutzelnigg A. //Z. Metallkunde. 1962. Bd 53. S. 715 – 719.
6. Kudielka H., Grabke H.J. //Z. Metallkunde. 1975. Bd 66. S. 469 – 471.
7. Jarl M. //Metallurg. Trans. 1979. V. 10A. P. 511 – 512.
8. Pompe R. //J. Less-Common Metals. 1979. V. 65. P. 237 – 252.
9. Pompe R. //Scand. J. Metallurgy. 1979. V. 8. P. 51 – 54.
10. Рабинович А.В., Немогай В.Е., Тарасьев М.И., Вукелич Г.Б., Ризун В.Г., Перепелкин В.П.//Металлургия и коксохимия. Респ. межвед. научно-техн. сб., 1979. Вып. 44. С. 68 – 72.
11. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. //Canad. Metal. Quart. 1984. V. 23. P. 309 – 313.

МАРГАНЕЦ – КИСЛОРОД

Кислород образует с марганцем твердые и жидкие растворы, а также многочисленные оксиды. Предельная растворимость кислорода в жидком марганце составляет [1]

$$\lg c_{O, \max} [\% (\text{ат.})] = 4,30 - 9070/T (1247 - 1600 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Среди оксидов марганца в равновесном состоянии установлено существование MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnO_3 , Mn_2O_7 , причем Mn_3O_4 и Mn_2O_3 имеют по три модификации, а MnO_2 – крайней мере, семь [2 – 5]. Области гомогенности и условия равновесного существования большинства оксидов точно не установлены. В дальнейшем будет рассмотрено равновесие наиболее подробно изученного участка системы с содержанием кислорода до 30 % (по массе), т.е. сплавы, состоящие из растворов кислорода в марганце и оксидов MnO , Mn_3O_4 и Mn_2O_3 . Из трех модификаций Mn_3O_4 будут рассмотрены только две высокотемпературные, обозначенные согласно одному из последних исследований [6] $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ выше $1172 \text{ } ^\circ\text{C}$, кубическая решетка) и $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (ниже $1172 \text{ } ^\circ\text{C}$, тетрагональная решетка). Равновесия с участием $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (орторомбическая решетка, ниже $952 \text{ } ^\circ\text{C}$) рассмотрены не будут. Из всех модификаций Mn_2O_3 будет рассмотрена только наиболее высокотемпературная.

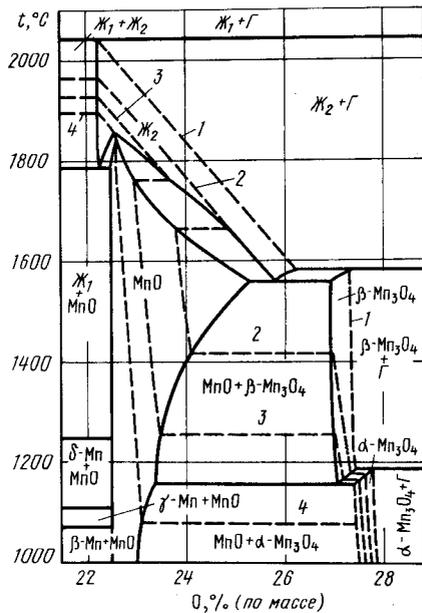
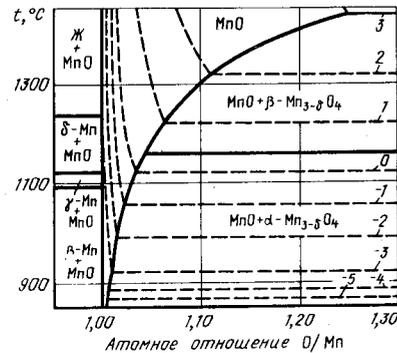


Рис. 576. Участок проекции линий максимальной растворимости системы $\text{Mn} - \text{O}$ на плоскость (пунктирными линиями нанесены изобары растворимости кислорода при давлении [6]) (Па):
1 – $2,1 \cdot 10^4$; 2 – 10^3 ; 3 – 30; 4 – 0,5

Рис. 577. Изобары растворимости кислорода в сплавах вблизи оксида MnO [10] [числа у кривых – $\lg p_{\text{O}_2}$ (Па)]



Испарение сплавов системы $\text{Mn} - \text{O}$ носит сложный характер [7]. Очевидно [8], единственным конгруэнтно испаряющимся оксидом является MnO . Равновесный пар над MnO при $1500 \text{ } ^\circ\text{C}$ состоит из Mn (7,12 %), Mn (57,92 %) и O_2 (34,96 %). Равновесное давление над MnO является минимальным среди всех сплавов $\text{Mn} - \text{O}$, в том числе и чистого марганца. Над сплавами с меньшим содержанием кислорода, чем в MnO , в равновесном газе преобладают атомы марганца, а в сплавах с большим содержанием кислорода, чем в MnO , равновесный газ состоит практически из чистого кислорода. Сведения о константах температурной зависимости давления кислорода над различными оксидами марганца обобщены в справочнике [9].

Изобары растворимости кислорода в сплавах с 22 – 28 % (по массе) O представлены на рис. 576 [6]. На этом же рисунке для ряда областей обозначены линии максимальной растворимости (сплошные линии), из которых следует, что MnO плавится конгруэнтно при температуре $1850 \text{ } ^\circ\text{C}$, а при $1560 \text{ } ^\circ\text{C}$ имеет место эвтектика $\text{MnO} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$. Символом Ж_2 обозначен расплав на основе оксида MnO . В системе существует также расплав на основе металлического марганца Ж_1 , который образует с Ж_2 и MnO монотектику при температуре $\sim 1780 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Растворение кислорода в марганце незначительно снижает, вероятно, температуру $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения, повышает температуру $\gamma \rightleftharpoons \beta$ -превращения, снижает температуру $\gamma \rightleftharpoons \delta$ -превращения и температуру плавления [6].

Изобары растворимости кислорода вблизи оксидов MnO и Mn_3O_4 показаны на рис. 577 [10] и 578 [11]. На этих же рисунках обозначены области гомогенности оксидов.

Данные работ [6, 10, 12] в области равновесия MnO хорошо согласуются друг с другом. В области равновесия Mn_3O_4 основное расхождение, кроме небольшого различия в абсолютных значениях равновесного давления кислорода, заключается в трактовке фазового перехода $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$. В работе [6] превращение $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ связано с наличием только одной двухфазной области $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4 + \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$, в которой высокотемпературная β -модификация содержит меньше кислорода, чем низкотемпературная α -модификация. В работе [1] превращение $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ трактуется как конгруэнтное при составе Mn_3O_4 , соответствующем $\text{O/Mn} = 1,3337$. При этом образуются не одна, а две двухфазные ($\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4 + \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$)-области. Трехфазное равновесие $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{MnO}$ имеет параметры: $t = 1176,2 \text{ } ^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 0,567$, в $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ $\text{O/Mn} = 1,33273$ и в $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ $\text{O/Mn} = 1,33310$.

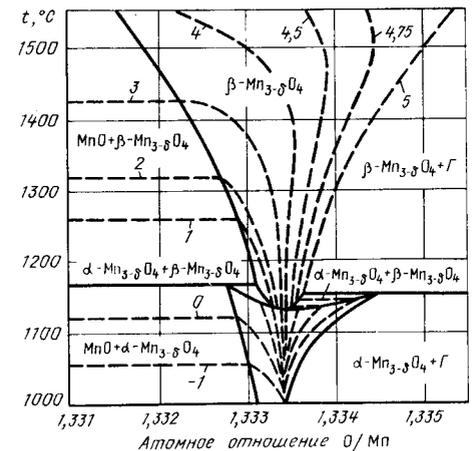


Рис. 578. Изобары растворимости кислорода в сплавах вблизи оксида Mn_3O_4 [1] [числа у кривых – $\lg p_{\text{O}_2}$ (Па)]

Трехфазное равновесие $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \beta\text{-Mn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \Gamma$ при давлении кислорода $p = 10^5$ Па имеет параметры: $t = 1156,2^\circ\text{C}$, в $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_4$ $\text{O}/\text{Mn} = 1,33444$ и в $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4$ $\text{O}/\text{Mn} = 1,33357$. В дальнейшем обсуждении равновесий в области превращений Mn_2O_4 предпочтение будет отдано более поздней и точной работе [11].

Учитывая сложный характер равновесий, рассмотрение p - T -диаграммы состояния системы $\text{Mn} - \text{O}$ целесообразно начать с упрощенной схемы рис. 579. На этой схеме испарению чистого твердого и жидкого марганца отвечают кривые 1 - 2, 2 - 3, 3 - 4, 4 - 5 и 5 - 6, а его превращению в твердом состоянии и плавлению - кривые 2 - 23, 3 - 24, 4 - 27 и 5 - 31.

Точки 8, 9, 10 и 11 обозначают соответственно четырехфазные равновесия: $\alpha\text{-Mn} \rightleftharpoons \beta\text{-Mn} \rightleftharpoons \text{MnO} \rightleftharpoons \Gamma$, $\beta\text{-Mn} \rightleftharpoons \gamma\text{-Mn} \rightleftharpoons \text{MnO} \rightleftharpoons \Gamma$, $\gamma\text{-Mn} \rightleftharpoons \delta\text{-Mn} \rightleftharpoons \text{MnO} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\delta\text{-Mn} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{MnO} \rightleftharpoons \Gamma$.

В этих равновесиях, кроме газа и насыщенного марганцем MnO , принимают участие насыщенные кислородом α -, β -, γ -, δ - Mn и жидкий расплав на основе марганца (Ж_1). Из каждой точки 8, 9, 10 и 11 выходят по четыре кривые трехфазных равновесий: 7 - 8, 8 - 2, 8 - 22, 8 - 9; 9 - 8, 9 - 3, 9 - 10, 9 - 25; 10 - 9, 10 - 4, 10 - 11, 10 - 26 и 11 - 10, 11 - 5, 11 - 12, 11 - 30.

Точка 12 представляет четырехфазное равновесие $\text{MnO} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки, кроме кривой 11 - 12 трехфазного равновесия $\text{MnO} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \Gamma$, выходят кривые трехфазных равновесий 12 - 13 ($\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$), 12 - 14 ($\text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{MnO} \rightleftharpoons \Gamma$) и 12 - 35 ($\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{MnO}$).

В точке 14 происходят конгруэнтное плавление и испарение MnO . И конгруэнтное плавление, и конгруэнтное испарение оксида являются моновариантными, поэтому эти равновесия имеют на p - T -диаграмме собственные кривые 14 - 36 и 14 - 16. Из точки 14 выходит также кривая 14 - 15 трехфазного равновесия $\text{MnO} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$, которое отличается от обозначенного таким же образом равновесия 12 - 14, тем что в первом случае Ж_2 и газ содержат больше кислорода, чем во втором.

Точка 15 обозначает четырехфазное равновесие $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{MnO} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой

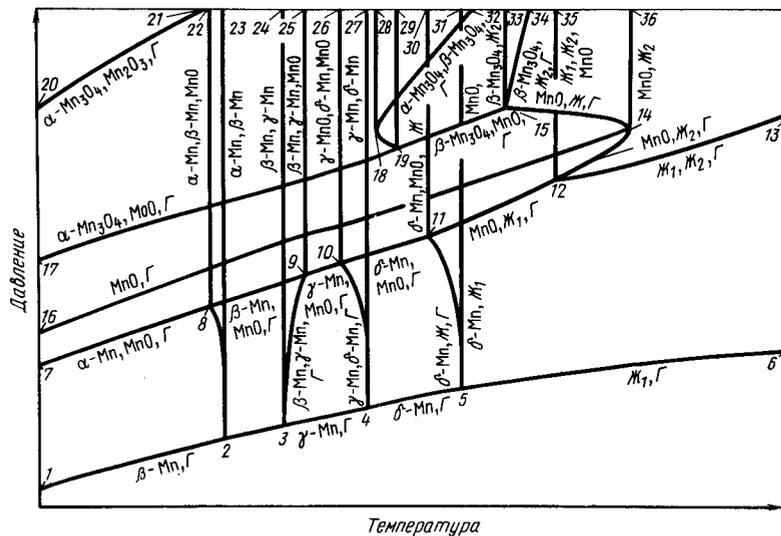


Рис. 579. Схема p - T -диаграммы состояния системы $\text{Mn} - \text{O}$

точки, кроме кривой 15 - 14, выходят кривые трехфазных равновесий: 15 - 19 ($\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{MnO} \rightleftharpoons \Gamma$), 15 - 34 ($\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 15 - 23 ($\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{MnO} \rightleftharpoons \text{Ж}_2$).

Из точки 19 это четырехфазное равновесие $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{MnO} \rightleftharpoons \Gamma$, кроме уже упомянутой кривой 19 - 15, выходят кривые трехфазных равновесий 17-19 ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{MnO} \rightleftharpoons \Gamma$), 19 - 29 ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \beta\text{-Mn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{MnO}$) и 19 - 18 - 32 ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \beta\text{-Mn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \Gamma$). При высоких давлениях кривые 19 - 18 - 32 и 15 - 34 могут соединяться в точке четырехфазного равновесия $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \beta\text{-Mn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. В таком варианте $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4$ не будет конгруэнтно плавиться ни при каких условиях. Альтернативным вариантом может быть окончание кривой 15 - 34 в точке конгруэнтного плавления (подобно точке 14 для оксида MnO). В этом случае должна быть собственная кривая конгруэнтного плавления $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4$. Достоверных экспериментальных данных о предпочтительности какого-либо из этих вариантов нет.

Кривая 19 - 18 - 32 имеет минимум в точке 18. Из этой точки выходит кривая 18 - 28 конгруэнтного одновариантного превращения $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \beta\text{-Mn}_2\text{O}_4$.

Кривая 20 - 21 обозначает трехфазное равновесие $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \Gamma$.

Для удобства восприятия кривые одновариантного равновесия на схеме p - T -диаграммы рис. 579 расположены таким образом, что равновесное давление пара над конденсированными фазами увеличивается по мере повышения в них содержания кислорода. Исходя из этого кривые равновесия чистого марганца находятся при минимальном давлении; кривые, обозначающие равновесия с участием MnO , - при более высоком давлении; с участием Mn_2O_4 - при еще более высоком давлении и т.д.

Реальная p - T -диаграмма (рис. 580) в основном отличается от схемы рис. 579 тем, что минимальным давлением пара среди всех сплавов системы $\text{Mn} - \text{Mn}_2\text{O}_3$ обладает не марганец, а конгруэнтно испаряющийся MnO . Трансформация расположения линий рис. 579 в их расположение на рис. 580 происходит путем смещения в сторону низких давлений кривой 15 - 14 конгруэнтного испарения MnO (на p - T -диаг-

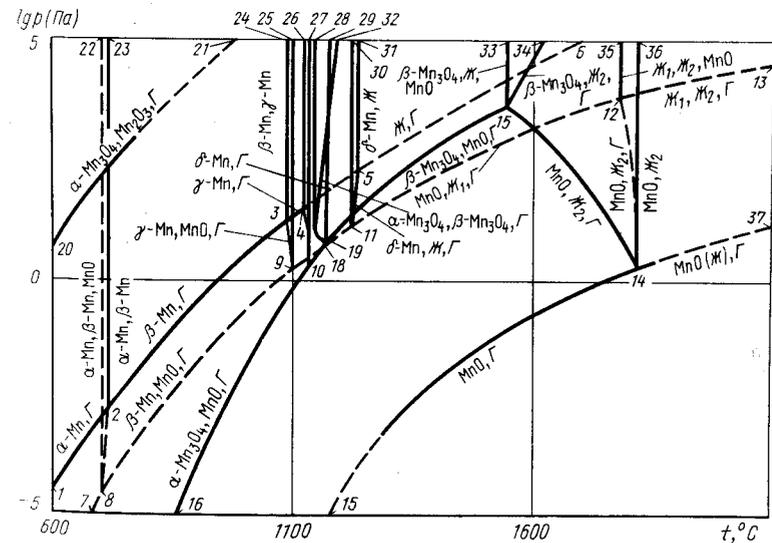


Рис. 580. p - T -диаграмма системы $\text{Mn} - \text{O}$ в области температур 600 - 2100 $^\circ\text{C}$ и давлений $10^{-5} - 10^5$ Па

раммах обеих рисунков обозначения одновариантных равновесий по возможности сохранены).

Таким образом, на p - T -диаграмме рис. 580 испарению чистого марганца соответствуют кривые 1-2, 2-3, 3-4, 4-5 и 5-6.

До температуры плавления эти кривые построены по данным, рекомендованным в работе [13], выше температуры плавления – экстраполяцией этих данных. Из точек 2, 3 и 5 чистого марганца выходят кривые 2-8, 3-9, 4-10 и 5-11 трехфазных равновесий $\beta\text{-Mn} \rightleftharpoons \alpha\text{-Mn} \rightleftharpoons \Gamma$, $\gamma\text{-Mn} \rightleftharpoons \beta\text{-Mn} \rightleftharpoons \Gamma$, $\delta\text{-Mn} \rightleftharpoons \gamma\text{-Mn} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\delta\text{-Mn} \rightleftharpoons \chi_1 \rightleftharpoons \Gamma$.

Основную долю общего давления газа над MnO составляют молекулы MnO . На участке 1300 – 1800 °С кривая испарения MnO построена по экспериментальным данным [8].

Кривые 8-9, 9-10, 10-11, 11-12 трехфазных равновесий газа, MnO и насыщенных кислородом твердых и жидких растворов марганца нанесены ориентировочно. Вероятно, основную долю общего давления в этих равновесиях составляют уже атомы марганца.

Кривая 14-12 по мере уменьшения температуры направлена в сторону увеличения давления (в отличие от схемы рис. 579), кривая 14-15 трехфазного равновесия $\text{MnO} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ построена по экспериментальным данным работы [6]. Точка 15 четырехфазного равновесия $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{MnO} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ имеет координаты: температура 1560 °С, давление $\sim 5 \cdot 10^3$ Па. Выходящая из этой точки эвтектическая кривая 15-33 практически вертикальна. Кривая 15-34 трехфазного равновесия $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ проходит через точку с координатами: температура 1580 °С, давление $2,1 \cdot 10^4$ Па [6]. Кривая 15-19 трехфазного равновесия $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{MnO} \rightleftharpoons \Gamma$ построена с учетом экспериментальных данных [6, 10]. При построении кривых 14-15, 15-19, 15-34 и последующих с участием оксидов марганца, содержащих кислорода больше, чем в MnO , общее давление принято равным парциальному давлению кислорода.

Точка 19 четырехфазного равновесия $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{MnO} \rightleftharpoons \Gamma$ имеет координаты: температура 1176 °С, давление 3,7 Па [11]. Кривая 19-16 трехфазного равновесия $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{MnO} \rightleftharpoons \Gamma$, выходящая из точки 19, построена по экспериментальным данным [6, 11]. Кривая 19-18-32 трехфазного равновесия $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \Gamma$ построена по данным [11]. В точке 18 (температура 1134 °С) эта кривая имеет минимум. Вертикальная касательная 18-28 к этой кривой обозначает одновариантное конгруэнтное превращение $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$. Кривая 19-29 равновесия конденсированных фаз $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{MnO}$ также практически вертикальна.

Кривая 20-21 трехфазного равновесия $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \Gamma$ на участке 650 – 750 °С построена по данным [14].

Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p - T -диаграмме по мере повышения температуры кривые трехфазных равновесий 8-22, 20-21, 9-25, 10-26, 19-29, 18-32, 11-30, 15-33, 15-34, 12-35. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 581, а десять горизонталей безвариантных реакций. При температуре ~ 970 °С (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 20-21 на p - T -диаграмме) происходит разложение Mn_2O_3 и Mn_3O_4 и газ. При температуре 1156 °С (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 18-32 на p - T -диаграмме) α - и β - Mn_3O_4 находятся в равновесии с газом, а при температуре 1176 °С (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 19-29 на p - T -диаграмме) – в равновесии с MnO . Конгруэнтный $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ переход происходит при температуре 1134 °С (точка пересечения изобары с кривой 18-28).

При температурах, близких к превращениям чистого твердого марганца и его плавления (точки пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривыми 8-22, 9-25, 10-26, 11-30), на диаграмме рис. 581, а нанесены перитектоидная, эвтектоидная и эвтектическая горизонталю. Растворимость кислорода в марганце на этом участке диаграммы нанесена по данным работы [6]. При температуре 1560 °С (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 15-33 на p - T -диаграмме) находится эвтектика $\text{MnO} \rightleftharpoons$

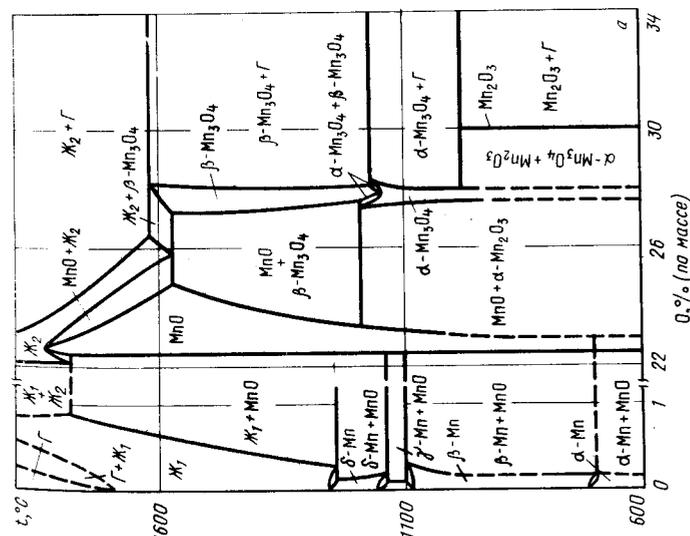
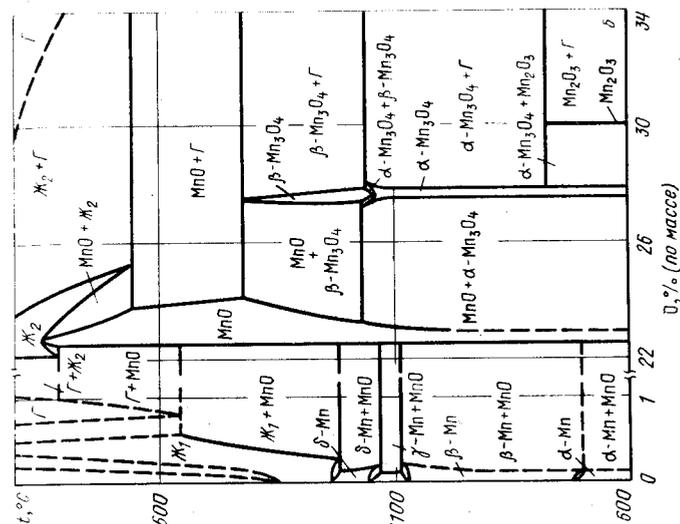
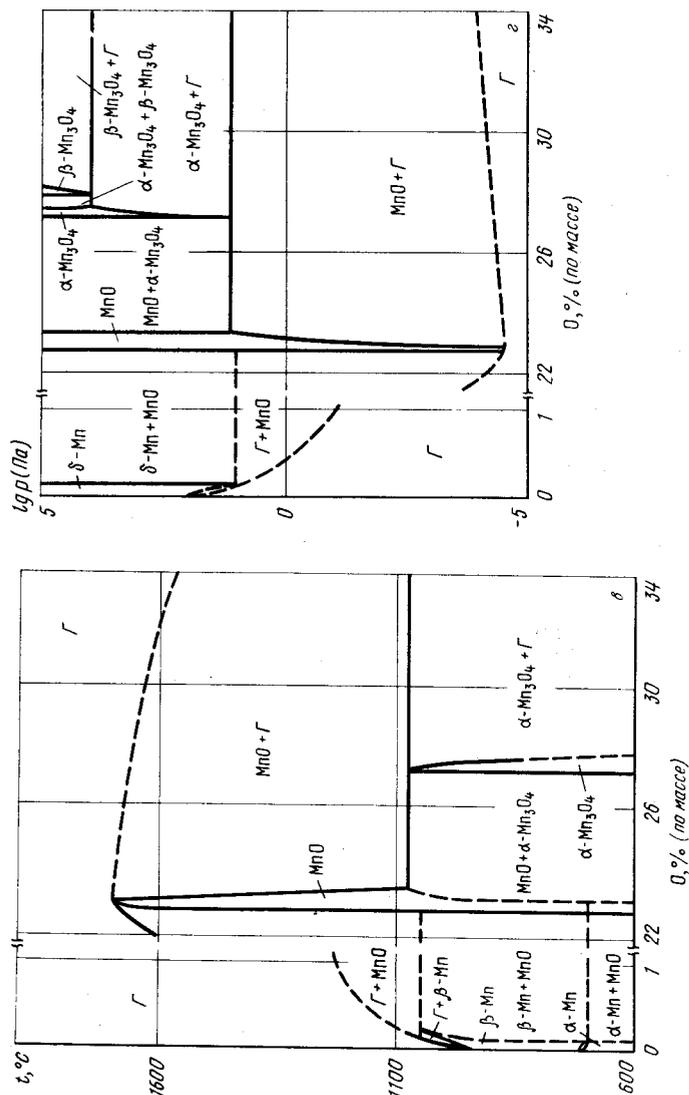


Рис. 581. Изобарные сечения диаграммы состояния системы $\text{Mn} - \text{O}$ при давлении 10^5 Па: (а), 10^3 Па (б), $0,5$ Па (в); изотермическое сечение диаграммы состояния системы $\text{Mg} - \text{O}$ при температуре 1180 °С (з)



Продолжение рис. 581

$\rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$, а при температуре 1620 °С (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 15 – 34 на p - T -диаграмме) $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ разлагается на Ж_2 и газ. Конгруэнтное плавление MnO происходит при температуре 1850 °С [6]. При несколько более низкой температуре (точка пересечения изобары 10^5 Па с кривой 12 – 35 на p - T -диаграмме) имеет место трехфазное равновесие $\text{MnO} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2$. Жидкий марганец кипит при температуре ~ 1700 °С (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 5 – 6 на p - T -диаграмме).

Изобара $p = 10^3$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 8 – 22, 20 – 21, 19 – 25, 10 – 26, 18 – 32, 19 – 29, 11 – 30, 18 – 15, 11 – 12, 15 – 14, 12 – 14. Поэтому на изобарном сечении рис. 581, б одиннадцать горизонталей безвариантных реакций, однако без изменения по отношению к диаграмме рис. 581, а остались только пять из них, соответствующие точкам пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривыми 8 – 22, 9 – 25, 10 – 26, 19 – 29, 11 – 30 на p - T -диаграмме. Оксид Mn_2O_3 разлагается на Mn_3O_4 и газ при температуре 775 °С (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 20 – 21 на p - T -диаграмме), а $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ разлагается на $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ и газ при температуре 1140 °С (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 18 – 32 на p - T -диаграмме). При температуре 1650 °С (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 15 – 14 на p - T -диаграмме) из MnO и газа образуется Ж_2 . Со стороны, богатой марганцем, MnO находится в равновесии с Ж_2 и газом при температуре ~ 1800 °С (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 12 – 14 на p - T -диаграмме) и с Ж_1 и газом при температуре ~ 1550 °С (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 11 – 12 на p - T -диаграмме). Испарение жидкого марганца происходит при температуре ~ 1350 °С (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 5 – 6 на p - T -диаграмме).

На диаграмме рис. 581, б однофазные области газа встречаются дважды. Газ, находящийся в левой части диаграммы, состоит практически целиком из атомов марганца; газ, находящийся в правой части диаграммы, – из молекул кислорода, а газ, участвующий в трехфазных равновесиях $\Gamma \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{MnO}$ и $\Gamma \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{MnO}$ (обогащенный марганцем), состоит в основном из молекул MnO . При высоких температурах (за пределами температур, изображенных на рис. 580 и 581, б) Ж_2 будет конгруэнтно испаряться и две последние области газа объединятся.

Изобара $p = 0,5$ Па пересекает на p - T -диаграмме всего три кривые трехфазных равновесий: 8 – 22, 8 – 9 и 16 – 19. В соответствии с этим из двух горизонталей с участием в равновесии газа рис. 581, в одна при температуре 1080 °С (точка пересечения изобары $p = 0,5$ Па с кривой 16 – 19 на p - T -диаграмме) обозначает разложение $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ на MnO и газ, а вторая при температуре ~ 1050 °С (точка пересечения изобары $p = 0,5$ Па с кривой 8 – 9 на p - T -диаграмме) – разложение $\beta\text{-Mn}$ на MnO и газ. Конгруэнтное испарение твердого MnO происходит при температуре 1700 °С (точка пересечения изобары $p = 0,5$ Па с кривой 15 – 14 на p - T -диаграмме). Однофазная

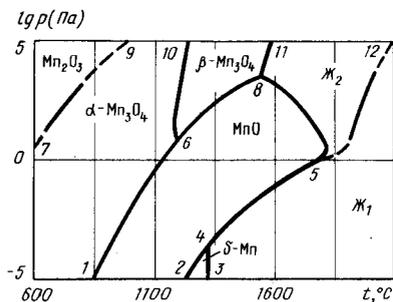


Рис. 582. p - T -диаграмма состояния системы $\text{Mn}-\text{O}$ ($p_{\text{общ}} \geq 10^5$ Па)

область газа занимает всю высокотемпературную часть диаграммы рис. 581, в. Однако газ, участвующий в трехфазном равновесии $\Gamma \rightleftharpoons \beta\text{-Mn} \rightleftharpoons \text{MnO}$, состоит в основном из атомов марганца; газ, участвующий в трехфазном равновесии $\Gamma \rightleftharpoons \text{MnO} \rightleftharpoons \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_4$, — из молекул кислорода, а газ, образующийся при диссоциации MnO , — из молекул MnO .

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $\text{MnO} - \text{O}$ при температуре 1170°C показано на рис. 582. Изотерма $t = 1170^\circ\text{C}$ пересекает на p - T -диаграмме три кривые трехфазных равновесий: $18 - 32$, $18 - 15$ и $10 - 11$. При давлении 10^4 Па (точка пересечения изотермы $t = 1170^\circ\text{C}$ с кривой $18 - 32$ на p - T -диаграмме) $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_4$ разлагается на $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4$ и газ, состоящий в основном из молекул кислорода. При давлении ~ 11 Па (точка пересечения изотермы $t = 1170^\circ\text{C}$ с кривой $18 - 15$ на p - T -диаграмме) $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4$ разлагается на MnO и газ, также состоящий в основном из молекул кислорода. Конгруэнтное испарение MnO происходит при давлении $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1170^\circ\text{C}$ с кривой $15 - 14$ на p - T -диаграмме). Равновесная газовая фаза при этом состоит в основном из молекул MnO . При давлении, соответствующем точке пересечения изотермы $t = 1170^\circ\text{C}$ с кривой $10 - 11$ на p - T -диаграмме, на рис. 582 изображено трехфазное равновесие $\Gamma \rightleftharpoons \delta\text{-Mn} \rightleftharpoons \text{MnO}$. Газ, участвующий в этом равновесии, состоит в основном из атомов марганца.

На рис. 583 представлена p_{O_2} - T -диаграмма состояния системы $\text{Mn} - \text{O}$. При построении этой диаграммы учтено, что парциальное давление кислорода примерно равно общему давлению только при переходах различных оксидов друг в друга. В этих случаях соответствующие кривые рис. 581 и 583 занимают на диаграммах одинаковое положение. На границах перехода твердых и жидких растворов кислорода в марганце в твердый и жидкий MnO парциальное давление кислорода существенно ниже общего давления.

На рис. 583 выше кривой $7 - 9$ расположена область существования Mn_2O_3 , между кривыми $7 - 9$, $1 - 6$ и $6 - 10$ — область существования $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_4$, между кривыми $6 - 10$, $6 - 8$ и $8 - 11$ — область существования $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_4$. Область MnO ограничена кривыми $1 - 6$, $6 - 8$, $8 - 5$, $5 - 4$ и $4 - 2$. Кривые $2 - 4$ и $4 - 5$ построены с учетом данных [8], в соответствии с которыми равновесное парциальное давление кислорода составляет при испарении MnO примерно $1/3$ от общего давления диссоциации.

Область существования $\delta\text{-Mn}$ заключена между кривыми $2 - 4$ и $3 - 4$, металлического расплава Ж_1 — между кривыми $3 - 4$, $4 - 5$ и $5 - 12$; оксидного расплава Ж_2 — между кривыми $8 - 11$, $8 - 5$ и $5 - 12$. Последняя кривая построена с учетом экспериментальных данных [6].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Jacob K.T. // *Metal. Trans.* 1981. V. 12B. P. 675 — 678.
- Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. 2./Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова, И.Л.Рогельберга. — М.: Металлургия, 1970. 472 с.
- Шанк Ф. Структуры двойных сплавов/Пер. с англ.; под ред. И.М.Новикова, И.Л.Рогельберга. — М.: Металлургия, 1973. — 760 с.
- Фромм Е., Гейхардт Е. Газы и углерод в металлах/Пер. с нем.; под ред В.Т.Бурцева, Б.В.Линчевского. — М.: Металлургия, 1980. — 711 с.
- Pearson W.B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. — Pergamon Press, 1958, № 4.
- Trömel G., Fix W., Koch K., Schaberg F. // *Erzmetall.* 1976. Bd 29. № 5. S. 234 — 237.
- Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над оксидами химических элементов. — М.: Наука, 1976. — 339 с.
- Казенас Е.К., Тагиров В.К., Звиададзе Г.Н. // *Изв. АН СССР. Металлы.* 1984. № 5. С. 58 — 59.
- Константы взаимодействия металлов с газами: Справочник; под ред. Б.А.Колачева и Ю.В.Левинского — М.: Металлургия, 1987.

- Keller M., Dieckmann R. // *Ber. Bunseng. Phys. Chem.* 1985. Bd 89. S. 883 — 893.
- Keller M., Dieckmann R. // *Ber. Bunseng. Phys. Chem.* 1985. Bd 89. S. 1095 — 1104.
- Keller M., Dieckmann R. // *Trans. Japan Inst. Metals.* 1983. V. 24. P. 650 — 651.
- Allock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // *Can. Met. Quart.* 1984. V. 23. № 3. P. 309 — 313.
- Terayama K., Ikeda M., Taniguchi M. // *Trans. Japan Inst. Metals.* 1983. V. 24. № 1. P. 24 — 28.

МАРГАНЕЦ — КРЕМНИЙ

Марганец образует шесть силицидов: Mn_6Si , Mn_3Si_2 , Mn_3Si , Mn_5Si_3 , MnSi , $\text{MnSi}_{1,733}$ и возможно также силицид Mn_5Si_2 . Сведения о кристаллической структуре силицидов марганца приведены в табл. 58а.

Равновесный пар над силицидами $\text{MnSi}_{1,733}$, MnSi , Mn_5Si_3 и Mn_3Si состоит в основном из атомов марганца. Равновесное давление марганца при диссоциации силицидов, т.е. над двухфазными сплавами $\text{MnSi}_{1,733} + \text{Si}$, $\text{MnSi}_{1,733} + \text{MnSi}$, $\text{MnSi} + \text{Mn}_5\text{Si}_3$, $\text{Mn}_5\text{Si}_3 + \text{Mn}_3\text{Si}$, по экспериментальным данным [3] показано на рис. 583, а.

Таблица 58а. Кристаллическая структура и области гомогенности силицидов марганца [1, 2]

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм		Область гомогенности, % (ат.), Si
		a	c	
Mn_6Si	Гексагон.	1,0874	1,9177	12 — 15
Mn_3Si	Кубич.	0,286	—	24 — 26
Mn_5Si_2	Тетрагон.	0,8910	0,8716	—
Mn_5Si_3	Гексагон.	0,6912	0,4812	—
MnSi	Кубич.	0,4558	—	—
$\text{MnSi}_{1,733}$	Тетрагон.	0,5524	1,746	62,5 — 63,4

Проекция линий максимальной растворимости системы $\text{Mn} - \text{Si}$ на плоскость температура — состав представлена на рис. 583, б [1].

Совокупность сведений рис. 583, а и б позволяет предложить схему участка p - T -диаграммы состояния системы марганец — кремний (рис. 583, в).

На этой диаграмме сублимация кремния представлена кривой $1 - 2$, которая при температуре 1412°C пересекается с кривой $4 - 5$ трехфазного равновесия $\text{Si} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Точка 4 (температура $\sim 1142^\circ\text{C}$, давление $0,12$ Па) представляет четырехфазное равновесие, а кривые $4 - 3$, $4 - 8$ и $4 - 15$ — трехфазные равновесия $\text{MnSi}_{1,733} \rightleftharpoons \text{Si} \rightleftharpoons \Gamma$, $\text{MnSi}_{1,733} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{MnSi}_{1,733} \rightleftharpoons \text{MnSi} \rightleftharpoons \text{Ж}$. Кривая $4 - 15$ конденсированных фаз вертикальна, а кривая $4 - 3$ нанесена по экспериментальным данным [3]. В точке 8 (температура $\sim 1145^\circ\text{C}$) пар находится в равновесии с конгруэнтно плавящимся $\text{MnSi}_{1,733}$, а само конгруэнтное плавление представлено вертикальной кривой $8 - 17$. Четырехфазное равновесие $\text{MnSi}_{1,733} \rightleftharpoons \text{MnSi} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ имеет место в точке 9 (температура $\sim 1144^\circ\text{C}$, давление $0,5$ Па). Из точки 9 выходят четыре кривые трехфазных равновесий: $9 - 6$ ($\text{MnSi} \rightleftharpoons \text{MnSi}_{1,733} \rightleftharpoons \Gamma$); $9 - 8$ ($\text{MnSi}_{1,733} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$); $9 - 10$ ($\text{MnSi} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$);

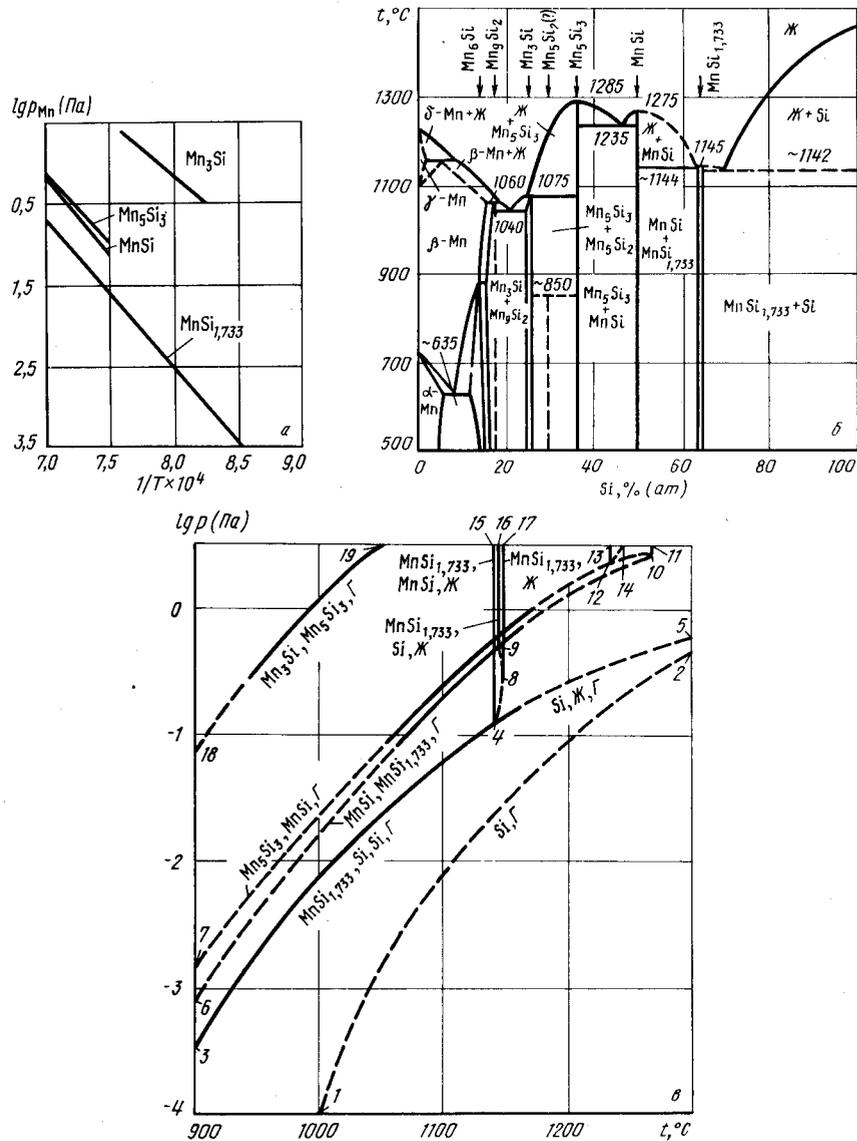
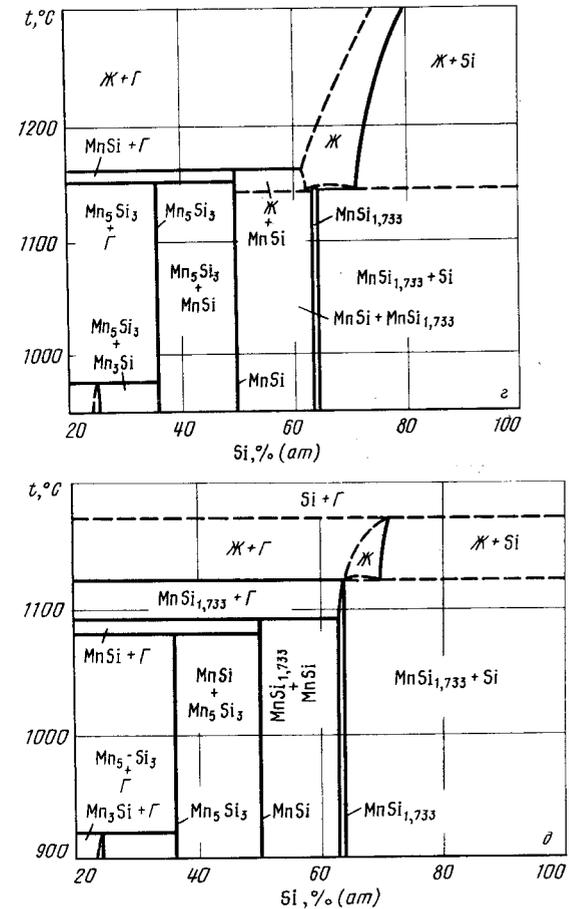


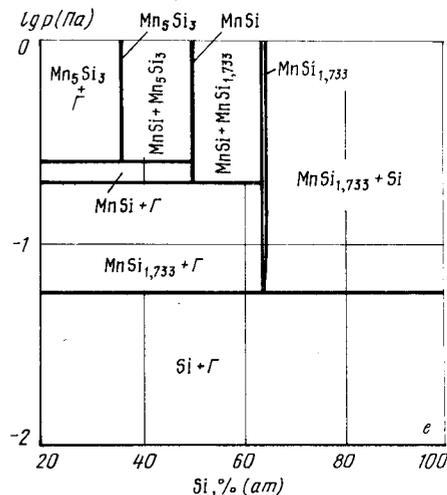
Рис. 583. Зависимость от температуры равновесного давления марганца при диссоциации силицидов $\text{MnSi}_{1,733}$, MnSi , Mn_5Si_3 , Mn_3Si [3] (а); проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав [1] (б); участок p - T -диаграммы состояния (в); изобарные сечения при давлении 0,65 Па (з) и 0,16 Па (д); изотермическое сечение при температуре 110 °С (е) диаграммы состояния системы марганец – кремний

$\rightleftharpoons \Gamma$) и 9 – 16 ($\text{MnSi}_{1,733} \rightleftharpoons \text{MnSi} \rightleftharpoons \text{Ж}$). Кривая 9 – 16 вертикальна, кривые 9 – 6 и 9 – 10 в интервале температур 1050 – 1160 °С нанесены по экспериментальным данным [3], конгруэнтному плавлению MnSi при температуре 1275 °С соответствует вертикальная кривая 10 – 11, а четырехфазному равновесию $\text{MnSi} \rightleftharpoons \text{Mn}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ – точка 12 (температура 1235 °С, давление ~2,5 Па). Из точки 12 начинаются четыре кривые трехфазных равновесий: 13 – 7 ($\text{MnSi} \rightleftharpoons \text{Mn}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \Gamma$ участок при температурах 1060 – 1170 °С построен по экспериментальным данным [3]); 12 – 14 ($\text{Mn}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$); 12 – 11 ($\text{MnSi} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$) и 12 – 13 ($\text{MnSi} \rightleftharpoons \text{Mn}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}$).

Кривая 12 – 14 при давлениях, превышающих указанные на рис. 583, в, и температуре 1285 °С пересекаются с кривой конгруэнтного плавления Mn_5Si_3 . При более высоких давлениях находится и связанная с нею кривой трехфазного равновесия $\text{Mn}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ точка четырехфазного равновесия $\text{Mn}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из последней выходит кривая 19 – 18 трехфазного равновесия $\text{Mn}_5\text{Si}_3 \rightleftharpoons \text{MnSi} \rightleftharpoons \Gamma$, нанесенная в области температур 950 – 1030 °С по экспериментальным данным [3].



Продолжение рис. 583



Продолжение рис. 583

Два участка изобарных сечений диаграммы состояния системы марганец – кремний показаны на рис. 583, з, д. Изобара $p = 0,63$ Па ($\lg p = -0,2$) пересекает на p - T -диаграмме пять кривых трехфазных равновесий. При температуре 750 °С (точка пересечения изобары с кривой 18 – 19 на p - T -диаграмме) силицид Mn_3Si разлагается на Mn_5Si_3 и газ, состоящий в основном из марганца. При температуре 1150 °С (точка пересечения изобары с кривой 7 – 12 на p - T -диаграмме) Mn_5Si_3 разлагается с выделением газообразного марганца на $MnSi$, который в свою очередь при температуре 1160 °С (точка пересечения изобары с кривой 9 – 10 на p - T -диаграмме) разлагается на газ и жидкость, содержащую ~61 % (ат.) Si. Участок диаграммы с большим содержанием кремния остался неизменным по сравнению с проекцией линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав рис. 583, б.

Изобара $p = 0,16$ Па ($\lg p = -0,8$) пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 18 – 19, 7 – 12, 6 – 9, 4 – 15, 4 – 8 и 4 – 5. При температурах 920 , 1080 и 1090 °С (точки пересечения изобары $p = 0,16$ Па с кривыми 18 – 19, 7 – 12 и 6 – 9 на p - T -диаграмме) силициды Mn_3Si , Mn_5Si_3 и $MnSi$ последовательно разлагаются с выделением более богатых кремнием соединений и газа, состоящего практически из чистого марганца. При температуре 1143 °С (точка пересечения изобары с кривой 4 – 8 на p - T -диаграмме) силицид $MnSi_{1,733}$ разлагается на жидкость, лишь слегка обогащенную кремнием, и газ. Эвтектическое равновесие $MnSi_{1,733} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Si$ при температуре ~ 1142 °С (точка пересечения изобары с кривой 4 – 15 на p - T -диаграмме) осталось неизменным по сравнению с предыдущим сечением. При более высокой температуре (точка пересечения изобары с кривой 4 – 5 на p - T -диаграмме) жидкость, содержащая около 70 % (ат.) Si, разлагается на газ и твердый кремний.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы марганец – кремний при температуре 1100 °С показано на рис. 583, е. При давлении $0,01 - 1,0$ Па изотерма $T = 1100$ °С пересекает на p - T -диаграмме рис. 583, в три кривые трехфазных равновесий. При давлении $0,25$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 7 – 13 на p - T -диаграмме) Mn_5Si_3 разлагается на $MnSi$ и газ. При давлении $0,20$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 6 – 9 на p - T -диаграмме) $MnSi$ разлагается на $MnSi_{1,733}$ и газ. И наконец, при давлении $5,6 \cdot 10^{-2}$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 3 – 4 на p - T -диаграмме) $MnSi_{1,733}$ разлагается на твердый кремний и газ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шанк Ф. Структура двойных сплавов: Справочник./Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Л.Рогельберга. – М.: Металлургия, 1973. – 759 с.
2. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 2: Справочник/Пер с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Л.Рогельберга. – М.: Металлургиздат, 1962. – 1488 с.
3. Nowotny H., Tomiska J., Erdelyi Z., Neckel A. // Monats.Chemic. 1977. Bd 108. S. 7 – 19.

МОЛИБДЕН – АЗОТ

Азот образует с молибденом твердые и жидкие растворы, две модификации нитрида Mo_2N (β и γ) и нитрид δ -MoN. Нитрид β - Mo_2N имеет тетрагональную структуру с параметрами решетки: $a = 0,420$ и $c = 0,80$ нм; нитрид γ - Mo_2N – кубическую структуру с параметром решетки $0,4237 - 0,4157$ нм; нитрид δ -MoN – гексагональную структуру с параметрами решетки: $a = 0,5725$ и $c = 0,5608$ нм [1 – 3].

Изотермы растворимости азота в твердом [4] и жидком [5] молибдене приведены на рис. 584.

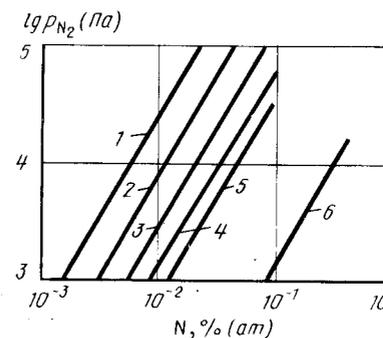


Рис. 584. Изотермы растворимости азота в молибдене при температуре, °С [4, 5]:
1 – 1600; 2 – 1800; 3 – 2000; 4 – 2200;
5 – 2400; 6 – 2700

Таблица 59. Параметры трехфазного равновесия $Mo \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons N$

Температура, °С	Давление, Па	Содержание в жидкой фазе, % (ат.)	Температура, °С	Давление, Па	Содержание в жидкой фазе, % (ат.)
1860	$6,6 \cdot 10^7$	19,0	2300	$3,4 \cdot 10^5$	1,84
1900	$5,0 \cdot 10^7$	16,8	2350	$1,3 \cdot 10^5$	0,98
2000	$1,8 \cdot 10^7$	10,4	2400	$4,0 \cdot 10^4$	0,55
2100	$6,0 \cdot 10^6$	6,21	2450	$1,0 \cdot 10^4$	0,28
2200	$1,7 \cdot 10^6$	3,40	2500	$1,3 \cdot 10^3$	0,10
2250	$8,0 \cdot 10^5$	2,37			

Растворимость азота в молибдене при температурах 1300 – 2000 °С и давлении до $2 \cdot 10^7$ Па подчиняется закону Сиверта [1]:

$$\lg c_N [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{N_2} - 1,627 - 4810/T.$$

Предельная растворимость азота в области температуры 950 – 1500 °С составляет [1]

$$\lg c_{N, \max} [\% (\text{ат.})] = 3,69 - 7800/T.$$

Предельная растворимость при эвтектической температуре 1860 °С равна 1,08 % (ат.) N.

Связь между температурой и давлением в трехфазном равновесии $Mo \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$, а также содержание азота в равновесной жидкости представлены в табл. 59 [1].

Равновесное давление азота при диссоциации Mo_2N в области температур 950 – 1500 °С равно [6]:

$$\lg p_{N_2} (\text{Па}) = -5990/T + 10,63.$$

Проекция линий максимальной растворимости системы молибден – азот на плоскость температура – состав показана на рис. 585. На этот же рисунок нанесены изобары растворимости азота [1].

На рис. 586 представлена p - T -диаграмма состояния системы $Mo - N$. Точка 3 (температура 1860 °С, давление $6,6 \cdot 10^7$ Па) представляет четырехфазное равновесие $Mo \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons Mo_2N \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 3 – 1, 3 – 2, 3 – 4 и 3 – 5. Кривая 3 – 1 трехфазного равновесия $Mo \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$ построена по данным табл. 59. Кривая 3 – 2 трехфазного равновесия $Mo \rightleftharpoons \gamma - Mo_2N \rightleftharpoons \Gamma$ до температуры 1500 °С построена с учетом приведенного выше уравнения температурной зависимости давления диссоциации $\gamma - Mo_2N$. Кривые 3 – 4 и 3 – 5 трехфазных равновесий $\gamma - Mo_2N \rightleftharpoons Mo \rightleftharpoons Ж$ и $\gamma - Mo_2N \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$ нанесены ориентировочно. Кривая 3 – 5 заканчивается в точке 5 при температуре ~2000 °С и давлении $> 10^8$ Па. Из этой точки выходят нанесенные ориентировочно линии 5 – 6 и 5 – 7 конгруэнтного плавления $\gamma - Mo_2N$ и трехфазного равновесия $\gamma - Mo_2N \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$.

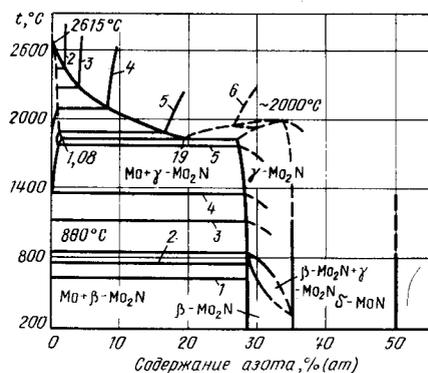


Рис. 585. Проекция линий максимальной растворимости системы $Mo - N$ с нанесенными на нее изобарами [1] (в Па):

1 – 10^4 ; 2 – 10^5 ; 3 – 10^6 ; 4 – 10^7 ; 5 – $5 \cdot 10^7$; 6 – 10^8

Рис. 586. p - T -диаграмма состояния системы $Mo - N$

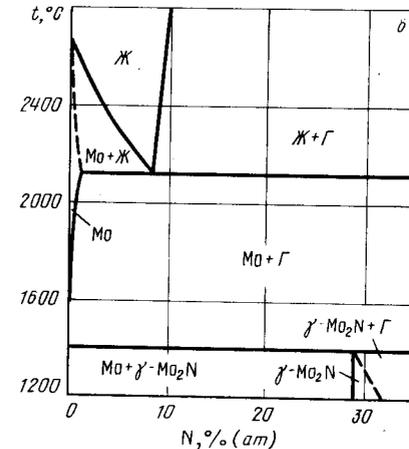
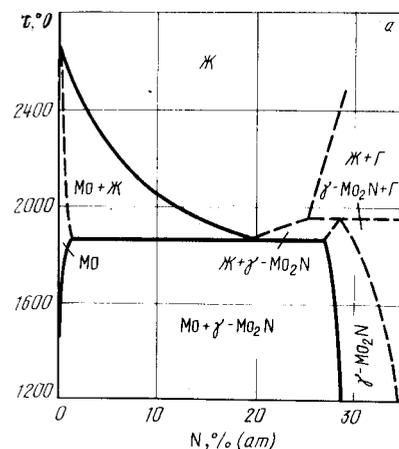


Рис. 587. Изобарные сечения диаграммы состояния системы $Mo - N$ при давлении 10^8 Па (а) и 10^9 Па (б)

Изобарные сечения диаграммы состояния системы $Mo - N$ представлены на рис. 587.

Изобара $p = 10^8$ Па расположена выше точки четырехфазного равновесия и пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 3 – 4 и 3 – 5. При температуре 1860 °С (точка пересечения изобары $p = 10^8$ Па с кривой 3 – 4 на p - T -диаграмме) на изобарном сечении рис. 587, а расположена эвтектическая горизонталь, положение которой аналогично эвтектике рис. 585, так как давление 10^8 Па выше равновесного давления азота над всеми конденсированными фазами (давление других видов газообразных атомов или молекул, как и во всех других случаях рассматриваемой системы, можно пренебречь). При температуре 1950 °С (точка пересечения изобары $p = 10^8$ Па с кривой 3 – 5 на p - T -диаграмме) $\gamma - Mo_2N$ разлагается на газ и жидкость, содержащую ~25 % (ат.) N. Изменение растворимости азота в жидкости при более высокой температуре задано изобарой $p = 10^8$ Па рис. 585.

Изобара $p = 10^7$ Па расположена ниже точки четырехфазного равновесия и пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 2 – 3 и 3 – 1. При температуре 1400 °С (точка пересечения изобары $p = 10^7$ Па с кривой 2 – 3 на p - T -диаграмме) $\gamma - Mo_2N$, содержащий ~29 % (ат.) N, разлагается на твердый раствор азота в молибдене и газ. С повышением температуры растворимость азота в соответствии с приведенным выше уравнением увеличивается. При температуре 2130 °С (точка пересечения изобары $p = 10^7$ Па с кривой 3 – 1 на p - T -диаграмме) жидкость, содержащая 8 % (ат.) N, разлагается на твердый раствор азота в молибдене и газ. С дальнейшим увеличением температуры растворимость азота в жидкости увеличивается в соответствии с положением изобары $p = 10^7$ Па на рис. 585.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $Mo - N$ при температуре 1900 °С показано на рис. 588. Изотерма $t = 1900$ °С пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 3 – 5 и 3 – 1. При давлении $7 \cdot 10^7$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1900$ °С с кривой 3 – 5 на p - T -диаграмме) $\gamma - Mo_2N$, содержащий ~27 % (ат.) N, разлагается на жидкость [~21 % (ат.) N] и газ. При давлении $5 \cdot 10^7$ Па

lg p (Па)

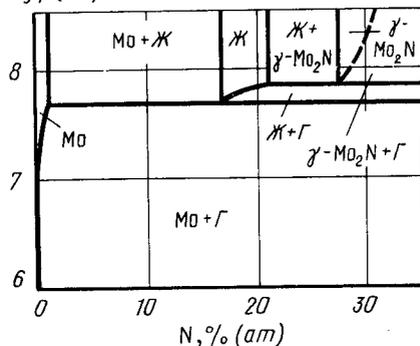


Рис. 588. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Mo – N при температуре 1900 °C

Рис. 589. p_{N_2} – T -диаграмма состояния системы Mo – N ($p_{\text{общ}} \geq 10^8$ Па) [1]

(точка пересечения изотермы $t = 1900$ °C с кривой 3 – 1 на p – T -диаграмме) жидкость, содержащая 17 % (ат.) N, разлагается на твердый раствор азота в молибдене и газ. С дальнейшим понижением давления растворимость азота в молибдене уменьшается, как это следует из приведенного выше уравнения и рис. 584.

На рис. 589 представлена p_{N_2} – T -диаграмма состояния системы Mo – N [1]. На этом рисунке ниже кривых 2 – 3 и 3 – 1 находится область существования твердых растворов азота в молибдене, правее кривых 3 – 4 и 3 – 1 – область существования жидких растворов азота в молибдене и выше кривых 2 – 3 и 3 – 4 – область существования нитрида γ -Mo₂N.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Jehn H., Ettmayer P.E. // J. Less-Common Metals. 1978. V. 58. P. 85 – 98.
2. Evans J.H., Jack K.H. // Acta Crystallogr. 1957. V. 19. P. 833.
3. Schönberg M. // Acta Chem. Scand. 1954. V. 8. P. 204.
4. Fromm H., John H. // Z. Metallkunde, 1971. Bd 62. S. 372; J. Less-Common Metals, V. 14. P. 474.
5. Козина Л.Н., Ревякин А.В., Самарин А.М. // ДАН СССР. 1969. Т. 184. № 2. С. 397.
6. Jehn H., Ettmayer P.E. // High Temp-High Pressure. 1976. V. 8. P. 83 – 94.

МОЛИБДЕН – КИСЛОРОД

Растворимость кислорода в молибдене очень мала. Предельная растворимость выражается уравнениями [1, 2]:

$$\lg c_{O, \max} [\% \text{ (ат.)}] = 1,67 - 4870/T (1200 - 1400 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg c_{O, \max} [\% \text{ (ат.)}] = 4,54 - 12110/T (1600 - 2000 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Молибден образует оксиды MoO₂ (δ -фаза), MoO₃ (α -фаза) и располагающийся между ними гомологический ряд оксидов с общей формулой Mo_nO_{3n} – 1. Это Mo₄O₁₁ (γ - и η -фазы), Mo₈O₂₃ (β -фаза), Mo₉O₂₆ (β - и ξ -фазы). Возможно существование и других оксидов. Сведения о кристаллической структуре наиболее изученных оксидов приведены в табл. 60.

Таблица 60. Кристаллическая структура оксидов молибдена

Фаза	Структура	Параметры решетки				Источник
		a, нм	b, нм	c, нм	α°	
MoO ₂ (δ)	Моноклин.	0,5608	0,4842	0,5517	119,75	[3]
Mo ₄ O ₁₁ (γ)	Ромбич.	2,449	0,5457	0,6752	–	[4, 5]
– “ –	Моноклин.	2,454	0,5439	0,6701	94,28	[4, 5]
Mo ₈ O ₂₃ (β)	– “ –	1,688	0,4052	1,339	73,81	[4, 5]
– “ –	Тетрагон.	4,999	–	0,3937	–	[4, 5]
Mo ₉ O ₂₆ (ξ)	Триклин.	0,8145	1,189	1,966	$\alpha = 95,47$ $\beta = 90,39$ $\gamma = 109,97$	[4, 5]
– “ –	Моноклин.	1,680	0,4039	1,458	95,43	[4, 5]
MoO ₃ (α)	Ромбич.	0,39628	1,3855	0,36964	–	[5, 6]

Оксиды молибдена испаряются в виде молекулы MoO₂ и Mo_nO_{3n} ($1 \leq n \leq 5$). Парциальное давление кислорода на много порядков ниже общего равновесного давления пара [7 – 15].

Температурная зависимость парциального давления различного вида частиц в равновесном газе над оксидами молибдена, по данным наиболее позднего исследования [15], представлена в табл. 61.

Среди всех оксидов молибдена конгруэнтно испаряется только MoO₃. Соотношение между парциальными давлениями три-, тетра- и пентамерами (MoO₃)_n в равновесном газе над MoO₃ изменяется с температурой, но в исследованном интервале (рис. 590) большую часть давления создает (MoO₃)₃ [15].

Оксиды MoO₂ и Mo₄O₁₁ испаряются с разложением. В равновесном газе при диссоциации MoO₂ (равновесный газ над смесью Mo + MoO₂) основную часть общего давления создают молекулы MoO₃ при значительном количестве молекул (MoO₃)₂ и MoO₂ (рис. 591), а в равновесном газе при диссоциации Mo₄O₁₁ (равновесный газ над смесью Mo₄O₁₁ + MoO₂) основную часть составляют молекулы (MoO₃)₃ (рис. 592) [15].

Относительные количества различных видов молекул в равновесной газовой фазе над оксидами молибдена изменяются не только с температурой, но и с составом оксидов. Существенные изменения происходят как при переходе от одного оксида к

Таблица 61. Константы температурной зависимости $\lg p_i$ (Па) = $-A/T + B$ равновесного давления газа над оксидами молибдена

Оксид	Вид молекул в газе	A	B	Интервал температур, °C
Mo + MoO ₂	MoO ₂	29880	16,14	1290 – 1510
	MoO ₃	24660	14,06	1180 – 1510
	(MoO ₃) ₂	28910	16,16	1270 – 1510
	(MoO ₃) ₃	31270	16,27	1370 – 1510
	O ₂	24200	9,85	1180 – 1510
Mo ₂ + Mo ₄ O ₁₁	(MoO ₃) ₃	15160	15,82	570 – 670
	(MoO ₃) ₄	17860	18,19	570 – 670
	(MoO ₃) ₅	19790	18,82	570 – 670
MoO ₃	(MoO ₃) ₃	15200	16,55	580 – 670
	(MoO ₃) ₄	17700	19,14	580 – 670
	(MoO ₃) ₅	20260	21,03	580 – 670

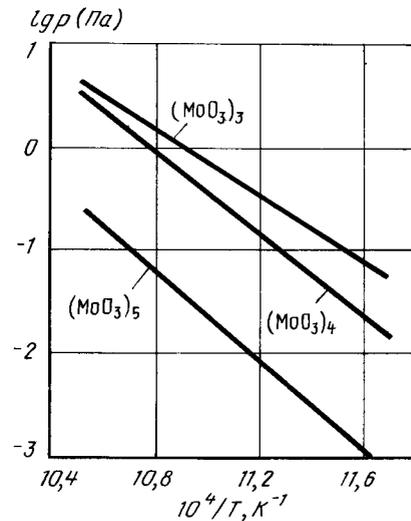


Рис. 590. Температурная зависимость парциального давления молекул (MoO₃)₃, (MoO₃)₄ и (MoO₃)₅ в равновесном газе над MoO₃ [15]

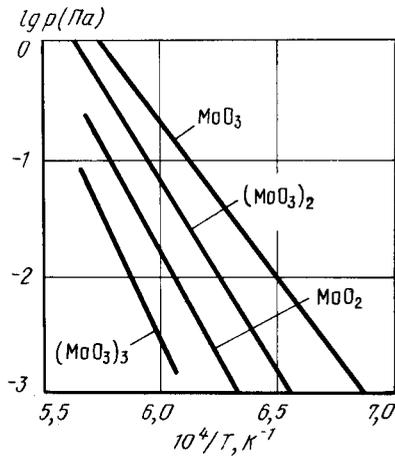


Рис. 591. Температурная зависимость парциального давления молекул MoO₃, (MoO₃)₂, (MoO₃)₃ и MoO₂ в равновесном газе над Mo + MoO₂ [15]

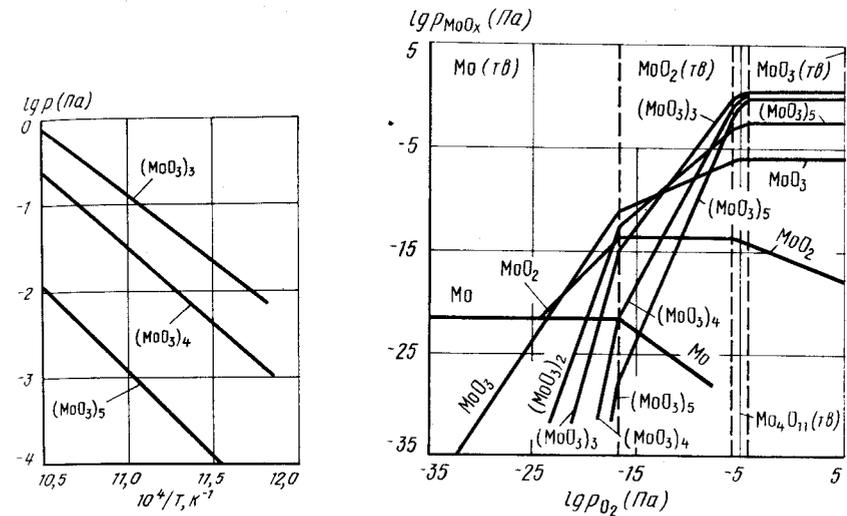


Рис. 592. Температурная зависимость парциального давления молекул (MoO₃)₃, (MoO₃)₄ и (MoO₃)₅ в равновесном газе над MoO₂ + Mo₄O₁₁ [15]

Рис. 593. Соотношение между парциальными давлениями различных видов молекул в равновесном газе над сплавами Mo – MoO₃ и парциальным давлением кислорода при температуре 730 °C. [15]

Другому, так и внутри областей гомогенности каждого из оксидов, хотя по концентрации кислорода эти области ничтожно малы. Поэтому, рассматривая зависимость парциальных давлений различных видов молекул от степени нестехиометрии оксидов, в качестве меры последней удобно брать не концентрацию кислорода, а его химический потенциал или парциальное давление, как это сделано на рис. 593 [15]. Из рис. 593 следует, что при 730 °C над твердым раствором кислорода в молибдене по мере увеличения содержания кислорода основную часть молекул в газе составляют сначала молибден, затем MoO₂ и MoO₃, над MoO₂ сначала MoO₃, затем (MoO₃)₂ и (MoO₃)₃, над Mo₄O₁₁ (MoO₃)₃, над MoO₃ (MoO₃)₄.

Равновесие конденсированных фаз в системе Mo – O наиболее полно исследовано в работе [16]. Предложенная в этой работе проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав представлена на рис. 594. Среди всех оксидов конгруэнтно плавятся только MoO₂ (~2250 °C) и MoO₃ (~782 °C). Равновесие промежуточных оксидов ряда Mo_nO_{3n-1} – 1, условно обозначенное на рис. 594, а, более подробно, хотя и не для всех фаз, показано на рис. 594, б.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить p–T-диаграмму состояния системы Mo – O (рис. 595). На p–T-диаграмме кривыми 6 – 7 и 7 – 8 обозначено давление пара над чистым твердым и жидким молибденом [17].

Точка 14 соответствует положению четырехфазного равновесия Mo ⇌ MoO₂ ⇌ Ж ⇌ Г. Координаты этой точки: температура ~2250 °C, давление ~3 · 10³ Па. Из точки 4 выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 14 – 7 (Mo ⇌ Ж ⇌ Г), 14 – 15 (MoO₂ ⇌ Ж ⇌ Г), 14 – 20 (Mo ⇌ MoO₂ ⇌ Ж) и 14 – 5 (Mo ⇌ MoO₂ ⇌ Г). Последняя построена по экспериментальным данным [15], а кривая 14 – 15 с использованием

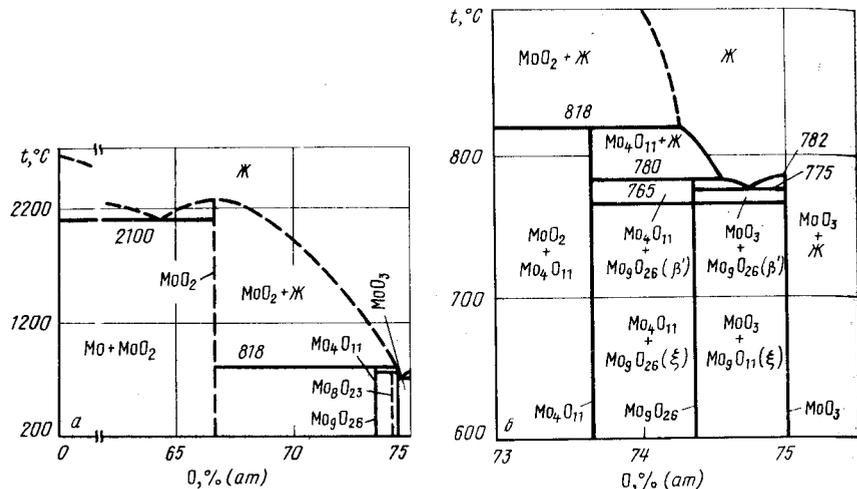


Рис. 594. Проекция линий максимальной растворимости системы Mo - O на плоскость температура - состав [16]: а - в области 0 - 75 % (ат.) O; б - в области 73 - 75 % (ат.) O

экстраполяции этих данных. Кривая 14 - 15 заканчивается в точке 15 равновесия конгруэнтно плавящегося MoO₂ с жидкостью и газом. Из этой точки выходят кривые 15 - 21 конгруэнтного плавления MoO₂ и 15 - 11 трехфазного равновесия MoO₂ ⇌ Ж ⇌ Г. Это равновесие отличается от обозначенного таким же образом равновесия кривой 15 - 14 тем, что в нем участвуют фазы, насыщенные кислородом.

В точке 11 (температура 818 °С, давление 7 · 10² Па) осуществляется четырехфаз-

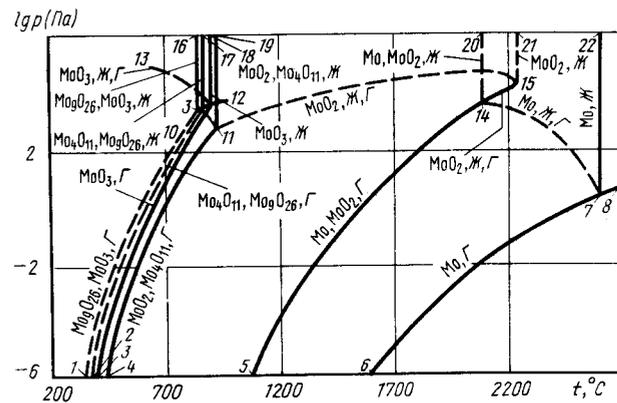


Рис. 595. p-T-диаграмма состояния системы Mo - O

ное равновесие MoO₂ ⇌ Mo₄O₁₁ ⇌ Ж ⇌ Г. Кроме кривой 11 - 15, из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий 11 - 19 (MoO₂ ⇌ Mo₄O₁₁ ⇌ Ж); нанесенная по данным [15] и 11 - 3 (MoO₂ ⇌ Mo₄O₁₁ ⇌ Г) и 11 - 10 (Mo₄O₁₁ ⇌ Ж ⇌ Г).

Точка 10 четырехфазного равновесия Mo₄O₁₁ ⇌ Mo₉O₂₆ ⇌ Ж ⇌ Г нанесена при температуре 780 °С и давлении ~ 10³ Па. Это давление должно быть несколько выше, чем равновесное давление газа над MoO₃ при той же температуре. Из точки 10 выходит вертикальная линия 10 - 17 равновесия конденсированных фаз Mo₄O₁₁ ⇌ Mo₉O₂₆ ⇌ Ж и нанесенные ориентировочно кривые 10 - 9 (Mo₉O₂₆ ⇌ Ж ⇌ Г) и 10 - 2 (Mo₄O₁₁ ⇌ Mo₉O₂₆ ⇌ Г).

Точка 9 обозначает положение четырехфазного равновесия Mo₉O₂₆ ⇌ MoO₃ ⇌ Ж ⇌ Г. Температура этой точки 775 °С, давление ~ 10³ Па. Из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий (9 - 1 (Mo₉O₂₆ ⇌ MoO₃ ⇌ Г), 19 - 16 (Mo₉O₂₆ ⇌ MoO₃ ⇌ Ж) и 9 - 12 (MoO₃ ⇌ Ж ⇌ Г). Последняя кривая заканчивается в точке 12 конгруэнтного плавления MoO₃. Из точки 12 начинаются кривые 12 - 18 конгруэнтного плавления MoO₃ и 12 - 13 трехфазного равновесия насыщенных кислородом MoO₃ и жидкости с газом. Из точки 12 выходит также кривая конгруэнтного испарения - MoO₃ 12 - 3. Так как испарение MoO₃ конгруэнтно, то кривая 12 - 3 должна располагаться ниже кривой 9 - 1, что и определяет положение последней на p-T-диаграмме.

Конгруэнтное испарение MoO₃ может происходить во всем интервале температур существования этой фазы, и тогда кривая конгруэнтного испарения должна начинаться, как это и показано на рис. 595 в точке 12. Если же при высоких температурах MoO₃ испаряется с разложением, а при низких конгруэнтно, то кривая конгруэнтного испарения должна начинаться в одной из точек кривой 9 - 1. Тогда конфигурация этого участка p-T-диаграммы должна быть аналогична такому же участку p-T-диаграммы состояния системы W - O.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы Mo - O при давлении 10² Па показано на рис. 596. Изобара p = 10² Па пересекает на p-T-диаграмме пять кривых трехфазного равновесия: 9 - 1, 10 - 2, 11 - 4, 14 - 5 и 14 - 7. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 596 пять горизонталей безвариантных равновесий. При температуре 730 °С (точка пересечения изобары p = 10² Па с кривой 9 - 1 на p-T-ди-

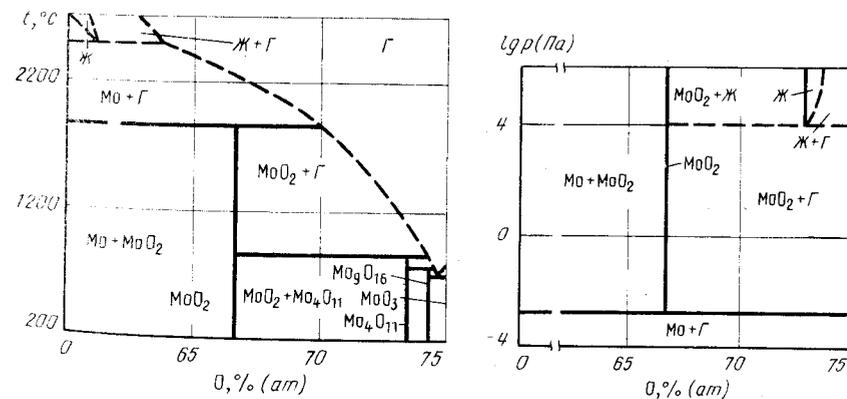


Рис. 596. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Mo - O при давлении 10² Па

Рис. 597. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Mo - O при температуре 1300 °С

аграмме) смесь Mo_9O_{26} и MoO_3 испаряется, причем состав газа имеет промежуточное между этими оксидами значение. При несколько более высокой температуре (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 10 – 2 на p - T -диаграмме) Mo_9O_{26} испаряется с разложением на Mo_4O_{11} , а при еще более высокой температуре (1850 °С) (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 11 – 4 на p - T -диаграмме) Mo_4O_{11} разлагается на MoO_2 и газ. При давлении 10^2 Па оксид MoO_3 конгруэнтно испаряется при температуре 780 °С (точка пересечения изобары с кривой 12 – 3 на p - T -диаграмме).

Точке пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 14 – 5 на p - T -диаграмме соответствует горизонталь реакции разложения MoO_2 на Mo и газ (температура 1850 °С), а точке пересечения изобары с кривой 14 – 7 – горизонталь реакции $\text{Mo} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$. При давлении 10^2 Па во всей системе $\text{Mo} - \text{O}$ жидкость появляется только при температуре выше ~2500 °С и представляет собой жидкий раствор кислорода в молибдене.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $\text{Mo} - \text{O}$ при температуре 1300 °С представлено на рис. 597. Изотерма $t = 1300$ °С пересекает на p - T -диаграмме две кривые трехфазных равновесий: 11 – 5 и 5 – 14. В соответствии с этим на изотермическом сечении рис. 597 две горизонталь безвариантных равновесий. При давлении, заданном точкой пересечения изотермы $t = 1300$ °С с кривой 11 – 15 на p - T -диаграмме, на рис. 597 нанесена горизонталь реакции разложения жидкости на MoO_2 и газ. При давлении $1,1 \cdot 10^{-3}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1300$ °С с кривой 5 – 14 на p - T -диаграмме) MoO_2 разлагается на твердый раствор кислорода в молибдене и газ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фромм Е., Геххардт Е. Газы и углерод в металлах/Пер. с нем. М.: Metallurgia, 1980. – 711 с.
2. Srivastava S.C., Seigic L.L. // Metal. Trans. 1974. V. 5. P. 49.
3. Magneli A. // Anal. Chem. 1952. V. 24. P. 1998 – 2000.
4. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. 2/Пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1970. – 928 с.
5. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов/Пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1973. – 760 с.
6. Westman S., Magneli A. // Acta Chem. Scand. 1958. V. 12. P. 363 – 364.
7. Burns R.P., De Maria G., Drowart J., Grimley R.T. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. P. 1363.
8. Чижиков Д.М., Казенас Е.К., Ермилова И.О. // ЖФХ. 1976. Т. 50. № 6. С. 1454.
9. Зеликман А.Н., Горовиц Н.Н., Просенкова Т.Е. // ЖНХ. 1956. Т. 1. № 4. С. 332.
10. Berkowitz J., Inghram M.G., Chupka W.A. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 842.
11. Blackburn P.E., Hoch M., Johnston J.L. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. P. 769.
12. Ackermann R.J., Thorn R.J., Alexander C., Tetenbaum M. // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 350.
13. Horbe R., Knacke O., Prescher R.E. // Z. Erz. Metall. 1961. Bd 14. S. 232.
14. Gulbransen E.R., Andrew K.F., Brassart F.A. // J. Electrochem. Soc. 1963. V. 110. P. 242.
15. Ikeda Y., Ito H., Mizuno T., Amioka K., Matsumoto G. // High Temp. Sci. 1983. V. 16. P. 1 – 22.
16. Phillips B., Chang L.L.Y. // Trans. AIME. 1965. V. 233. P. 1433 – 1434.
17. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Met. Quart. 1984. V. 23. P. 309 – 313.

Растворимость S в твердом Mo очень мала. В системе существуют сульфиды Mo_2S_3 (моноклинная решетка, $a = 0,8633$ нм, $b = 0,3208$ нм, $c = 0,6902$ нм, $\beta = 102,43$ °С [1 – 4]); MoS_2 (высокотемпературная 2H-форма, гексагональная решетка, $a = 0,31602$ нм, $c = 1,2294$ нм; низкотемпературная 3R-форма, ромбоэдрическая решетка, $a = 0,3163$ нм, $c = 1,837$ нм [5, 6]); MoS_3 . Переход низкотемпературного 3R- MoS_2 в высокотемпературный 2H- MoS_2 происходит при температуре ~1000 °С. Mo_2S_3 обладает небольшой областью гомогенности. Этому сульфиду может быть приписана формула $\text{Mo}_{2,06}\text{S}_3$ [7] или $\text{Mo}_2\text{S}_{3,8}$, где $0,008 < \delta < 0,036$ [8]. Область гомогенности 2H- MoS_2 составляет при 750 °С $\text{MoS}_{1,983 - 2,0}$ и при 950 °С $\text{MoS}_{1,987 - 2,0}$ [9].

Подробный анализ условий существования фаз и фазовых равновесий в системе Mo – S приведен в работе [10]. Представление о фазовых равновесиях в этой системе дает проекция линии максимальной растворимости (рис. 598), построенная с учетом данных [11, 12].

Равновесный газ над сплавами Mo – S состоит в основном из молекул S_2 , парциальное давление которых в большинстве случаев без заметной ошибки можно приравнять общему давлению газа.

Равновесное давление серы при диссоциации Mo_2S_3 в интервале температур 1054 – 1152 °С, по данным [13], выражается уравнением

$$\lg p_{\text{S}_2} (\text{Па}) = -21200/T + 14,13.$$

С этими данными хорошо согласуются значение $\lg p_{\text{S}_2} = -2,65$, полученное в работе [9] для температуры 950 °С, а также данные [14].

Изотермы растворимости серы при температурах 750 и 950 °С в MoS_2 показаны

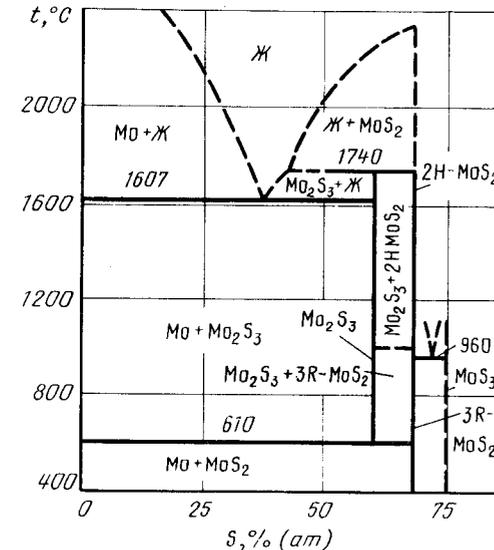
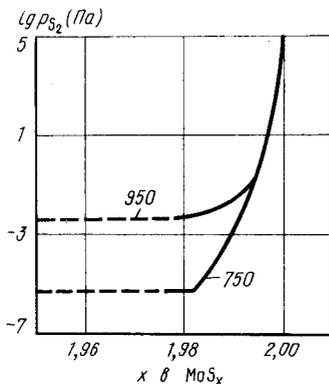


Рис. 598. Проекция линий максимальной растворимости системы Mo – S на плоскость температура – состав [11, 12]



на рис. 599 [9] (в более ранней работе [4] пределы области гомогенности, вероятно, занижены). Для двухфазных смесей $\text{Mo}_2\text{S}_3 + \text{MoS}_2$ рекомендуются значения $\lg p_{\text{S}_2} = -5,36$ (950 °C) и

Рис. 599. Изотермы растворимости серы в MoS_2 [9]

Равновесное давление пара серы при диссоциации MoS_3 при температурах 355 – 500 °C можно рассчитать по уравнению [15]

$$\lg p_{\text{S}_2} (\text{Па}) = -8540/T + 15,42.$$

На рис. 600 показана p - T -диаграмма системы $\text{Mo} - \text{S}$. На этой диаграмме кривые 9 – 10 и 3 – 4 представляют сублимацию чистых S и Mo [16, 17].

Точка 2 (температура 610 °C, давление $\sim 10^{-9}$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\text{Mo} \rightleftharpoons \text{Mo}_2\text{S}_2 \rightleftharpoons \text{MoS}_2 \rightleftharpoons \text{Г}$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 1 – 11 равновесия конденсированных фаз $\text{Mo} \rightleftharpoons \text{Mo}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{MoS}_2$ практически вертикальна. Кривая 2 – 1 равновесия $\text{Mo} \rightleftharpoons \text{MoS}_2 \rightleftharpoons \text{Г}$

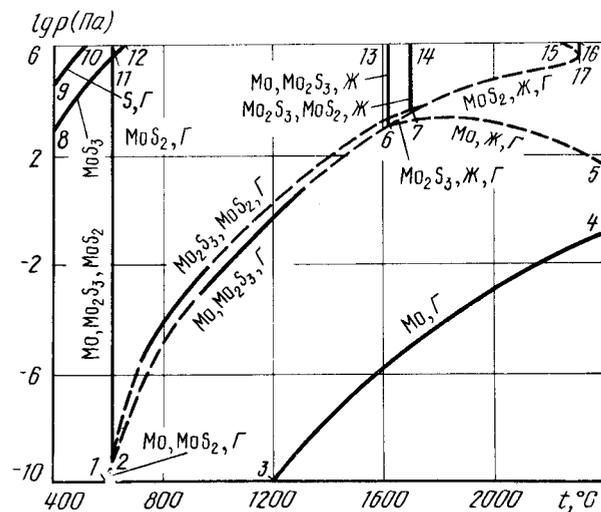


Рис. 600. p - T -диаграмма состояния системы $\text{Mo} - \text{S}$

в интервале температур 950 – 1152 °C нанесена по экспериментальным данным [9, 13], а за пределами этих температур – с помощью экстраполяции. Положение кривой 1 – 7 трехфазного равновесия $\text{Mo}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{MoS}_2 \rightleftharpoons \text{Г}$ определено исходя из того, что при температурах 610 и 1740 °C равновесные давления газа над смесями $\text{Mo}_2\text{S}_3 + \text{MoS}_2$ и $\text{Mo} + \text{Mo}_2\text{S}_3$ равны, а в промежутке между этими температурами давление над $\text{Mo}_2\text{S}_3 + \text{MoS}_2$ примерно в два раза выше, чем над $\text{Mo} + \text{Mo}_2\text{S}_3$. Так, при 950 °C оно составляет соответственно $4,2 \cdot 10^{-3}$ и $2,2 \cdot 10^{-3}$ Па [9].

Точка 6 (температура 1607 °C, давление $\sim 10^3$ Па) соответствует четырехфазному равновесию $\text{Mo} \rightleftharpoons \text{Mo}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$, а кривые 6 – 13, 6 – 7 и 6 – 5 – трехфазным равновесиям $\text{Mo} \rightleftharpoons \text{Mo}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}$, $\text{Mo}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$ и $\text{Mo} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$. Последняя кривая нанесена ориентировочно и должна заканчиваться в тройной точке чистого Mo .

В точке 7 (температура 1740 °C, давление $\sim 2 \cdot 10^3$ Па) осуществляется четырехфазное равновесие $\text{Mo}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{MoS}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$. Из этой точки, кроме уже упомянутых, выходят кривые трехфазных равновесий 7 – 14 ($\text{Mo}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{MoS}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$) и 7 – 17 ($\text{MoS}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$). Последняя заканчивается в точке 17 конгруэнтного плавления и испарения MoS_2 . Ориентировочно нанесенные кривые 17 – 16 и 17 – 15 обозначают конгруэнтное плавление MoS_2 и равновесие газа с насыщенными серой MoS_2 и жидкостью.

Кривая 8 – 12 трехфазного равновесия $\text{MoS}_3 \rightleftharpoons \text{MoS}_2 \rightleftharpoons \text{Г}$ нанесена по данным [15]. При высоком давлении S_2 и температуре ~ 960 °C эта кривая должна пересечься с кривой 17 – 15.

Из-за отсутствия точных сведений и с целью упрощения на диаграмме рис. 600, как и при дальнейшем обсуждении, опущены фазовые равновесия, связанные с $2\text{H} \rightleftharpoons 3\text{R}$ -превращением MoS_2 .

Изобарные сечения диаграммы состояния системы $\text{Mo} - \text{S}$ при давлениях 10^5 и 10^2 Па приведены на рис. 601.

Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p - T -диаграмме рис. 600 пять кривых трехфазных равновесий: 8 – 12, 2 – 11, 6 – 13, 7 – 14 и 1 – 17. Три из этих кривых (2 – 11, 6 – 13 и 7 – 14) обозначают равновесие только конденсированных фаз и поэтому на изобарном сечении рис. 601, а эти равновесия остались неизменными по сравнению с диаграммой рис. 598.

При температуре 530 °C (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 8 – 12 на p - T -диаграмме) на рис. 601, а нанесена горизонтальная безвариантная реакции разложения MoS_3 и MoS_2 и газ, а при температуре ~ 2050 °C (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 7 – 17 на p - T -диаграмме) – горизонталь безвариантной реакции разложения MoS_2 на жидкость и газ.

Изобара $p = 10^2$ Па пересекает на p - T -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: 2 – 11, 2 – 7, 2 – 6 и 6 – 5. Поэтому на изобарном сечении рис. 601, б четыре горизонтали безвариантных реакций. Только одна из них, соответствующая равновесию конденсированных фаз $\text{Mo} \rightleftharpoons \text{Mo}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{MoS}_2$, осталась неизменной по отношению к рис. 598 и 601, а.

При температуре 1400 °C (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 2 – 7 на p - T -диаграмме) на рис. 601, б нанесена горизонталь разложения MoS_2 на Mo_2S_3 и газ. При температуре 1460 °C (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 2 – 6 на p - T -диаграмме) Mo_2S_3 разлагается на твердый раствор S в Mo и газ. При высокой температуре (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 6 – 5 на p - T -диаграмме) из твердого раствора S в Mo и газа образуется жидкость, содержащая около 17% (ат.) S .

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $\text{Mo} - \text{S}$ при температуре 1000 °C показано на рис. 602. Изотерма $t = 1000$ °C пересекает на p - T -диаграмме рис. 600 только две кривые трехфазных равновесий: 2 – 7 и 2 – 6. Поэтому на изотермическом сечении две горизонтали безвариантных реакций.

При давлении $\sim 2,5 \cdot 10^{-2}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1000$ °C с кривой 2 – 7 на p - T -диаграмме) MoS_2 разлагается на Mo_2S_3 и газ, а при давлении $4 \cdot 10^{-3}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1000$ °C с кривой 2 – 6 на p - T -диаграмме) Mo_2S_3

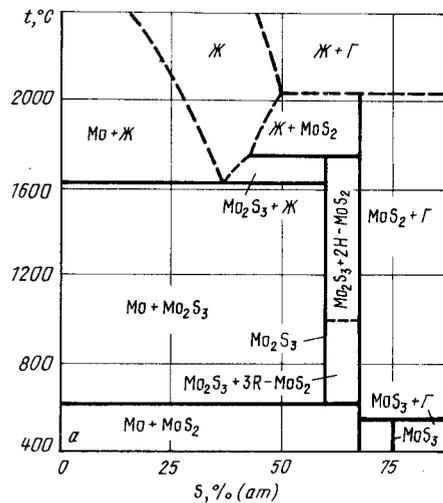


Рис. 601. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Mo - S при давлении 10^5 Па (а) и 10^2 Па (б)

разлагается на твердый раствор S в Mo и газ. Состав дисульфида молибдена, находящегося в равновесии с газом, изменяется от $MoS_{1,98}$ при $2,5 \cdot 10^2$ Па до $MoS_{2,00}$ при 10^5 Па.

На рис. 603 представлена p_{S_2} -T-диаграмма состояния системы Mo - S. На этой диаграмме ниже кривых 1 - 2, 2 - 3 и 3 - 5 находится область существования твердых

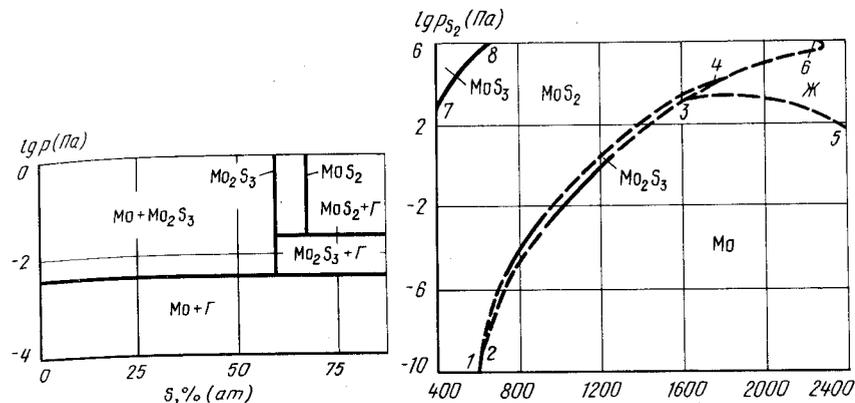


Рис. 602. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Mo - S при температуре 1000°C

Рис. 603. p_{S_2} -T-диаграмма состояния системы Mo - S

растворов серы в молибдене, область жидких растворов находится правее кривых 6 - 4, 4 - 3 и 3 - 5, область Mo_2S_3 ограничена кривыми 2 - 4, 4 - 3 и 3 - 2, область MoS_2 находится между кривыми 1 - 2, 2 - 4, 4 - 6 и 7 - 8 и область MoS_3 - левее кривой 7 - 8.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Jellinek F. // Nature. 1961. V. 192. P. 1065 - 1066.
- Hager J.P., Elliot J.E. // Trans. AIME. 1967. V. 239. P. 513 - 519.
- Moh G.H., Udubasa Ch., Hüller R. // Metall (Berlin). 1974. Bd 28. S. 804 - 806.
- Rau H. // J. Phys. Chem. Solids. 1980. V. 41. P. 765 - 769.
- Wildervanck J.C., JeClinek F. // Z. anorg. allg. Chemie. 1964. Bd 328. S. 309 - 318.
- Takeuchi Y., Nowacki W. // Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 1964. Bd 44. S. 105 - 120.
- Шанк Ф. Структуры двойных сплавов: Справочник/Пер. с англ.; под ред И.И.Новикова и И.Л.Розельберга. - М.: Металлургия, 1973. - 760 с.
- Krabbes G., Oppermann H., Nenke J. // Z. anorg. allg. Chemie. 1980. Bd 470. S. 7 - 17.
- Suzuku Y., Uchida T., Wakihare M., Taniguchi M. // Mat. Res. Bull. 1981. V. 16. P. 1085 - 1090.
- Старков В.В., Дробот Д.В., Писарев Е.А. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1987.
- Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П. Термическая диссоциация сульфидов металлов. - Алма-Ата: Наука, 1978. - 272 с.
- Johnson W., Hong W.S., Readey D.W. // Scr. Metallur. 1983. V. 17. P. 919 - 922.
- McCabe C.L. // J. Metals. 1955. V. 7. № 1. P. 61 - 63.
- Pouillard G., Perrot P. // Comp. Rend. 1975. V. 281 C. P. 143 - 148.
- Parravano N., Malquary C. // Atti Acad. Lincei. 1928. Ser. 6. V. 7. P. 19 - 24.
- Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. - М.: Наука, 1980. - 272 с.
- Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Met. Quart. 1984. V. 23. P. 309 - 313.

АЗОТ – НИОБИЙ

Азот образует с ниобием широкие области твердых и жидких растворов и несколько нитридных фаз.

Растворимость азота в твердом и жидком ниобии в зависимости от температуры и давления может быть выражена уравнениями [1 – 3]:

$$\lg c_N [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{N_2} - 4,16 + 9300/T \quad (1500 - 2200 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [2]$$

$$\lg c_N [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{N_2} - 0,79 \quad (< 15 \text{ } \% \text{ (ат.) N, } 2530 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [3]$$

Предельная растворимость азота в твердом ниобии равна:

$$\lg c_{N, \text{max}} [\% \text{ (ат.)}] = 0,06 - 875/T \quad (450 - 800 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [4]$$

$$\lg c_{N, \text{max}} [\% \text{ (ат.)}] = 3,17 - 4920/T \quad (1500 - 2200 \text{ }^\circ\text{C}) \quad [2]$$

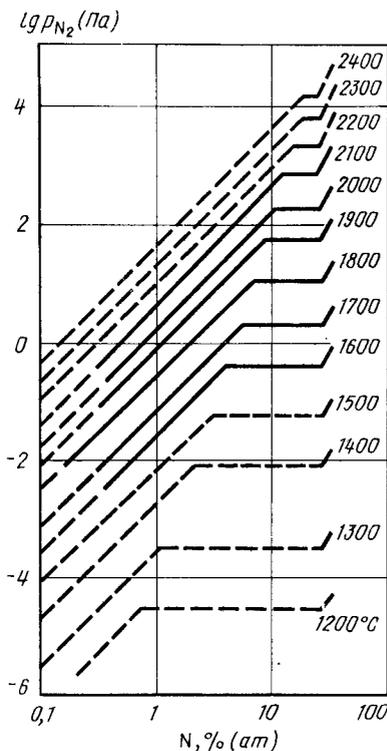
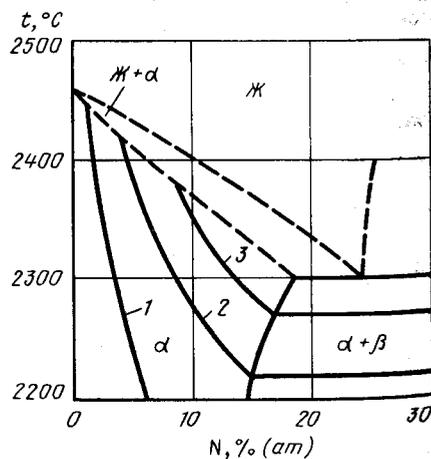


Рис. 604. Изотермы растворимости азота в сплавах Nb – Nb₂N [13]

Рис. 605. Изобары растворимости азота в ниобии при температурах, близких к его плавлению [14]:

1 – 133 Па; 2 – 1330 Па; 3 – 2660 Па



Подробно изучены условия существования четырех нитридов ниобия: β-фазы (Nb₂N), имеющей гексагональную решетку с параметрами: $a = 0,3048 + 0,3056 \text{ нм}$, $c = 0,4961 \text{ нм}$; γ-фазы (тетрагональная решетка с параметрами: $a = 0,4386$, $c = 0,4322 \text{ нм}$); δ-фазы (кубическая гранецентрированная решетка с параметром $a = 0,43885 \text{ нм}$); ε-фазы (гексагональная решетка с параметрами: $a = 0,2958$, $c = 1,1272 \text{ нм}$) [5 – 8]. При высоких температурах γ- и δ-фазы образуют непрерывные твердые растворы [8 – 10]. Нитриды Nb₅N₆ и Nb₄N₅ обнаружены только в тонких пленках, осажденных из газовой фазы, и являются, вероятно, метастабильными фазами [11, 12].

Равновесная газовая фаза над всеми сплавами системы Nb – N состоит практически из чистого азота.

Изотермы растворимости азота в сплавах Nb – Nb₂N при температурах 1200 – 2400 °C показаны на рис. 604 [13]. Горизонтальные участки изотерм характеризуют равновесное давление над смесями насыщенного азотом α-твердого раствора с нитридом Nb₂N (β-фазой). Зависимость от температуры этого давления выражается уравнением

$$\lg p_{N_2} (\text{Па}) = -28400/T + 14,62 \quad (1500 - 2200 \text{ }^\circ\text{C}).$$

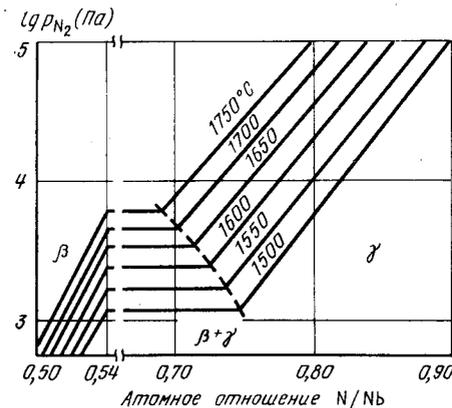
При температурах, близких к плавлению ниобия, растворимость в нем азота представлена изобарами рис. 605 [14]. Растворение азота снижает температуру плавления ниобия до эвтектической. Максимальное содержание азота в твердом растворе (при эвтектической температуре 2300 °C) составляет 18,3 % (ат.), эвтектика содержит 24,1 % (ат.) N. Равновесное давление азота в условиях эвтектического равновесия равно 4655 Па.

Область гомогенности β-фазы заключена в пределах NbN_{0,338} – NbN_{0,539} [15, 16]. Нижняя граница области гомогенности увеличивается от NbN_{0,338} при 1500 °C до NbN_{0,402} при 1750 °C. В левой части рис. 606 [16] представлены изотермы растворимости азота в β-фазе при температурах 1500 – 1750 °C. Горизонтальные участки этого рисунка соответствуют двухфазной (β + δ)-области. Равновесное давление азота для этой области составляет [16]

$$\lg p_{N_2} (\text{Па}) = -8281/T + 7,742.$$

Концентрационные и температурные пределы существования γ- и δ-фаз служили предметом неоднократных исследований, подробный обзор которых до 1968 г. содер-

Рис. 606. Изотермы растворимости азота в сплавах NbN_{0,50} – NbN_{0,90} [16]



жится в монографии [17]. Результаты многих исследований не согласуются друг с другом. Одной из причин этого является влияние на равновесие даже небольших примесей элементов внедрения. В частности, примеси углерода и кислорода стабилизируют δ -фазу [6, 17, 18].

В работах [5, 6, 9, 10, 19] отмечается возможность непрерывного перехода при высоких температурах γ -фазы в δ -фазу. Структура этих фаз отличается тем, что у γ -фазы расположение атомов азота упорядоченно (что и приводит к появлению тетрагональных искажений), а у δ -фазы неупорядоченное. Увеличение температуры приводит к уменьшению упорядоченности и переходу от γ -фазы к δ -фазе. Фазовые соотношения в этой области диаграммы при температурах 1100 – 1600 °С, по данным работ [8, 10, 19], показаны на рис. 607. При температурах ниже 1300 °С область гомогенности γ -фазы составляет $NbN_{0,75} - NbN_{0,80}$. При увеличении температуры верхняя граница области гомогенности сдвигается в сторону более высокого содержания азота. При существенном увеличении содержания азота (в сплавах состава $NbN_{0,80} - NbN_{0,90}$) при температурах выше 1250 °С происходит расслоение с образованием γ - и δ -фаз. Повышение температуры приводит к сужению области расслоения и при температуре ~1500 °С образуется непрерывный твердый раствор [8]. Переход $\gamma \rightleftharpoons \delta$ в области 1550 – 1650 °С обнаружен непосредственно методом высокотемпературной рентгенографии [9].

Основной спорный вопрос в этой области диаграммы состояния – порядок фазового $\gamma \rightleftharpoons \delta$ -перехода. По мнению авторов работ [8, 19], это переход I рода, а по мнению авторов работы [10], II рода. Последнее мнение подтверждено построенными с помощью термогравиметрического метода и исследования закаленных образцов изотермами растворимости азота в сплавах $NbN_{0,68} - NbN_{1,0}$. На этих изотермах при температурах 1300 – 1500 °С нет площадок, соответствующих двухфазной ($\gamma + \delta$)-области, что противоречит рис. 607. Отсутствие в работе [10] непосредственных p - T -измерений и данных высокотемпературной рентгенографии позволяет все же считать схему равновесий рис. 607 более достоверной.

При температуре 1300 – 1400 °С и давлении азота 10^5 Па область гомогенности δ -фазы составляет $NbN_{0,88} - NbN_{0,91}$. Увеличение температуры при том же давлении приводит к снижению содержания азота. При температуре 1800 °С содержание азота в максимально насыщенном δ -нитриде соответствует формуле $NbN_{0,82} - NbN_{0,83}$ [8].

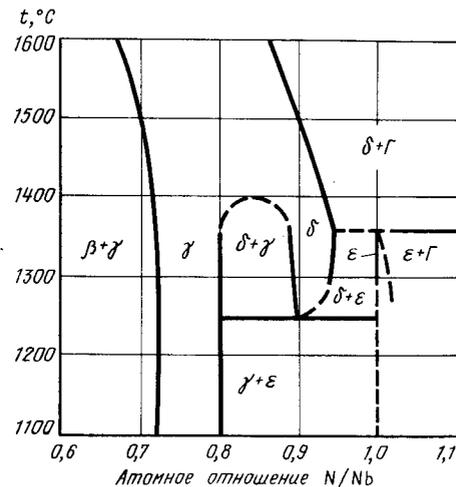


Рис. 607. Участок диаграммы состояния системы Nb – N при температуре 1100 – 1600 °С [8, 10, 19]

Зависимость состава β -, γ - и δ -фаз от температуры и давления азота исследована в работе [19] (рис. 608), а твердого раствора γ - и δ -фаз – в работе [20] (рис. 609), а отсутствие изломов на изотермах рис. 609 говорит о том, что при концентрации азота выше $c_N = 0,42$ (c_N – атомная доля азота, $c_N = 0,5$ соответствует составу NbN) в области температур 1250 – 1580 °С и давления азота до 10^5 Па существует только одна фаза – твердый раствор γ - и δ -нитридов. Горизонтальные участки изотерм при $c_N < 0,42$ отвечают давлению разложения γ -фазы, равновесной с β -фазой (Nb_2N). Этим же условиям отвечают и нанесенные пунктиром горизонтальные участки изотерм рис. 606 и 608.

При концентрации, близкой $NbN_{1,0}$, существует ϵ -фаза. При температуре 1300 °С и давлении $5 \cdot 10^4$ Па двухфазная область ($\delta + \epsilon$), как это следует из изотермы рис. 608, имеет границы $NbN_{0,90} - NbN_{1,0}$. Область гомогенности ϵ -фазы предположительно очень узкая [10]. В работе [21] верхний предел области гомогенности ϵ -фазы указан равным $NbN_{1,06}$.

В ранних исследованиях в концентрационном интервале между δ - и ϵ -фазами была обнаружена δ' -фаза со структурой антиникельарсенида [17], однако в более поздних работах [8, 15] было установлено, что эта фаза получена в неравновесных условиях и не является термодинамически устойчивой.

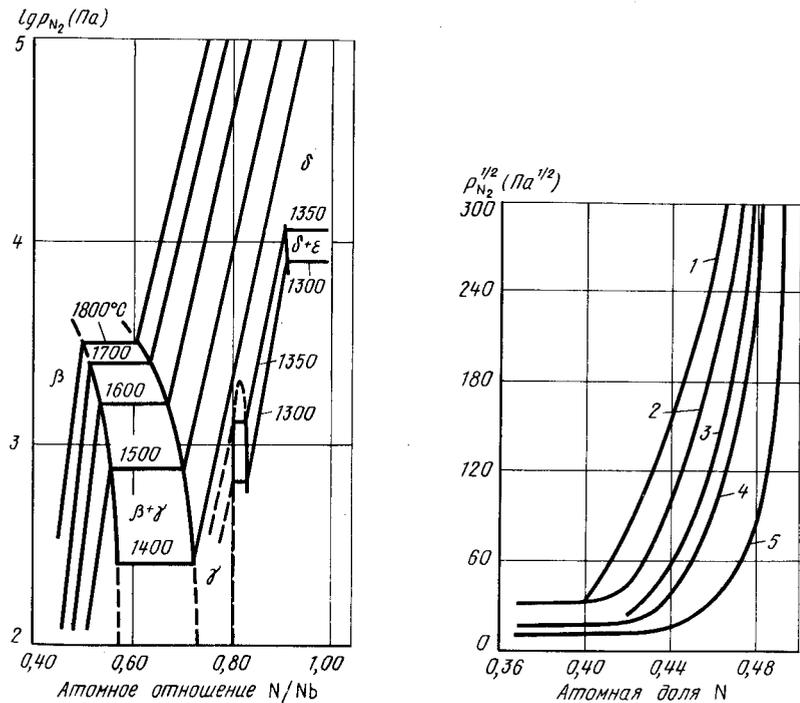


Рис. 608. Изотермы растворимости азота в сплавах $NbN_{0,40} - NbN_{1,00}$ при температурах 1400 – 1800 °С [19]

Рис. 609. Изотермы растворимости азота в сплавах $Nb_{0,64}Nb_{0,36} - Nb_{0,52}Nb_{0,48}$ [20]: 1 – 1580; 2 – 1450; 3 – 1380; 4 – 1350; 5 – 1250 °С

Исследование системы Nb - N при высоких давлениях азота показало, что в области температур 1400 - 1500 °С и давлений азота (5 - 15)10⁶ Па в равновесии с азотом находится δ-фаза, а при температурах 1200 - 1300 °С и давлениях азота (1,5 - 1,6)10⁷ Па устойчивость приобретает ε-фаза [21].

Первый опыт построения p-T-диаграммы состояния системы Nb - N выполнен в работе [22]. Появившиеся после ее опубликования новые экспериментальные данные позволяют предложить уточненный вариант этой диаграммы (рис. 610).

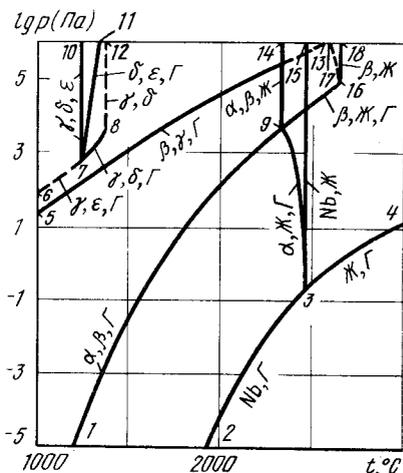


Рис. 610. p-T-диаграмма состояния системы Nb - N

Кривая 2 - 3 рис. 610 представляет равновесное давление пара над твердым ниобием [23], а кривая 3 - 4 над жидким ниобием. Плавлению ниобия при температуре 2468 °С соответствует кривая 3 - 15.

Точка 9 четырехфазного равновесия α ⇌ β ⇌ Ж ⇌ Г расположена при температуре 2300 °С и давлении 4655 Па [14]. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 9 - 1 трехфазного равновесия α ⇌ β ⇌ Г в интервале температур 1600 - 2200 °С построена по экспериментальным данным [13] (см. рис. 604). Для построения кривой 9 - 3 трехфазного равновесия α ⇌ Ж ⇌ Г использованы экспериментальные данные рис. 605 [14]. Линия 9 - 14 равновесия трех конденсированных фаз α ⇌ β ⇌ Ж практически вертикальна. Кривая 9 - 16 равновесия β ⇌ Ж ⇌ Г заканчивается в точке 16 плавления β-фазы. Плавление без разложения β-фазы наблюдалось в работе [24] при температуре 2630 ± 20 °С начиная с давления азота 5 · 10⁴ Па. Температура конгруэнтного плавления β-фазы не изменялась при увеличении давления азота до 8 · 10⁶ Па.

Из точки 16 выходят кривые 16 - 18 конгруэнтного плавления β ⇌ Ж и 16 - 17 трехфазного равновесия β ⇌ Ж ⇌ Г. В отличие от равновесия, обозначенного кривой 9 - 16, в последнем участвуют жидкость и газ, более обогащенные азотом.

Кроме того, точка кривой 5 - 13, имеющая ординату 10⁵ Па, лежит, по крайней мере, при температуре не ниже 2200 °С, так как именно при таких условиях в работе [15] был получен нитрид путем азотирования тонкой ниобиевой ленты.

При более высоких давлениях, чем это обозначено на рис. 610, кривые 5 - 13 и 6 - 17 могут пересекаться, образуя точку четырехфазного равновесия β ⇌ γ ⇌ Ж ⇌ Г. В таком случае при повышенных давлениях должно существовать скорее всего равновесие перитектического типа трех конденсированных фаз β ⇌ γ ⇌ Ж.

Равновесия с участием γ, δ- и ε-фаз на p-T-диаграмме нанесены исходя из справедливости предпосылки, что γ ⇌ δ-превращение является переходом I рода. Тогда в точке 7 будет иметь место четырехфазное равновесие γ ⇌ δ ⇌ ε ⇌ Г. Температура точки 7 равна 1250 °С [8], а давление (~5 · 10² Па) определяется пересечением вертикальной линии 7 - 10 трехфазного равновесия γ ⇌ δ ⇌ ε и кривых 7 - 11 и 7 - 8 трехфазных равновесий δ ⇌ ε ⇌ Г и γ ⇌ δ ⇌ Г. Кривая 7 - 11 проходит через точки с координатами t = 1300 °С, p = 5 · 10⁴ Па [10]; t = 1370 °С, p = 10⁵ Па [8]. При увеличении давления до (5 - 15)10⁶ Па δ-фаза еще сохраняет свою устойчивость при температурах 1400 - 1500 °С [21], т.е. при давлениях выше 10⁵ Па кривая 7 - 11 почти вертикальна.

Кривая 7 - 8 трехфазного равновесия γ ⇌ δ ⇌ Г проведена по данным работы [19]. Из точки 8 выходит кривая 8 - 12 расслоения γ ⇌ δ, которая, как и всякая кривая равновесия конденсированных фаз, практически вертикальна при указанных на рис. 610 давлениях. Кривая 7 - 6 трехфазного равновесия γ ⇌ ε ⇌ Г нанесена ориентировочно.

Характерные изобарные и изотермические сечения диаграммы состояния системы Nb - N приведены на рис. 611 и 612.

Изобара p = 10⁵ Па по мере понижения температуры пересекает на p-T-диаграмме следующие кривые трехфазных равновесий: 16 - 17 (β ⇌ Ж ⇌ Г); 9 - 14 (2300 °С, α ⇌ β ⇌ Ж); 5 - 13 (2200 °С, β ⇌ γ ⇌ Г); 7 - 11 (1350 °С, δ ⇌ ε ⇌ Г); 7 - 10 (1250 °С, γ ⇌ δ ⇌ ε). В такой последовательности горизонталь эти реакции и нанесены на изобарное сечение рис. 611, а. Растворимость азота в твердом и жидком ниобии нанесена с учетом данных рис. 604 и 605. Области гомогенности β, γ, δ- и ε-фаз - в основном по данным [8, 10, 16, 19]. Фаза β плавится конгруэнтно при температуре 2630 °С (точка пересечения изобары p = 10⁵ Па с кривой 16 - 18 на p-T-диаграмме), а при несколько более низкой температуре (точка пересечения изобары p = 10⁵ Па с кривой 16 - 17 на p-T-диаграмме) разлагается на жидкость и газ.

Изобара p = 10² Па пересекает на p-T-диаграмме только четыре кривые трехфазных равновесий: 3 - 9 (α ⇌ Ж ⇌ Г); 1 - 9 (α ⇌ β ⇌ Г); 5 - 13 (β ⇌ γ ⇌ Г); 6 - 7 (γ ⇌ ε ⇌ Г). На изобарном сечении рис. 611, б при температуре 2440 °С (точка пересечения

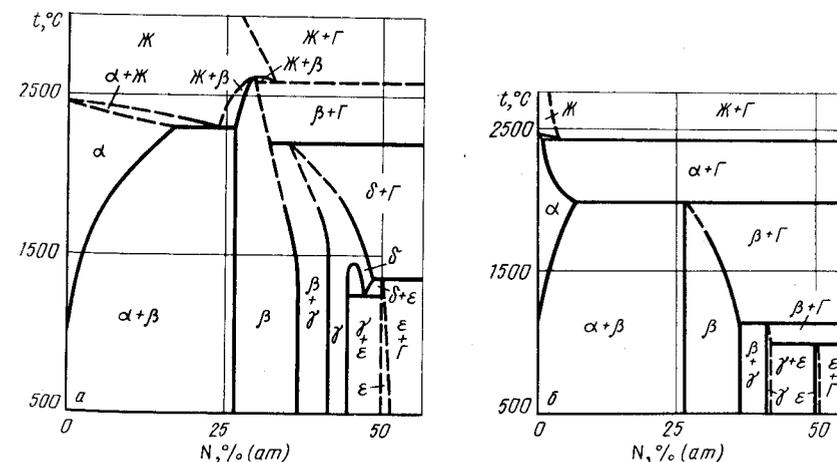


Рис. 611. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Nb - N при давлении 10⁵ Па (а) и 10² Па (б)

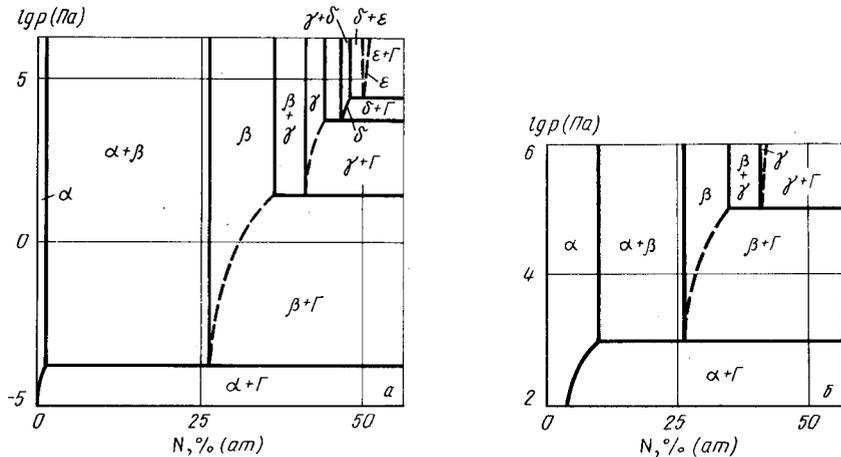


Рис. 612. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Nb - N при температуре 1300 °С (а) и 2200 °С (б)

чения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 3 - 9 на p - T -диаграмме) жидкость, содержащая ~3% (ат.) N, разлагается на α -твердый раствор азота в ниобии ~1% (ат.) N и газ. С уменьшением температуры растворимость азота в α -твердом растворе увеличивается и задается точками пересечения изобары $p = 10^2$ Па с изотермами рис. 604. При температуре 2000 °С (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 1 - 9 на p - T -диаграмме) β -фаза разлагается на α -твердый раствор и газ, а при температуре 1150 °С (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 5 - 13 на p - T -диаграмме) γ -фаза разлагается на β -фазу и газ. Область гомогенности γ -фазы при давлении 10^2 Па очень узкая. При температуре 1000 °С ϵ -фаза разлагается на γ -фазу и газ.

Изотерма $t = 1300^\circ C$ пересекает на p - T -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: 7 - 11 ($\delta \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \gamma$); 7 - 8 ($\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$); 5 - 13 ($\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$) и 1 - 9 ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$). На изотермическом сечении рис. 612, а при давлении $5 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1300^\circ C$ с кривой 7 - 11 на p - T -диаграмме) ϵ -фаза разлагается на δ -фазу и газ. Составы участвующих в этом равновесии ϵ - и δ -нитридов, а также растворимость в них азота при более высоких и низких давлениях определяются изотермой $t = 1300^\circ C$ рис. 608. При давлении $\sim 7 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1300^\circ C$ с кривой 7 - 8 на p - T -диаграмме) δ -фаза состава $NbN_{0,72}$ разлагается на γ -фазу и газ, при давлении $3 \cdot 10^2$ Па γ -фаза разлагается на β -фазу и газ, а при давлении $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1300^\circ C$ с кривой 1 - 9 на p - T -диаграмме) β -фаза разлагается на α -твердый раствор и газ. Величина двухфазной ($\alpha + \beta$)-области и растворимость азота в α -твердом растворе заданы изотермой $t = 1300^\circ C$ рис. 604.

Изотерма $t = 2200^\circ C$ пересекает на p - T -диаграмме всего две кривые трехфазных равновесий: 5 - 13 ($\beta \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$) и 1 - 9 ($\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$). На изотермическом сечении рис. 612, б при давлении 10^5 Па (точка пересечения изотермы $t = 2200^\circ C$ с кривой 5 - 13 на p - T -диаграмме) γ -фаза разлагается на β -фазу и газ. При давлении 10^3 Па (точка пересечения изотермы $t = 2200^\circ C$ с кривой 1 - 9 на p - T -диаграмме) β -фаза разлагается на α -твердый раствор, содержащий ~10% (ат.) N, и газ. Дальнейшее изменение растворимости азота в α -твердом растворе задается левой ветвью изотермы $t = 2200^\circ C$ рис. 604.

На рис. 613 представлена p_{N_2} - T -диаграмма состояния системы Nb - N. Правее кривых 10 - 4 и 4 - 2 находится область существования жидких и ниже кривых 1 - 4 и 4 - 2 - твердых растворов азота в ниобии. Между кривыми 1 - 4 - 10 и 3 - 9 существует β -фаза. Ниже кривых 5 - 6 и 6 - 7 находится область γ -фазы, выше кривой 6 - 7 δ -фазы. В критической точке 7 различие между фазами исчезает. Область ϵ -фазы ограничена кривыми 5 - 6 и 6 - 8.

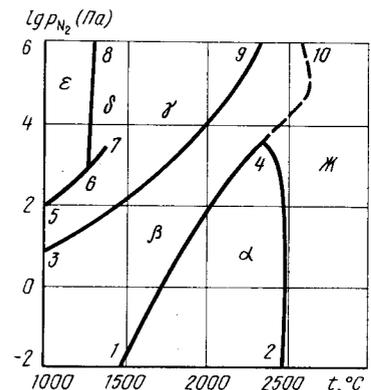


Рис. 613. p_{N_2} - T -диаграмма состояния системы Nb - N ($p_{общ} \geq 10^5$ Па)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. - М.: Металлургия, 1980. - 711 с.
2. Fromm E. // J. Less-Common Metals. 1968. V. 14. P. 113.
3. Ревякин А.В., Козина Л.Н. // Изв. АН СССР. Металлы, 1973. № 2. С. 79.
4. Gebhardt E., Dürrschnabel W., Hörz G. // J. Nucl. Mater. 1966. V. 18. P. 134.
5. Schönberg N. // Acta Chem. Scand. 1954. V. 8. P. 208.
6. Brauer G., Esselborn R. // Z. anorg. allg. Chem. 1961. Bd 309. S. 151 - 169.
7. Kern W., Brauer G. // Talanta. 1964. V. 11. P. 1177 - 1184.
8. Guard R.W., Savage J.M., Swarthout D.E. // Trans. AIME. 1967. V. 239. P. 643 - 649.
9. Christensen A.N. // Acta Chem. Scand. 1976. V. A30. P. 219 - 224.
10. Kiede N., Mizutani N., Kato M. // J. Ceram. Soc. Japan. 1986. V. 94. P. 73 - 77.
11. Terao N. // J. Appl. Phys. 1965. V. 47. P. 2833 - 2840.
12. Terao N. // J. Less-Common Metals. 1971. V. 23. P. 159 - 169.
13. Gebhardt E., Fromm E., Jakob D. // Z. Metallkunde. 1964. Bd 55. № 8. S. 423 - 431.
14. Grünwald W., Haessner F., Schulze K. // J. Less-Common Metals. 1976. V. 48. P. 325 - 344.
15. Elliot R.P., Komjathy S. // Columbian Metallurgy. 1960. V. 10. P. 367 - 381.
16. Матюшина Л.Н., Жихарев В.М. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1978. № 8. С. 14 - 16.
17. Самсонов Г.В. Нитриды. - Киев: Наукова думка, 1969. - 378 с.
18. Brauer G. // J. Less-Common Metal. 1960. V. 2. P. 131 - 137.
19. Brauer G., Kern W. // Z. anorg. Chemie. 1983. Bd 507. S. 127 - 141.
20. Шурик А.Г., Томили И.А. // ЖФХ. 1971. Т. 41. № 8. С. 2049 - 2052.
21. Brauer G., Kirner H. // Z. anorg. Chem. 1964. Bd 328. S. 34.
22. Левинский Ю.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 1. С. 52 - 55.
23. Speiser R., Bleckburn P., Johnson H.L. // J. Electrochem. Soc. 1959. V. 106. P. 59.
24. Ettmayer P., Kieffer R., Hattinger F. // Metall. 1974. Bd 28. S. 1151 - 1156.

АЗОТ – ТАНТАЛ

Растворимость азота в твердом тантале в зависимости от давления и температуры описывается уравнениями:

$$\lg c_N [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{N_2} - 3,66 + 9500/T \quad (1500-2500 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad [1],$$

$$\lg c_N [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{N_2} - 4,42 + 10400/T \quad [< 0,1 \text{ } \% (\text{ат.}) \text{ N}, 1300 - 2000 \text{ } ^\circ\text{C}] \quad [2].$$

Предельная растворимость азота в тантале равна [1]

$$\lg c_{N, \max} [\% (\text{ат.})] = 1,52 - 1140/T \quad (300 - 2500 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

В жидком тантале при температуре 3040 °С растворимость азота подчиняется закону Сиверца почти до 10 % (ат.) N [3]:

$$\lg c_N [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{N_2} - 1,11.$$

Наиболее достоверно установлено существование устойчивых нитридов тантала: Ta_9N_2 , Ta_2N (β), $TaN_{0,8-0,9}$ (δ) и ϵ (TaN). Сведения о кристаллической структуре этих нитридов и области их гомогенности приведены в табл. 62.

Сведения о структуре и условиях существования других нитридов тантала (Ta_5N_6 , Ta_4N_5 , Ta_3N_5 , $Ta_{27}N$, $Ta_{20}N$, Ta_9N , $Ta_{27}N_8$) противоречивы. При высоких температурах и давлениях азота δ - и ϵ -нитриды образуют новые модификации, равновесные условия существования которых точно не установлены [7].

Равновесное давление азота над всеми нитридами тантала и даже над очень разбавленными твердыми растворами состоит практически из чистого азота.

Изотермы растворимости азота в α -Та и в β -фазе показаны на рис. 614 и 615 соответственно. Горизонтальные участки изотерм рис. 614 приходятся на двухфазную область ($\alpha + \beta$), перегибы изотерм обозначают границы этой области. Горизонтальные участки изотермы рис. 615 приходятся на двухфазную область ($\beta + \epsilon$). Пунктиром на этом рисунке обозначена верхняя граница области гомогенности β -фазы.

Давление азота при диссоциации β -фазы (Ta_2N) [1]

$$\lg p_{N_2} (\text{Па}) = -21300/T + 10,32 \quad (1300 - 2500 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

а при диссоциации ϵ -фазы (TaN) [8]

$$\lg p_{N_2} (\text{Па}) = -23095/T + 16,791 \quad (1550 - 1750 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Таблица 62. Кристаллическая структура и области гомогенности нитридов тантала

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм		Область гомогенности	Источник
		a	c		
Ta_9N_2	Кубич.	—	—	—	[4]
Ta_2N (β)	Гексагон.	0,3041– 0,3048	0,4907– 0,4918	$TaN_{0,40-0,45}$	[5]
$TaN_{0,8-0,9}$ (δ)	"	0,2925– 0,2938	0,2876– 0,2833	$TaN_{0,80-0,90}$	[5]
TaN (ϵ)	"	0,5185	0,2908	$TaN_{1,0}$	[5, 6]

На проекции линий максимальной растворимости системы тантал – азот на плоскость температура – состав (рис. 616) нанесены только α -твердый раствор, Ta_9N_2 , β -, δ - и ϵ -фазы [4, 9 – 11]. Область существования δ -фазы ориентировочно обозначена вертикальной линией.

При нагреве до температуры 3000 °С в атмосфере азота при $p_{N_2} = 5 \cdot 10^5 - 8 \cdot 10^6$ Па ϵ -нитрид разлагается с выделением газа и образованием β -нитрида. Последний плавится конгруэнтно при температуре 2930 ± 30 °С. Температура конгруэнтного превращения $\epsilon \rightleftharpoons \delta$ составляет 1950 ± 50 °С, а эвтектоидного разложения δ -фазы с ~ 42 % (ат.) N на β - и ϵ -фазы ~ 1750 °С [11].

Схема участка p - T -диаграммы состояния системы Та – N показана на рис. 617. На этом рисунке кривые 3 – 4 и 2 – 5, построенные по приведенным выше уравнениям температурной зависимости давления диссоциации нитридов Ta_2N и TaN , представляют трехфазные равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ и $\beta \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \Gamma$. Вертикальная линия 1 – 7 обозна-

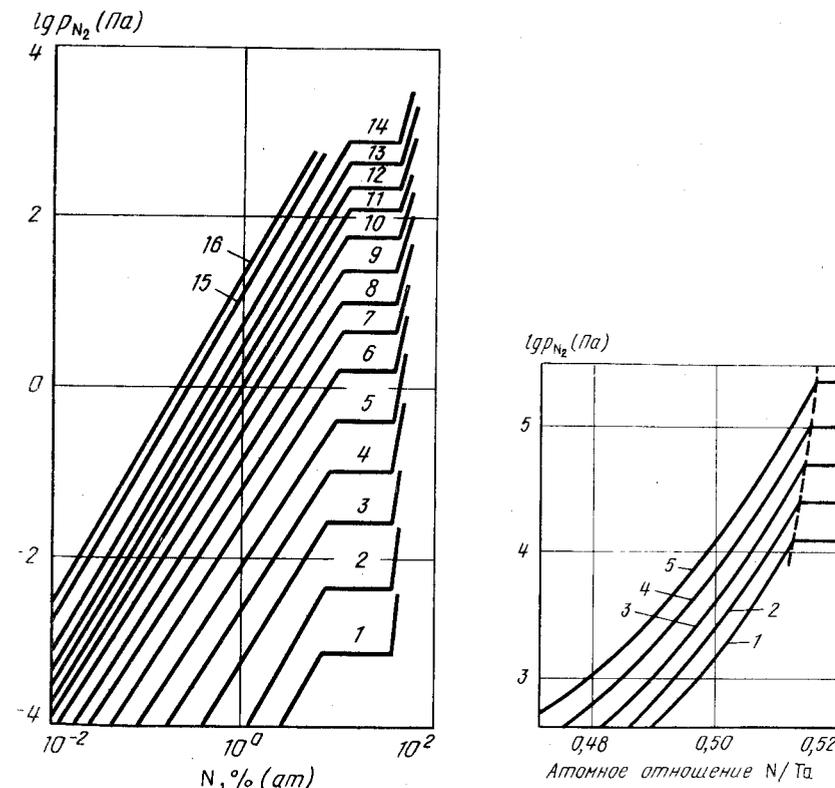


Рис. 614. Изотермы растворимости азота в α -Та [1], °С: 1 – 1300; 2 – 1400; 3 – 1500; 4 – 1600; 5 – 1700; 6 – 1800; 7 – 1900; 8 – 2000; 9 – 2100; 10 – 2200; 11 – 2300; 12 – 2400; 13 – 2500; 14 – 2600; 15 – 2800; 16 – 3000

Рис. 615. Изотермы растворимости азота в β -фазе (Ta_2N) [8], °С: 1 – 1550; 2 – 1600; 3 – 1650; 4 – 1700; 5 – 1750

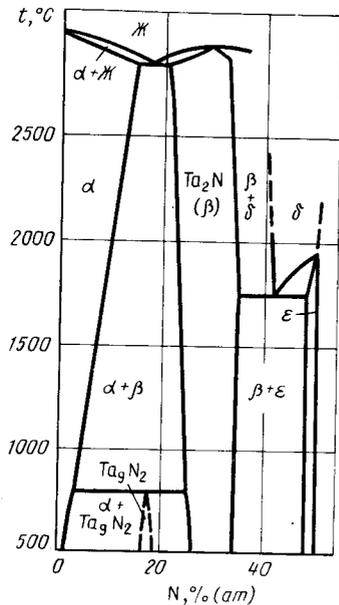
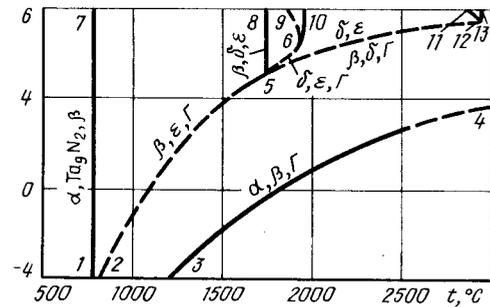


Рис. 616. Проекция линий максимальной растворимости системы Та - N на плоскость температура - состав

Рис. 617. p-T-диаграмма состояния системы Та - N



чает равновесие конденсированных фаз $\alpha \rightleftharpoons \text{Ta}_2\text{N}_9 \rightleftharpoons \beta$. При низком давлении и температуре 790 °C кривые 1 - 7 и 3 - 4 пересекаются в точке четырехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \text{Ta}_2\text{N}_9 \rightleftharpoons \Gamma$.

В точке 5 (температура ~1750 °C, давление ~4 · 10⁴ Па) имеет место четырехфазное равновесие $\beta \rightleftharpoons \varepsilon \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$. Линия 5 - 8 равновесия конденсированных фаз $\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \varepsilon$ вертикальна. Кривые 5 - 6 и 5 - 13 трехфазных равновесий $\delta \rightleftharpoons \varepsilon \rightleftharpoons \Gamma$ и $\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$ нанесены ориентировочно. Они заканчиваются соответственно в точках 6 и 13. Линии 6 - 10 и 13 - 12 обозначают конгруэнтные $\varepsilon \rightleftharpoons \delta$ - и $\beta \rightleftharpoons \text{Ж}$ -превращения.

Изобара $p = 10^2$ Па пересекает на p-T-диаграмме три кривые трехфазных равновесий, поэтому на изобарном сечении при этом давлении (рис. 618) три горизонтали безвариантных равновесий. При температуре 790 °C (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 1 - 5 на p-T-диаграмме) нитрид Ta₉N₂ по перитектоидной реакции разлагается α-твердый раствор и β-фазу. При температуре 1300 °C (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 2 - 6 на p-T-диаграмме) ε-фаза разлагается на газ и β-фазу, содержащую ~33,7 % (ат.) N. По мере увеличения температуры растворимость азота в этой фазе уменьшается и в области 1550 - 1750 °C задается точками пересечения изобары $p = 10^2$ Па с продолжениями изотерм рис. 2. При температуре 2250 °C (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 3 - 4 на p-T-диаграмме) β-фаза, содержащая ~23 % (ат.) N, разлагается на газ и α-твердый раствор. Последний в условиях трехфазного равновесия содержит ~12 % (ат.) N и с дальнейшим увеличением температуры растворимость в нем азота уменьшается и соответствует точкам пересечения изобары $p = 10^2$ Па с изотермами рис. 614.

На изотермическом сечении диаграммы состояния системы тантал - азот при температуре 1800 °C (рис. 619) три горизонтали безвариантных равновесий, соответствующие трем точкам пересечения изотермы $t = 1800$ °C с кривыми p-T-диаграммы.

При давлении ~6,5 · 10⁴ Па (точка пересечения изотермы $t = 1800$ °C с кривой 5 - 6 на p-T-диаграмме) ε-фаза разлагается на δ-фазу с ~44 % (ат.) N и газ. При давлении ~5 · 10⁴ Па (точка пересечения изотермы $t = 1800$ °C с кривой 5 - 13 на p-T-диаграмме) δ-фаза с ~41 % (ат.) N разлагается на β-фазу и газ. С понижением давления растворимость азота в β-фазе падает до 25 % (ат.) N. При давлении 1,1 Па (точка пересечения изотермы $t = 1800$ °C с кривой 3 - 4 на p-T-диаграмме) β-фаза разлагается на α-твердый раствор, содержащий 10 % (ат.) N. При более низком давлении растворимость азота в α-твердом растворе задана изотермой $t = 1800$ °C (рис. 614).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Fromm E. // J. Less-Common Metals. 1968. V. 14. P. 113.
2. Griffiths R., Pryde J.A. // Trans. Farad. Soc. 1967. V. 63. P. 2599.
3. Ревакин А.В., Козина Л.Н. // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 3. С. 79 - 82.
4. Geils R.H., Potter D.I. // Metal. Trans. 1973. V. 4. S. 1469 - 1474.
5. Schönberg N. // Acta Chem. Scand. 1954. V. 8. № 2. P. 199.
6. Brauer G., Zapf K.H. // Z. anorg. Chem. 1954. Bd 277. S. 129.
7. Brauer G., Mohr E., Neuhaus A., Skokan A. // Monatshefte für Chemie. 1972. Bd 103. S. 794 - 798.
8. Жухарев В.М., Матюшина Л.Н., Вебер В.И. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1979. № 4. С. 19 - 21.
9. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах/Пер. с нем. - М.: Металлургия, 1980. - 711 с.
10. Ettmayer P., Kieffer R., Hattinger F. // Metall. 1974. Bd 28. S. 1151 - 1156.
11. Gatterer J., Dufek G., Ettmayer P., Kieffer R. // Monatshefte für Chemie. 1975. Bd 106. S. 1137 - 1147.

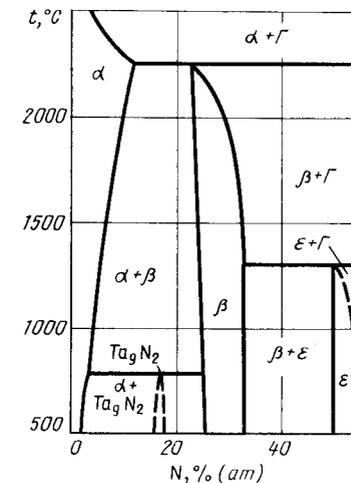


Рис. 618. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Та - N при давлении 10² Па

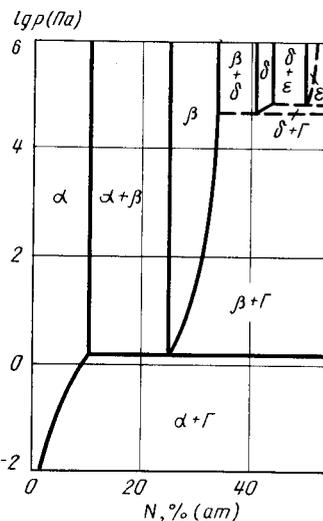


Рис. 619. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Та - N при температуре 1800 °C

АЗОТ – ТОРИЙ

Предельная растворимость азота в α -тории возрастает с 0,8 % (ат.) при 845 °С до 5,2 % (ат.) при 1490 °С. В этой области [1]

$$\lg c_{N, \max} [\% (\text{ат.})] = 1,9 - 2150/T.$$

Азот стабилизирует низкотемпературную α -модификацию тория. Если в чистом тории $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращение происходит при температуре 1350 °С, то насыщенный азотом α -твердый раствор распадается по перитектоидной реакции при температуре 1605 ± 20 °С [2]. Растворение азота увеличивает и температуру плавления тория с 1745 ± 15 до 1800 ± 25 °С (температура перитектической реакции) [2].

В жидком тории растворимость азота увеличивается с $\text{ThN}_{0,12}$ при температуре 2000 °С до $\text{ThN}_{0,53}$ при температуре 2644 °С.

Торий образует два нитрида. Нитрид ThN имеет г.ц.к. решетку с параметром $a = 0,561 \div 0,521$ нм. Нитрид Th_3N_4 обладает ромбоэдрической структурой, параметры гексагональной ячейки которой равны: $a = 0,3875$ нм, $c = 2,739$ нм [2, 3].

Оба нитрида тория при температурах до 1300 °С имеют очень узкие области гомогенности. При более высоких температурах области гомогенности расширяются. Мононитрид тория плавится конгруэнтно при температуре 2820 ± 30 °С. Конгруэнтно плавящийся мононитрид имеет состав $\text{ThN}_{0,99}$ [2].

Давление азота при диссоциации ThN в интервале температур 2416 – 2790 °С составляет [4]

$$\lg p_{N_2} (\text{Па}) = 13,091 - 33224/T + 0,958 \cdot 10^{-17} T^5.$$

Равновесный газ при диссоциации ThN состоит, вероятно, из соизмеримых количеств азота и тория.

Мононитрид тория при температурах от точки плавления до 1930 °С испаряется с разложением на азот и жидкий раствор азота в тории. При более низких температурах этот нитрид испаряется конгруэнтно. Состав конгруэнтно испаряющейся фазы близок к нижнему пределу области гомогенности и изменяется от $\text{ThN}_{0,88}$ при температуре 1930 °С до $\text{ThN}_{0,99}$ при 1537 °С [2].

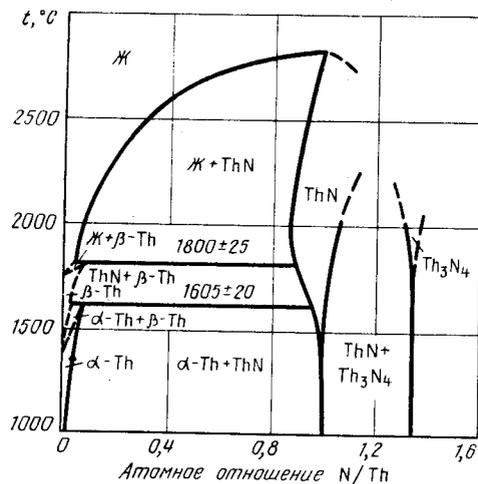


Рис. 620. Проекция линий максимальной растворимости системы Th – N на плоскость температура – состав [2]

Равновесный газ при диссоциации Th_3N_4 состоит практически из чистого азота, давление которого в интервале температур 1450 – 1900 °С по хорошо согласующимся данным [5,6] составляет:

$$\lg p_{N_2} (\text{Па}) = -1,399 \cdot 10^4/T + 11,214.$$

Проекция линий максимальной растворимости системы Th – N на плоскость температура – состав, предложенная в работе [2], показана на рис. 620.

На рис. 621 представлен участок p - T -диаграммы системы Th – N в интервале температур 1000 – 3000 °С и давлений 10^{-10} – 10^6 Па. Кривая 1 – 4 – 6 – 9 этого рисунка относится к равновесию α -, β - и жидкого тория с газом [7]. Кривые 4 – 12 и 6 – 14 представляют $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращение и плавление тория. Давление азота при диссоциации нитрида тория ThN рассчитано по приведенному выше уравнению. На рис. 621 этому уравнению соответствуют кривые 11 – 8 трехфазного равновесия ThN с жидкостью и газом; 7 – 5 трехфазного равновесия $\beta\text{-Th} \rightleftharpoons \text{ThN} \rightleftharpoons \Gamma$ и 5 – 2 трехфазного равновесия $\alpha\text{-Th} \rightleftharpoons \text{ThN} \rightleftharpoons \Gamma$. При температуре ниже 1930 °С нитрид тория испаряется конгруэнтно и, следовательно, имеет собственную кривую 8 – 3 на p - T -диаграмме. Эта кривая нанесена пунктиром, так как экспериментальных данных по равновесному давлению пара над конгруэнтно испаряющимся нитридом не обнаружено. Точки 6 и 7 соединены кривой трехфазного равновесия $\beta\text{-Th} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, а точки 4 и 5 – кривой трехфазного равновесия $\alpha\text{-Th} \rightleftharpoons \beta\text{-Th} \rightleftharpoons \Gamma$, которая практически сливается с кривой 4 – 6 равновесия $\beta\text{-Th} \rightleftharpoons \Gamma$.

Кривая 11 – 18 соответствует конгруэнтному плавлению мононитрида тория, а кривая 11 – 17 – равновесию насыщенного азотом ThN с жидкостью и газом. Кривая 10 – 16 представляет трехфазное равновесие $\text{Th}_3\text{N}_4 \rightleftharpoons \text{ThN} \rightleftharpoons \Gamma$. Эта кривая в интервале 1450 – 1900 °С построена по данным [5].

Изобарные сечения диаграммы состояния системы Th – N при давлениях выше $2 \cdot 10^5$ Па, которое соответствует положению точки 11 на p - T -диаграмме, будут совпадать с рис. 620.

Изобарное сечение при давлении 10^2 Па показано на рис. 622, а. Изобара $p = 10^2$ Па пересекает на p - T -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: 10 – 16, 5 – 13, 7 – 15 и 7 – 11, поэтому на рис. 622, а четыре горизонтали безвариант-

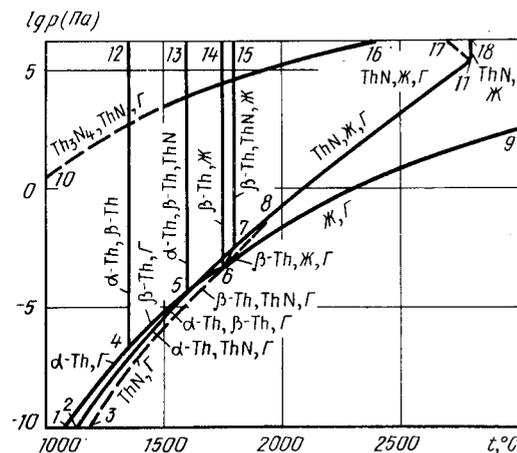


Рис. 621. p - T -диаграмма состояния системы Th – N

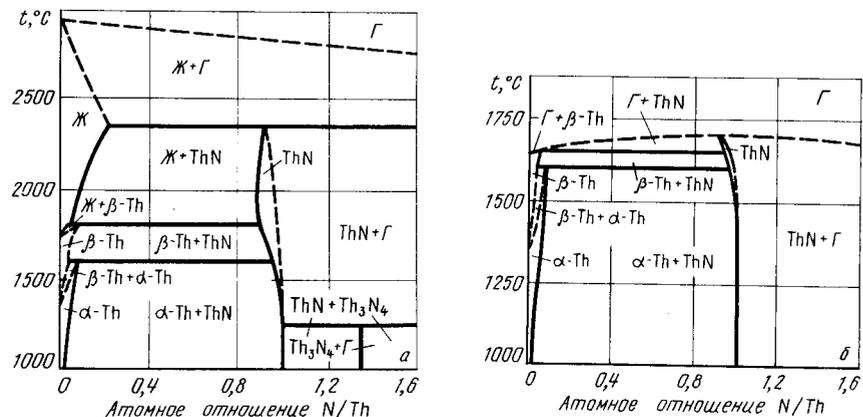


Рис. 622. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Th – N при давлении 10^2 Па (а) и 10^{-4} Па (б)

ных равновесий. Для сплавов с $N/Th < 1$ при температурах до 2350°C области равновесного существования фаз на рис. 620 и 622, а совпадают, так как в этих условиях равновесное давление газа над сплавами ниже 10^2 Па. При температуре 2350°C (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 7 – 11 на p - T -диаграмме) монокристалл тория разлагается на жидкость состава $ThN_{0,2}$ и газ. В условиях разложения монокристалл тория имеет состав $ThN_{0,9}$. При температуре 1250°C (точка пересечения изобары $p = 10^2$ Па с кривой 10 – 16 на p - T -диаграмме) нитрид Th_3N_4 разлагается на ThN и газ.

Изобарное сечение при давлении 10^{-4} Па представлено на рис. 622, б. Изобара $p = 10^{-4}$ Па пересекает на p - T -диаграмме две кривые трехфазных равновесий: 5 – 13, 5 – 7 и кривую 3 – 8 конгруэнтного испарения ThN. Первой точке пересечения на рис. 622, б соответствует трехфазная реакция $\alpha\text{-Th} \rightleftharpoons \beta\text{-Th} \rightleftharpoons \text{ThN}$. Участвующие в этом равновесии фазы имеют такой же состав, как и при давлении 10^2 Па. Второй точке пересечения (температура 1650°C) соответствует разложение твердого раствора азота в β -тории на нитрид ThN и газ, по составу близкий к чистому торию. При температуре $\sim 1700^\circ\text{C}$ происходит конгруэнтное испарение монокристалла тория, имеющего состав $ThN_{0,92}$. Область гомогенности ThN при давлении 10^{-4} Па очень узкая. Нитрида Th_3N_4 на рис. 622, б нет, так как температура его разложения гораздо меньше 1000°C .

На рис. 623, а показано изотермическое сечение диаграммы состояния системы Th – N при температуре 2200°C . На этом сечении одна горизонтальная безвариантная реакция разложения нитрида ThN на жидкость и газ. Эта реакция проходит при давлении ~ 4 Па, соответствующем точке пересечения изотермы $t = 2200^\circ\text{C}$ с кривой 8 – 11 на p - T -диаграмме. В условиях трехфазного равновесия монокристалл имеет состав $ThN_{0,88}$, а жидкость $ThN_{0,16}$.

На изотермическом сечении при температуре 1500°C (рис. 623, б три горизонтали безвариантных равновесий, так как изотерма $t = 1500^\circ\text{C}$ пересекает на p - T -диаграмме три кривые: 10 – 15, 4 – 5 и 2 – 5. При давлении $3 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1500^\circ\text{C}$ с кривой 10 – 16 на p - T -диаграмме) Th_3N_4 разлагается на ThN и газ. При давлении $\sim 10^6$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1500^\circ\text{C}$ с кривой 3 – 8 на p - T диаграмме) монокристалл тория, близкий по составу к стехиометрическому,

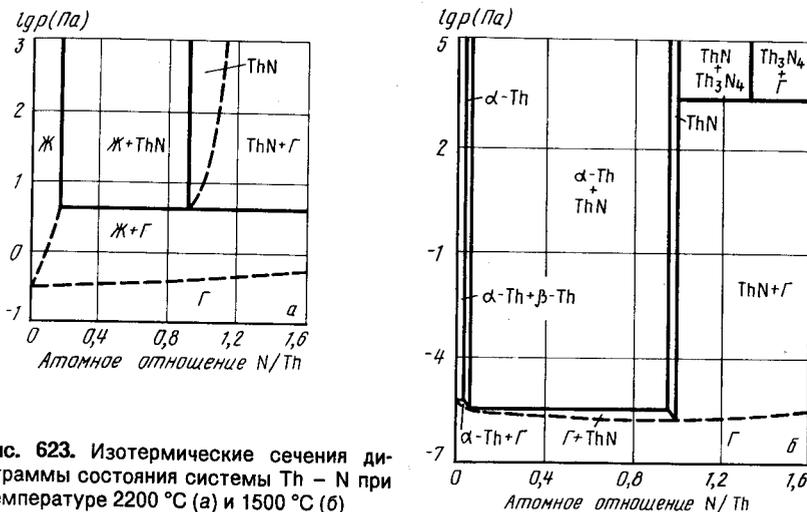


Рис. 623. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Th – N при температуре 2200°C (а) и 1500°C (б)

конгруэнтно испаряется. При несколько более высоком давлении (точка пересечения изотермы $t = 1500^\circ\text{C}$ с кривой 2 – 5 на p - T -диаграмме) имеет место трехфазная реакция $\text{ThN} \rightleftharpoons \alpha\text{-Th} \rightleftharpoons \Gamma$. При еще более высоком давлении (точка пересечения изотермы $t = 1500^\circ\text{C}$ с кривой 4 – 5 на p - T -диаграмме) $\alpha\text{-Th}$ разлагается с образованием $\beta\text{-Th}$ и газа, по составу близкого к чистому торию. Таким образом, при увеличении содержания азота как в α -, так и в β -тории равновесное давление газа над ними уменьшается.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Gerds A.F., Mallett M.W. // J. Electrochem. Soc. 1954. V. 101. P. 175 – 179.
2. Benz R., Hoffman C.G., Rupert G.N. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 191 – 196.
3. Bowman A.L., Arnold C.P. // Acta Crystal. 1971. V. B27. P. 243.
4. Olson W.M., Mulford R.N.R. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 1223.
5. Kusakabe T., Imoto S. // J. Japan Inst. Metals. 1971. V. 35. № 12. P. 1115 – 1119.
6. Aronson S., Auskern A.B. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 3937.
7. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Metal. Quart. 1984. V. 23. P. 309 – 313.

АЗОТ – ТИТАН

Азот образует с титаном α - и β -твердые растворы, жидкие растворы и два нитрида: ϵ -нитрид (Ti_2N), имеющий тетрагональную решетку с параметрами: $a = 0,49452$ нм, $c = 0,30342$ нм; и δ -нитрид (условная формула TiN), имеющий кубическую решетку с параметром $a = 0,422 \pm 0,424$ нм [1].

Области гомогенности различных фаз и условия безвариантных трехфазных равновесий в конденсированном состоянии иллюстрирует проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (рис. 624) [1]. Наименее изученным в этой системе является равновесие δ -нитрида титана с жидкостью.

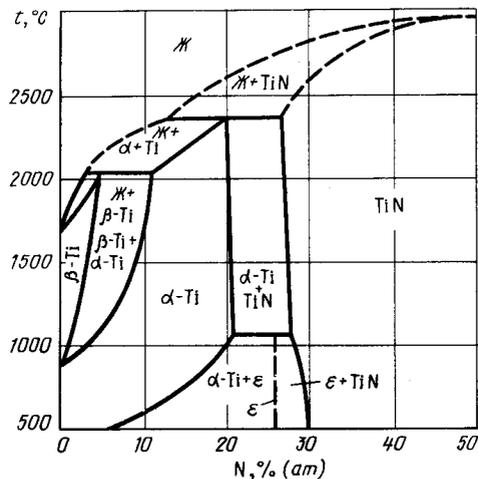


Рис. 624. Проекция линий максимальной растворимости системы Ti - N на плоскость температура - состав [1]

Температура плавления δ-нитрида титана составляет 2945 ± 36 °C и не зависит от давления азота в пределах $(1 - 50) \cdot 10^5$ Па [2].

Равновесное давление и состав газа изучены только над δ-нитридом. Внутри области гомогенности δ-нитрида при каждой температуре имеется состав, который испаряется конгруэнтно. Зависимость этого состава от температуры выражается уравнением [3].

$$x = 1,46 - 2,8 \cdot 10^{-4} T (1720 - 1970 \text{ °C}),$$

где $x = N/Ti$.

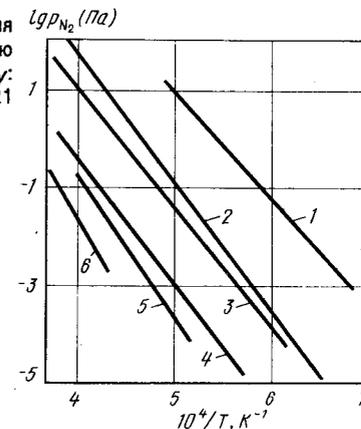
Конгруэнтно испаряющийся δ-нитрид имеет, вероятно, минимальное общее давление. Над δ-нитридом, находящимся справа от конгруэнтно испаряющегося состава, основную часть общего давления составляет парциальное давление азота, а над δ-нитридом, находящимся слева от конгруэнтно испаряющегося состава, - парциальное давление паров титана.

Экспериментальные значения равновесного давления титана и азота над δ-нитридом состава $TiN_{0,794}$ представлены в табл. 63 [4].

Таблица 63. Значения равновесного давления титана и азота над нитридом $TiN_{0,794}$

Температура, °C	p_{Ti} , Па	p_{N_2} , Па	Температура, °C	p_{Ti} , Па	p_{N_2} , Па
1714	0,1697	0,0650	1882	1,868	0,7146
1744	0,2234	0,0854	1884	2,401	0,9187
1777	0,3573	0,1366	1939	3,943	1,5080
1785	0,3845	0,1469	1968	8,422	3,2210

Рис. 625. Температурная зависимость давления азота над δ-нитридом титана (1 - 5) и смесью (δ-TiN + α-Ti) (6) при разных значениях у в TiN_y : 1 - 0,924 [5]; 2 - 0,794 [4]; 3 - 0,79 [5]; 4 - 0,621 [5]; 5 - 0,554 [5]; 6 - 0,32 (TiN + α-Ti) [5]



Равновесное давление азота над δ-нитридом разного состава, а также над смесью δ-нитрида и насыщенного азотом α-твердого раствора показано на рис. 625 [5].

В работе [5] на основании экспериментально измеренных значений равновесного давления азота с помощью уравнения Гиббса - Дюгема рассчитаны равновесные парциальные давления паров титана. Константы температурной зависимости обеих величин представлены в табл. 64.

Таблица 64. Константы температурной зависимости $lg p_{N_2} (\text{Па}) = -A/T + B$ равновесных парциальных давлений азота и титана над сплавами TiN_y [5]

у	Фазы	A (для N ₂)	B (для N ₂)	A (для Ti)	B (для Ti)	Интервал температур, °C
0,924	δ-TiN	22800	12,36	26400	11,38	1230 - 1730
0,79	δ-TiN	2700	12,10	23600	10,91	1330 - 2230
0,621	δ-TiN	30800	12,28	23500	11,43	1530 - 2230
0,555	δ-TiN	32400	12,40	23400	11,53	1630 - 2030
0,32	δ-TiN-α-Ti	36800	13,52	22600	11,38	1930 - 2280

Схема p-T-диаграммы состояния системы Ti - N предложена в работе [6] (рис. 626). При построении этой схемы было принято, что ниже 2000 °C общее равновесное давление газа над конгруэнтно испаряющимся δ-нитридом титана ниже равновесного давления пара над чистым титаном.

На схеме рис. 626 кривые 2 - 3 - 4 - 9 соответствуют давлению над чистым твердым и жидким титаном, а кривая 1 - 11 - равновесному давлению над конгруэнтно испаряющимся TiN. Точка 11 соответствует равновесию нитрида TiN с жидкостью и газом. Кривая 10 - 11 представляет трехфазное равновесие $TiN \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, а кривые 10 - 8, 10 - 7 и 10 - 16 - трехфазные равновесия $\alpha-Ti \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, $\alpha-Ti \rightleftharpoons TiN \rightleftharpoons Г$ и $\alpha-Ti \rightleftharpoons TiN \rightleftharpoons Ж$. Последняя кривая соответствует температуре 2350 °C. В точке 8 (температура 2020 °C) в равновесии находятся четыре фазы: α-Ti, β-Ti, Ж и газ. По-

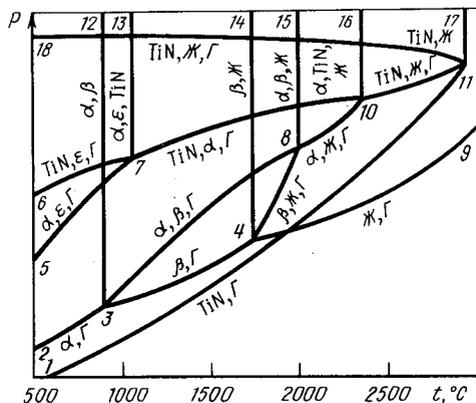


Рис. 626. Схема p - T -диаграммы состояния системы $Ti - N$ [6]

мимо трехфазной кривой 8 - 10, из этой точки выходят кривые 8 - 3, 8 - 4 и 8 - 15 трехфазных равновесий $\alpha-Ti \rightleftharpoons \beta-Ti \rightleftharpoons \Gamma$, $\beta-Ti \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\alpha-Ti \rightleftharpoons \beta-Ti \rightleftharpoons \text{Ж}$. Равновесие четырех фаз $\alpha-Ti$, ϵ , TiN и Γ имеет место в точке 7 (температура 1050 °С). Исходящие из этой точки кривые 7 - 6 и 7 - 5 соответствуют равновесию ϵ -нитрида и газа с нитридом TiN и α -твердым раствором. Равновесие конденсированных фаз $\alpha-Ti \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons TiN$ представлено кривой 7 - 13, а трехфазное равновесие $TiN \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ (где TiN и жидкость обогащены азотом) - кривой 11 - 18.

Анализ опубликованных после работы [6] данных работ [5] и [7] показывает, что в широком интервале температур общее равновесное давление над чистым титаном, смесью насыщенного азотом α -твердого раствора с TiN и над конгруэнтно испаряющимся нитридом TiN в пределах ошибок измерения является одинаковым. Таким образом, все одновариантные кривые схемы рис. 626 с участием в равновесии газа

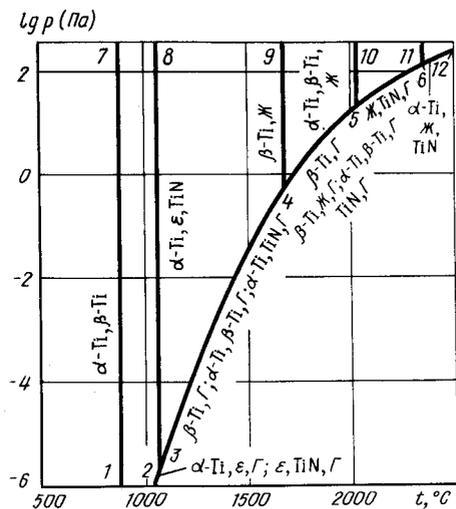


Рис. 627. Участок реальной p - T -диаграммы состояния системы $Ti - N$

(кроме кривой 11 - 18, лежащей при высоком давлении) проектируются на p - T -плоскость практически в одну кривую. На рис. 627 эта кривая обозначена 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 12 и объединяет кривые 1 - 11, 2 - 3 - 4 - 9, 3 - 8, 4 - 8, 8 - 9, 10 - 11, 7 - 10, 5 - 7 и 6 - 7 схемы рис. 626. Пять практически вертикальных кривых равновесия конденсированных фаз на рис. 627 находятся при тех же температурах, что и на рис. 626, шестая вертикальная кривая (плавление TiN) находится при температуре 2945 °С (за пределами обозначенной на рис. 627 температуры).

Изобарные сечения при давлениях ниже 10^2 Па пересекают на p - T -диаграмме все кривые равновесия с участием газа при практически одинаковой температуре. Рассмотрим в качестве примера изобарное сечение при давлении 10 Па (рис. 628). Изобара $p = 10$ Па пересекает на p - T -диаграмме рис. 628 кривые равновесий конденсированных фаз 1 - 7 ($\alpha-Ti \rightleftharpoons \beta-Ti$), 2 - 8 ($\alpha-Ti \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons TiN$) и 4 - 9 ($\beta-Ti \rightleftharpoons \text{Ж}$). Кроме того,

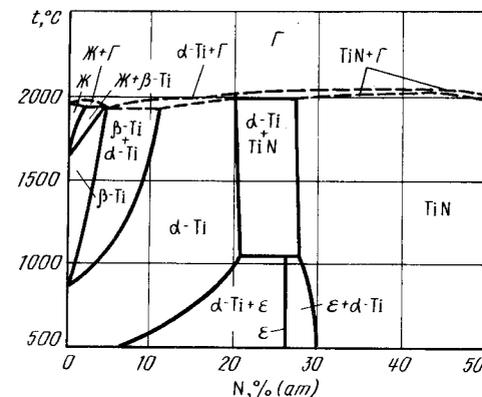


Рис. 628. Изобарное сечение p - T -диаграммы состояния системы $Ti - N$ при давлении 10 Па

эта изобара пересекает кривую 4 - 5, которая соответствует равновесиям $\beta-Ti \rightleftharpoons \Gamma$, $\beta-Ti \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, $\alpha-Ti \rightleftharpoons \beta-Ti \rightleftharpoons \Gamma$, $\alpha-Ti \rightleftharpoons TiN \rightleftharpoons \Gamma$, $TiN \rightleftharpoons \Gamma$. Все эти равновесия имеют место при температурах 1900 - 2000 °С. На изобарном сечении рис. 628 равновесия конденсированных фаз при температурах ниже 1900 °С остались неизменными по сравнению с диаграммой рис. 624. Жидкий титан при 10 Па кипит при температуре 1950 °С [7]. Примерно при этой же температуре имеют место перечисленные выше три трехфазные реакции и конгруэнтное испарение TiN .

Появившиеся в последнее время уточненные варианты фазовых равновесий в системе титан - азот, подробный анализ которых приведен в обзоре [8], касаются в основном низкотемпературных превращений в области ϵ -нитрида. Так как равновесное давление газа для этих сплавов из-за низких температур не исследовано, то обсуждение различных возможных вариантов схем p - T -диаграмм состояния и их изобарных сечений вряд ли целесообразно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах/Пер. с нем.; под ред. Б.В.Линчевского. - М.: Металлургия, 1980. - 711 с.
2. Eitmayr P., Kieffer R., Hattinger F. //Metall. 1974. Bd 28. S. 1151 - 1156.
3. Рыклиц Э.А., Болгар А.С., Фесенко В.В.//Порошковая металлургия. 1969. № 1. С. 95.
4. Hoch M., Dingley D.P., Jahnston H.L.//J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 2. P. 304 - 306.

- Андреевский Р.А., Хромов Ю.Ф., Свистунов Д.Е., Юркова Р.С. // ЖФХ. 1983. Т. 57. № 7. С. 1641 – 1644.
- Левинский Ю.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1974. Т. 10. № 10. С. 1724 – 1767.
- Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Metal. Quart. 1984. V. 23. P. 309 – 313.
- Wriedt H.A., Murray J.L. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. P. 378 – 388.

АЗОТ – УРАН

В твердом уране азот растворяется в очень незначительных количествах. Наличие азота в уране практически не сказывается на температурах его $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения (667 °С) и $\beta \rightleftharpoons \gamma$ -превращения (775 °С) [1] и лишь незначительно снижает температуру плавления чистого урана с 1132 °С до эвтектической температуры 1127 °С. Равновесное давление азота над эвтектикой составляет $1 \cdot 10^3$ Па [3].

Предельная растворимость азота в жидком уране, по данным работ [4, 5], представлена на рис. 629. Аналитически эта зависимость может быть выражена уравнением [6]

$$dgc_{Nmax} = 4,41 - 8480/T(1250 - 2850 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

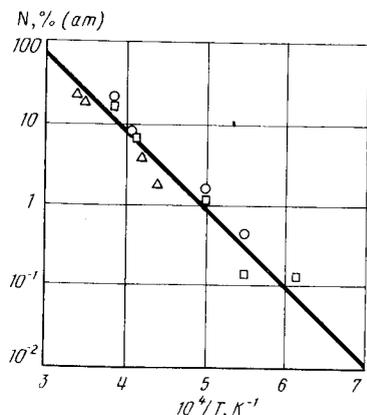
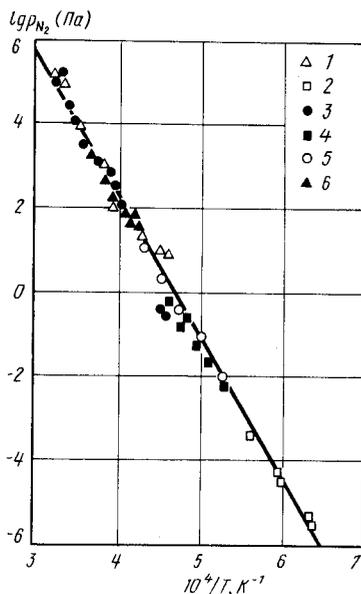


Рис. 629. Предельная растворимость азота в жидком уране по данным работ: 1 – [5] (химический анализ); 2 – [5] (металлографический анализ); 3 – [4]

Рис. 630. Зависимость равновесного давления азота над мононитридом урана, находящимся в равновесии с жидким ураном, от температуры по данным работ: 1 – [5]; 2 – [3]; 3 – [11]; 4 – [13]; 5 – [14]; 6 – [15]



Уран образует четыре нитрида: UN (г.ц.к. решетка с параметром 0,4883 – 0,4893 нм); α - U_2N_3 (о.ц.к. решетка с параметром 0,10636 – 0,10688 нм); β - U_2N_3 (г.п.у. решетка с параметрами: $a = 0,3700$ нм, $c = 0,5826$ нм); UN_2 (г.ц.к. решетка с параметром $a = 0,531$ нм) [2 – 8].

Состав мононитрида урана является функцией температуры и давления азота. В работе [4] приведена относительно широкая область гомогенности мононитрида урана: $UN_{0,92 - 1,04}$ причем ниже по содержанию азота значение получено в вакууме 10^{-4} Па при температуре 1800 °С, а верхнее значение при температуре 1600 °С и давлении азота $2 \cdot 10^5$ Па. В более поздней работе тех же авторов [9] область гомогенности сужена до значения $UN_{0,991 \pm 0,006}$ при температуре 2830 °С и $UN_{1,005}$ при 1500 °С. Еще более узкой область гомогенности определена в работе [10]. При температуре 827 – 2177 °С и давлении азота менее 10^5 Па мононитрид оказался гомогенным при составе $UN_{0,996 - 0,997}$. В вакууме при температуре 1265 °С состав нитрида отвечал формуле $UN_{0,9954 \pm 0,0001}$.

Температура конгруэнтного плавления мононитрида состава $UN_{0,96 \pm 0,03}$ определена в работе [4] равной 2835 ± 30 °С. В этой же работе отмечено, что при давлениях азота ниже 10^5 Па происходит разложение нитрида с появлением жидкого урана. Влияние давления азота на температуру плавления мононитрида урана наблюдали также в работе [11].

В работе [5] найдено, что UN плавится конгруэнтно при температуре 2850 ± 50 °С и давлении азота $\sim 2,5 \cdot 10^5$ Па. И, наконец, вероятно, наиболее точные параметры плавления мононитрида урана: температура 2830 ± 30 °С при давлении азота $3,5 \cdot 10^5$ Па [12].

Давление азота над мононитридом урана, находящимся в равновесии с раствором азота в жидком уране, исследовано в широком интервале температур различными методами [3, 5, 11, 13 – 15]. Во всех работах получены хорошо согласующиеся друг с другом результаты (рис. 630). Аналитически температурная зависимость давления азота может быть представлена уравнением [16]

$$\lg p_{N_2} (\text{Па}) = -31980/T + 14,854 (1300 - 2200 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Равновесный газ над мононитридом урана состоит из азота, урана и очень малых количеств (около 1 % при 1727 °С) молекул UN [10, 13, 14, 17].

Температурная зависимость парциального давления паров урана над смесью мононитрида урана с насыщенным азотом, жидким ураном экспериментально определена в работе [17]:

$$\lg p_U (\text{Па}) = -25430/T + 10,592 (1600 - 2070 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Похожие результаты получены в работах [10, 13].

Сопоставление значений парциальных давлений азота и урана над мононитридом урана показывает, что при температурах выше 2000 °С парциальное давление азота на 1 – 2 порядка выше парциального давления урана. При снижении температуры величины парциальных давлений азота и урана сближаются и при 1600 °С становятся примерно равными.

Интересно отметить, что общее равновесное давление над смесью мононитрида урана с жидким раствором азота в уране при температурах ниже ~ 1500 °С меньше давления пара над чистым ураном. Такое положение может возникнуть в том случае, если какой-либо из сплавов в области гомогенности мононитрида будет испаряться конгруэнтно и равновесное давление газа над ним при одних и тех же температурах будет меньше и давления газа над чистым ураном и давления газа над равновесными смесями мононитрида с расплавом. Как следствие, из этого возникает возможность при температурах ниже 1500 °С, а возможно и более высоких, создание условий, при которых мононитрид урана будет находиться в равновесии не с жидкостью, а с газом, т.е. при испарении мононитрида урана не будет образовываться жидкости. Это положение нашло экспериментальное подтверждение в работах [2, 17], в первой из

которых было обнаружено конгруэнтное испарение мононитрида в вакууме при температурах ниже 1800 °С, а во второй, правда, только в динамических условиях, также показана возможность испарения без образования жидкости.

Равновесное давление азота над различными сплавами в пределах области гомогенности фазы UN показано на рис. 631 [10]. При давлении азота $1,33 \cdot 10^4$ Па состав максимально насыщенной азотом фазы отвечает формуле $UN_{0,994}$. Мононитрид этого состава находится в равновесии с фазой U_2N_3 при температуре 1177 ± 10 °С. При других давлениях азота температуры сосуществования фаз UN и U_2N_3 установлены менее точно. При давлении азота $9,3 \cdot 10^4$ Па эту температуру можно оценить равной 1350°С, а при давлении азота 133 Па 930 °С.

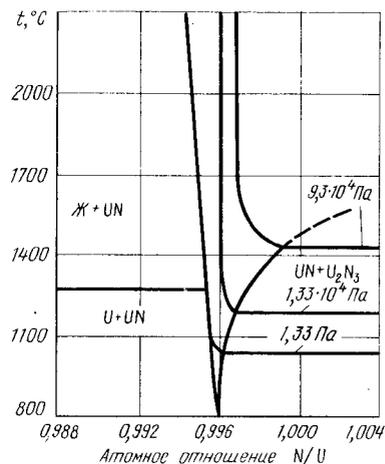


Рис. 631. Изотермы растворимости азота в мононитриде урана [10]

Таким образом, в пределах относительно узкой области гомогенности мононитрида урана при каждой температуре ниже 1500 – 1900 °С имеется конгруэнтно испаряющийся состав; левее этого состава испарение происходит с образованием жидкого или твердого азота в уране и отношение числа атомов урана и азота в газе больше единицы; правее этого состава и тем более на правой границе области гомогенности UN равновесный газ состоит в основном из азота.

При температурах выше 1500 – 1900 °С UN разлагается с образованием жидкого раствора азота в уране и газа, состоящего в основном из азота.

Фаза $\alpha-U_2N_3$ существует при низких, $\beta-U_2N_3$ при высоких температурах. Температура безвариантного трехфазного равновесия $UN \rightleftharpoons \alpha-U_2N_3 \rightleftharpoons \beta-U_2N_3$ равна ~ 800 °С [16]. Ниже этой температуры в равновесии с UN находится $\alpha-U_2N_3$, выше $\beta-U_2N_3$, $\alpha-U_2N_3$ содержит азота несколько больше, чем $\beta-U_2N_3$, двухфазная ($\alpha-U_2N_3 + \beta-U_2N_3$ -область очень узка.

Равновесное давление азота над двухфазными смесями UN + U_2N_3 (т.е. давление диссоциации U_2N_3), по хорошо согласующимся данным [5, 18 – 21], представлено на рис. 632. Аналитически температурная зависимость давления азота при диссоциации U_2N_3 может быть выражена уравнением

$$\lg p_{N_2} (\text{Па}) = -11740/T + 12,206 \quad (850 - 1400 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Изотермы растворимости азота в сплавах $UN_{1,5} - UN_{1,67}$ показаны на рис. 633 [5, 22]. На этом же рисунке обозначена граница однофазной (U_2N_3) и двухфазной ($U_2N_3 + UN$) областей. Строго говоря, на изотермах при температурах выше 800 °С должны существовать горизонтальные площадки, соответствующие двухфазному равновесию $\alpha-U_2N_3 + \beta-U_2N_3$. Но двухфазная область ($\alpha-U_2N_3 + \beta-U_2N_3$), вероятно, настолько мала, что экспериментально различия между равновесным давлением

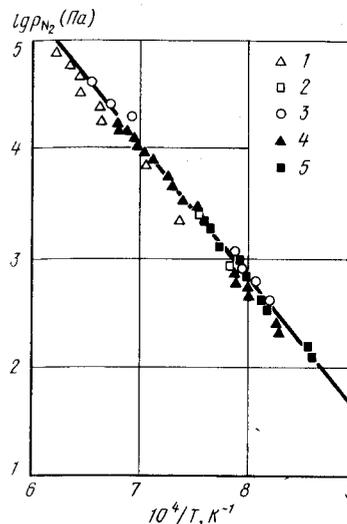


Рис. 632. Температурная зависимость равновесного давления азота при диссоциации U_2N_3 по данным: 1 – [19]; 2 – [18]; 3 – [5]; 4 – [20]; 5 – [21]

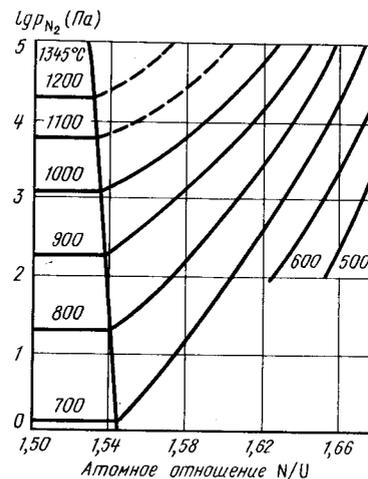


Рис. 633. Изотермы растворимости азота в сплавах $UN_{1,50} - UN_{1,67}$ [5, 22]

азота над $\alpha-U_2N_3$ и $\beta-U_2N_3$ обнаружено не было. Поэтому границы двухфазной ($\alpha-U_2N_3 + \beta-U_2N_3$)-области на рис. 632 не обозначены.

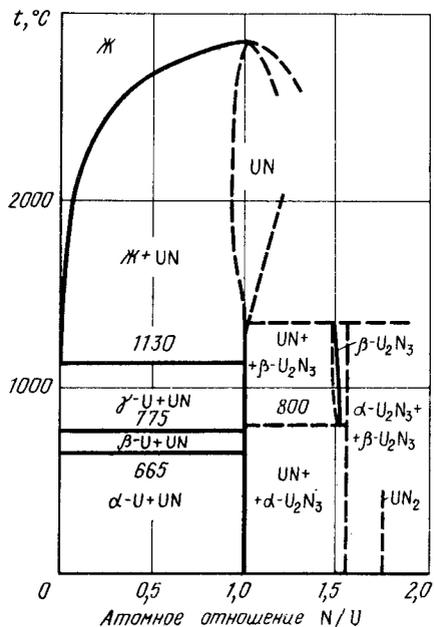
Несмотря на различие кристаллических структур, фазы $\alpha-U_2N_3$ и UN_2 образуют непрерывные ряды твердых растворов. Как установлено в работе [23], решетка $\alpha-U_2N_3$ (о.ц.к.) может быть получена путем удаления из решетки UN_2 (г.ц.к.) части атомов азота и небольшого сдвига в положении остальных атомов. Учитывая это, изотермы рис. 632 следует отнести к твердым растворам $\alpha-U_2N_3 - UN_2$.

Увеличение давления азота при постоянной температуре и снижение температуры при постоянном давлении азота приводят к увеличению содержания азота в твердом растворе. Однако фаза UN_2 стехиометрического состава может быть получена, очевидно, только при очень высоком давлении азота. В работе [24], в которой исследовано азотирование урана при температурах 400 – 600 °С и давлениях азота до $2 \cdot 10^7$ Па, максимально насыщенный азотом нитрид был получен при температуре 376 °С и давлении $1,95 \cdot 10^7$ Па. Состав этого нитрида соответствовал формуле $UN_{1,83}$.

Проекция линий максимальной растворимости системы U – N на плоскость температура – состав, по данным работ [9, 16], показана на рис. 634.

Первый вариант схемы p–T-диаграммы состояния системы, предложенный в работе [5] (рис. 635), не учитывает превращения $\alpha-U_2N_3 \rightleftharpoons \beta-U_2N_3$ и аллотропические превращения урана; кроме того, все линии трехфазного равновесия с участием газовой фазы нанесены без учета реальных значений равновесного давления газа.

Более подробный вариант p–T-диаграммы состояния предложен в работе [25]. Этот вариант с учетом появившихся после его опубликования уточнений, касающихся в основном значений равновесного давления пара над чистым ураном [26], темпера-



тур его фазовых превращений и температуры эвтектоида $UN \rightleftharpoons \alpha-U_2N_3 \rightleftharpoons \beta-U_2N_3$ [16], показан на рис. 636. Кривая 1 – 6 – 7 – 10 – 13 на рис. 636 представляет давление паров урана над различными его модификациями [26], кривые 6 – 18, 7 – 20 и 10 – 24 – равновесия $\alpha-U \rightleftharpoons \beta-U$, $\beta-U \rightleftharpoons \gamma-U$ и $\gamma-U \rightleftharpoons Ж$ соответственно.

Рис. 634. Проекция линий максимальной растворимости системы U – N на плоскость температура – состав [9, 16]

Точка 16 обозначает безвариантное равновесие мононитрида урана с жидкостью и газом. Координаты этой точки: температура 2830 °С, давление $3,5 \cdot 10^5$ Па [12]. При определении значения давления точки 16 принято, что основной вклад в общее давление над мононитридом урана вносит парциальное давление азота. Кривая 16 – 11 – 8 представляет равновесие богатого ураном мононитрида с жидкостью и газом. Положение этой кривой определяется данными, приведенными на рис. 630, с учетом того, что состав равновесного газа при переходе от точки 16 к точке 8 изменится

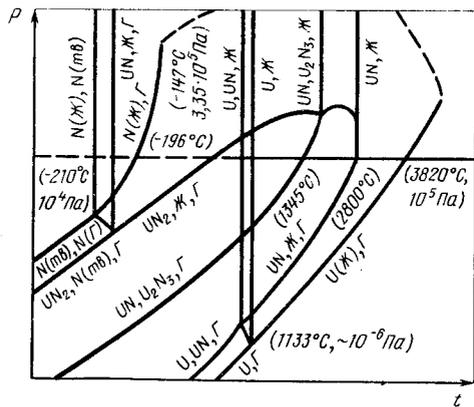


Рис. 635. Схема p–T-диаграммы состояния системы U – N по данным работы [5]

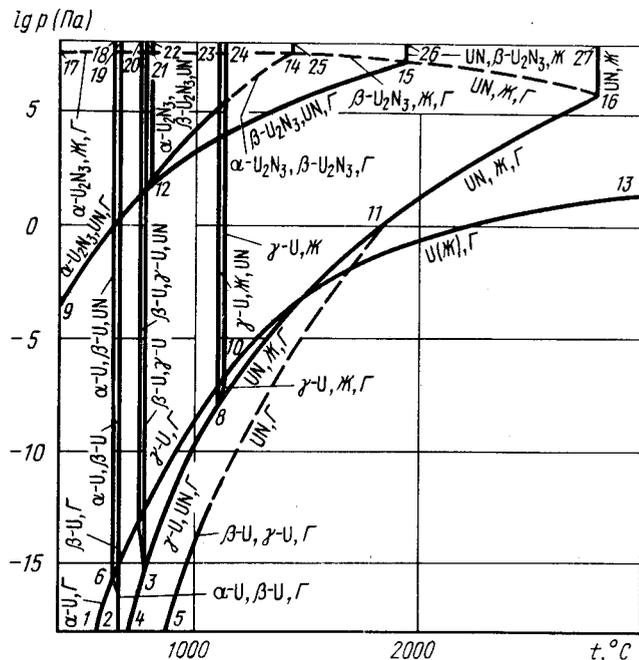


Рис. 636. p–T-диаграмма состояния системы U – N с учетом данным [16, 25, 26]

описанным выше образом. Кривые 16 – 8 и 13 – 10 пересекаются при температуре ~ 1700 °С и давлении $\sim 10^{-3}$ Па. Это означает, что при температурах выше 1700 °С общее равновесное давление пара над мононитридом урана больше, а при температурах ниже 1700 °С меньше, чем над чистым жидким ураном. Такое положение, как указывалось выше, может возникнуть только при наличии фазы UN конгруэнтно испаряющегося состава. Конгруэнтно испаряющаяся фаза должна иметь собственную кривую на p–T-диаграмме. Такая кривая 5 – 11 нанесена на рис. 636 ориентировочно. Точка 11 слияния кривой равновесия $UN \rightleftharpoons \Gamma$ с кривой равновесия $UN \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$ должна находиться выше точки пересечения кривых 10 – 13 и 8 – 16.

Так как азот очень мало влияет на температуру плавления и фазовых переходов чистого урана, то кривые 8 – 10, 3 – 7 и 2 – 6 равновесий твердого раствора азота в γ , β и α -уране с жидкостью, газом и друг с другом располагаются практически вертикально, а кривые равновесий $\gamma-U \rightleftharpoons UN \rightleftharpoons Ж$ (8 – 23), $\beta-U \rightleftharpoons \gamma-U \rightleftharpoons UN$ (3 – 21) и $\alpha-U \rightleftharpoons \beta-U \rightleftharpoons UN$ (2 – 19) почти сливаются с кривыми 10 – 24, 7 – 20 и 6 – 18 равновесий чистого урана.

Кривая 15 – 16 представляет трехфазное равновесие мононитрида урана, богатого азотом, с жидкостью и газом. Эта кривая лежит полностью при давлениях, большем $3,5 \cdot 10^5$ Па. Точка 15 соответствует безвариантному равновесию мононитрида урана, $\beta-U_2N_3$, жидкости и газа. Кривые 15 – 14 и 15 – 12 представляют равновесия $\beta-U_2N_3$ с жидкостью и газом и с мононитридом и газом, причем в первом случае $\beta-U_2N_3$ предельно насыщен азотом, а во втором ураном. Кривая 15 – 12 – 9 соответствует давлению разложения U_2N_3 . Данные для построения этой кривой в области темпе-

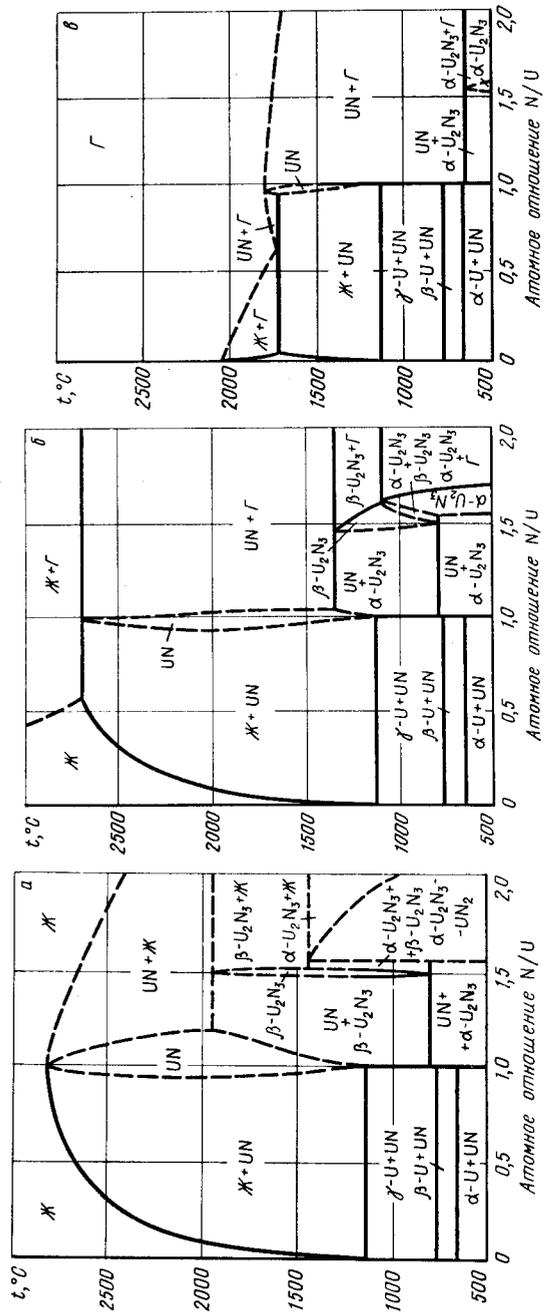


Рис. 637. Изобарные сечения диаграммы состояния системы U – N при давлении $p \gg 10^5$ Па (а), $p = 10^5$ Па (б), $p = 0,1$ Па (в)

ратур 840 – 1345 °С взяты из работ [5, 21] и экстраполированы в область более низких температур. Точка 12 четырехфазного равновесия $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3 \rightleftharpoons \beta\text{-U}_2\text{N}_3 \rightleftharpoons \text{UN} \rightleftharpoons \Gamma$ имеет координаты: температура 800 °С, давление ~ 30 Па. Кривая 12 – 14 равновесия $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3 \rightleftharpoons \beta\text{-U}_2\text{N}_3 \rightleftharpoons \Gamma$ проходит через точку с координатами $t = 1150$ °С, $p = 10^5$ Па. Кривые 12 – 14 и 14 – 17 равновесия предельно насыщенных азотом α - и $\beta\text{-U}_2\text{N}_3$ с жидкостью и газом нанесены ориентировочно. Очевидно, эти кривые лежат в области давлений выше 10^7 Па.

Равновесиям конденсированных фаз соответствуют кривые 16 – 27 (плавление UN), 15 – 26 ($\text{UN} \rightleftharpoons \beta\text{-U}_2\text{N}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}$), 14 – 25 ($\alpha\text{-U}_2\text{N}_3 \rightleftharpoons \beta\text{-U}_2\text{N}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}$) и 12 – 22 ($\alpha\text{-U}_2\text{N}_3 \rightleftharpoons \beta\text{-U}_2\text{N}_3 \rightleftharpoons \text{UN}$).

Характерные изобарные и изотермические сечения диаграммы системы уран – азот представлены на рис. 637 и 638.

Изобарное сечение при $p \gg 10^5$ Па, т.е. при давлении, когда все фазы в обозначенных на рис. 636 интервалах температуры находятся в конденсированном состоянии, показано на рис. 637, а. При высоком давлении азота монокристалл урана плавится конгруэнтно, а $\beta\text{-U}_2\text{N}_3$ образуется при температуре ~ 1950 °С по реакции $\text{UN} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \beta\text{-U}_2\text{N}_3$. Этот же нитрид разлагается при температуре 800 °С по реакции $\beta\text{-U}_2\text{N}_3 \rightleftharpoons \alpha\text{-U}_2\text{N}_3 \rightleftharpoons \text{UN}$. При температуре ~ 1450 °С по реакции $\beta\text{-U}_2\text{N}_3 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ образуется фаза $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$, которая по мере насыщения азотом при низких температурах расширяет область гомогенности до UN_2 . Между фазами $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ и $\beta\text{-U}_2\text{N}_3$ расположена узкая двухфазная область.

При высоких температурах монокристалл урана находится в равновесии с жидкостью, богатой ураном, и жидкостью, богатой азотом. Граница растворимости урана в последней жидкости нанесена на рис. 637, а ориентировочно, а граница растворимости азота в первой жидкости (в жидком уране) построена в соответствии с данными рис. 634.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы U – N при давлении $p = 10^5$ Па показано на рис. 637, б. Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p - T -диаграмме последова-

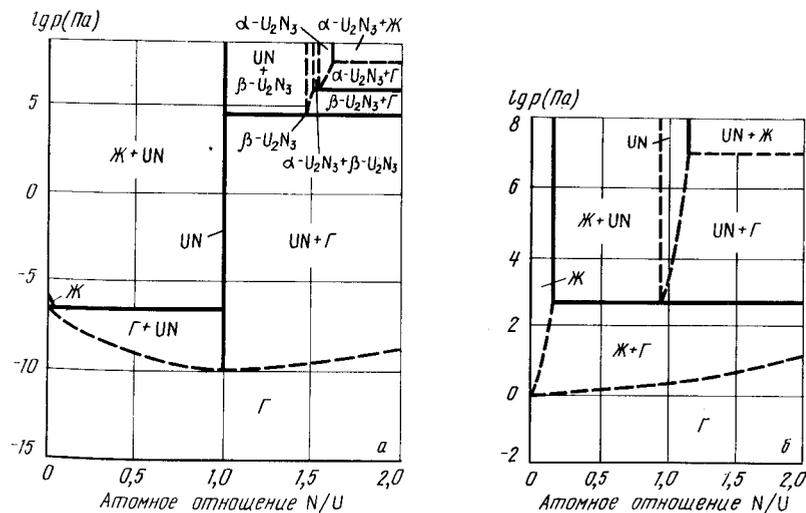


Рис. 638. Изотермические сечения диаграммы состояния системы U – N при температуре 1200 °С (а) и 2200 °С (б)

тельно кривые трехфазных равновесий 11 – 16, 12 – 15, 12 – 14, 8 – 23, 12 – 22, 3 – 21, 2 – 19. В связи с этим на диаграмме рис. 637, б семь горизонталей безвариантных равновесий. Безвариантные равновесия с участием только конденсированных фаз $\alpha\text{-U} \rightleftharpoons \beta\text{-U} \rightleftharpoons \text{UN}$, $\beta\text{-U} \rightleftharpoons \gamma\text{-U} \rightleftharpoons \text{UN}$, $\text{Ж} \rightleftharpoons \gamma\text{-U} \rightleftharpoons \text{UN}$ и $\text{UN} \rightleftharpoons \alpha\text{-U}_2\text{N}_3 \rightleftharpoons \beta\text{-U}_2\text{N}_3$ (точки пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривыми 2 – 19, 3 – 21, 8 – 23 и 12 – 22 на p - T -диаграмме) остались неизменными по сравнению с диаграммой рис. 637, а, так как равновесное давление газа над этими фазами меньше 10^5 Па.

При температуре ~ 2700 °С (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 11 – 16 на p - T -диаграмме) монокририд урана разлагается на жидкость и газ. Состав газовой фазы в этой реакции обсужден выше. В условиях трехфазного равновесия жидкость имеет состав $\text{UN}_{\sim 0,55}$.

Реакция $\text{UN} \rightleftharpoons \beta\text{-U}_2\text{N}_3 \rightleftharpoons \Gamma$ протекает при температуре 1350 °С (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 12 – 15 на p - T -диаграмме). В условиях трехфазного равновесия $\beta\text{-U}_2\text{N}_3$ имеет состав $\text{UN}_{1,45}$. С понижением температуры растворимость азота в этом нитриде увеличивается и задается точками пересечения изобары $p = 10^5$ Па с изотермами рис. 633.

При температуре 1100 °С (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 12 – 14 на p - T -диаграмме) имеет место реакция $\beta\text{-U}_2\text{N}_3 \rightleftharpoons \alpha\text{-U}_2\text{N}_3 \rightleftharpoons \Gamma$. Газ как в этой, так и в предыдущей трехфазной реакции состоит практически из чистого азота. Составы участвующих в трехфазном равновесии α - и $\beta\text{-U}_2\text{N}_3$ очень близки, что определяет и узость двухфазной области ($\alpha\text{-U}_2\text{N}_3 + \beta\text{-U}_2\text{N}_3$) при более низких температурах. Растворимость азота в $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ при температурах ниже 1100 °С также определяется точками пересечения изобары $p = 10^5$ Па с изотермами рис. 633.

Изобара $p = 0,1$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 8 – 11, 8 – 23, 3 – 21, 2 – 19, 9 – 12. На изобарном сечении рис. 637, в пять горизонталей безвариантных равновесий. Трехфазные равновесия $\alpha\text{-U} \rightleftharpoons \beta\text{-U} \rightleftharpoons \text{UN}$, $\beta\text{-U} \rightleftharpoons \gamma\text{-U} \rightleftharpoons \text{UN}$ и $\gamma\text{-U} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{UN}$ (точки пересечения изобары $p = 0,1$ Па с кривыми 2 – 19, 3 – 21, 8 – 23 на p - T -диаграмме) остались такими же, как на рис. 637, а и б. При температуре ~ 1800 °С (точка пересечения изобары $p = 0,1$ Па с кривой 5 – 11 на p - T -диаграмме) монокририд урана испаряется конгруэнтно. При температуре 1730 °С (точка пересечения изобары $p = 0,1$ Па с кривой 8 – 11 на p - T -диаграмме) UN и жидкий уран находятся в равновесии с газом, причем газ состоит из урана и азота. Растворимость азота в жидком уране очень мала ($\text{UN}_{\sim 0,05}$).

При температуре ~ 650 °С (точка пересечения изобары $p = 0,1$ Па с кривой 9 – 12 на p - T -диаграмме) $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ разлагается на UN и газ, представляющий собой практически чистый азот.

Изотерма $t = 1200$ °С пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 17 – 25, 12 – 25, 12 – 15 и 8 – 11. На изотермическом сечении рис. 638, а четыре горизонталей безвариантных равновесий. При давлении, соответствующем точке пересечения изотермы $t = 1200$ °С с кривой 17 – 14 на p - T -диаграмме), на рис. 638, а нанесена горизонталь разложения жидкости на $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ и газ. При давлении 10^6 Па (точка пересечения изотермы $t = 1200$ °С с кривой 12 – 14 на p - T -диаграмме) $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ разлагается на $\beta\text{-U}_2\text{N}_3$ и газ, а при давлении $3 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1200$ °С с кривой 12 – 15 на p - T -диаграмме) $\beta\text{-U}_2\text{N}_3$ разлагается на UN и газ.

При температуре 1200 °С монокририд урана практически не имеет области гомогенности. По составу близкий к стехиометрическому монокририд урана конгруэнтно испаряется при давлении $\sim 10^{-10}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1200$ °С с кривой 5 – 11 на p - T -диаграмме). При давлении $\sim 3 \cdot 10^{-7}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1200$ °С с кривой 8 – 11 на p - T -диаграмме) UN находится в равновесии с жидкостью и газом. Оба последних состоят практически из чистого урана. Жидкий уран кипит при несколько более высоком давлении (точка пересечения изотермы $t = 1200$ °С с кривой 10 – 13 на p - T -диаграмме).

Изотерма $t = 2200$ °С пересекает на p - T -диаграмме только две кривые трехфазных равновесий 26 – 16 и 11 – 16. Поэтому на изотермическом сечении рис. 638, б две

горизонталей безвариантных реакций. При давлении, соответствующем точке пересечения изотермы $t = 2200$ °С с кривой 26 – 16 на p - T -диаграмме, монокририд урана находится в равновесии с жидкостью, обогащенной азотом и газом. При давлении $5 \cdot 10^2$ Па (точка пересечения изотермы $t = 2200$ °С с кривой 11 – 16 на p - T -диаграмме) монокририд разлагается с образованием жидкости состава $\text{UN}_{0,15}$ и газа. Жидкий уран кипит при давлении ~ 1 Па (точка пересечения изотермы $t = 2200$ °С с кривой 10 – 13 на p - T -диаграмме).

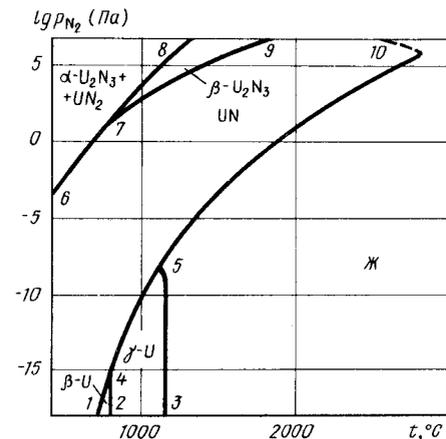


Рис. 639. p_{N_2} - T -диаграмма состояния системы U – N ($p_{\text{общ}} \geq 10^6$ Па)

На рис. 639 показана p_{N_2} - T -диаграмма состояния системы U – N при $p_{\text{общ}} \geq 10^6$ Па. Область твердых растворов азота в β -уране ограничена кривыми 1 – 4 и 4 – 2, в γ -уране кривыми 2 – 4, 4 – 5 и 5 – 3, жидкие растворы находятся левее кривых 3 – 5, 5 – 10. Область монокририда урана заключена между кривыми 1 – 4 – 5 – 10 и 6 – 7 – 9. Несмотря на узость области гомогенности монокририда урана, равновесное давление азота на различных концах этой области различаются более чем на десять порядков (особенно при низких температурах). Область существования $\beta\text{-U}_2\text{N}_3$ находится между кривыми 7 – 9 и 7 – 8, а $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ левее кривой 6 – 7 – 8.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Blumenthal B.//J. Nucl. Mater. 1960. V. 2. P. 197.
2. Benz R., Hutchinson W.B.//J. Nucl. Mater. 1970. V. 36. P. 135.
3. Inoue H., Leitnaker J.M.//J. Amer. Ceram. Soc. 1970. V. 2. P. 221 – 251.
4. Benz R., Bowman M.G.//J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 2. P. 264 – 268.
5. Bugl J., Bauer A.A.//J. Amer. Ceram. Soc. 1964. V. 47. № 9. P. 425 – 429.
6. Stoecker J.J., Naoumidis A.//Ber. Deut. Keram. Ges. 1966. Bd 43. № 12. S. 724 – 728.
7. Sasa Y., Atoda T.//J. Amer. Ceram. Soc. 1970. V. 53. № 2. P. 102 – 105.
8. Berthold J.J., Hein H.G., Reuter H.//Ber. Deut. Keram. Ges. 1973. Bd 50. № 4. S. 111–114.
9. Benz R., Balog G., Baca B.H.//High Temp Sci. 1970. V. 2. № 3. P. 221 – 251.
10. Hoenic C.L.//J. Amer. Ceram. Soc. 1971. V. 54. № 8. P. 391 – 396.
11. Olson W.M., Mulford R.N.R.//J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 952 – 957.
12. Benz R.//J. Nucl. Mater. 1969. V. 31. P. 93.
13. Gingerich K.A.//J. Chem. Phys. 1969. V. 5. P. 4433 – 4439.
14. Vozzella P.A., De Crescente M.A. Thermodynamic properties of Uranium Mononitride. Techn. Rept. № PWAC479. 1965.
15. Sano T., Katsura M., Kai H. Thermodynamics of Nuclear Materials. IAEA. Vienna. 1968. P. 301.

16. Tagawa H. // J. Nucl. Mater. 1974. V. 51. P. 78 – 89.
 17. Alexander C.A., Odgen J.S., Pardue W.M. // J. Mater. Nucl. 1969. V.31. 13 – 24.
 18. Zapart P.E., Holden R.B. Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology. Ed. J.T. Waber. P. Chiotti. W.N. Miner. Edwards Bros. Inc. Ann. Arbor. Mich. 1964. P. 225.
 19. Katsura M., Sano T. // J. Nucl. Sci. Technol. 1967. V. 4. P. 283.
 20. Müller F., Ragoss N. Thermodynamics of Nuclear Materials. IAEA. Vienna, 1968. P.257.
 21. Tagawa H. // J. Nucl. Mater. 1971. V. 41. P. 313.
 22. Fujino T., Tagawa H. // J. Phys. Chem. Solids. 1973. V. 34. P. 1611.
 23. Rundle R.E., Baenziger N.C., Wislon A.S., McDonald R.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 1. P. 99 – 105.
 24. Berthold H.J., Hein H.G., Reuter H. // Berichte Deut. Keram. Gesel. 1973. Bd. 50. № 4. S. 111 – 114.
 25. Левинский Ю.В. // Атомная энергия. 1974. № 10. С. 856 – 862.
 26. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Canad. Met. Quart. 1984. V. 23. P. 309 – 313.

АЗОТ – ВАНАДИЙ

Предельная растворимость азота в твердом ванадии представлена на рис. 640 [1 – 3]. В интервале температур 500 – 1500 °С справедливо соотношение [4]

$$\lg c_{N, \max} [\% (\text{ат.})] = 1,50 - 831/T.$$

В жидком ванадии при температуре 1930 °С и давлении азота 6650 Па [5]

$$\lg c_N [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p + 1,62.$$

Ванадий образует стабильные нитриды $V_{16}N$ (тетрагональная решетка); V_2N (β -фаза (кубическая решетка с параметром $a = 0,40662 \pm 0,41398$ нм; N (δ -фаза) (гексагональная решетка с параметрами: $a = 0,455$ нм, $c = 0,491$ нм) [6 – 8].

При небольших содержаниях азота наблюдали фазы V_3N , V_4N , V_8N , V_9N [2, 4, 7, 9, 10], которые являются либо метастабильными, либо условия стабильного существ-

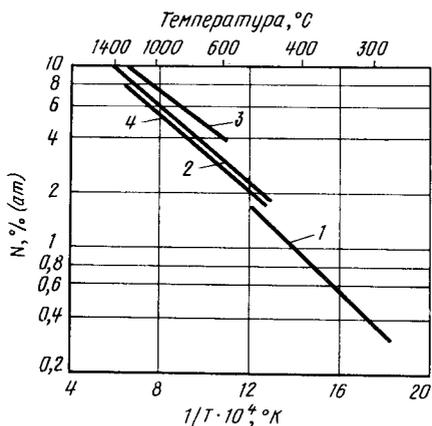


Рис. 640. Зависимость предельной растворимости азота в твердом ванадии от температуры: 1 – [1]; 2 – [2]; 3 – [3]

ования которых точно не установлены. При температурах ниже 520 °С обнаружена упорядоченная δ' -фаза [11, 12].

Равновесный газ над нитридами ванадия состоит практически из чистого азота. Зависимость давления диссоциации β - и δ -фаз от температуры показана на рис. 641 [8, 13], а на рис. 642 – изотермы растворимости азота в δ -фазе, построенные по результатам работ [13, 14], данные которых при одинаковых температурах исследования (1300 – 1500 °С) практически совпадают друг с другом.

Область гомогенности β -фазы при 900 °С лежит при 30 – 32 % (ат.) N, при 1500 °С эта область, по крайней мере, в два раза шире, область гомогенности δ -фазы при

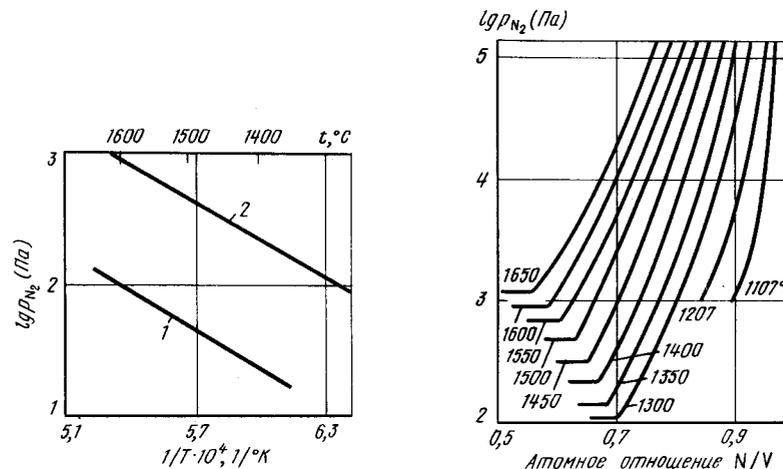


Рис. 641. Равновесное давление азота при диссоциации β -фазы (1) [8] и δ -фазы (2) [13]

Рис. 642. Зависимость равновесного давления азота от состава δ -фазы при различных температурах [13, 14]

температуре 1300 °С 41,7 – 50 % (ат.) N, а при температуре 1650 °С 36 – 50 % (ат.) N [11, 13, 15].

Нитрид ванадия VN плавится конгруэнтно при температуре 2350 ± 20 °С. Эта температура остается постоянной при изменении давления азота, по крайней мере, в пределах $5 \cdot 10^4 - 6 \cdot 10^6$ Па [16]. Поведение β -фазы (V_2N) при плавлении не изучено.

Участок проекции линий максимальной растворимости системы V – N на плоскость температура – состав предложен в работах [11, 12] (рис. 643). Отличительной чертой этой диаграммы является наличие на ней упорядоченной δ' -фазы. Критическая точка перехода упорядоченной δ' -фазы в неупорядоченную δ -фазу находится при температуре 520 °С и составе $VN_{0,78}$. При несколько меньшей температуре имеет место эвтектонидное равновесие $\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \delta'$.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить участок p - T -диаграммы состояния системы V – N (рис. 644). Кривая 1 – 2 на этой диаграмме представляет равновесие ванадия с газом [17]. В точке 5 (температура ~ 550 °С, давление ~ 0,1 Па) в равновесии находятся четыре фазы: $V_{16}N$, β , V, δ . Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 5 – 10 равновесия $V \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ выше температур 1200 °С построена по экспериментальным данным [8]. Кривые 5 – 3 и

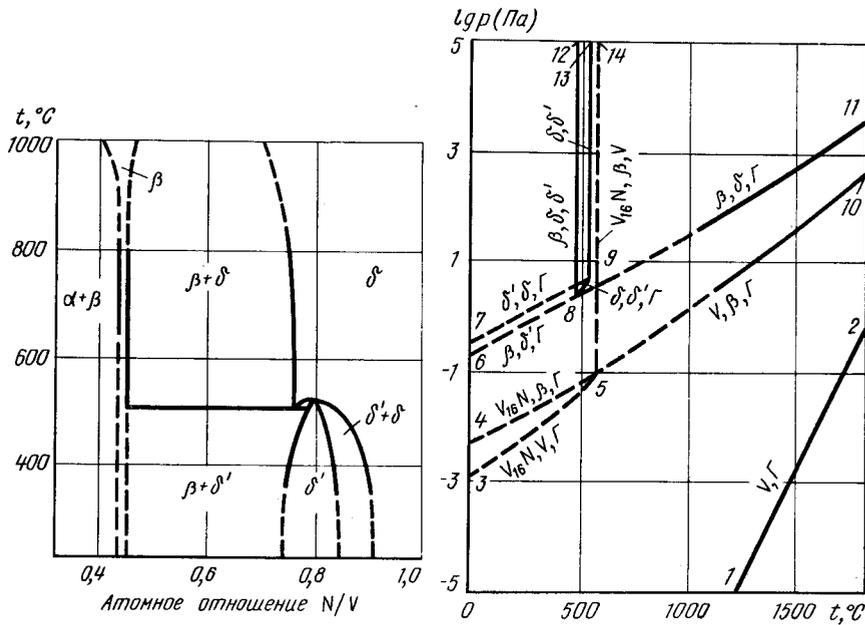


Рис. 643. Проекция линий максимальной растворимости системы V – N на плоскость температура – состав [11, 12]

Рис. 644. p–T-диаграмма состояния системы V – N

5 – 4 равновесия $V_{16}N \rightleftharpoons V \rightleftharpoons \Gamma$ и $V_{16}N \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$ нанесены ориентировочно с учетом малого различия давления между ними и экстраполяцией линии 5 – 10. Линия 5 – 14 равновесия конденсированных фаз $V_{16}N \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons V$ в указанном на рис. 644 интервале давлений практически вертикальна.

Точка 8 (температура ~ 490 °C, давление ~ 2 Па) соответствует четырехфазному равновесию $\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \delta' \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 8 – 11 ($\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$), 8 – 6 ($\delta' \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$), 8 – 9 ($\delta \rightleftharpoons \delta' \rightleftharpoons \Gamma$) и 8 – 12 ($\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \delta'$). Кривая 8 – 11 в интервале температур 1300 – 1650 °C построена по экспериментальным данным [18]. Положение кривой 8 – 6 определено экстраполяцией этих данных. Кривая 8 – 12 равновесия конденсированных фаз вертикальна. Кривая 8 – 9 заканчивается в критической точке 9 (температура 520 °C) превращения $\delta \rightleftharpoons \delta'$. Выходящая из этой точки линия 9 – 14 равновесия $\delta \rightleftharpoons \delta'$ вертикальна. Кривая 9 – 7 равновесия $\delta \rightleftharpoons \delta' \rightleftharpoons \Gamma$ нанесена ориентировочно.

Изобарные сечения диаграммы состояния системы V – N представлены на рис. 645.

Изобара $p = 10^2$ Па пересекает на p–T-диаграмме рис. 644 кривые трехфазного равновесия 8 – 12, 5 – 14, 8 – 11 и 5 – 10 при температурах 490, 550, 1200 и 1520 °C. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 645, а имеются четыре горизонтали трехфазных равновесий. При температуре 490 °C δ -фаза разлагается на δ' -фазу и β -фазу. Положение этого равновесия, как и превращения $\delta \rightleftharpoons \delta'$, на рис. 643 и 645, а

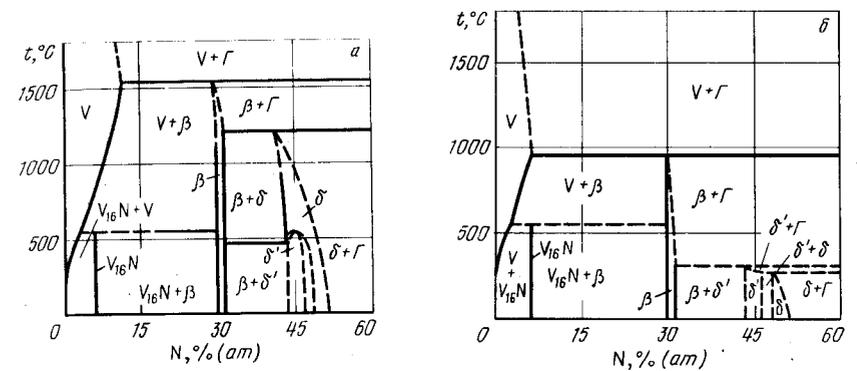


Рис. 645. Изобарные сечения диаграммы состояния системы V – N при давлении 10^2 Па (а) и 1 Па (б)

одинаково, так как давление 10^2 Па выше равновесного давления газа над всеми участвующими в равновесии конденсированными фазами. При температуре 550 °C происходит распад $V_{16}N$ на твердый раствор азота в ванадии и β -фазу. Участвующий в равновесии твердый раствор содержит ~ 3 % (ат.) N, а β -фаза ~ 30 % (ат.) N. При температуре 1200 °C δ -фаза, содержащая ~ 40 % (ат.) N, разлагается на β -фазу и газ, а при температуре 1520 °C β -фаза разлагается на твердый раствор азота в ванадии [~ 10 % (ат.) N] и газ. При температуре ниже 1520 °C растворимость азота в твердом ванадии определяется рис. 640.

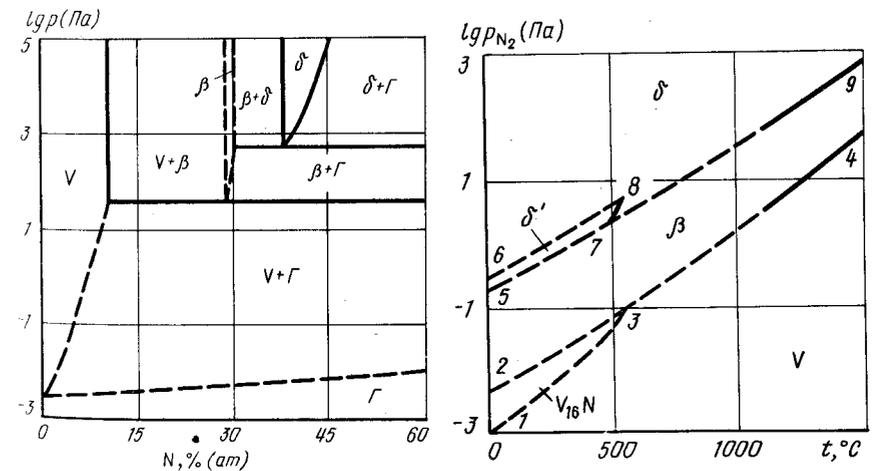


Рис. 646. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы V – N при температуре 1500 °C

Рис. 647. p_{N_2} -T-диаграмма состояния системы V – N ($\rho_{\text{общ}} \geq 10^5$ Па)

АЗОТ – ЦИРКОНИЙ

Изобара $p = 1$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 7-9, 6-8, 5-14 и 5-10. При температуре около 250 °С (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 7-9 на p - T -диаграмме) на изобарном сечении рис. 645, б δ -фаза разлагается на δ' -фазу и газ. При несколько более высокой температуре (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 6-8 на p - T -диаграмме) δ' -фаза разлагается на β -фазу и газ. Равновесное превращение $V_{16}N \rightleftharpoons V \rightleftharpoons \beta$ при 550 °С протекает в тех же условиях, что и на рис. 643 и 645, а. При температуре 950 °С (точка пересечения изобары $p = 1$ Па с кривой 5-10 на p - T -диаграмме) β -фаза разлагается на газ и твердый раствор, содержащий ~ 6% (ат.) N.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы V-N при температуре 1500 °С показано на рис. 646. Изотерма $t = 1500$ °С пересекает на p - T -диаграмме две кривые трехфазных равновесий: 8-11 ($\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$) и 5-10 ($V \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$), а также кривую 1-2 сублимации ванадия.

На изотермическом сечении рис. 646 две горизонтали безвариантных равновесий. При давлении $6 \cdot 10^2$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1500$ °С с кривой 8-11 на p - T -диаграмме) δ -фаза, содержащая ~ 38% (ат.) N, разлагается на β -фазу и газ. Растворимость азота в δ -фазе при более высоких давлениях определена изотермой $t = 1500$ °С рис. 642. При давлении 40 Па (точка пересечения изотермы $t = 1500$ °С с кривой 5-10 на p - T -диаграмме) β -фаза разлагается на твердый раствор, содержащий ~ 10% (ат.) N и газ. Сублимация ванадия происходит при давлении $3 \cdot 10^{-3}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1500$ °С с кривой 1-2 на p - T -диаграмме).

На рис. 647 представлена p_{N_2} - T -диаграмма состояния системы V-N. На этой диаграмме ниже кривых 1-3 и 3-4 находится область существования твердых растворов азота в ванадии, между кривыми 2-3 и 1-3 - область существования нитрида $V_{16}N$. Область устойчивости β -фазы расположена между кривыми 5-7-9 и 2-3-4; δ' -фазы - между кривыми 6-8-7 и 5-7, а δ -фазы - выше кривых 6-8-7 и 7-9.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Monroe F.M., Cost J.R. // Trans. AIME. 1969. V. 245. P. 1079 - 1082.
2. Hörz G. // Z. Metallkunde. 1971. Bd 62. S. 208 - 216.
3. Henry J.L., O'Hare S.A., McGune R.A., Krug M.P. // J. Less-Common Metals. 1971. V. 25. P. 39 - 47.
4. Hörz G. // J. Less-Common Metals. 1974. V. 35. P. 207.
5. Ревякин А.В., Козина Л.Н. // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 2. С. 79 - 82.
6. Hahn H. // Z. anorg. Chemie. 1949. Bd 258. S. 58 - 62.
7. Potter D.I., Epstein H.D., Goldstein B.M. // Metal. Trans. 1974. V. 5. S. 2075 - 2082.
8. Brauer G., Schnell W.D. // J. Less-Common Metals. 1964. V. 6. P. 326 - 332.
9. Potter D.I., Altstetter C. // Mater. Sci. and Eng. 1972. V. 9. № 1. P. 43 - 46; Acta Metal. 1972. V. 20. P. 313.
10. Potter D.I. // J. Less-Common Metals. 1973. V. 32. P. 299.
11. Onozuka T. // Trans. Jap. Inst. Metals. 1982. V. 23. № 6. P. 315 - 319.
12. Onozuka T. // J. Appl. Cryst. 1978. V. 11. P. 132 - 136.
13. Кошеуров В.А., Жихарев В.М., Шашков В.И., Гридишина Г.В. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1972. № 8. С. 10 - 13.
14. Kieda N., Uematsu K., Mizutani Kato M. // J. Less-Common Metals. 1984. V. 99. P. 131 - 135.
15. Арбузов М.П., Хаенко Б.В., Френкель О.Л. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1975. № 11. С. 236.
16. Ettmayer P., Kieffer R., Hattinger F. // Metall. 1974. V. 28. S. 1151.
17. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Canad. Met. Quart. 1984. V. 23. P. 309 - 313.
18. Шурик А.Г., Томилин И.А. - В кн.: Сборник науч. тр. Пермского политехнического ин-та. - Пермь: Изд. ППИ, 1970. № 71. С. 157.

Цирконий образует с азотом твердые α - и β -растворы, жидкие растворы и нитрид ZrN , имеющий г.ц.к. решетку с параметром $a = 0,461 \pm 0,463$ нм (в зависимости от состава ZrN , который гомогенен в области $ZrN_{0,56} - ZrN_{1,0}$) [1].

Максимальная растворимость азота в β -цирконии составляет [2]

$$lg c_{N, \max} [\% \text{ (по массе)}] = 1,42 - 2810/T (920 - 1640 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Максимальная растворимость азота в α -цирконии при температуре 1985 °С составляет 4,8% (по массе).

Проекция линий максимальной растворимости системы цирконий - азот на плоскость температура - состав показана на рис. 648. Температура конгруэнтного плавления ZrN составляет 2955 ± 30 °С и остается неизменной в интервале давления азота $(1 - 50)10^5$ Па [4].

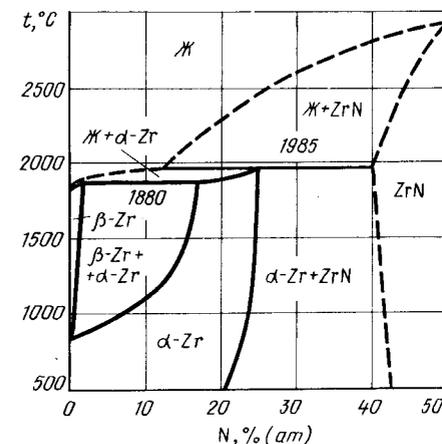


Рис. 648. Проекция линий максимальной растворимости системы Zr-N на плоскость температура - состав [1-4]

В интервале температур 1963 - 2193 °С нитрид циркония состава $ZrN_{0,979}$ испаряется с образованием циркония и азота [5]. Значения равновесного давления азота и циркония для этого интервала температур представлены в табл. 65.

Таблица 65. Зависимость от температуры равновесных давлений азота и циркония при испарении нитрида циркония [5]

Температура, °С	p_{Zr} (Па)	p_{N_2} (Па)	Температура, °С	p_{Zr} (Па)	p_{N_2} (Па)
19636	0,0080	0,0915	2071	0,0327	0,5536
1986	0,0105	0,2397	2178	0,1170	2,8956
2045	0,0236	0,5583	2193	0,1388	3,1044
2066	0,0286	0,4977			

Аналитически температурная зависимость давления азота над нитридом циркония может быть выражена уравнением [5]

$$\lg p_{N_2} (\text{Па}) = 13,939 - 34816/T + 2,96 \cdot 10^{-4}T.$$

Величину давления циркония в табл. 65 можно трактовать как равновесное давление пара циркония над насыщенным раствором азота в цирконии. Рекомендованные значения давления пара над чистым цирконием [6] примерно на порядок больше этих величин и в пределах ошибки измерения совпадают с давлением азота над нитридом циркония. Таким образом, если учесть, что над смесью насыщенных растворов циркония азотом и нитрида циркония в общем равновесное давление значительный вклад вносит парциальное давление азота, то над всеми сплавами в интервале от чистого циркония до нитрида циркония общее равновесное давление будет примерно одинаково.

Схема p - T -диаграммы состояния системы цирконий – азот предложена в работе [7] (рис. 649). На диаграмме рис. 649 кривые 1 – 2, 2 – 3 и 3 – 4 обозначают равновесие газа над чистым твердым и жидким цирконием. Точка 6 соответствует четырехфазному равновесию $\alpha\text{-Zr} \rightleftharpoons \beta\text{-Zr} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые

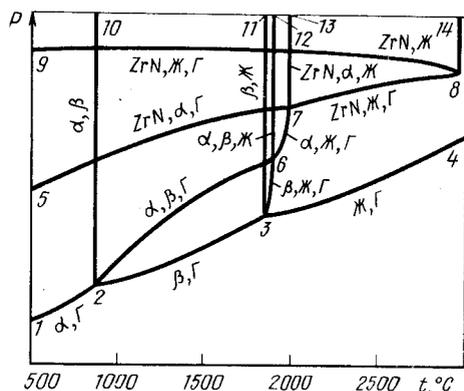


Рис. 649. Схема p - T -диаграммы состояния системы $\text{Zr} - \text{N}$ [7]

трехфазных равновесий: 6 – 2 ($\alpha\text{-Zr} \rightleftharpoons \beta\text{-Zr} \rightleftharpoons \Gamma$), 6 – 3 ($\beta\text{-Zr} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 6 – 7 ($\alpha\text{-Zr} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$) и 6 – 12 ($\alpha\text{-Zr} \rightleftharpoons \beta\text{-Zr} \rightleftharpoons \text{Ж}$). Последнее равновесие конденсированных фаз практически не зависит от давления (по крайней мере, до 10^6 Па) и расположено при температуре 1880 °С. Точка 7 соответствует четырехфазному равновесию $\alpha\text{-Zr} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{ZrN} \rightleftharpoons \Gamma$. Эта точка расположена при температуре 1985 °С. Из нее, кроме кривой 7 – 6, выходят кривые трехфазных равновесий: 7 – 5 ($\text{ZrN} \rightleftharpoons \alpha\text{-Zr} \rightleftharpoons \Gamma$), 7 – 8 ($\text{ZrN} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$) и 7 – 13 ($\text{ZrN} \rightleftharpoons \alpha\text{-Zr} \rightleftharpoons \Gamma$). Кривая 8 – 14 соответствует конгруэнтному плавлению ZrN , а 8 – 9 – трехфазному равновесию газа с насыщенными азотом ZrN и жидкостью. Нитрид ZrN испаряется инконгруэнтно и поэтому кривой $\text{ZrN} \rightleftharpoons \Gamma$ на p - T -диаграмме нет.

Так как общее равновесное давление газа над всеми одновариантными кривыми схемы рис. 649 (кроме кривой 8 – 9) примерно одинаково, то все они сливаются в одну кривую, если по оси ординат на p - T -диаграмме нанести реальный масштаб давления. Надежных экспериментальных данных для построения реальной p - T -диаграммы пока нет, хотя, в принципе, она должна быть аналогична таковой для системы $\text{Ti} - \text{N}$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наукова думка, 1969. – 377 с.
2. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. – М.: Metallургия, 1975. – 295 с.
3. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова, И.Л.Розельберга. – М.: Metallургия, 1973. – 758 с.
4. Ettmayer P., Kieffer R., Hattinger F. // Metall. 1974. Bd 28. S. 1151 – 1156.
5. Hoch M., Dingley D.P., Johnston H.L. // J Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 2. P. 304 – 306.
6. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Metal. Quart. 1984. V. 23. P. 309 – 313.
7. Левинский Ю.В. // ЖФХ. 1974. Т. 58. № 4. С. 845 – 847.

НАТРИЙ – СУРЬМА

Взаимная растворимость натрия и сурьмы в твердом состоянии очень мала. В системе образуются два соединения: NaSb (моноклинная решетка с параметрами: $a = 0,680$ нм, $b = 0,634$ нм, $c = 1,284$ нм, $\beta = 117,6^\circ$) и Na_3Sb (гексагональная решетка с параметрами: $a = 0,5366$ нм, $c = 0,9515$ нм). Проекция линий максимальной растворимости системы натрий – сурьма на плоскость температура – состав показана на рис. 650 [1, 2].

Равновесный газ над сплавами натрия с сурьмой содержит пары натрия и сурьмы, причем давление пара сурьмы намного меньше давления пара натрия, за исключением тех случаев, когда в сплавах присутствует раствор натрия в сурьме. В осталь-

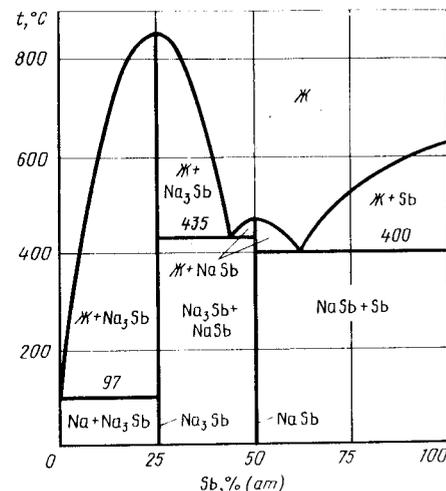


Рис. 650. Проекция линий максимальной растворимости системы $\text{Na} - \text{Sb}$ на плоскость температура – состав [1]

ных случаях давлением сурьмы можно пренебречь [3]. В равновесном газе обнаружены также очень малые количества молекул NaSb и Na_6Sb_4 [4].

Температурная зависимость равновесного давления пара натрия над двухфазными сплавами определена в работе [3]:

$$\lg p_{\text{Na}} (\text{Па})(\text{Na}_{\text{ж}} + \text{Na}_3\text{Sb}) = -5462 \pm 10/T + (9,81 \pm 0,02) (109 - 265 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg p_{\text{Na}} (\text{Па})(\text{Na}_3\text{Sb} + \text{NaSb}) = -9660 \pm 26/T + (11,85 \pm 0,04)(255 - 427 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

$$\lg p_{\text{Na}} (\text{Па}) (\text{NaSb} + \text{Sb}) = -9016 \pm 85/T + (9,94 \pm 0,14) (288 - 396 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Над двухфазными сплавами ($\text{Na}_{\text{ж}} + \text{Na}_3\text{Sb}$) давление пара натрия на 3 – 6 % ниже, чем над чистым натрием. При снижении температуры до эвтектической эта разница уменьшалась до нуля.

Сведения, содержащиеся в работах [1, 3], положены в основу p - T -диаграммы состояния системы натрий – сурьма (рис. 651).

На p - T -диаграмме кривые 1 – 7 и 7 – 14 обозначают сублимацию и кипение чистого натрия [3, 5], а 7 – 13 – его плавление.

Точка 6 (температура 97 °С, давление $\sim 10^{-5}$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{Sb} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 6 – 2 ($\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{Sb} \rightleftharpoons \Gamma$), 6 – 12 ($\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{Sb} \rightleftharpoons \text{Ж}$), 6 – 7 ($\text{Na} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$) и 6 – 15 ($\text{Na}_3\text{Sb} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая в интервале температур 109 – 265 °С нанесена по экспериментальным данным [3]. Эта кривая при давлениях более высоких, чем это обозначено на рис. 651, сливается с кривой 10 – 20 при температуре 856 °С в точке равновесия конгруэнтно плавящегося Na_3Sb с газом.

В точке 10 (температура 435 °С, давление 10^{-2} Па) осуществляется четырехфазное равновесие $\text{Na}_3\text{Sb} \rightleftharpoons \text{NaSb} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки, кроме кривой 10 – 20, выходят кривые трехфазных равновесий: 10 – 17 ($\text{Na}_3\text{Sb} \rightleftharpoons \text{NaSb} \rightleftharpoons \text{Ж}$), 10 – 9 ($\text{NaSb} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$) и построенная по экспериментальным данным [3] кривая 10 – 3 ($\text{Na}_3\text{Sb} \rightleftharpoons \text{NaSb} \rightleftharpoons \Gamma$). Вертикальная линия 9 – 18, касательная к кривой 10 – 9, обозначает конгруэнтное плавление NaSb (температура 465 °С).

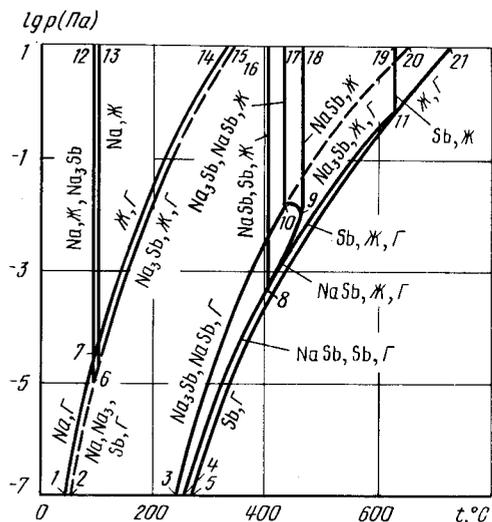


Рис. 651. p - T -диаграмма состояния системы Na – Sb

Четырехфазное равновесие $\text{NaSb} \rightleftharpoons \text{Sb} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ имеет место при температуре 400 °С и давлении $3 \cdot 10^{-4}$ Па (точка 8). Кривые 8 – 9, 8 – 16, 8 – 11 и 8 – 4 относятся к трехфазным равновесиям $\text{NaSb} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, $\text{NaSb} \rightleftharpoons \text{Sb} \rightleftharpoons \text{Ж}$, $\text{Sb} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{NaSb} \rightleftharpoons \text{Sb} \rightleftharpoons \Gamma$.

Сублимация и кипение чистой сурьмы обозначены кривыми 5 – 11 и 11 – 21, а ее плавление – вертикальной линией 11 – 19.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы натрий – сурьма при давлении 10^{-3} Па показано на рис. 652.

Изобара $p = 10^{-3}$ Па пересекает на p - T -диаграмме шесть кривых трехфазных равновесий: 6 – 12, 6 – 15, 3 – 10, 8 – 16, 8 – 9 и 8 – 11. Поэтому на изобарном сечении рис. 652 шесть горизонталей безвариантных реакций.

Две из этих горизонталей относятся к равновесию только конденсированных фаз ($\text{Na} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{Sb}$ и $\text{NaSb} \rightleftharpoons \text{Sb} \rightleftharpoons \text{Ж}$) и поэтому они остались неизменными по отношению к диаграмме рис. 650.

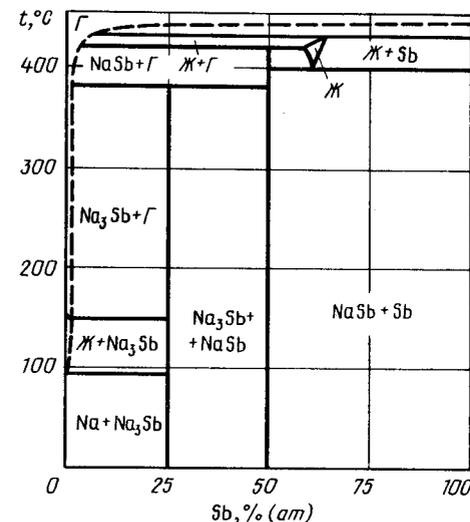


Рис. 652. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Na – Sb при давлении 10^{-3} Па

При температуре 150 °С (точка пересечения изобары $p = 10^{-3}$ Па с кривой 6 – 15 на p - T -диаграмме) жидкость, содержащая ~ 1 % (ат.) Sb, разлагается на Na_3Sb и газ. При температуре 380 °С (точка пересечения изобары $p = 10^{-3}$ Па с кривой 3 – 10 на p - T -диаграмме) Na_3Sb разлагается на NaSb и газ. При температуре 420 °С (точка пересечения изобары $p = 10^{-3}$ Па с кривой 8 – 9 на p - T -диаграмме) NaSb разлагается на жидкость, содержащую ~ 57 % (ат.) Sb, и газ. При давлении 10^{-3} Па жидкость стабильна только в области температур 400 – 430 °С и содержания сурьмы 57 – 65 % (ат.). При температуре 430 °С (точка пересечения изобары $p = 10^{-3}$ Па с кривой 8 – 11 на p - T -диаграмме) жидкость разлагается на твердый раствор натрия в сурьме и газ. Во всех перечисленных равновесиях, кроме последнего, газ состоит в основном из пара натрия.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы натрий – сурьма при температуре 300 °С представлено на рис. 653.

Изотерма $t = 300$ °С пересекает на p - T -диаграмме три кривые трехфазных равновесий: 6 – 15, 3 – 10 и 4 – 8. Поэтому на изотермическом сечении рис. 653 три горизонталей безвариантных реакций. При давлении ~ 2 Па (точка пересечения изотермы $t = 300$ °С с кривой 6 – 15 на p - T -диаграмме) жидкость, содержащая ~ 3 % (ат.) Sb,

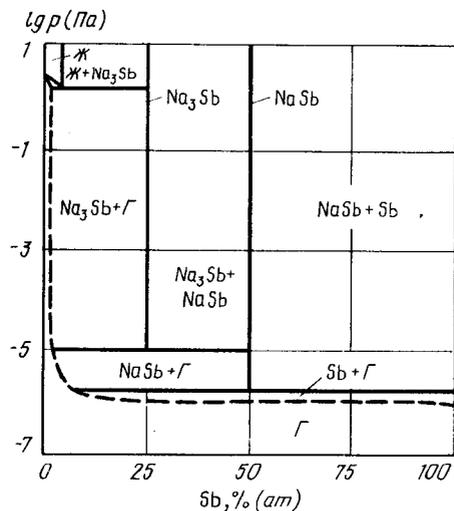


Рис. 653. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Na + Sb при температуре 300 °С

разлагается на Na_3Sb и газ. При давлении 10^{-5} Па (точка пересечения изотермы $t = 300$ °С с кривой 3 – 10 на p - T -диаграмме) Na_3Sb разлагается на NaSb и газ. При давлении $2 \cdot 10^{-6}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 300$ °С с кривой 5 – 8 на p - T -диаграмме) NaSb разлагается на твердый раствор натрия в сурьме и газ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 2: Справочник/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Л.Рогельберга. – М.: Металлургиздат, 1962. – 1489 с.
2. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. 2: Справочник/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Л.Рогельберга. – М.: Металлургия, 1970. – 472 с.
3. Воронин Г.Ф., Нгуен Тхан Шу, Герасимов Я.И. // ЖФХ. 1967. Т. 41. № 6. С. 1468–1471.
4. Scheuring T., Weil K.G. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1985. Bd 89. S. 811 – 817.
5. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. – М.: Наука, 1980. – 272 с.

НИОБИЙ – КИСЛОРОД

Растворимость кислорода в ниобии в зависимости от температуры и давления может быть выражена уравнением [1]

$$\lg c_{\text{O}} [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{\text{O}_2} - 5,51 + 20020/T (1300 - 2000 \text{ } ^\circ\text{C}),$$

а максимальная растворимость – уравнением

$$\lg c_{\text{O}, \text{max}} [\% (\text{ат.})] = 1,67 - 1680/T (800 - 1500 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Ниобий образует субоксиды: Nb_6O , Nb_4O , Nb_2O , условия равновесного существования которых точно не установлены, а также оксиды: NbO ; NbO_2 ; $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$

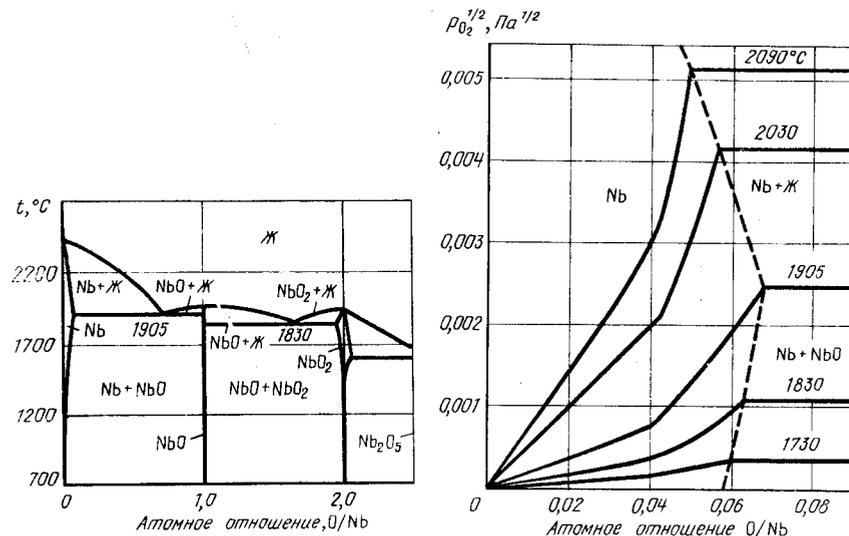


Рис. 654. Схема проекции линий максимальной растворимости системы Nb – O на плоскость температура – состав [2]

Рис. 655. Изотермы растворимости кислорода в ниобии (пунктирными линиями показана предельная растворимость кислорода в ниобии [9])

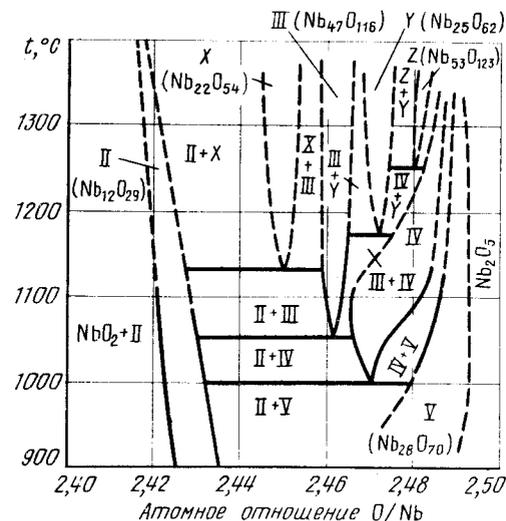


Рис. 656. Проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав на участке $\text{NbO}_{2,40} - \text{NbO}_{2,50}$ [2]

($NbO_{2,42} - 2,45$, II-фаза, В-фаза); $Nb_{22}O_{54}$ (С-фаза, X-фаза); $Nb_{47}O_{116}$ ($NbO_{2,464}$, Д-фаза, III-фаза); $Nb_{25}O_{62}$ ($NbO_{2,454} - 2,480$, Е-фаза, Y-фаза); $Nb_{53}O_{132}$ ($NbO_{2,483}$, А-фаза, Z-фаза); $NbO_{2,47}$ (IV-фаза); $Nb_{28}O_{70}$ ($Nb_2O_5 - \chi$, V-фаза); несколько модификаций Nb_2O_5 (Z, B, H) [1 - 8].

Оксиды NbO и NbO_2 плавятся конгруэнтно при температурах ~ 1950 и ~ 1930 °C соответственно [2]. Между твердым раствором кислорода в ниобии и оксидом NbO, а также между NbO и NbO_2 образуются эвтектики. Фазовые равновесия в системе Nb - O представлены схемой проекции линии максимальной растворимости на плоскость температура - состав рис. 654 [2]. Два участка этой схемы подробнее изображены на рис. 655 и 656. На рис. 655 приведены изотермы растворимости кислорода в ниобии с учетом данных [1, 9 - 14] и границы области гомогенности твердого раствора кислорода в ниобии. Рекомендующее в [9] значение температуры эвтектики между Nb и NbO составляет 1905 °C. Из рис. 655 следует также, что закон Сивертса и приведенная выше зависимость растворимости кислорода в ниобии от давления справедливы только до значений O/Nb < 0,04.

Испарение сплавов Nb - O носит сложный характер. В равновесной газовой фазе обнаружены молекулы NbO_2 , NbO, O_2 , атомы Nb, O. Начиная от насыщенного кислородом твердого раствора и до NbO_2 большую часть общего давления составляет давление молекул NbO_2 . В качестве примера состав равновесного газа и его зависимость от температуры над конденсированными фазами состава $NbO_{1,96} - NbO_{2,04}$ приведены на рис. 657. Левая часть рис. 657, а и б относится к двухфазным сплавам NbO + NbO_2 . Диоксид ниобия стехиометрического состава испаряется конгруэнтно и имеет минимальное давление пара. Константы температурной зависимости равновесного давления основных газовых компонентов NbO_2 и NbO приведены в табл. 66 [9, 15].

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить участок p-T-диаграммы состояния системы ниобий - кислород для составов Nb - NbO_2 и температур 1600 - 2200 °C (рис. 658). На p-T-диаграмме кривая 1 - 2 представляет испарение чистого твердого ниобия [16].

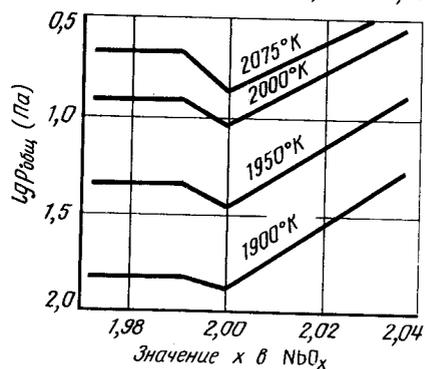
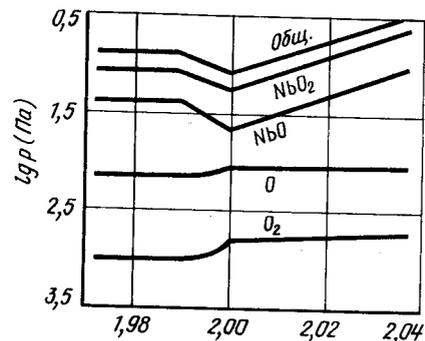


Рис. 657. Зависимость равновесного давления газа от состава при температуре 1730 °C (а) и общего давления газа от состава и температуры (б) [15]

Таблица 66. Константы температурной зависимости $\lg p$ (Па) = $-A/T + B$ для различных составов сплавов Nb - O [9, 15]

Состав сплавов O/Nb	NbO_2 (г)		NbO (г)		Интервал температур, °C
	A	B	A	B	
0,021	4853	19,04	4527	18,87	1945 - 2109
0,034	4343	17,57	4034	17,24	1904 - 2090
0,042	4037	16,52	3699	15,94	1957 - 2066
0,047	3948	16,38	3633	15,78	1911 - 2053
0,053	3874	16,28	3544	15,47	1821 - 2051
0,058	3729	15,86	3364	14,79	1880 - 2003
0,059	3732	15,94	3400	14,99	1857 - 1974
1,972	3453	16,17	3692	17,04	1741 - 1813
(NbO + NbO_2)					
1,982	3453	16,17	3692	17,04	1741 - 1813
(NbO + NbO_2)					
1,991	2428	11,20	2467	11,08	1793 - 1906
2,000	2913	13,29	2945	13,04	1693 - 1906
2,011	2864	13,27	2918	13,12	1742 - 1885
2,024	2890	13,53	2914	13,22	1765 - 1853
2,037	2458	11,56	2691	12,28	1688 - 1763

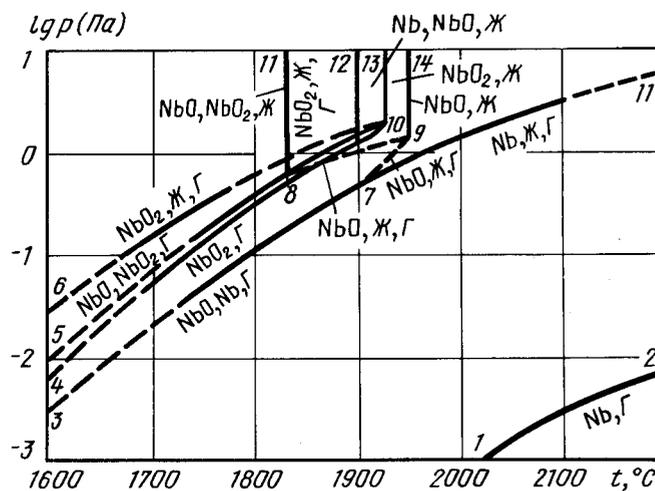


Рис. 658. p-T-диаграмма состояния системы Nb - O для сплавов Nb - NbO_2

Точка 7 четырехфазного равновесия $Nb \rightleftharpoons NbO \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$ имеет координаты: температура 1905 °С, давление 0,4 Па. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 7 – 3 трехфазного равновесия $Nb \rightleftharpoons NbO \rightleftharpoons \Gamma$ в интервале температур 1740 – 1900 °С построена по экспериментальным данным [9], как и кривая 7 – 11 трехфазного равновесия $Nb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$ до температур 2100 °С. За пределами температур и давлений, ограничивающих диаграмму рис. 658, кривые 7 – 11 и 1 – 2 сходятся в тройной точке чистого ниобия при температуре его плавления 2468 °С. Линия 7 – 12 равновесия трех конденсированных фаз $Nb \rightleftharpoons NbO \rightleftharpoons Ж$ практически вертикальна, а кривая 7 – 9 трехфазного равновесия $NbO \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$ нанесена ориентировочно.

Кривая 9 – 14 обозначает конгруэнтное плавление оксида NbO.

Точка 8 четырехфазного равновесия $NbO_2 \rightleftharpoons NbO \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$ имеет координаты: температура 1830 °С, давление ~ 0,5 Па. Точка 8 соединена с точкой 9 кривой трехфазного равновесия $NbO \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$. Кроме этой кривой, из точки 8 выходят кривые 8 – 5 трехфазного равновесия $NbO \rightleftharpoons NbO_2 \rightleftharpoons \Gamma$, 8 – 10 трехфазного равновесия $NbO_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$, построенные по экспериментальным данным [15], а также вертикальная линия 8 – 11 равновесия трех конденсированных фаз $NbO_2 \rightleftharpoons NbO \rightleftharpoons Ж$.

Линия 10 – 13 соответствует конгруэнтному плавлению NbO_2 стехиометрического состава. Из точки 10 выходит кривая 10 – 6 трехфазного равновесия $NbO_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$, построенная с учетом экспериментальных данных [15]. Жидкость, принимающая участие в последнем равновесии, более обогащена кислородом, чем жидкость в равновесии, обозначенном кривой 10 – 8.

Стехиометрический диоксид ниобия $NbO_{2,00}$ испаряется конгруэнтно и поэтому на p - T -диаграмме имеет собственную кривую испарения 10 – 4, также построенную с учетом экспериментальных данных работы [15].

Характерные изобарные и изотермические сечения диаграммы состояния системы Nb – O в пределах составов Nb – NbO₂ показаны на рис. 659 и 660.

Изобара $p = 1,5$ Па пересекает на p - T -диаграмме по мере увеличения температуры кривые трехфазных равновесий 8 – 11, 7 – 12, 6 – 10, 8 – 10, 7 – 11. Давление 1,5 Па находится ниже точки 10 и выше точки 9 и поэтому изобара $p = 1,5$ Па пересекает только одну линию конгруэнтного плавления 9 – 14. На изобарном сечении рис. 659, а при температуре 1830 °С (точка пересечения изобары $p = 1,5$ Па с кривой 8 – 11 на p - T -диаграмме), как и на рис. 654, находится эвтектика между NbO и NbO₂, а при температуре 1905 °С (точка пересечения изобары $p = 1,5$ Па с кривой 7 – 12 на p - T -ди-

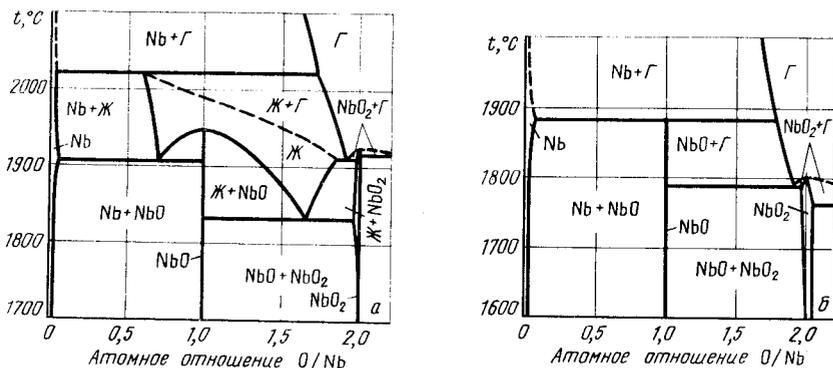


Рис. 659. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Nb – O при давлении 1,5 Па (а) и 0,3 Па (б)

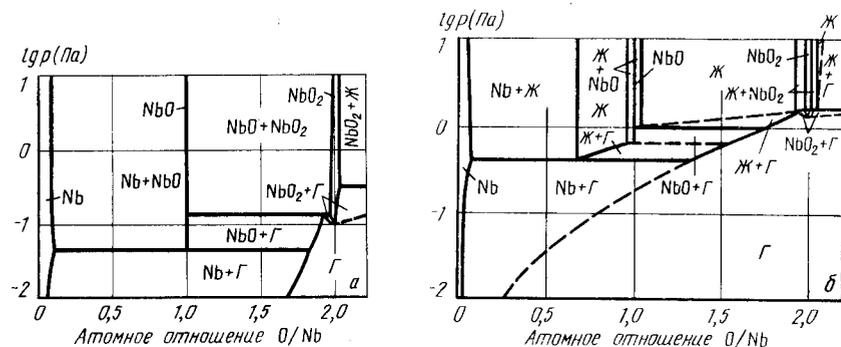


Рис. 660. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Nb – O при температуре 1750 °С (а) и 1920 °С (б)

аграмме) – эвтектика между Nb и NbO. При температурах 1910 и 1915 °С (точки пересечения изобары $p = 1,5$ Па с кривыми 6 – 10 и 8 – 10 на p - T -диаграмме) на изобарном сечении изображены горизонтали безвариантных реакций NbO_2 с жидкостью и газом, причем в последнем случае газ и жидкость обогащены кислородом, менее чем в первом. При температуре 1920 °С (точка пересечения изобары $p = 1,5$ Па с кривой 9 – 14 на p - T -диаграмме) происходит конгруэнтное испарение NbO₂ стехиометрического состава. Безвариантное равновесие $Nb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$ имеет место при температуре 2020 °С (точка пересечения изобары $p = 1,5$ Па с кривой 7 – 11 на p - T -диаграмме). Участвующий в этом равновесии газ состоит в основном из молекул NbO₂ и NbO, причем первого в три раза больше, чем последнего. Жидкость в этом равновесии соответствует составу NbO_{0,6}.

Изобара $p = 0,3$ Па пересекает на p - T -диаграмме по мере увеличения температуры кривые трехфазных равновесий 6 – 10, 5 – 8 и 3 – 7. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 659, б три горизонтали безвариантных равновесий. При температурах 1760 и 1790 °С (точки пересечения изобары $p = 0,3$ Па с кривыми 6 – 10 и 5 – 8 на p - T -диаграмме) находятся равновесия с участием NbO₂ и газа: $NbO_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$ и $NbO_2 \rightleftharpoons NbO \rightleftharpoons \Gamma$. При температуре 1800 °С (точка пересечения изобары $p = 0,3$ Па с кривой 4 – 10 на p - T -диаграмме) происходит конгруэнтное испарение стехиометрического диоксида ниобия. При температуре 1880 °С (точка пересечения изобары $p = 0,3$ Па с кривой 3 – 7 на p - T -диаграмме) моноксид ниобия разлагается на твердый раствор кислорода в ниобии и NbO в соотношении ~ 3:1.

Изотерма 1750 °С пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 6 – 10, 5 – 10 и 3 – 7. Поэтому на изотермическом сечении рис. 660, а три горизонтали безвариантных равновесий. При давлении 0,25 Па (точка пересечения изотермы $t = 1750$ °С с кривой 6 – 10 на p - T -диаграмме) в равновесии с NbO₂ находится жидкость и газ. При давлении 0,13 Па (точка пересечения изотермы $t = 1750$ °С с кривой 5 – 8 на p - T -диаграмме) в равновесии с NbO₂ находится NbO и газ с меньшим, чем в первом случае, содержанием кислорода. Диоксид ниобия стехиометрического состава конгруэнтно испаряется при давлении 0,1 Па (точка пересечения изотермы $t = 1750$ °С с кривой 4 – 10 на p - T -диаграмме).

При давлении $4 \cdot 10^{-2}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1750$ °С с кривой 3 – 7 на p - T -диаграмме) NbO разлагается на твердый раствор кислорода в ниобии и газ, состоящий из смеси NbO₂ и NbO.

Изотерма $t = 1920$ °С пересекает на p - T -диаграмме пять кривых трехфазных

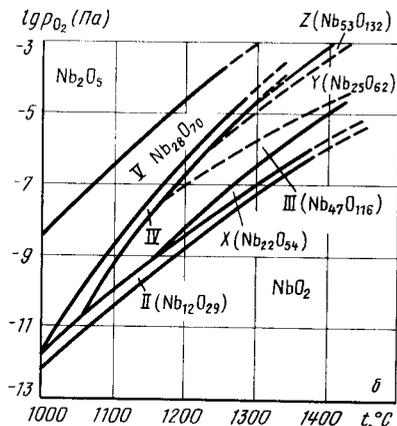
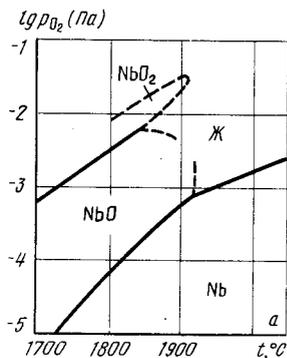


Рис. 661. p_{O_2} - T -диаграмма состояния системы Nb - O в области Nb - NbO₂ (а) и NbO₂ - Nb₂O₅ (б) ($p_{\text{общ}} \geq 10$ Па) [2]

равновесия: 6 - 10, 8 - 10, 8 - 9, 7 - 9 и 7 - 11. На изотермическом сечении рис. 660, б пять горизонталей безвариантного равновесия. При давлении $\sim 1,5$ Па (точки пересечения изотермы $t = 1920$ °C с кривыми 6 - 10 и 8 - 10 на p - T -диаграмме) в равновесии с NbO₂ и газом находятся жидкость и NbO, причем в первом случае газ содержит больше кислорода, чем во втором. При несколько меньшем давлении (точка пересечения изотермы $t = 1920$ °C с кривой 4 - 10 на p - T -диаграмме) происходит конгруэнтное испарение стехиометрического диоксида ниобия. При давлении 1 Па (точка пересечения изотермы $t = 1920$ °C с кривой 8 - 9 на p - T -диаграмме) жидкость состава NbO_{1,05} разлагается на монооксид ниобия и газ. Монооксид ниобия разлагается на жидкость состава NbO_{~0,95} и газ при давлении $\sim 0,6$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1920$ °C с кривой 7 - 9 на p - T -диаграмме). При давлении 0,4 Па (точка пересечения

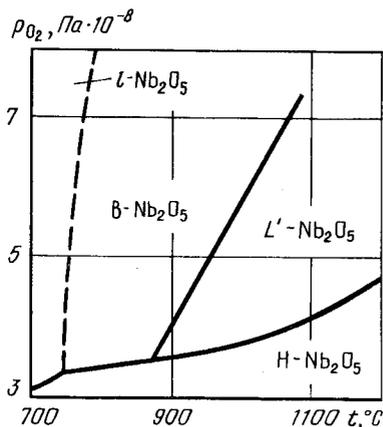


Рис. 662. Влияние высокого давления на фазовые превращения Nb₂O₅ [17]

изотермы $t = 1920$ °C с кривой 7 - 11 на p - T -диаграмме) жидкость состава NbO_{0,7} разлагается на твердый раствор кислорода в ниобии и газ. В первых из перечисленных двух трехфазных равновесиях газ состоит в основном из молекул NbO₂, в последних трех - из смеси молекул NbO₂ и NbO, причем в равновесии с жидкостью и твердым раствором кислорода в ниобии в газовой смеси преобладают уже молекулы NbO.

Давление кислорода над твердыми и жидкими растворами и над всеми оксидными фазами, как это следует из сопоставления рис. 655, 657 - 659, на порядок и более ниже общего давления. Поэтому положение кривых на p_{O_2} - T -диаграмме не соответствует положению кривых на p - T -диаграмме. Два участка p_{O_2} - T -диаграммы состояния системы Nb - O показаны на рис. 661[2]. Рис. 661, а охватывает составы сплавов от Nb до NbO₂, а рис. 661, б - от NbO₂ до Nb₂O₅. В обоих случаях диаграммы действительны при значениях общего давления существенно более высоких, чем максимальные давления кислорода, отложенные по осям ординат рис. 661.

Влияние высокого давления (до $8 \cdot 10^8$ Па) на фазовые переходы высшего оксида ниобия Nb₂O₅ иллюстрирует рис. 662 [17].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фромм Е., Гехардт Е. Газы и углерод в металлах. - М.: Metallургия, 1980. - 711 с.
2. Naito K., Matsui T. // Solid State Ionics. 1984. V. 12. P. 125 - 134.
3. Narucco J.F. // J. Solid State Chem. 1974. V. 10. P. 211; // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 644.
4. Schäfer H., Bergner D., Cruehn R. // Z. anorg. allg. Chem. 1969. Bd 365. S. 31.
5. Kimura S. // J. Solid State Chem. 1973. V. 6. P. 438.
6. Gruehn R., Norin R. // Z. anorg. allg. Chem. 1967. Bd 355. S. 176; 1969. Bd 367. S. 209.
7. Деканенко В.М., Корнилов И.И., Глазова В.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6. С. 1110 - 1113.
8. Корнилов И.И., Глазова В.В. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом. - М.: Наука, 1967. - 255 с.
9. Matsui T., Naito K. // J. Nucl. Mater. 1983. V. 115. P. 178 - 186.
10. Nickerson W., Altstetter C. // Scr. Metal. 1973. V. 7. P. 229.
11. Elliott R.P. // Trans. AIME. 1960. V. 52. P. 990.
12. Bryant R.T. // J. Less-Common Metals. 1962. V. 4. P. 62.
13. Taylor A., Doyle N.J. // J. Less-Common Metals. 1967. V. 13. P. 313.
14. Boureau G., Gerdanian P. // J. Phys. Chem. Solids. 1981. V. 42. P. 749.
15. Matsu T., Naito K. // J. Nucl. Mater. 1981. V. 102. P. 227 - 234.
16. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Canad. Metal. Quart. 1984. V. 23. № 3. P. 309-313.
17. Waring J.L., Roth R.S., Parker H.S. // J. Reser. Nation. Bur. Stand. 1973. V. 77A. P. 705 - 709.

НИКЕЛЬ – КИСЛОРОД

В литературе обсуждается возможность образования свыше 25 оксидов никеля [1]. Среди них не вызывает сомнения существование только трех оксидов: NiO, Ni₂O₃ и NiO₂, причем последний существует, вероятно, в равновесных условиях только при высоком давлении кислорода. Оксид NiO имеет кубическую решетку с параметром $a = 0,4172$ нм. Плавится NiO при температуре 1984 °С, а с твердым раствором кислорода в никеле образует эвтектику при температуре 1438 °С и содержании кислорода 0,22 – 0,24 % (по массе) [1].

Растворимость кислорода в твердом никеле составляет [2]:

T, °C	600	800	1000	1200
c _O , [% (ат.)]	0,073	0,070	0,051	0,044

Предельная растворимость кислорода в жидком никеле равна [3]:

$$\lg c_{O, \max} [\% (\text{ат.})] = 5,00 - 9584/T.$$

Равновесная газовая фаза над сплавами системы никель – кислород состоит из атомов никеля, молекул O₂ и NiO. Над твердым раствором кислорода в никеле и равновесным с ним NiO основная часть пара состоит из атомов никеля. Над NiO, имеющим очень узкую область гомогенности, по мере перехода от нижней границы гомогенности к верхней относительное количество атомов никеля в равновесной газовой фазе резко падает, а молекул кислорода возрастает. Парциальное давление кислорода в пределах области гомогенности изменяется на величину до десяти порядков (рис. 663) [1]. Над насыщенным кислородом NiO и над Ni₂O₃ равновесная газовая фаза состоит практически из чистого кислорода. Общее равновесное давление газа над сплавами Ni – O по мере перехода от никеля к Ni₂O₃ сначала уменьшается, достигает минимума при конгруэнтно испаряющемся составе NiO, а затем вновь увеличивается. Наличие минимума на зависимости общего давления пара от состава и конгруэнтность испарения NiO подтверждают, в частности, данные по масс-спектрометрическому измерению состава равновесного пара над NiO [4], некоторые из которых приведены в табл. 67.

Из табл. 67 следует, что состав пара при температурах 1302 – 1436 °С соответствует Ni/O ~ 1, давлением молекул NiO можно пренебречь. Суммарное давление компонентов, приведенное в табл. 67, примерно на три порядка ниже равновесного

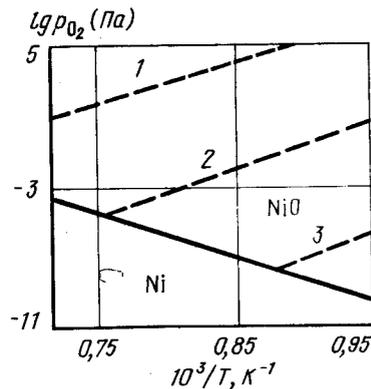


Рис. 663. Зависимость парциального давления кислорода от температуры и состава NiO [1]:
1 – $\gamma = 10^{-4}$; 2 – $\gamma = 10^{-5}$; 3 – $\gamma = 10^{-6}$
(γ – отклонение от нестехиометрии, коэффициент в NiO_{1 + γ})

Таблица 67. Равновесные парциальные давления (Па) компонентов над NiO [4]

T, °C	p _{Ni} · 10 ¹¹	p _{NiO} · 10 ¹³	p _{O₂} · 10 ¹¹
1302	0,347	0,446	0,183
1314	0,566	0,898	0,271
1323	0,573	0,834	0,290
1333	0,697	1,33	0,348
1351	1,09	1,70	0,782
1357	1,21	2,17	0,734
1373	1,78	3,24	1,07
1386	2,19	4,45	1,52
1400	2,79	5,90	1,98
1406	3,22	6,58	2,23
1411	3,59	7,06	2,71
1436	5,52	8,10	4,23

давления пара над чистым никелем [5] и более чем на десять порядков ниже давления кислорода над Ni₂O₃ (при сопоставимых температурах) [6].

Многочисленные экспериментальные данные по упругости диссоциации NiO, т.е. по равновесному давлению кислорода над смесями Ni + NiO, обобщены в монографиях [1, 7]. Из наиболее поздних хорошо согласующихся друг с другом данных [8 – 13] можно рекомендовать результаты работы [13]:

$$\lg p_{O_2} = 28,243 - 49512/T - 1,576 \lg T (687 - 1307 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Равновесное давление кислорода при диссоциации Ni₂O₃ составляет [6]:

T, °C	400	500	600
p _{O₂} , (Па)	10,2 · 10 ³	14,7 · 10 ³	20,1 · 10 ³

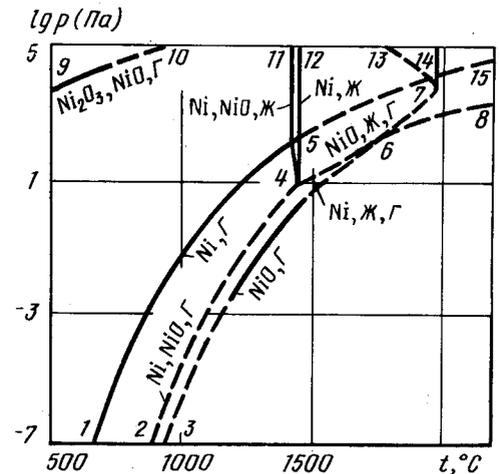


Рис. 664. p-T-диаграмма состояния системы Ni – O

Имеющиеся данные позволяют предложить схему p - T -диаграммы состояния системы Ni - O (рис. 664).

Кривые 1 - 5 и 5 - 15 представляют температурные зависимости равновесного давления пара над чистым твердым и жидким никелем, линия 5 - 12 - плавление никеля. Точка 4 (температура 1438 °C, давление ~ 10 Па) соответствует четырехфазному равновесию $Ni \rightleftharpoons NiO \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят практически вертикальная линия 4 - 11 равновесия трех конденсированных фаз $Ni \rightleftharpoons NiO \rightleftharpoons Ж$, расположенная между температурами 1438 и 1454 °C, кривая 4 - 5 равновесия $Ni \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$ и кривые 4 - 2 равновесия $Ni \rightleftharpoons NiO \rightleftharpoons \Gamma$ и 5 - 6 - 7 равновесия $NiO \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$. Последние две кривые нанесены на диаграмму ориентировочно, по аналогии с p - T -диаграммами систем Co - O и Fe - O. При определении положения кривой 2 - 4 принято (как и в системе Co - O), что равновесное давление газа над смесями Ni + NiO в 5 - 10 раз превышает давление конгруэнтного испарения NiO.

Кривые 3 - 6 и 6 - 8 представляют конгруэнтное испарение твердого и жидкого NiO. Кривая 3 - 6 при температурах 1302 - 1436 °C построена по экспериментальным данным [4].

Кривая 4 - 6 - 7 - 13 представляет равновесие жидкости с NiO и газом. Касательными к этой кривой в точках 6 и 7 являются кривые конгруэнтного испарения и плавления (7 - 14) NiO. Положение точки 6 точно не установлено. Она может сливаться с точкой 7 и в этом случае конгруэнтное плавление и испарение NiO будут происходить одновременно. Но точка 6 может принадлежать и любой из точек кривой 4 - 7 и тогда конгруэнтное плавление и испарение NiO будут происходить при разных температурах и давлениях.

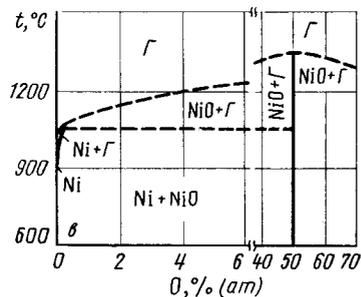
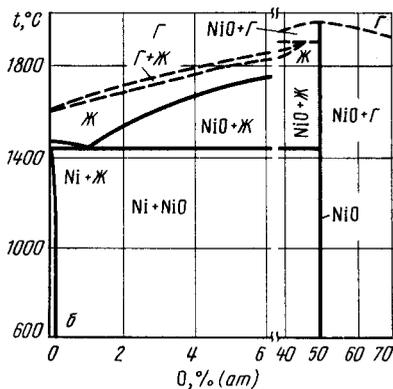
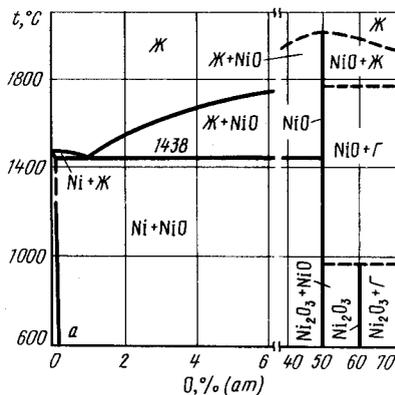


Рис. 665. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Ni - O при давлении 10^5 Па (а), 10^3 Па (б) и 0,1 Па (в)

Кривая 9 - 10 обозначает трехфазное равновесие $Ni_2O_3 \rightleftharpoons NiO \rightleftharpoons \Gamma$ и построена с учетом данных работы [6].

Изобарные сечения диаграммы состояния системы Ni - O показаны на рис. 665.

Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 9 - 10, 4 - 11, 7 - 13. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 665, а три горизонтали безвариантных равновесий. При температуре ~ 950 °C (точка пересечения изобары с кривой 9 - 10 на p - T -диаграмме) оксид Ni_2O_3 разлагается на NiO и газ, представляющий собой практически чистый кислород. При температуре 1438 °C (точка пересечения изобары с кривой 4 - 11 на p - T -диаграмме) имеет место эвтектическое разложение жидкости на твердый раствор кислорода в никеле и NiO. Области гомогенности NiO и Ni_2O_3 очень узки и поэтому на диаграмме рис. 665, а, как и на последующих изобарных и изотермических сечениях, они не обозначены.

При температуре, соответствующей точке пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 7 - 13 на p - T -диаграмме, на рис. 665, а нанесена горизонталь разложения NiO на жидкость, обогащенную кислородом, и газ. При температуре 1984 °C (точка пересечения изобары с кривой 7 - 14 на p - T -диаграмме) происходит конгруэнтное плавление NiO.

В работе [3] предполагается существование монотектического равновесия между NiO и двумя жидкостями. Однако равновесные условия монотектической реакции неизвестны и сам факт ее существования экспериментально не подтвержден. В связи с этим ни на p - T -диаграмме, ни на ее сечениях эта реакция не обозначена.

Изобара $p = 10^3$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 4 - 11 и 6 - 7, поэтому на изобарном сечении рис. 665, б нанесена горизонталь безвариантных равновесий. Эвтектическое равновесие $Ni \rightleftharpoons NiO \rightleftharpoons Ж$ (точка пересечения изобары с кривой 4 - 11 на p - T -диаграмме) имеет тот же вид, что и на диаграмме рис. 665, а, так как давление 10^3 Па выше равновесного давления над всеми фазами, участвующими в равновесии.

При температуре, соответствующей точке пересечения изобары с кривой 6 - 7, на p - T -диаграмме, на рис. 665, б нанесена горизонталь равновесия NiO с жидкостью и газом. В этом равновесии и жидкость, и газ содержат больше никеля, чем NiO. При температуре, соответствующей точке пересечения изобары с кривой 6 - 8 на p - T -диаграмме, происходит конгруэнтное испарение NiO. На изобарном сечении рис. 665, б есть два двухфазных поля равновесия NiO с газом. Со стороны, богатой никелем, в равновесии с NiO находится газ, содержащий больше никеля, чем кислорода, а со стороны, богатой кислородом, - газ, состоящий в основном из кислорода.

Изобара $p = 0,1$ Па пересекает на p - T -диаграмме всего одну кривую трехфазного

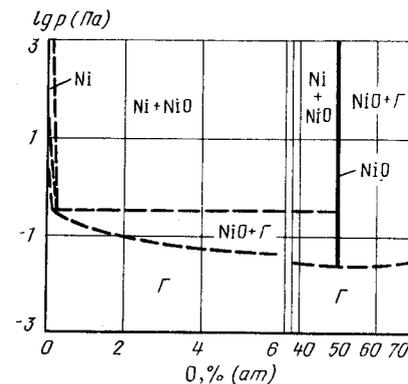


Рис. 666. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Ni - O при температуре 1300 °C

равновесия 2 – 4. При температуре, соответствующей этой точке пересечения, на рис. 665, в нанесена горизонталь безвариантной реакции $Ni \rightleftharpoons NiO \rightleftharpoons \Gamma$. Испарение никеля при этом давлении происходит при температуре 1050 °С (точка пересечения изобары с кривой 1 – 5 на p - T -диаграмме), а конгруэнтное испарение NiO при температуре 1340 °С (точка пересечения изобары с кривой 3 – 6 на p - T -диаграмме). Жидкость при этом давлении в системе Ni – O (по крайней мере, при температуре выше 600 °С) не образуется.

Пример изотермического сечения системы Ni – O показан на рис. 666 (температура 1300 °С). Изотерма $t = 1300$ °С пересекает на p - T -диаграмме одну кривую трехфазного равновесия. При давлении, соответствующем этой точке пересечения, на изотермическом сечении рис. 666 нанесена горизонталь разложения твердого раствора кислорода в никеле на NiO и газ, состоящий в основном из никеля. Конгруэнтное испарение NiO происходит при давлении $7 \cdot 10^{-2}$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 3 – 6 на p - T -диаграмме).

Участок p - T -диаграммы состояния системы Ni – O представлен на рис. 663. На этом рисунке ниже сплошной линии находится область существования твердых растворов кислорода в никеле, а выше NiO.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. – М.: Изд-во МГУ, 1974. – 363 с.
2. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 1, 2: Справочник/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Л.Рогельберга. – М.: Металлургиздат, 1962. – 1488 с.
3. Литвинов С.П., Цемехман Л.Ш., Бурылев Б.П., Бочкова Л.В. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1982. № 2. С. 30 – 34.
4. Grimley R.T., Burns R.P., Inghram M.G. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. № 2. P. 651.
5. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. – М.: Изд. АН СССР, 1961.
6. Чуфаров Г.И., Журавлева М.Г., Татиевская Е.П. // ДАН СССР. 1950. Т. 73. № 6. С. 1209.
7. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. – М.: Наука, 1976.
8. Huebner J.S., Sato M. // Am. Mineral. 1970. V. 55. P. 934 – 952.
9. Fischer W.A., Pateisky G. // Arch. Eisenhüttenw. 1970. Bd 41. P. 661 – 673.
10. Charette G.G., Flengas S.N. // J. Electrochem. Soc. 1968. V. 115. P. 796 – 804.
11. Kemori N., Katayama I., Kozuka Z. // J. Chem. Thermodyn. 1979. V. 11. P. 215 – 228.
12. Волков А.Н., Неуймин А.Д. // Заводская лаборатория. 1980. Т. 46. № 10. С. 916–917.
13. Jacobsson E., Rosen E. // Scand. J. Met. 1981. V. 10. № 1. P. 39 – 43.

НИКЕЛЬ – ФОСФОР

Максимальная растворимость P в твердом Ni составляет 0,32 % (ат.) при эвтектической температуре 875 °С [1]. В системе образуются фосфиды: Ni₃P, Ni₅P₂, Ni₂P, Ni₆P₅ (NiP_{0,8}), NiP, NiP₂, NiP₃. Условия стабильного существования NiP точно не установлены. Сведения о кристаллической структуре фосфидов никеля приведены в табл. 68 [1, 2].

Проекция линий максимальной растворимости системы Ni – P на плоскость температура – состав показана на рис. 667 [2].

Равновесный газ над сплавами Ni – P состоит в основном из паров фосфора. Парциальным давлением паров никеля можно пренебречь. По аналогии с системой

Таблица 68. Кристаллическая структура фосфидов никеля

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм		
		a	b	c
Ni ₃ P	Тетрагон.	0,8954	–	0,4387
Ni ₅ P ₂	Гексагон.	1,3220	–	2,4632
Ni ₂ P	”	0,5859	–	0,3382
Ni ₆ P ₅ (NiP _{0,8})	”	0,6789	–	1,0986
NiP	Ромбич.	0,605	0,488	0,689
NiP ₂	Монокл.	0,6366	0,5615	0,6071, β = 126,22
NiP ₃	Кубич.	0,7819	–	–

Fe – P можно предположить, что основными молекулами в газовой фазе являются P₄ и P₂, причем парциальное давление первых значительно больше парциального давления вторых.

Равновесное общее давление над двухфазными сплавами составляет [3]:

$$\lg p (\text{Па}) = -9340/T + 14,98 (\text{NiP}_3 + \text{NiP}_2),$$

$$\lg p (\text{Па}) = -12430/T + 16,53 (\text{NiP}_2 + \text{Ni}_6\text{P}_5),$$

$$\lg p (\text{Па}) = -13740/T + 17,07 (\text{Ni}_6\text{P}_5 + \text{Ni}_2\text{P}).$$

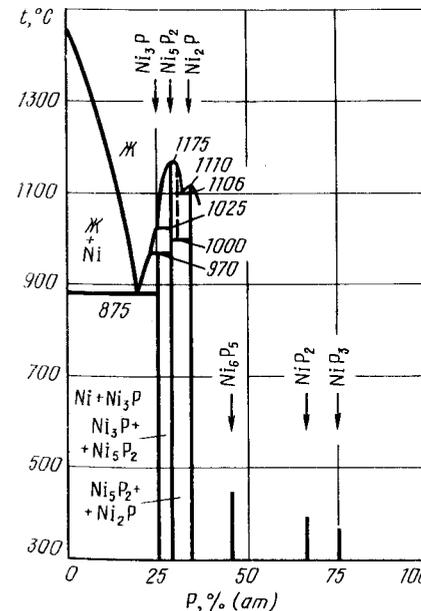


Рис. 667. Проекция линий максимальной растворимости системы Ni – P на плоскость температура – состав [2]

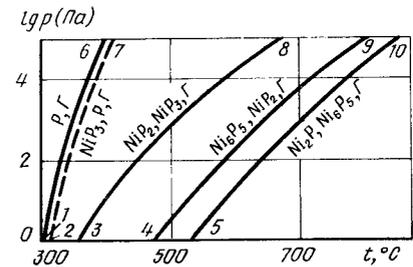


Рис. 668. Участок p - T -диаграммы состояния системы Ni – P

Имеющиеся данные позволяют предложить только небольшой участок p - T -диаграммы состояния системы Ni - P (рис. 668). На рис. 668 кривая 1 - 6 соответствует сублимации чистого фосфора. Кривая 2 - 7 трехфазного равновесия $\text{NiP}_3 \rightleftharpoons \text{P} \rightleftharpoons \Gamma$ нанесена ориентировочно исходя из того, что давление паров фосфора над смесями $\text{P} + \text{NiP}_3$ мало отличается от давления паров чистого фосфора. Кривые трехфазных равновесий 3 - 8 ($\text{NiP}_2 \rightleftharpoons \text{NiP}_3 \rightleftharpoons \Gamma$), 4 - 9 ($\text{Ni}_6\text{P}_5 \rightleftharpoons \text{NiP}_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 5 - 10 ($\text{Ni}_2\text{P} \rightleftharpoons \text{Ni}_6\text{P}_5 \rightleftharpoons \Gamma$) нанесены с использованием приведенных выше уравнений.

Характерное изобарное сечение диаграммы состояния системы приведено на рис. 669.

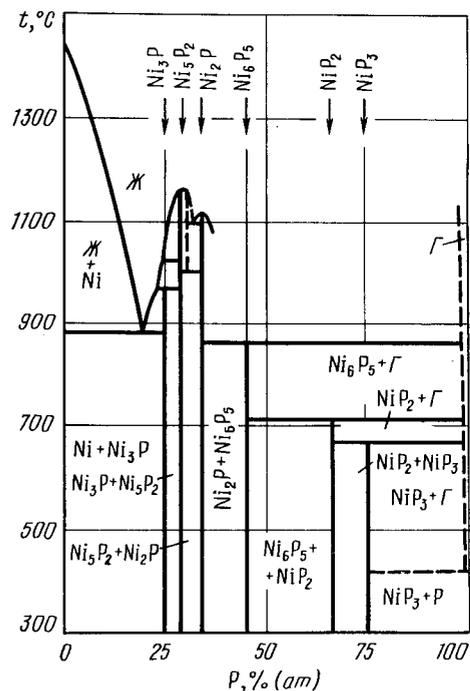


Рис. 669. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Ni - P при давлении 10^5 Па

Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p - T -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий с участием газа. Поэтому на изобарном сечении рис. 669, кроме областей равновесия конденсированных фаз, аналогичных рис. 667, появляются четыре горизонтали безвариантных реакций с участием газа. При температуре, соответствующей точке пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 2 - 7 на p - T -диаграмме, на рис. 669 расположена горизонталь равновесия NiP_3 с жидкостью и газом, состоящими практически из чистого фосфора. При температурах 670, 810 и 860 °C (точки пересечения изобары $p = 10^5$ с кривыми 3 - 2, 4 - 9 и 5 - 10 на p - T -диаграмме) фосфиды NiP_3 , NiP_2 и Ni_6P_5 разлагаются на газ и фосфиды, содержащие меньшее количество фосфора.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. 2: Справочник./Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Л.Розельберга. - М.: Металлургия, 1970. - 445 с.
2. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 2: Справочник./Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Л.Розельберга. - М.: Металлургия, 1962. - 1488 с.
3. Ван Фрезер. Фосфор и его соединения/Пер. с англ.; под ред. А.И.Шершевского. - М.: ИЛ, 1962. - 687 с.

НИКЕЛЬ - СЕРА

Сера растворяется в твердом никеле в очень незначительных количествах. Никель образует несколько сульфидов, принятые обозначения и структура которых приведены в табл. 69.

Условия равновесного сосуществования конденсированных фаз в системе никель - сера представлены на рис. 670, а параметры безвариантных равновесий - в табл. 70 [4, 5].

Равновесная газовая фаза над сплавами никель - сера состоит в основном из паров серы, парциальным давлением паров никеля и сульфидов можно, как правило, пренебречь. Равновесное давление серы в зависимости от температуры и состава сплавов определено различными методами в работах [4, 6 - 14]. Данные этих и более ранних работ обобщены в [5, 14, 15]. Сведения о зависимости давления серы от температуры и состава сплавов представлены изобарами рис. 670.

Константы температурной зависимости давления паров серы над двухфазными сплавами представлены в табл. 71 [14].

Имеющиеся экспериментальные и расчетные данные позволяют предложить p - T -диаграмму состояния системы никель - сера (рис. 671).

На диаграмме рис. 671 кривые 4 - 15 и 15 - 16 соответствуют давлению пара над чистым твердым и жидким никелем [16], а кривая 15 - 37 - плавлению никеля.

В точке 8 (температура 637 °C, давление $5 \cdot 10^{-8}$ Па) осуществляется четырехфазное равновесие $\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \beta_1 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных

Таблица 69. Кристаллическая структура сульфидов никеля

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм	
		a	c
β_1 (Ni_3S_2)	Тетрагон.	0,544	1,204
β_2 (Ni_4S_3)	Гексагон.	-	-
β' (Ni_3S_2)	Ромбоэдрич.	0,408	$\alpha = 89^\circ 25'$
γ (Ni_6S_5)	Моно- или трикл.	-	-
γ' (Ni_7S_6)	Ромбич.	1,212	1,130
δ ($\text{Ni}_1 - \gamma\text{S}$)	Гексагон.	0,34	0,53
ϵ (NiS)	Ромбич.	0,9616	0,3152
ξ (Ni_3S_4)	Кубич.	0,948	-
η (NiS_2)	"	0,568	-

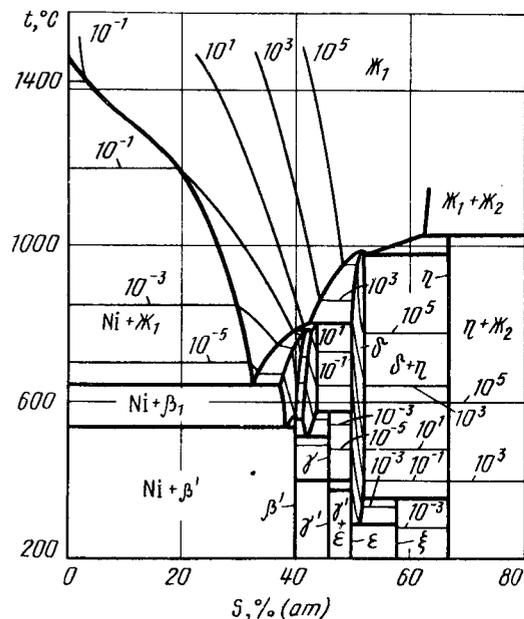


Рис. 670. Проекция линий максимальной растворимости системы Ni – S на плоскость температура – состав (тонкими линиями показаны изобары растворимости серы, цифры у кривых – давление в Па) [5]

Таблица 70. Температура и состав фаз в условиях безвариантных равновесий системы никель – сера

Равновесие	Температура, °C	Состав фаз, % (ат.) S		
		I	II	III
$Ж_1 \rightleftharpoons Ni \rightleftharpoons \beta_1$	637	33,5 ($Ж_1$)	36,7 (β_1)	–
$\beta_1 \rightleftharpoons Ni \rightleftharpoons \beta'$	533	37,5 (β_1)	–	–
$\beta_1 \rightleftharpoons \beta' \rightleftharpoons \beta_2$	560	–	–	–
$\beta_2 \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \beta$	524	43,2 (β_2)	46,1 (γ)	–
$Ж_1 \rightleftharpoons \beta_2 \rightleftharpoons \beta_1$	800	–	–	–
$Ж_2 \rightleftharpoons \beta_1 \rightleftharpoons \delta$	806	43,7 ($Ж_1$)	44,3 (β_2)	50,3 (δ)
$\beta_2 \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta$	573	44,1 (β_2)	45,5 (γ)	50,1 (δ)
$Ж_1 \rightleftharpoons \delta$	999	51,7 ($Ж_1$)	51,7 (δ)	–
$Ж_1 \rightleftharpoons \eta \rightleftharpoons \delta$	993	53,2 ($Ж_1$)	52,1 (δ)	–
$\delta \rightleftharpoons \eta \rightleftharpoons \varepsilon$	356	–	–	–
$Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \eta$	1022	62,8 ($Ж_1$)	99,7 ($Ж_2$)	–

Равновесие	Температура, °C	Состав фаз, % (ат.) S		
		I	II	III
$\gamma \rightleftharpoons \beta' \rightleftharpoons \gamma'$	397	–	–	–
$\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \gamma'$	400	–	–	–
$\gamma' \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \varepsilon$	379	–	–	–
$\delta \rightleftharpoons \varepsilon \rightleftharpoons \xi$	282	–	–	–

Таблица 71. Константы температурной зависимости $\lg p_S (\text{Па}) = -A/T + C \lg T + B$ для сплавов Ni – S

Фазы	A	C	B	Интервал температур, °C
Ni + β_1	16040	–	11,89	576 – 647
Ni + $Ж_1$	18620	–13,991	56,32	660 – 1099
β_1 + $Ж_1$	215270	582,115	–1974,77	695 – 810
γ + δ	16550	–	17,38	528 – 567
β_2 + δ	17300	–	18,26	576 – 807

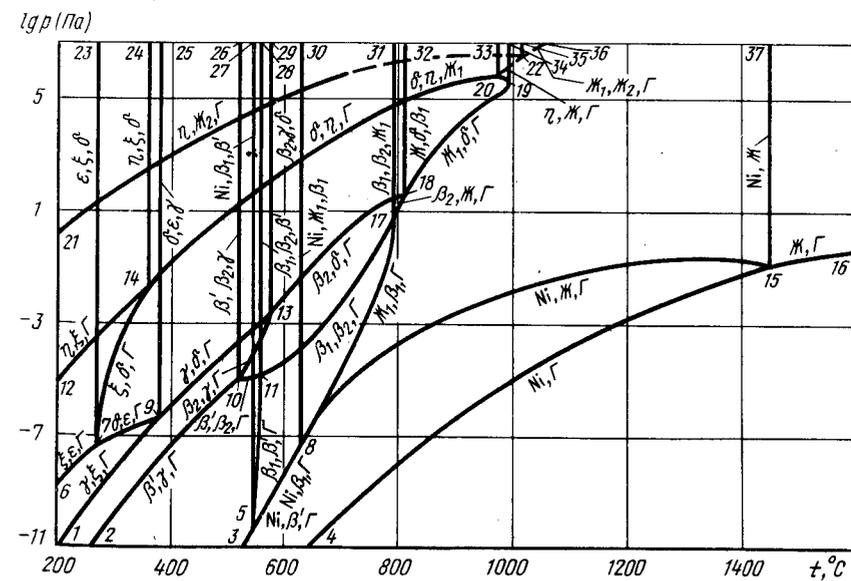


Рис. 671. p–T-диаграмма состояния системы Ni – S

равновесий $\delta - 5$ ($\text{Ni} \rightleftharpoons \beta_1 \rightleftharpoons \Gamma$), $\delta - 30$ ($\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \beta_1$), $\delta - 17$ ($\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \beta_1 \rightleftharpoons \Gamma$) и $\delta - 15$ ($\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая имеет пологий максимум в области 1300°C . Точка 5 (температура 533°C , давление $\sim 10^{-10}$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\beta_1 \rightleftharpoons \beta' \rightleftharpoons \text{Ni} \rightleftharpoons \Gamma$. Кроме кривой 5 - 8, из нее выходят кривые трехфазных равновесий: 5 - 27 ($\beta_1 \rightleftharpoons \beta' \rightleftharpoons \text{Ni}$), 5 - 11 ($\beta_1 \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$) и 5 - 3 ($\text{Ni} \rightleftharpoons \beta' \rightleftharpoons \Gamma$). В точке 11 (температура 560°C , давление 10^{-5} Па) в равновесии находятся четыре фазы $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2 \rightleftharpoons \beta' \rightleftharpoons \Gamma$. Кривые 11 - 10, 11 - 17 и 11 - 28 обозначают трехфазные равновесия $\beta' \rightleftharpoons \beta_2 \rightleftharpoons \Gamma$, $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2 \rightleftharpoons \Gamma$ и $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2 \rightleftharpoons \beta'$. Точка 10 (температура 524°C , давление 10^{-5} Па) соответствует четырехфазному равновесию $\beta_1 \rightleftharpoons \beta_2 \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$, а кривые 10 - 2, 10 - 26 и 10 - 13 - трехфазным равновесиям $\beta'' \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$, $\beta' \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \beta_2$ и $\beta_2 \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$. В точке 13 (температура 573°C , давление $2 \cdot 10^{-3}$ Па) осуществляется четырехфазное равновесие $\beta_2 \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий 13 - 17 ($\beta_2 \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$), 13 - 29 ($\beta_2 \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta$) и 13 - 9 ($\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$). При температуре $\sim 390^\circ\text{C}$ на кривых 13 - 9 и 10 - 2 должны быть расположены точки четырехфазного равновесия, вызванные наличием $\gamma \rightleftharpoons \gamma'$ -превращения. Для упрощения p - T -диаграммы эти точки и сопутствующие им кривые трехфазных равновесий не рассматриваются. В точке 9 (температура 379°C , давление $5 \cdot 10^{-7}$ Па) в равновесии находятся фазы $\delta \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$. Из нее выходят кривые трехфазных равновесий: 9 - 13, 9 - 1 ($\gamma \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \Gamma$), 9 - 25 ($\delta \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \gamma$) и 9 - 7 ($\delta \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая заканчивается в точке 7 (температура 282°C , давление $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ Па) четырехфазного равновесия $\epsilon \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$. Выходящие из этой точки кривые 7 - 6, 7 - 23 и 7 - 14 относятся к трехфазным равновесиям $\xi \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \Gamma$, $\epsilon \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \delta$ и $\xi \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$. Четырехфазное равновесие $\eta \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$ осуществляется в точке 14 (температура 356°C , давление 10^{-2} Па), а трехфазные равновесия $\eta \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \Gamma$, $\eta \rightleftharpoons \xi \rightleftharpoons \delta$ и $\delta \rightleftharpoons \eta \rightleftharpoons \Gamma$ вдоль кривых 14 - 12, 14 - 24 и 14 - 20. Последняя кривая заканчивается в точке 20 (температура 993°C , давление $\sim 10^6$ Па) четырехфазного равновесия $\eta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \Gamma$ и, вероятно, имеет пологий максимум при температуре, близкой к этой точке. Из точки 20 выходят кривые 20 - 33 ($\eta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \text{Ж}_1$), 20 - 19 - 18 ($\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$). К последней кривой в точке максимума при температуре 999°C касается вертикальная кривая 19 - 34 конгруэнтного плавления δ -фазы. Точка 18 (температура 806°C , давление 30 Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\text{Ж} \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \beta_2 \rightleftharpoons \Gamma$ и единственная еще неупомянутая кривая, выходящая из этой точки, - это 18 - 32 ($\text{Ж} \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \beta_1$).

При высоких давлениях равновесное давление серы точно не измерено. Поэтому положение четырехфазного равновесия $\eta \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ при температуре 1022°C обозначено условно, как и кривые 20 - 22 и 22 - 36 трехфазных равновесий $\eta \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$, а также высокотемпературный участок кривой 22 - 21 трехфазного равновесия $\eta \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$.

Характерные изобарные и изотермические сечения диаграммы состояния системы никель - сера показаны на рис. 672 и 673.

Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p - T -диаграмме 13 кривых трехфазных равновесий: 7 - 23, 14 - 24, 9 - 25, 10 - 26, 5 - 27, 11 - 28, 13 - 29, 21 - 22, 8 - 30, 17 - 31, 18 - 32, 14 - 20, 18 - 19. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 672, а тринадцать горизонталей безвариантных реакций (не считая реакции с участием $\gamma \rightleftharpoons \gamma'$ -превращения). Из этих 13 реакций газ принимает участие только в трех. Поэтому 10 горизонталей на рис. 672, а остались неизменными по сравнению с рис. 670. При температуре 600°C (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 21 - 22 на p - T -диаграмме) в равновесии с η находятся Ж_2 и газ, состоящие практически из чистой серы. При температуре 810°C (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 14 - 20 на p - T -диаграмме) η -фаза разлагается на δ -фазу и газ, а при температуре 960°C (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 18 - 19 на p - T -диаграмме) δ -фаза разлагается на Ж_2 и газ. Растворимость серы в δ -фазе в интервале температур $810 - 960^\circ\text{C}$ и в Ж_2 при температурах выше 960°C задается положением изобары $p = 10^5$ Па на рис. 670.

Изобара $p = 0,1$ Па пересекает на p - T -диаграмме 13 кривых трехфазных равно-

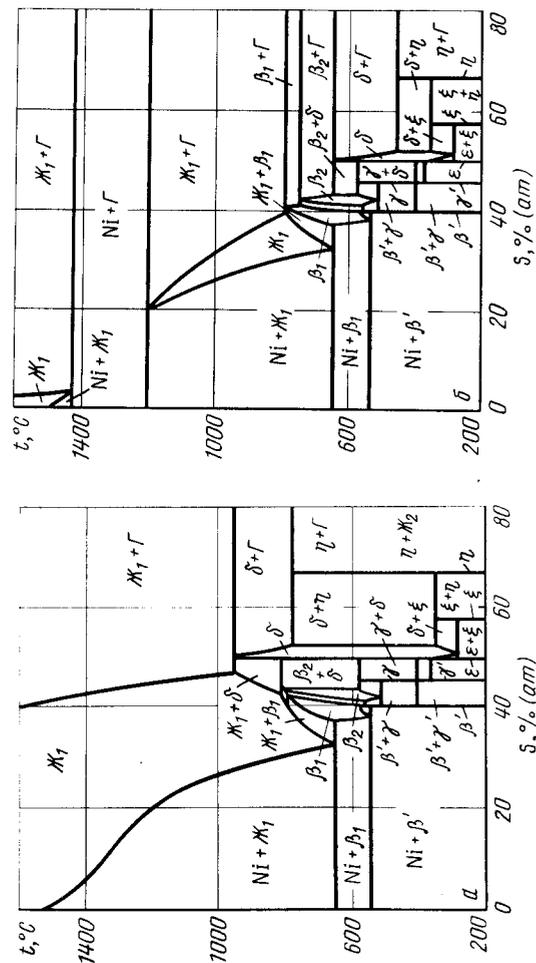


Рис. 672. Изобарные сечения диаграммы состояния системы при давлении 10^5 Па (а) и 0,1 Па (б)

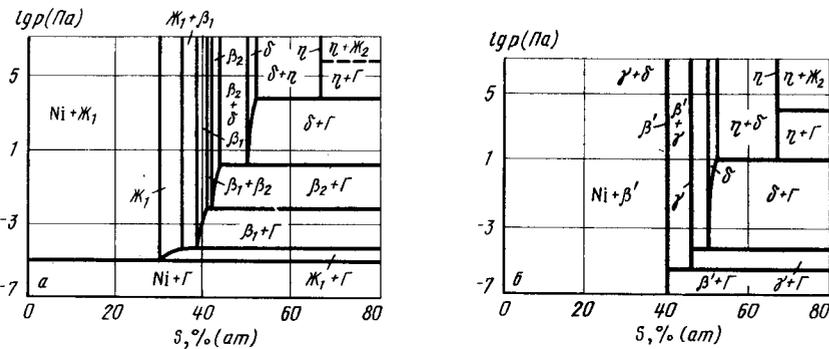


Рис. 673. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Ni – S при температуре 700 °C (а) и 500 °C (б)

весий: 7 – 23, 14 – 24, 9 – 25, 14 – 20, 10 – 26, 5 – 27, 11 – 28, 13 – 29, 8 – 30, 13 – 18, 11 – 17, 8 – 17, 8 – 15, причем последняя кривая пересекается изобарой дважды. В связи с этим на изобарном сечении рис. 672, б четырнадцать горизонталей безвариантных реакций (не считая $\gamma \rightleftharpoons \gamma'$ -превращения). Из них 8 реакций с участием только конденсированных фаз. Эти реакции остались неизменными по отношению к рис. 670 и 672, а.

При температуре 400 °C (точка пересечения изобары $p = 0,1$ Па с кривой 14 – 20 на p - T -диаграмме) η -фаза разлагается на δ -фазу и газ; при температуре 650 °C (точка пересечения изобары с кривой 13 – 17 на p - T -диаграмме) δ -фаза разлагается на β_2 -фазу и газ; при температуре 750 °C (точка пересечения изобары с кривой 11 – 17 на p - T -диаграмме) β_2 -фаза разлагается на β_1 -фазу и газ и, наконец, при температуре 790 °C (точка пересечения изобары с кривой 8 – 17 на p - T -диаграмме) β_1 -фаза разлагается на газ и жидкость, содержащую ~ 50 % (ат.) S.

Изобара $p = 0,1$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривую 8 – 15 при температурах 1200 и 1420 °C. При первой из этих температур $Ж_1$, содержащая 20 % (ат.) S, разлагается на твердый раствор серы в никеле и газ, а при второй – из твердого раствора и газа вновь образуется $Ж_1$, но содержащая уже только 5 % (ат.) S. Растворимость серы в $Ж_1$ в интервале температур 790 – 1200 °C и выше 1420 °C определяется положением изобары $p = 0,1$ Па на рис. 670.

На изотермическом сечении рис. 673, а шесть горизонталей безвариантных реакций, так как изотерма $t = 700$ °C пересекает на p - T -диаграмме шесть кривых трехфазных равновесий: 21 – 39, 14 – 20, 13 – 17, 11 – 17, 8 – 17 и 8 – 15. При давлении, соответствующем точке пересечения изотермы $t = 700$ °C с кривой 21 – 22 на p - T -диаграмме, на диаграмме рис. 673, а расположена горизонталь равновесия η -фазы с $Ж_2$ и газом. При давлении $3 \cdot 10^{-3}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 700$ °C с кривой 14 – 20 на p - T -диаграмме) η -фаза разлагается на δ_2 -фазу и газ; при давлении 0,1 Па (точка пересечения изотермы с кривой 13 – 17 на p - T -диаграмме) δ -фаза разлагается на β_2 -фазу и газ; при давлении 10^{-2} Па (точка пересечения изотермы с кривой 11 – 17 на p - T -диаграмме) β_2 -фаза разлагается на β_1 -фазу и газ; при давлении $5 \cdot 10^{-4}$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 8 – 17 на p - T -диаграмме) β_1 -фаза разлагается на жидкость с 35 % (ат.) S и газ и, наконец, при давлении 10^{-5} Па (точка пересечения изотермы с кривой 8 – 15 на p - T -диаграмме) $Ж_1$, содержащая 30 % (ат.) S, разлагается на твердый раствор серы в никеле и газ. Растворимость серы

в δ -, β_2 -, β_1 -фазах и $Ж_1$ определяется точками пересечения изотермы $t = 700$ °C с изобарами рис. 670.

Изотерма $t = 500$ °C пересекает на p - T -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: 21 – 22, 14 – 20, 9 – 13 и 2 – 10. Поэтому на изотермическом сечении рис. 673, б четыре горизонталей безвариантных реакций. При давлении 10^4 Па (точка пересечения изотермы $t = 500$ °C с кривой 21 – 22 на p - T -диаграмме) η -фаза находится в равновесии с $Ж_2$ и газом. При давлении 10 Па (точка пересечения изотермы $t = 500$ °C с кривой 14 – 20 на p - T -диаграмме) η -фаза разлагается на δ -фазу и газ. При давлении $\sim 7 \cdot 10^{-5}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 500$ °C с кривой 9 – 13 на p - T -диаграмме) δ -фаза разлагается на γ -фазу и газ. В интервале давлений $7 \cdot 10^{-5} - 10$ Па растворимость серы в δ -фазе определяется точками пересечения изотермы $t = 500$ °C с изобарами рис. 670. При давлении $5 \cdot 10^{-6}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 500$ °C с кривой 2 – 10 на p - T -диаграмме) γ -фаза разлагается на β' -фазу и газ.

На рис. 674 представлена p_{S_2} - T -диаграмма состояния системы никель – сера.

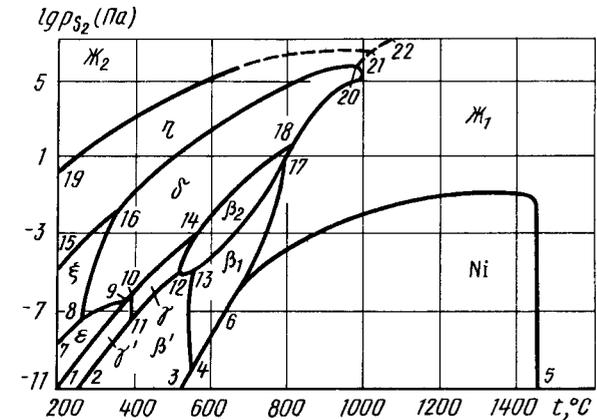


Рис. 674. p_{S_2} - T -диаграмма состояния системы Ni – S ($p_{\text{общ}} \geq 10^7$ Па)

Область твердых растворов серы в никеле расположена ниже кривых 3 – 4, 4 – 6, 6 – 5, а жидких растворов – правее кривых 5 – 6, 6 – 17, 17 – 18, 18 – 20, 20 – 21, 21 – 22. Область β_2 -фазы ограничена кривыми 12 – 14, 14 – 18, 18 – 17, 17 – 13, 13 – 12; β_1 -фазы – кривыми 13 – 17, 17 – 6, 6 – 4, 4 – 13. Ниже кривых 2 – 11, 11 – 12, 12 – 13, 13 – 4, 4 – 3 расположена β' -фаза. Область γ -фазы, ограниченная кривыми 1 – 9, 9 – 14, 14 – 12, 12 – 2, разделена вертикальной границей 11 – 10 на две части: низкотемпературную (γ' -фаза) и высокотемпературную (γ -фаза). Область δ -фазы ограничена кривыми 16 – 20, 20 – 18, 18 – 14, 14 – 10, 10 – 9, 9 – 8, 8 – 16; ϵ -фаза расположена левее кривых 15 – 16, 16 – 8, 8 – 7, η -фаза – между кривыми 15 – 16, 16 – 20, 20 – 21 и 19 – 21. При высокой температуре и высоком давлении серы границы этой области, как и области существования $Ж_2$, нанесены ориентировочно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 2: Справочник/Пер. с англ.; под ред И.И.Новикова и И.Г.Рогельберга. – М.: Металлургиздат, 1962. – 1488 с.
2. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. 2: Справочник/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Г.Рогельберга. – М.: Металлургия, 1970. – 472 с.
3. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов: Справочник/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Г.Рогельберга. – М.: Металлургия, 1973. – 760 с.
4. Lin R.Y., Hu D.C., Chang Y.A. // Metallurg. Trans. 1978. V. 9B. P. 531 – 538.
5. Sharma R.C., Chang Y.A. // Metal. Trans. 1980. V. 11B. P. 139 – 146.
6. Rosenqvist T. // J. Iron Steel Inst. 1954. V. 176. P. 37 – 57.
7. Nagamori M., Ingraham T.R. // Metal. Trans. 1970. V. 1. P. 1821 – 1825.
8. Meyer G.A., Wamer J.S., Rao Y.K., Kellog H.H. // Metal. Trans. 1975. V. 6B. P. 229 – 235.
9. Venal M.V., Geiger G.H. // Metal. Trans. 1973. V. 4. P. 2567 – 2570.
10. Rau H. // J. Phys. Chem. Solids. 1975. V. 36. P. 1199 – 1204; 1976. V. 37. P. 929 – 930.
11. Line G., Laffitte M. // Comp. rend. 1963. V. 256. P. 3306 – 3310.
12. Leegaard T., Rosenqvist T. // Z. anorg. Chem. 1964. Bd 238. S. 294 – 298.
13. Lin R.Y., Ipser H., Chang Y.A. // Metal. Trans. 1977. V. 8B. P. 345 – 346.
14. Egami A., Nagakawa T., Oishi T., Ono K., Moriyama J. // Trans. Japan Inst. Metals. 1986. V. 27. P. 890 – 897.
15. Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П. Термическая диссоциация сульфидов металлов. – Алма-Ата: Наука, 1978. – 272 с.
16. Allock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Metal. Quart. 1984. V. 23. P. 309 – 313.

НИКЕЛЬ – ТЕЛЛУР

В системе Ni – Te достоверно установлено существование трех соединений: при концентрации Te 36 – 44 % (ат.) β-фаза (β₁ при низкой и β₂ при высокой температурах); при концентрации 44 – 45 % (ат.) γ-фаза (γ₁ при низкой и γ₂ при высокой температурах); при концентрации 52 – 56 % (ат.) δ-фаза [1, 2]. Фазовые соотношения в пределах растворимости на плоскость температура – состав (рис. 675) [2]. При концентрации Te меньше 36 % (ат.) в равновесии с β₁- и β₂-фазами находится твердый раствор теллура в никеле, а при концентрации Te больше 74 % (ат.) в равновесии с δ-фазой находится твердый раствор никеля в теллуре. На диаграмму рис. 675 нанесены изобары растворимости Te, заимствованные из работы [3] с учетом температурной зависимости равновесного давления Te₂ над чистым жидким Te:

$$\lg p_{Te_2} (\text{Па}) = -5960,2/T + 9,7247 [4].$$

На p–T-диаграмме системы Ni – Te (рис. 676), построенной в предположении, что общее давление газа над сплавами равно парциальному давлению пара теллура, кривые 11 – 12 и 12 – 27 представляют сублимацию и кипение чистого Te, а кривая 12 – 20 – его плавление.

Точка 13, температура которой практически не отличается от температуры плавления чистого Te, а давление составляет 0,6 Па, обозначает положение четырехфазного равновесия Te ⇌ δ ⇌ Ж ⇌ Г. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 13 – 21, сливающаяся с кривой 12 – 20, обозначает равновесие конденсированных фаз Te ⇌ δ ⇌ Ж; кривая 12 – 13 – равновесие Te ⇌ Ж ⇌ Г. Нанесенный сплошной линией участок кривой 13 – 19 равновесия δ ⇌ Ж ⇌ Г построен по

экспериментальным данным [3], а пунктирными линиями при температуре выше 670 °С эта кривая показана ориентировочно. Кривая 13 – 10 равновесия δ ⇌ Te ⇌ Г построена экстраполяцией кривой 13 – 19 на низкие температуры. Вертикальная касательная 19 – 30 к кривой 13 – 19 обозначает конгруэнтное плавление δ-фазы.

В точке 14 (температура 873 °С, давление 6 · 10² Па) имеет место четырехфазное равновесие γ₂ ⇌ δ ⇌ Ж ⇌ Г. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 14 – 28 (γ₂ ⇌ δ ⇌ Ж), 14 – 15 (γ₂ ⇌ Ж ⇌ Г), 14 – 19 (δ ⇌ Ж ⇌ Г) и 14 – 2 (γ₂ ⇌ δ ⇌ Г). Последние две кривые нанесены по экспериментальным данным [3]. Равновесие 14 – 19 отличается от обозначенного таким же образом 13 – 19 тем, что в нем участвуют фазы, насыщенные никелем.

Рядом с точкой 14 находится точка 15 четырехфазного равновесия β₁ ⇌ γ₂ ⇌ Ж ⇌ Г (температура 880 °С). Из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий 15 – 29 (β₁ ⇌ γ₂ ⇌ Ж), нанесенная ориентировочно 15 – 18 (β₁ ⇌ Ж ⇌ Г) и 15 – 8 (γ₂ ⇌ β₁ ⇌ Г). Последняя кривая расположена лишь незначительно ниже кривой 14 – 2, так как экспериментально в работе [3] различия между ними не было обнаружено вообще.

В точке 8 (температура 775 °С, давление ~ 0,4 Па) в равновесии находятся четыре фазы β₁ ⇌ β₂ ⇌ γ₂ ⇌ Г. Из этой точки выходят вертикальная кривая 8 – 25 (β₁ ⇌ β₂ ⇌ γ₂) и нанесенные ориентировочно кривые 8 – 9 и 8 – 4 трехфазных равновесий β₁ ⇌ β₂ ⇌ Г и β₂ ⇌ γ₂ ⇌ Г.

В точке 4 (температура 742 °С, давление ~ 0,1 Па) в равновесии находятся четыре фазы γ₁ ⇌ γ₂ ⇌ β₂ ⇌ Г. Вертикальная кривая 4–24 обозначает равновесие конденсированных фаз γ₁ ⇌ γ₂ ⇌ β₂, а кривые 4 – 5 и 4 – 33 – трехфазные равновесия β₂ ⇌ γ ⇌ Г и γ₁ ⇌ γ₂ ⇌ Г.

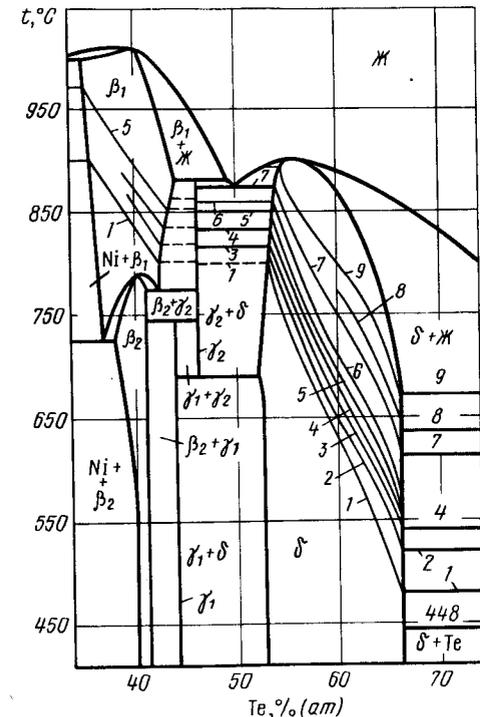


Рис. 675. Участок проекции линий максимальной растворимости системы Ni – Te на плоскость температура – состав с изобарами растворимости Te [2, 3], Па:
 1 – 1,1 · 10⁴; 2 – 4,5 · 10⁴; 3 – 6,3 · 10⁴; 4 – 1 · 10⁵; 5 – 2 · 10⁵;
 6 – 2,6 · 10⁵; 7 – 4,5 · 10⁵; 8 – 1 · 10⁶; 9 – 1,7 · 10⁶

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. 2: Справочник/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Л.Розельберга. – М.: Металлургия, 1970. – 472 с.
2. Klepp K.O., Komarek K.L. // Monatshefte für Chemie. 1972. Bd 103. S. 934 – 946.
3. Ettenberg M., Komarek K.L., Miller E. // J. Solid State Chem. 1970. V. 1. P. 583 – 592.
4. Чижиков Д.М., Счастливы В.П. Теллур и теллуриды. – М.: Наука, 1966. – 279 с.

КИСЛОРОД – СВИНЕЦ

В жидком свинце растворимость кислорода составляет [1]

$$\lg c_O [\% \text{ (ат.)}] = 0,5 \lg p_{O_2} - 3,46 + 6430/T \quad (330 - 1150 \text{ }^\circ\text{C}).$$

Предельная растворимость равна [1]:

$$\lg c_{O, \text{max}} [\% \text{ (ат.)}] = 4,67 - 5350/T \quad (327 - 540 \text{ }^\circ\text{C}),$$

$$\lg c_{O, \text{max}} [\% \text{ (ат.)}] = 4,57 - 5260/T \quad (540 - 850 \text{ }^\circ\text{C}),$$

$$\lg c_{O, \text{max}} [\% \text{ (ат.)}] = 3,01 - 3510/T \quad (850 - 1300 \text{ }^\circ\text{C}).$$

Свинец образует оксиды PbO, Pb₃O₄, Pb₂O₃, Pb₁₂O₁₉ (Pb₆O₁₀, Pb₇O₁₁, Pb₅O₈), Pb₁₂O₁₇, Pb₉O₁₃ (4PbO₂·5PbO), Pb₉O₁₄ (5PbO₂·4PbO), PbO₂. Многие оксиды существуют в нескольких аллотропических модификациях, условия стабильного существования некоторых из них точно не установлены. Сведения о кристаллической структуре оксидов свинца приведены в табл. 71.

Оксид PbO₂ и все нижшие оксиды вплоть до Pb₃O₄ диссоциируют с образованием оксидов с меньшим содержанием кислорода и выделением кислорода. Испарение PbO происходит с образованием в газе атомов Pb, молекул Pb_nO_n (n = 1, 2, 3, 4, 5, 6). Среди последних наибольшим парциальным давлением обладает тетрамер. Константы температурной зависимости давления пара над PbO в интервале 800 – 950 °C приведены в табл. 72 [5].

Таблица 71. Кристаллическая структура оксидов свинца

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм			Источник
		a	b	c	
PbO	Ромбич.	0,5489	0,4755	0,5891	[2]
PbO	Тетрагон.	0,39795	-	0,5025	[2]
Pb ₃ O ₄	"	0,8815	-	0,6563	[3]
Pb ₂ O ₃	Моноклин.	-	-	-	[4]
Pb ₂ O ₃	Кубич.	0,550	-	-	[3]
Pb ₁₂ O ₁₇	Моноклин.	-	-	-	[4]
Pb ₁₂ O ₁₉	"	-	-	-	[4]
PbO ₂ -I	Тетрагон.	0,493	-	0,337	[4]
PbO ₂ -II	Ромбич.	0,4938	0,5939	0,5486	[4]

Таблица 72. Константы температурной зависимости $\lg p(\text{Па}) = -A/T + B$ над PbO

Вид атомов или молекул в газе	A	B
Pb	13088	12,19
PbO	13176	12,26
Pb ₂ O ₂	13509	13,76
Pb ₃ O ₃	12156	10,62
Pb ₄ O ₄	13470	13,42
P _{общ}	13480	13,64

Подробный обзор более двух десятков исследований испарения оксидов приведен в работе [6].

Равновесие конденсированных фаз в системе Pb – O наиболее подробно изучено в работе [4]. Предложенная в этой работе проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав с небольшими изменениями в области высококислородсодержащих оксидов показана на рис. 679.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить p–T-диаграмму состояния системы Pb – O (рис. 680).

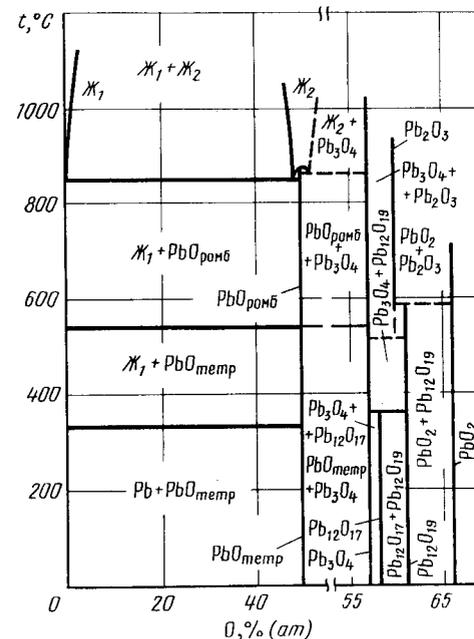


Рис. 679. Проекция линий максимальной растворимости системы Pb – O на плоскость температура – состав [4]

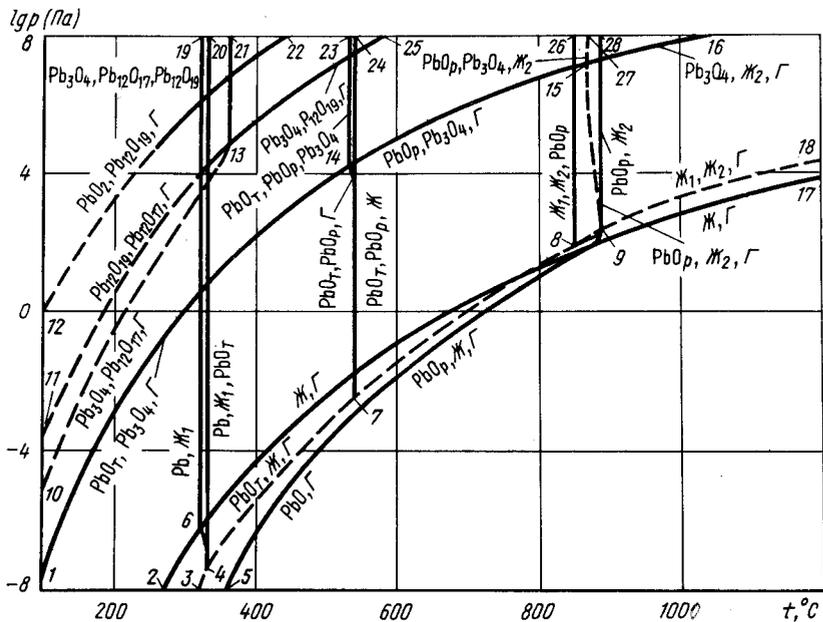


Рис. 680. p - T -диаграмма состояния системы $Pb - O$

На диаграмме рис. 680 кривые 2 – 6 и 6 – 17 представляют давление равновесного пара над чистым твердым и жидким свинцом [7].

Точка 4 (температура $\sim 327^\circ C$, давление $\sim 10^{-7}$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $Pb \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Pb \rightleftharpoons Г$ ($Ж_1$ – жидкость на основе металлического свинца; $Ж_2$ – жидкость на основе оксида PbO ; PbO_T и PbO_P – тетрагональная и ромбическая модификация PbO). Из точки 4 выходят кривые трехфазных равновесий: 4 – 6 ($Pb \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Г$), 4 – 3 ($Pb \rightleftharpoons Г \rightleftharpoons PbO_T$), вертикальная линия 4 – 20 равновесия конденсированных фаз $Pb \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons PbO_T$, 4 – 7 ($PbO_T \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Г$).

В точке 7 (температура $540^\circ C$, давление $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ Па) имеет место четырехфазное равновесие $Ж_1 \rightleftharpoons PbO_T \rightleftharpoons PbO_P \rightleftharpoons Г$. Из этой точки, кроме кривой 7 – 4, выходят кривая 7 – 14 трехфазного равновесия $PbO_T \rightleftharpoons PbO_P \rightleftharpoons Г$ и кривая 7 – 24 равновесия трех конденсированных фаз $PbO_T \rightleftharpoons PbO_P \rightleftharpoons Ж_1$. Обе кривые практически вертикальны. Несмотря на то что концентрационный и температурный интервалы превращения $PbO_T \rightleftharpoons PbO_P$ ничтожно малы, интервал давления, при котором сосуществуют обе модификации, достигает шести порядков. Из точки 7 выходит также кривая 7 – 8 трехфазного равновесия $PbO_P \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Г$.

Эта кривая заканчивается в точке 8 (температура $850^\circ C$, давление 10^2 Па) четырехфазного равновесия $PbO_P \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons Г$. Из этой точки выходят вертикальная линия 8 – 26 равновесия конденсированных фаз $PbO_P \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2$, кривая 8 – 18 трехфазного равновесия $Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons Г$ и кривая 8 – 9 трехфазного равновесия $PbO_P \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons Г$.

В точке 9 в равновесии находятся PbO_P , жидкость и газ. Все три фазы имеют одинаковый состав. Из этой точки выходит вертикальная линия 9 – 28 конгруэнтного

плавления PbO_P . Из этой же точки выходит кривая 9 – 15 равновесия $PbO_P \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons Г$, отличающаяся от обозначенной таким же образом кривой 8 – 9 тем, что все участвующие в равновесии фазы насыщены кислородом. Так как PbO испаряется конгруэнтно, то испарение этого оксида обозначено на p - T -диаграмме собственной кривой 9 – 5, построенной по данным [5]. Эта кривая при температурах $\sim 800^\circ C$ расположена ниже кривой испарения чистого свинца и смесей раствора кислорода в свинце с PbO .

Четырехфазное равновесие $PbO_P \rightleftharpoons Pb_3O_4 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons Г$ обозначено точкой 15 (температура $\sim 870^\circ C$, давление $\sim 3 \cdot 10^7$ Па). Кроме кривой 15 – 9, из точки 15 выходят еще три кривые трехфазных равновесий. Кривая 15 – 27 соответствует равновесию конденсированных фаз $PbO_P \rightleftharpoons Pb_3O_4 \rightleftharpoons Ж_2$, кривая 15 – 16 $Pb_3O_4 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons Г$, кривая 15 – 14 $PbO_P \rightleftharpoons Pb_3O_4 \rightleftharpoons Г$. При определении положения кривых 15 – 16 и 15 – 14, как и последующих кривых, обозначающих равновесия с участием газовой фазы, общее давление равновесного газа принято равным парциальному давлению кислорода.

В точке 14 (температура $540^\circ C$, давление 10^4 Па) в равновесии находятся четыре фазы: $PbO_T \rightleftharpoons PbO_P \rightleftharpoons Pb_3O_4 \rightleftharpoons Г$. Кроме уже упомянутых кривых 14 – 7 и 14 – 15, из точки 14 выходят кривые 14 – 1 ($PbO_T \rightleftharpoons Pb_3O_4 \rightleftharpoons Г$) и 14 – 23 ($PbO_T \rightleftharpoons PbO_P \rightleftharpoons Pb_3O_4$).

Точка 13 (температура $\sim 370^\circ C$, давление $\sim 2 \cdot 10^5$ Па) соответствует четырехфазному равновесию $Pb_3O_4 \rightleftharpoons Pb_{12}O_{17} \rightleftharpoons Pb_{12}O_{19} \rightleftharpoons Г$. Кривые 13 – 11 ($Pb_{12}O_{19} \rightleftharpoons Pb_{12}O_{17} \rightleftharpoons Г$) и 13 – 10 ($PbO_T \rightleftharpoons Pb_{12}O_{17} \rightleftharpoons Г$) нанесены по данным [4] только в начальной своей части. Линия 13 – 21 обозначает равновесие конденсированных фаз $Pb_3O_4 \rightleftharpoons Pb_{12}O_{17} \rightleftharpoons Pb_{12}O_{19}$, а кривая 13 – 25, построенная по данным [4], равновесие $Pb_3O_4 \rightleftharpoons Pb_{12}O_{19} \rightleftharpoons Г$. Кривая 13 – 25 при более высоких, чем это показано на рис. 680, значениях температуры и давления должна заканчиваться, вероятно, в точке четырехфазного равновесия $Pb_3O_4 \rightleftharpoons Pb_{12}O_{17} \rightleftharpoons Pb_{12}O_{19} \rightleftharpoons Г$.

Кривая 12–22 трехфазного равновесия $PbO_2 \rightleftharpoons Pb_{12}O_{19} \rightleftharpoons Г$ нанесена по данным [4]. Эта кривая при более высоких значениях температуры и давления может заканчиваться в точке четырехфазного равновесия $PbO_2 \rightleftharpoons Pb_2O_3 \rightleftharpoons Pb_{12}O_{19} \rightleftharpoons Г$.

Характерные изобарные сечения диаграммы состояния системы $Pb - O$ приведены на рис. 681.

Изобара $p = 3 \cdot 10^5$ Па пересекает на p - T -диаграмме девять кривых трехфазных равновесий: 12 – 22, 4 – 20, 13 – 21, 13 – 25, 14 – 23, 7 – 24, 14 – 15, 8 – 26, 9 – 15. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 681, а девять горизонталей безвариантных реакций.

Равновесия, соответствующие точкам пересечения изобары $p = 3 \cdot 10^5$ Па с линиями конденсированных фаз 4 – 20, 13 – 21, 14 – 23, 7 – 24, 8 – 26 на p - T -диаграмме, на рис. 679 и 681, а идентичны, так как давление $3 \cdot 10^5$ Па выше равновесного газа над всеми этими фазами. При температуре $290^\circ C$ (точка пересечения изобары $p = 3 \cdot 10^5$ Па с кривой 12 – 22 на p - T -диаграмме) PbO_2 разлагается на $Pb_{12}O_{19}$ и газ. При температуре $420^\circ C$ (точка пересечения изобары $p = 3 \cdot 10^5$ Па с кривой 13 – 25 на p - T -диаграмме) $Pb_{12}O_{19}$ разлагается на Pb_3O_4 и газ. При температуре $680^\circ C$ (точка пересечения изобары $p = 3 \cdot 10^5$ Па с кривой 14 – 15 на p - T -диаграмме) Pb_3O_4 разлагается на PbO_P и газ. При давлении $3 \cdot 10^5$ Па PbO_P плавится конгруэнтно, хотя область жидких оксидов становится очень узкой. При температуре $\sim 875^\circ C$ (точка пересечения изобары $p = 3 \cdot 10^5$ Па с кривой 9 – 15 на p - T -диаграмме) в равновесии находятся PbO_P , $Ж_2$ и газ. Газ, участвующий в этом равновесии, по составу близок к PbO . С понижением температуры равновесный газ резко обогащается кислородом и при диссоциации Pb_3O_4 состоит уже практически из чистого кислорода.

Изобара $p = 10^3$ Па пересекает на p - T -диаграмме десять кривых трехфазных равновесий: 12 – 22, 11 – 13, 10 – 13, 4 – 20, 1 – 14, 7 – 14, 7 – 24, 8 – 26, 9 – 15, 8 – 18. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 681, б десять горизонталей безвариантных реакций. Три из этих горизонталей, отвечающие точкам пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривыми трехфазных конденсированных равновесий, сохра-

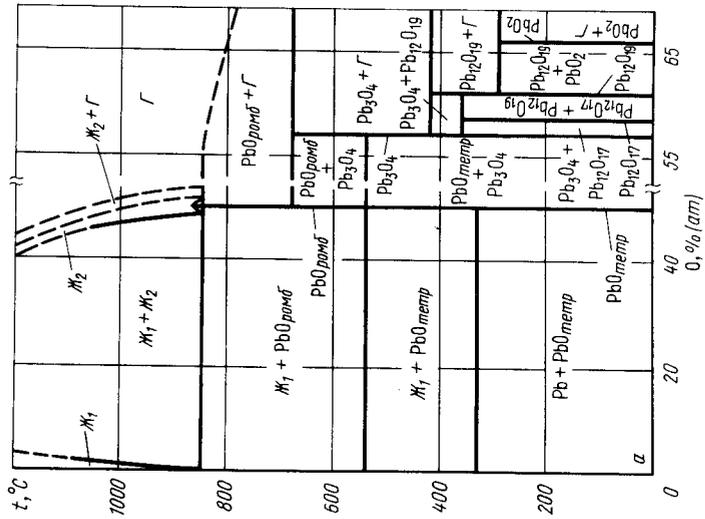
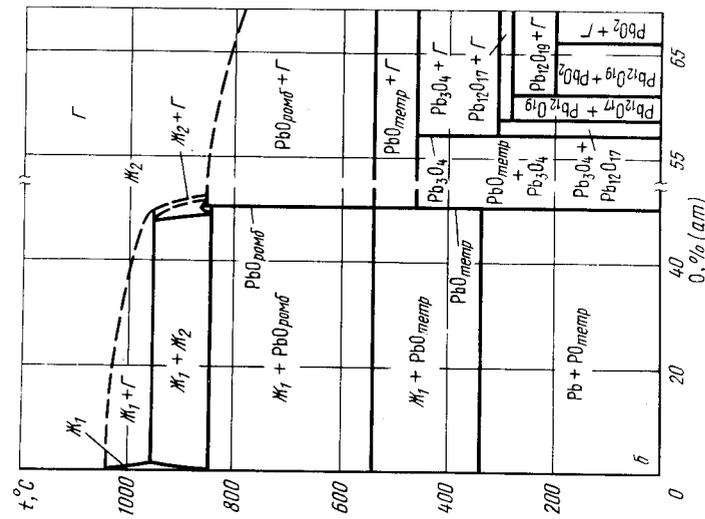


Рис. 681. Изобарные сечения диаграммы состояний системы Pb - O при давлении $3 \cdot 10^5$ Па (а) и 10^3 Па (б)

или свой вид. Это равновесия $Pb \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons PbO_T$, $PbO_T \rightleftharpoons PbO_D \rightleftharpoons Ж_1$ и $Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons PbO_D$. Разложение PbO_2 на $Pb_{12}O_{19}$ и газ происходит при более низкой, чем при давлении $3 \cdot 10^5$ Па, температуре: 200 °С (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 12 - 22 на p - T -диаграмме). При температуре 280, 300, 480 и 540 °С (точки пересечения изобары $p = 3 \cdot 10^5$ Па с кривыми 11 - 13, 10 - 13, 1 - 14 и 7 - 14) происходит последовательное разложение оксидов $Pb_{12}O_{19}$, $Pb_{12}O_{17}$, Pb_3O_4 и PbO_T на оксиды с меньшим содержанием кислорода. Выделяющийся при этом газ содержит в основном кислород. При давлении 10^{-3} Па PbO плавится по-прежнему конгруэнтно, хотя расплав на основе оксида $Ж_2$ существует в очень узком интервале концентрации кислорода и температуры. При температуре, близкой к конгруэнтному плавлению PbO (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 9 - 15 на p - T -диаграмме), в равновесии находятся PbO_T , $Ж_2$ и газ, причем составы всех фаз близки друг к другу. При чуть более низком давлении, когда изобара пройдет через точку 9 на p - T -диаграмме, горизонталь реакции $PbO_D \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$ сожмется в точку конгруэнтного плавления и испарения PbO_D и возникнут условия, когда твердая, жидкая и газовая фазы будут иметь одинаковый состав. При температуре, соответствующей точке пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 8 - 18 на p - T -диаграмме, на изобарном сечении рис. 681, б $Ж_2$ разлагается на $Ж_1$ и газ, по составу близкий к PbO . Чистый свинец испаряется при температуре 1020 °С.

На изотермическом сечении диаграммы состояния системы Pb - O при температуре 400 °С (рис. 682) четыре горизонтали безвариантных реакций, так как изотерма $t = 400$ °С пересекает на p - T -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: 12 - 22, 13 - 25, 1 - 14, 4 - 7. При давлении $2 \cdot 10^7$ Па (точка пересечения изотермы $t = 400$ °С с кривой 12 - 22 на p - T -диаграмме) PbO_2 разлагается на $Pb_{12}O_{19}$ и газ. При давлении $4 \cdot 10^5$ Па (точка пересечения изотермы $t = 400$ °С с кривой 13 - 25 на p - T -диаграмме) $Pb_{12}O_{19}$ разлагается на Pb_3O_4 и газ. Pb_3O_4 в свою очередь при давлении $3 \cdot 10^2$ Па (точка пересечения изотермы $t = 400$ °С с кривой 1 - 14 на p - T -диаграмме) разлагается на PbO_T и газ, состоящий в основном из кислорода. При давлении, находящемся между сублимацией жидкого свинца и конгруэнтным испарением PbO_T (точка пересечения изотермы $t = 400$ °С с кривой 4 - 7 на p - T -диаграмме), в равновесии находятся $Ж_1$, PbO_T и газ. Конгруэнтное испарение PbO_T происходит при давлении $4 \cdot 10^7$ Па (точка пересечения изотермы $t = 400$ °С с кривой 5 - 9 на p - T -диаграмме).

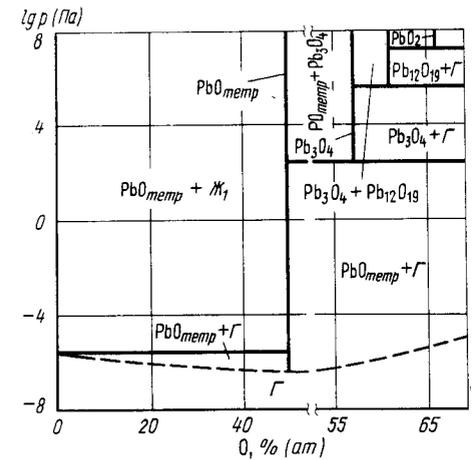


Рис. 682. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Pb - O при температуре 400 °С

КИСЛОРОД – ПРАЗЕОДИМ

Празеодим образует оксиды Pr_2O_3 (несколько модификаций), PrO_2 и PrO_x , где $x = 1,714; 1,778; 1,800; 1,818; 1,833$. Последние оксиды являются членами гомологического ряда $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$ с $n = 7, 9, 10, 11, 12$ и имеют очень узкие области гомогенности. Сведения о кристаллической структуре оксидов празеодима приведены в табл. 73 [1 – 5].

Таблица 73. Кристаллическая структура оксидов празеодима

Фаза	Структура	Параметры решетки			
		a, нм	b, нм	c, нм	α
A- Pr_2O_3 (θ)	Гексаг.	0,385	–	0,601	–
C- Pr_2O_3 (σ)	Кубич.	1,1152	–	–	–
H- Pr_2O_3	Гексагон. (2130 °C)	0,3975	–	0,631	–
$\text{PrO}_{1,714}$ (ι)	Ромбоэдр.	0,6741	–	–	99,28°
$\text{Pr}_{1,778}$ (Pr_9O_{16} , ξ)	Триклин.	0,5478	0,5482	0,5496	$\alpha = 90,15^\circ$ $\beta = 90,50^\circ$ $\gamma = 90,91^\circ$
$\text{PrO}_{1,800}$ ($\text{Pr}_{10}\text{O}_{18}$, ϵ)	"	0,5420	0,5482	0,5482	$\alpha = 90,28^\circ$ $\beta = 90,28^\circ$ $\gamma = 90,09^\circ$
$\text{PrO}_{1,818}$ ($\text{Pr}_{11}\text{O}_{20}$, δ)	"	0,5473	0,5474	0,5475	$\alpha = 90,09^\circ$ $\beta = 90,09^\circ$ $\gamma = 90,09^\circ$
PrO_2 (α)	Кубич.	0,5393	–	–	–

Различные модификации Pr_2O_3 испаряются конгруэнтно. Равновесная газовая фаза при этом состоит из молекул PrO , PrO_2 и атомов празеодима и кислорода. Основную часть общего давления составляет парциальное давление PrO , парциальное давление кислорода относительно мало [6].

Изотермы растворимости кислорода в сплавах $\text{PrO}_{1,50} - \text{PrO}_{1,85}$ представлены на рис. 684 [7, 8]. Горизонтальные площадки на изотермах рис. 684, а при температурах 865 – 998 °C определяют границы двухфазной области ($\theta + \iota$), при температурах 583 – 796 °C – двухфазной области ($\iota + \alpha$). Перегибы на изотермах при более низких температурах в области составов $\text{PrO}_{1,78} - \text{PrO}_{1,85}$ объясняются наличием ξ -, ϵ -, δ - и β -фаз. Из-за близости состава этих фаз точная интерпретация структуры изотерм в этой области затруднена. Изотермы растворимости кислорода рис. 684, б, в целом при температурах 500 – 900 °C хорошо совпадающие с изотермами рис. 684, а, характерны горизонтальной площадкой при температуре 1100 °C, соответствующей двухфазному ($\theta + \sigma$)-равновесию.

Равновесное давление кислорода в зависимости от температуры для сплавов состава $\text{PrO}_{1,60} - \text{PrO}_{1,71}$ показано на рис. 685 [9].

Фазовые равновесия в сплавах $\text{PrO}_{1,50} - \text{PrO}_{2,00}$ наиболее подробно изучены в работе [10]. Построенная в этой работе проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав показана на рис. 686. В более поздней работе

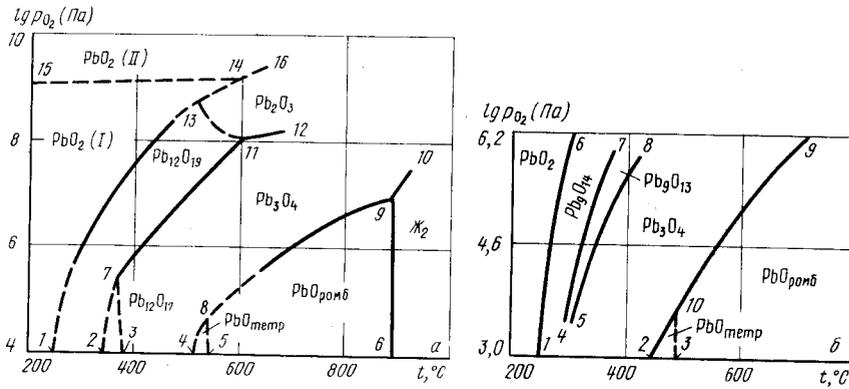


Рис. 683. p_{O_2} - T -диаграмма состояния системы Pb – O по данным [4] (а) и [8] (б)

Два варианта p_{O_2} - T -диаграмм состояния системы Pb – O приведены на рис. 683 [4, 8, 9].

На рис. 683, а диаграмма представлена в интервале давлений $10^4 - 10^{10}$ Па и температур 200 – 1000 °C [4]. Левее кривых 1 – 13 – 16 находятся области существования двух модификаций PbO_2 . Между кривыми 1 – 13, 13 – 11, 11 – 7 и 7 – 2 заключена область существования $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$. По линии 13 – 11 эта фаза граничит с Pb_2O_3 . Область Pb_3O_4 находится между кривыми 12 – 11, 11 – 7, 7 – 3, 4 – 8, 8 – 9 и 9 – 10. Область PbO_p ограничена кривыми 5 – 8, 8 – 9, 9 – 6. Правее кривых 6 – 9 и 9 – 10 находится жидкий оксид. Области существования $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$ и PbO_T , как и граница между двумя модификациями PbO_2 , нанесены ориентировочно.

Для меньшего интервала температур и давлений p_{O_2} - T -диаграмма показана на рис. 683, б [8]. Главной отличительной чертой диаграммы от предыдущей является предположение о существовании равновесных оксидов Pb_9O_4 ($5\text{PbO}_2 \cdot 4\text{PbO}$) и Pb_9O_{13} ($4\text{PbO}_2 \cdot 5\text{PbO}$). Области существования оксидов PbO_2 , Pb_3O_4 и PbO на диаграммах рис. 683, а и б удовлетворительно согласуются друг с другом и с данными других работ [9].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах/Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1980. – 711 с.
2. Swanson H.E., Enjat R.K.//Natl. Bur. Standards (U.S.) Circ. 1953. V. 11. P. 539.
3. Физико-химические свойства окислов/Под ред. Г.В.Самсонова. – М.: Металлургия, 1969. – 455 с.
4. Roy R.//Bull. Soc. Chim. France. 1965. P. 1065.
5. Чижиков Д.М., Казенас Е.К., Цветков Ю.В.//Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 5. С. 57.
6. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. – М.: Наука, – 342 с.
7. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K.//Can. Met. Quart. 1984. V. 23. P. 309 – 313.
8. Otto E.M.//J. Electrochem. Soc. 1966. V. 113. P. 525 – 527.
9. Хариф Я.Л., Синковский С.И., Нестерова И.Л., Тюрин Д.А., Брежнев В.Ю., Ковмуненко П.В.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1981. Т. 17. № 9. С. 1644 – 1647.

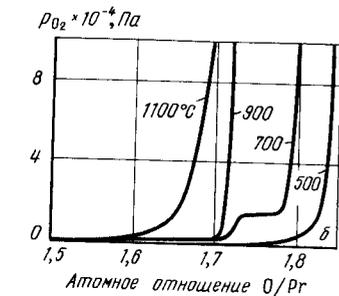
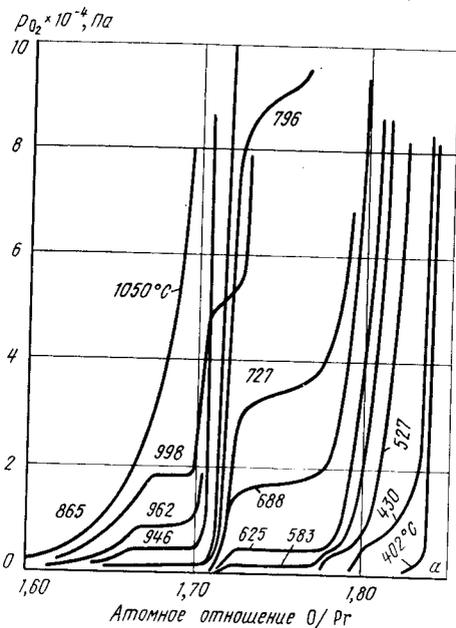


Рис. 684. Изотермы растворимости кислорода в сплавах $\text{PrO}_{1,50} - \text{PrO}_{1,85}$ по данным работ [7] (а) и [8] (б)

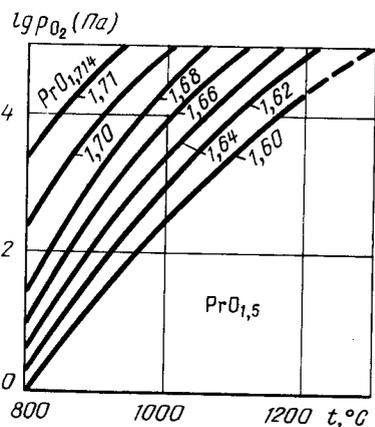


рис. 685. Зависимость равновесного давления кислорода от температуры для сплавов одинаковых составов в области $\text{PrO}_{1,60} - \text{PrO}_{1,71}$ (цифры у кривых соответствуют значению x в формуле PrO_x) [9]

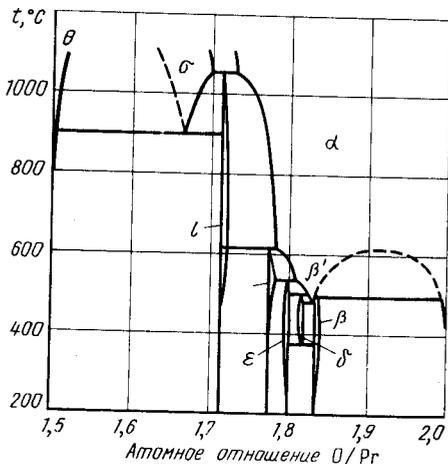


Рис. 686. Проекция линий максимальной растворимости в сплавах $\text{PrO}_{1,50} - \text{PrO}_{2,00}$ на плоскость температура - состав [10]

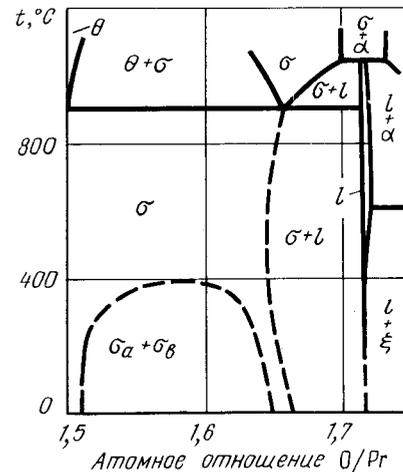


Рис. 687. Проекция линий максимальной растворимости в сплавах $\text{PrO}_{1,50} - \text{PrO}_{1,75}$ на плоскость температура - состав для стабильного (сплошные линии) и метастабильного (штриховые линии) состояния [11]

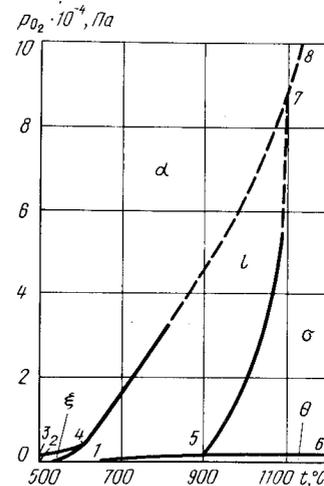


Рис. 688. $p_{\text{O}_2} - T$ -диаграмма состояния системы $\text{Pr} - \text{O}$ ($p_{\text{общ}} \gg p_{\text{O}_2}$)

[11] для участка $\text{PrO}_{1,50} - \text{PrO}_{1,75}$ предложена схема как стабильного, так и метастабильного равновесия (рис. 687). В метастабильном состоянии θ -фаза (А-форма Pr_2O_3) отсутствует, а σ -фаза (С-форма Pr_2O_3) занимает обширную область, расширяясь при низких температурах на σ_a - и σ_b -фазы.

На рис. 688 представлен участок $p_{\text{O}_2} - T$ -диаграммы состояния системы $\text{Pr} - \text{O}$, построенный с учетом данных [7 - 12]. Фаза θ существует только при низких давлениях (ниже кривой 1 - 5 - 6). Последняя кривая проходит через точку $t = 1100^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} \sim 10^3$ Па. Правее кривых 5 - 7 и 7 - 8 находится область существования σ -фазы, между кривыми 2 - 4, 4 - 7, 1 - 5 и 5 - 7 - область существования l -фазы, между кривыми 3 - 4 и 2 - 4 - область существования ξ -фазы, а выше кривых 3 - 4, 4 - 7 и 7 - 8 - область существования α -фазы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Foex M., Traverse J.P. // Bull. Soc. France Mineral. Crist. 1966. V. 86. P. 184 - 205.
2. Eyring L., Baenziger N.C. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. P. 428 - 433.
3. Foex M., Traverse J.P. // Rev. Intern. Hautes Temp. Refract. 1966. V. 3. P. 429 - 453.
4. Sawyer J.O., Hyde B.G., Eyring Z. // Bull. Soc. Chim. France. 1965. P. 1190 - 1199.
5. Sastry R.L.N., Mehrotra P.N., Rao C.N.R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 2167 - 2173.
6. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. - М.: Наука, 1976. - 342 с.
7. Ferguson R.E., Guth E.D., Eyring L. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 3890 - 3894.
8. Burnham D.A., Eyring L. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 4415 - 4424.
9. Wilbert Y., Duquesnoy A., Marion F. // Comp. Rend. 1967. V. C264. P. 316 - 319.

10. Hyde B.G., Bevan D.J.M., Eyring L. // Phil. Trans. Roy. Soc. London. 1965/66. V. A259. P. 583 – 614.
 11. Turcotte R.P., Warmkessel J.M., Tilley R.J.D., Eyring L. // J. Solid State Chem. 1971. V. 3. P. 265 – 272.
 12. Lott U., Rickert H., Keller C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V. 31. P. 3427 – 3426.

КИСЛОРОД – ПЛУТОНИЙ

Предельная растворимость кислорода в плутонии очень мала и при температуре 580 – 1150 °С составляет $3,8 \cdot 10^{-3}\%$ (ат.) [1].

Плутоний образует оксиды $PuO_{1,5}$ (A- Pu_2O_3 , B- Pu_2O_3); $PuO_{1,52}$ (C- Pu_2O_3 , α - Pu_2O_3); $PuO_{1,62}$ ($Pu_{1,61}$, C- Pu_2O_3 , α' - Pu_2O_3); PuO_{2-x} ($Pu_{1,98}$ – $Pu_{1,995}$). Оксид PuO , вероятно, метастабилен. Сведения о кристаллической структуре оксидов плутония приведены в табл. 74.

Таблица 74. Кристаллическая структура оксидов плутония

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм		Источник
		a	c	
$PuO_{1,5}$	Гексагон.	0,3841	0,5958	[2]
$PuO_{1,52}$	Кубич.	1,103 – 1,107	–	[2]
$PuO_{1,62}$	"	0,5409	–	[3]
PuO_{2-x}	"	0,53960	–	[4]

Оксиды плутония испаряются в основном в виде молекул PuO , PuO_2 и атомов плутония. Даже над высшим оксидом плутония PuO_{2-x} доля кислорода в равновесном газе ничтожна мала [5].

Температурные зависимости парциального давления газа при температурах 1700 – 2140 °С над смесями Pu_2O_3 + $PuO_{1,62}$ имеют вид [3]:

$$\lg p_{Pu} (\text{Па}) = -24090/T + 10,275,$$

$$\lg p_{PuO} (\text{Па}) = -25860/T + 12,105,$$

$$\lg p_{PuO_2} (\text{Па}) = -27575/T + 10,695.$$

Равновесный газ над диоксидом плутония состава $PuO_{1,92}$ состоит из PuO и PuO_2 . При температурах 1377 – 1827 °С парциальные давления этих видов молекул равны [6]:

$$\lg p_{PuO} (\text{Па}) = -29260/T + 12,50,$$

$$\lg p_{PuO_2} (\text{Па}) = -27800/T + 13,09.$$

Зависимость равновесного давления пара от состава оксидов плутония при температурах 1527, 1727 и 1927 °С показана на рис. 689, на котором пунктирной линией обозначены составы конгруэнтно испаряющихся оксидов [7].

Парциальное давление различных видов атомов и молекул в газе над сплавами

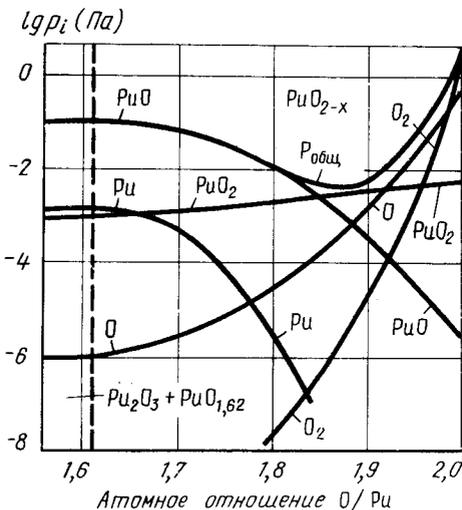
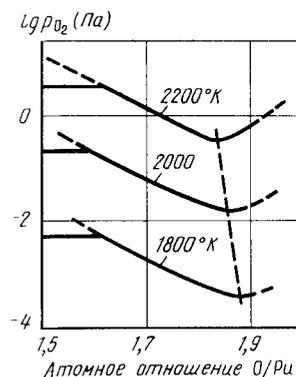


Рис. 689. Зависимость равновесного давления пара от состава оксидов плутония (пунктирной линией обозначены составы конгруэнтно испаряющихся оксидов)

Рис. 690. Зависимость парциальных давлений от состава сплавов $PuO_{1,55}$ – PuO_2 при температуре 1697 °С [6]

составов $PuO_{1,55}$ – $PuO_{2,00}$ при температуре 1697 °С показано на рис. 690. Над двухфазными сплавами (A- Pu_2O_3 + $PuO_{1,62}$) равновесный газ состоит в основном из молекул PuO . По мере увеличения кислорода в фазе PuO_{2-x} парциальное давление PuO и Pu уменьшается, O_2 и O увеличивается, а PuO_2 остается почти неизменным. Последний сорт молекул преобладает в газе над конгруэнтно испаряющимся составом $PuO_{1,85}$. Общее давление газа над конгруэнтно испаряющимся составом минимально среди всех сплавов системы $Pu - O$.

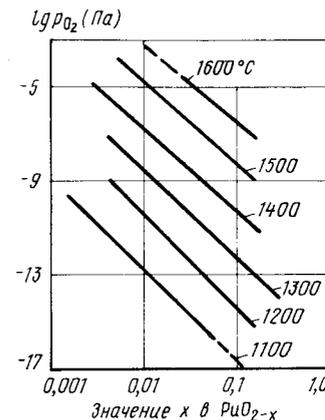


Рис. 691. Изотермы растворимости кислорода в нестехиометрическом оксиде плутония [8]

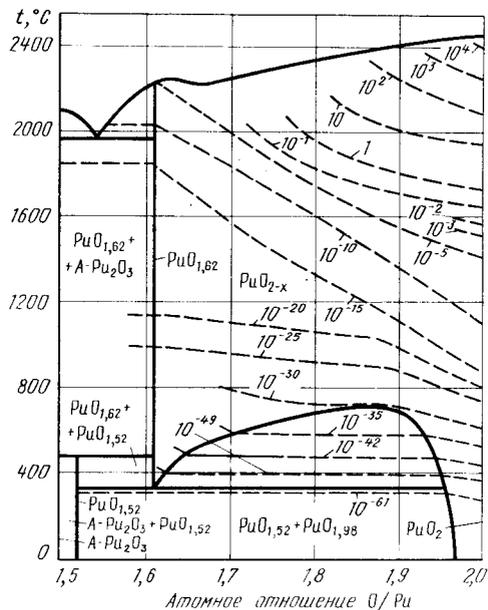


Рис. 692. Проекция линий максимальной растворимости системы $\text{Pu} - \text{O}$ на плоскость температура - состав (пунктирными линиями обозначены изобары растворимости кислорода; цифры у кривых - давление в Па) [9]

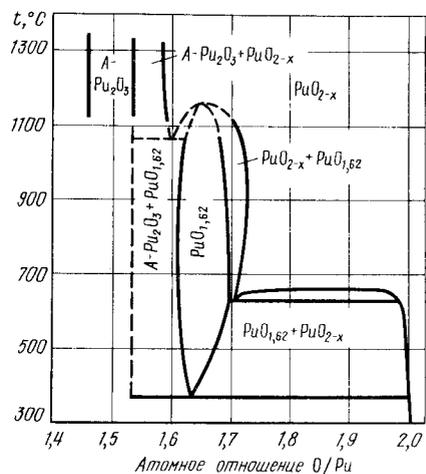
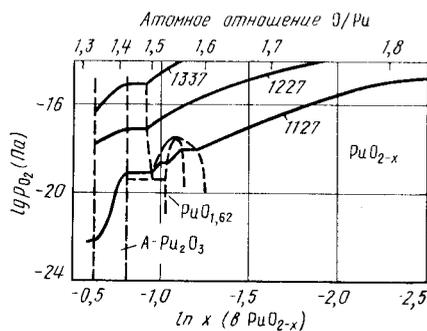


Рис. 693. Проекция линий максимальной растворимости в сплавах $\text{PuO}_{1,4} - \text{PuO}_{2,0}$ по данным [13]

Рис. 694. Изотермы растворимости кислорода в сплавах $\text{PuO}_{1,3} - \text{PuO}_{1,8}$ [13]



Изотермы растворимости кислорода в нестехиометрическом $\text{PuO}_2 - x$ представлены на рис. 691 [8].

Участок линий максимальной растворимости системы $\text{Pu} - \text{O}$ на плоскость температура - состав показан на рис. 692 [9]. На этом рисунке пунктирными линиями обозначены изобары растворимости кислорода. При меньшем, чем это показано на рис. 692, содержании кислорода оксид Pu_2O_3 находится в равновесии с жидкими и твердыми растворами кислорода в плутонии.

В более поздних работах [10 - 13] для сплавов $\text{PuO}_{1,5} - \text{PuO}_{1,75}$ предложен более подробный вариант фазовых равновесий (рис. 693), основанный, в частности, на анализе изотерм растворимости кислорода в этих сплавах (рис. 694) [13]. Основное отличие вариантов диаграммы рис. 692 и 693 заключается в наличии на последней замкнутой области гомогенности фазы $\text{PuO}_{1,62}$.

Из-за отсутствия точных данных об общем равновесном давлении над двухфазными сплавами достоверный вариант p - T -диаграммы состояния системы $\text{Pu} - \text{O}$ представить трудно.

Сведения о равновесном парциальном давлении кислорода позволяют предложить p_{O_2} - T -диаграмму состояния этой системы (рис. 695).

На p_{O_2} - T -диаграмме между кривыми 3 - 5 и 5 - 4 заключена область существования твердых растворов кислорода в плутонии, а ниже и правее кривых 4 - 5, 5 - 13 - 12 - 14 - 15 - жидких растворов кислорода в плутонии. Кривая 13 - 12 - 14 - 15

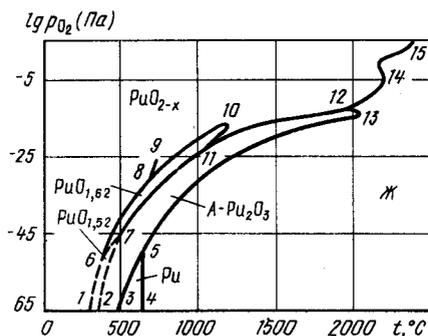


Рис. 695. p_{O_2} - T -диаграмма состояния системы $\text{Pu} - \text{O}$ ($p_{\text{общ}} \geq 10^4$ Па)

построена с использованием данных рис. 4. Точка 13 рис. 7 соответствует плавлению Pu_2O_3 , точка 12 - эвтектике $\text{Pu}_2\text{O}_3 + \text{PuO}_2 - x$, точки 14 и 15 - максимумам на температурах плавления $\text{PuO}_2 - x$.

Между кривыми 2 - 7, 7 - 11, 11 - 12, 12 - 13, 13 - 5 и 5 - 3 заключена область $\text{A-Pu}_2\text{O}_3$, а между кривыми 1 - 6, 6 - 7 и 7 - 2 - область $\text{PuO}_{1,52}$. Точка 6 соответствует перитектоидной реакции $\text{PuO}_{1,52} \rightleftharpoons \text{PuO}_{1,62} \rightleftharpoons \text{PuO}_2 - x$, точка 7 - эвтектоидной реакции $\text{A-Pu}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{PuO}_{1,62} \rightleftharpoons \text{PuO}_{1,52}$, точка 8 - монотектоидной реакции $\text{PuO}_{1,62} \rightleftharpoons \text{PuO}_{1,7} \rightleftharpoons \text{PuO}_2$. Область существования оксида $\text{PuO}_{1,62}$ ограничена кривыми 6 - 8, 8 - 10, 10 - 11, 11 - 7 и 7 - 6. Правее и выше кривых 1 - 6, 6 - 8, 8 - 10, 10 - 11, 11 - 12, 12 - 14 - 15 находится оксид $\text{PuO}_2 - x$. Кривая 8 - 9 обозначает расслоение $\text{PuO}_2 - x$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах/Пер. с нем.; под ред. Б.В.Линчевского. - М.: Металлургия, 1980. - 711 с.

2. Cardner E.R., Martin T.L., Street R.S. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1065. V. 27. P. 541.
3. Chikaila T.D., McNeilly C.E., Skavdahl R.E. // J. Nucl. Mater. 1964. V. 12. P. 131.
4. Gmelin Handbuch. 1972. Bd 4. Teil 4. S. 19.
5. Казенас Е.К., Чижииков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. – М.: Наука, 1976. – 342 с.
6. Ackermann R.J., Fairloth R.L., Rand M.H. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 3698.
7. Ohse R.W., Ciani C. // Thermodyn. Nucl. Mater. Proc. Symp. Wien. 1967. P. 545.
8. Atlas L.M., Schlehman G.J. Plutonium 1965. Proc. 3rd. Intern. Conf. London, 1967. 838 P.
9. Riley B. // Sci. Ceram. 1970. V. 5. P. 83.
10. Boivineau J.-C. // J. Nucl. Mater. 1976. V. 60. P. 31 – 38.
11. Besmann T.M., Lindemer T.B. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1981. V. 43. P. 981; J. Nucl. Mater. 1985. V. 130. P. 489; 1986. V. 137. P. 297.
12. Potter P.E., Rand M.H. // High Temp. Sci. 1980. V. 18. P. 315.
13. Besmann T.M. // J. Nucl. Mater. 1987. V. 144. P. 141 – 150.

КИСЛОРОД – СКАНДИЙ

Предельная растворимость кислорода в α -скандии увеличивается с $\sim 2,5$ % (ат.) при комнатной температуре до ~ 16 % (ат.) при 1130 °С; в β -скандии предельная растворимость при температуре 1560 °С составляет ~ 33 % (ат.) [1].

Скандий образует один устойчивый оксид: Sc_2O_3 , имеющий о.ц.к. решетку с параметром $a = 0,9845$ нм [2].

В равновесном газе над Sc_2O_3 обнаружены молекулы ScO , атомы Sc и O . Основную часть общего давления составляет парциальное давление ScO , для которого [3]

$$\lg p_{ScO} (\text{Па}) = -32800/T + 12,13 \quad (2127 - 2297 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Проекция линий максимальной растворимости системы $Sc - O$ на плоскость температура – состав показана на рис. 696 [1].

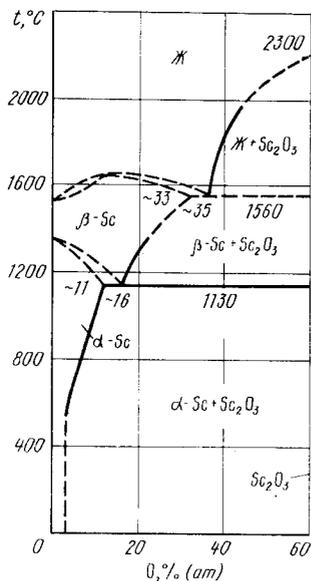


Рис. 696. Проекция линий максимальной растворимости системы $Sc - O$ на плоскость температура – состав [1]

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Купрашвили И.С., Наумкин О.П., Савицкий Е.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5. № 12. С. 2123 – 2127.
2. Гордиенко С.П., Феночка Б.В., Викман Г.Ш. Термодинамика соединений лантаноидов. – Киев: Наукова думка, 1979. – 374 с.
3. Семенов Г.А. // ЖНХ. 1965. Т. 10. С. 2390.

КИСЛОРОД – ОЛОВО

Растворимость кислорода в жидком олове в зависимости от температуры и давления выражается уравнением [1 – 3]

$$\lg c_O [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{O_2} - 3,96 + 9460/T \quad (500 - 1000 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Предельная растворимость кислорода в жидком олове составляет [1, 4]

$$\lg c_{O, \text{max}} [\% (\text{ат.})] = 4,26 - 5770/T \quad (536 - 1100 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Олово образует только один термодинамически стабильный в широком интервале температур и давлений оксид: SnO_2 . Этот оксид имеет тетрагональную решетку с параметрами: $a = 0,4737$ нм, $c = 0,3185$ нм. Остальные оксиды (несколько модификаций SnO , Sn_2O_6 , Sn_3O_4 , Sn_2O_3) либо нестабильны, либо условия их стабильного существования точно не установлены [5 – 7].

Газ, находящийся в равновесии со смесями Sn (ж) + SnO_2 (тв), состоит из молекул Sn_nO_n (где $n = 1, 2, 3, 4$). Парциальные давления Sn_nO_n при различных температурах приведены в табл. 75 [8].

Испарение SnO_2 происходит конгруэнтно. Основными видами молекул в газовой фазе являются SnO , O_2 и Sn_2O_2 [8 – 11].

Парциальные давления в равновесном газе над SnO_2 при различных температурах приведены в табл. 76 [8].

Таблица 75. Парциальные давления Sn_nO_n над смесью Sn (ж) + SnO_2 (тв)

$t, ^\circ\text{C}$	$\lg p$ (Па)			
	SnO	Sn_2O_2	Sn_3O_3	Sn_4O_4
807	-11,09	-10,91	-11,42	-11,42
818	-11,96	-10,73	-11,24	-11,42
822	-10,92	-10,68	-11,41	-11,19
843	-10,66	-10,44	-11,05	-10,98
844	-10,63	-10,27	-10,84	-10,57
880	-10,24	-10,17	-10,36	-10,15
898	-10,02	-9,83	-10,48	-10,46
915	-9,88	-9,80	-9,92	-9,79
921	-9,78	-9,29	-10,03	-9,88

Таблица 76. Парциальные давления SnO, O₂ и Sn₂O₂ над SnO₂ (тв)

t, °C	lgp (Па)		
	SnO	O ₂	Sn ₂ O ₂
981	-12,18	-13,00	-
996	-11,88	-12,63	-
1017	-11,53	-12,31	-
1048	-11,23	-11,92	-
1094	-10,71	-11,33	-
1130	-10,12	-10,80	-12,00
1140	-10,07	-10,69	-11,79
1258	-9,10	-9,67	-10,67
1265	-8,90	-9,53	-10,39

Диаграмму состояния системы Sn – O, приведенную в [5] и уточненную в [12] (рис. 697), можно трактовать как изобарное сечение при давлении 10⁵ Па. Из этой диаграммы следует, что конгруэнтно испаряются не только твердый и жидкий SnO₂, но и жидкость, по составу близкая к SnO.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить схему p–T-диаграммы состояния системы Sn – O (рис. 698).

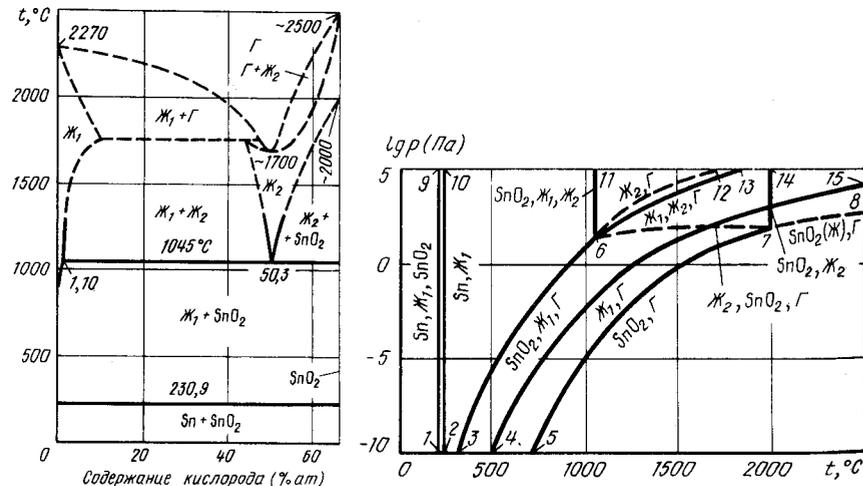
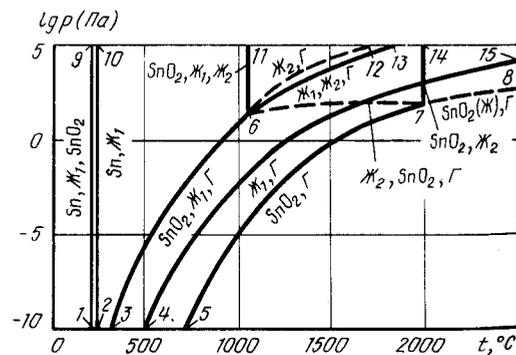


Рис. 697. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Sn – O при давлении 10⁵ Па [12]

Рис. 698. p–T-диаграмма состояния системы Sn – O



Кривая 4 – 15 на p–T-диаграмме соответствует равновесному давлению пара над жидким оловом. На продолжении этой кривой при низких давлениях и температуре 232 °C находится тройная точка олова, из которой выходит кривая 2 – 10 плавления олова. Из этой же точки выходит кривая трехфазного равновесия Sn ⇌ Ж₁ ⇌ Г, которая заканчивается в точке четырехфазного равновесия Sn ⇌ SnO₂ ⇌ Ж₁ ⇌ Г. Эта точка расположена при более низких давлениях, чем это указано на рис. 698. Кислород мало влияет на температуру плавления олова, поэтому кривая 1 – 9 равновесия трех конденсированных фаз Sn ⇌ Ж₁ ⇌ SnO₂ практически сливается с кривой 2 – 10. Из точки четырехфазного равновесия Sn ⇌ SnO₂ ⇌ Ж₁ ⇌ Г выходит и кривая 3 – 6 трехфазного равновесия SnO₂ ⇌ Ж₁ ⇌ Г. Участок этой кривой, построенный по экспериментальным данным [8], заканчивается в точке б (температура 1045 °C, давление ~ 20 Па) четырехфазного равновесия SnO₂ ⇌ Ж₁ ⇌ Ж₂ ⇌ Г.

Из точки б, кроме кривой б – 3, выходят еще три кривые трехфазных равновесий. Вертикальная кривая б – 11 обозначает равновесие конденсированных фаз SnO₂ ⇌ Ж₁ ⇌ Ж₂, кривая б – 13 равновесия Ж₁ ⇌ Ж₂ ⇌ Г построена с использованием экстраполяции экспериментальных данных [8], кривая б – 7 равновесия Ж₂ ⇌ SnO₂ ⇌ Г нанесена ориентировочно. Кривая б – 12 соответствует одновариантному равновесию Ж₂ ⇌ Г. Эта кривая конгруэнтного испарения жидкости на основе оксида олова проходит через точку с координатами: температура ~ 1700 °C, давление 10⁵ Па [5, 12]. Эта кривая может заканчиваться как в точке б, так и в любой другой точке, принадлежащей кривой б – 13 (при температурах ниже 1700 °C).

В точке 7 (температура 2000 °C, давление ~ 10² Па) имеет место равновесие SnO₂ ⇌ Ж₂ ⇌ Г. Эта точка обозначает конгруэнтное испарение SnO₂ и плавление. Конгруэнтному плавлению отвечает кривая 7 – 14, конгруэнтному испарению жидкого SnO₂ – кривая 7 – 8, а твердого SnO₂ – кривая 7 – 5. Последняя кривая построена по экспериментальным данным [8].

Нетрудно убедиться, что изобарное сечение рис. 697 находится в полном соответствии с p–T-диаграммой рис. 698. Действительно, изобара p = 10⁵ Па (верхняя ордината рис. 698) пересекает кривые трехфазных равновесий 1 – 9 (Sn ⇌ Ж₁ ⇌ SnO₂), б – 11 (SnO₂ ⇌ Ж₁ ⇌ Ж₂), б – 13 (Ж₁ ⇌ Ж₂ ⇌ Г), кривые плавления олова 2 – 10, SnO₂ 7 – 14 и кривую б – 12 конгруэнтного испарения Ж₂ как раз при тех температурах, какие указаны на рис. 697 (исключение составляет температура испарения жидкого олова, которая, по данным [13], выше, чем это представлено на рис. 697).

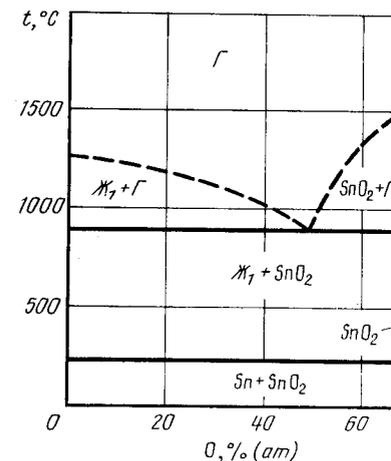


Рис. 699. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Sn – O при давлении 1 Па

Область гомогенности Ta_2O_5 очень узкая и давление пара над стехиометрическим Ta_2O_5 , вероятно, мало отличается от давления пара над смесями $Ta + Ta_2O_5$. Вопрос о том, испаряется Ta_2O_5 конгруэнтно или инконгруэнтно, остается открытым [4].

На проекции линий максимальной растворимости системы $Ta - O$ на плоскость температура - состав (рис. 701), предложенной в работе [5], нанесены области α -твердого раствора кислорода в тантале, жидких растворов на основе металла $Ж_1$ и на основе оксида $Ж_2$. Температура конгруэнтного плавления Ta_2O_5 принята равной $2000^\circ C$.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить вариант участка $p-T$ -диаграммы состояния системы $Ta - O$ (рис. 702). На этой диаграмме кривые 2 - 7 и 7 - 8 представляют давление пара над чистым твердым и жидким танталом [6], а кривая 7 - 13 - плавление тантала.

В точке 3 (температура $1550^\circ C$, давление $3 \cdot 10^{-4}$ Па) осуществляется четырехфазное равновесие $\alpha \rightleftharpoons Ta_2O_5 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: практически вертикальная кривая 3 - 10 равновесия конденсированных фаз $\alpha-Ta_2O_5 \rightleftharpoons Ж_2$; построенные по экспериментальным данным [3] кривые 3 - 1 ($\alpha \rightleftharpoons Ta_2O_5 \rightleftharpoons \Gamma$) и 3 - 4 ($\alpha \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$), а также нанесенная ориентировочно кривая 3 - 5 ($Ta_2O_5 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая заканчивается в точке 5 равновесия $Ta_2O_5 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Конгруэнтное плавление Ta_2O_5 обозначено кривой 5 - 12. При построении схемы $p-T$ -диаграммы принято, что Ta_2O_5 испаряется инконгруэнтно, с разложением на $Ж_2$ и газ. В этом варианте испарение Ta_2O_5 не имеет собственной кривой на $p-T$ -диаграмме. Нанесенная ориентировочно кривая 5 - 6 обозначает разложение насыщенного кислородом Ta_2O_5 на $Ж_2$ и газ.

В точке 4 (температура $1880^\circ C$, давление 10^{-2} Па) в равновесии находятся четыре фазы α , $Ж_1$, $Ж_2$ и газ. Из этой точки, кроме уже упомянутой кривой 4 - 3, выходят кривые трехфазных равновесий 4 - 11 ($\alpha \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2$), 4 - 7 ($\alpha \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons \Gamma$) и 4 - 9 ($Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$). Нанесенная ориентировочно последняя кривая должна заканчиваться в критической точке расслоения двух жидкостей, точное положение которой не установлено.

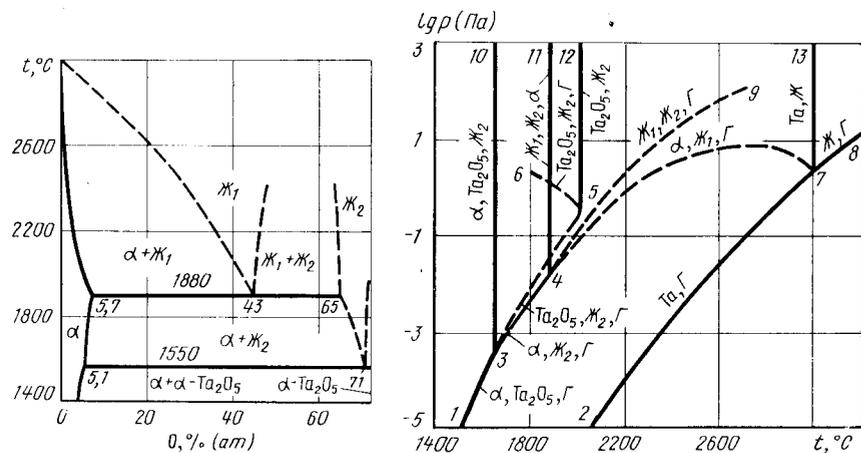


Рис. 701. Проекция линий максимальной растворимости системы $Ta - O$ на плоскость температура - состав [5]

Рис. 702. $p-T$ -диаграмма состояния системы $Ta - O$

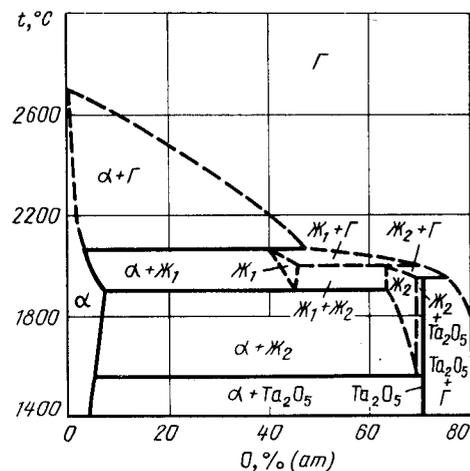


Рис. 703. Изобарное сечение диаграммы состояния системы $Ta - O$ при давлении $0,1$ Па

Изобарное сечение диаграммы состояния системы $Ta - O$ при давлении $0,1$ Па показано на рис. 703. Изобара $p = 0,1$ Па пересекает на $p-T$ -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: 3 - 10, 4 - 11, 3 - 5, 4 - 9 и 4 - 7. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 703 пять горизонталей безвариантных реакций. В эвтектическом ($\alpha \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons Ta_2O_5$) и монотектическом ($\alpha \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2$) равновесных участочках фазы тех же составов и при тех же температурах, что и на рис. 701, так как давление $0,1$ Па больше равновесного давления над всеми этими фазами. При температуре $\sim 1950^\circ C$ (точка пересечения изобары $p = 0,1$ Па с кривой 3 - 5 на $p-T$ -диаграмме) Ta_2O_5 разлагается на $Ж_2$, близкую по составу к Ta_2O_5 , и газ. При температуре $\sim 2000^\circ C$ (точка пересечения изобары $p = 0,1$ Па с кривой 4 - 9 на $p-T$ -диаграмме) $Ж_2$, содержащая $\sim 63\%$ (ат.) O , разлагается на $Ж_1$ с $\sim 55\%$ (ат.) O и газ. При температуре $\sim 2050^\circ C$ (точка пересечения изобары $p = 0,1$ Па с кривой 4 - 7 на $p-T$ -ди-

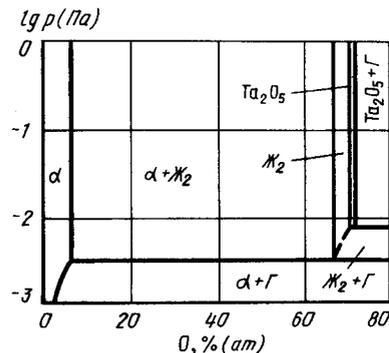


Рис. 704. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $Ta - O$ при температуре $1800^\circ C$

аграмме J_1 , содержащая ~ 40 % (ат.) O, разлагается на α -твердый раствор, содержащий ~ 4 % (ат.) O, и газ. При давлении 0,1 Па и J_2 , и особенно J_1 существуют в очень узком интервале давлений и концентрации кислорода. Чистый твердый тантал при давлении 0,1 Па испаряется при температуре 2700 °С.

На изотермическом сечении диаграммы состояния системы Ta – O при температуре 1800 °С (рис. 704) две горизонтали безвариантных реакций. При давлении $\sim 7 \cdot 10^{-3}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1800$ °С с кривой 3 – 5 на p - T -диаграмме) Ta_2O_5 разлагается на J_2 близкого с Ta_2O_5 состава и газ. При давлении $3 \cdot 10^{-3}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1800$ °С с кривой 3 – 4 на p - T -диаграмме) J_2 , содержащая ~ 66 % (ат.) O, разлагается на α -твердый раствор и газ. В условиях трехфазного равновесия α -твердый раствор содержит ~ 6 % (ат.) O. С дальнейшим понижением давления растворимость кислорода в нем уменьшается в соответствии с приведенным выше уравнением.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Jehn H., Fromm E. // Metall. 1972. Bd 26. S. 1007.
2. Lehovec K. // J. Less-Common Metals. 1974. V. 7. P. 397 – 410.
3. Smoes S., Drowart J. // J. Chem. Thermodynamics. 1976. V. 8. P. 225 – 239.
4. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. – М.: Наука, 1976. – 342 с.
5. Jehn H., Olzi E. // J. Less-Common Metals. 1972. V. 27. P. 293.
6. Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Metal. Quart. 1984. V. 23. P. 309 – 313.

КИСЛОРОД – ТЕРБИЙ

Тербий образует оксиды Tb_2O_3 (несколько модификаций): два оксида из ряда Tb_2nO_{2n-2} ($n = 7, Tb_7O_{12}, TbO_{1,714}$, ι -фаза и $n = 11, Tb_{11}O_{20}, TbO_{1,818}$, δ -фаза) и TbO_2 (α -фаза). Сведения о кристаллической структуре оксидов тербия приведены в табл. 77 [1 – 5].

Равновесный газ над Tb_2O_3 состоит из молекул TbO , TbO_2 , атомов тербия и кислорода. Основную долю от общего давления составляет парциальное давление TbO , парциальное давление кислорода относительно очень мало. Парциальное давление TbO при 2000 °С составляет $\sim 10^{-2}$ Па [6], а в интервале 2160 – 2360 °С меняется от 0,63 до 10 Па [7].

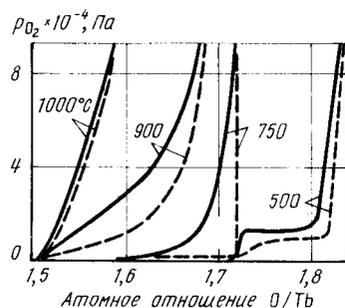


Рис. 705. Изотермы растворимости кислорода в сплавах $TbO_{1,50} - TbO_{1,85}$ (сплошные линии – окисление, пунктирные – восстановление) [8]

Таблица 77. Кристаллическая структура оксидов тербия

фаза	Структура	Параметры решетки			
		a, нм	b, нм	c, нм	α
$B-Tb_2O_3$	Моноклин.	1,404	0,3541	0,8725	100,06°
$C-Tb_2O_3$	Кубич.	1,0730	–	–	–
$H-Tb_2O_3$	Гексагон. (2250 °С)	0,384	–	0,613	–
$TbO_{1,714}$ (ι -фаза)	Ромбоэдр.	0,6509	–	–	99°,21'
$TbO_{1,818}$ (δ -фаза)	Триклин.	0,5287	0,5287	0,5287	$\alpha = 90,58^\circ$ $\beta = 90,58^\circ$ $\gamma = 90,00^\circ$
TbO_2 (α -фаза)	Кубич.	0,5219	–	–	–

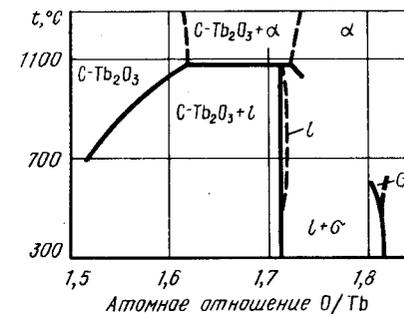
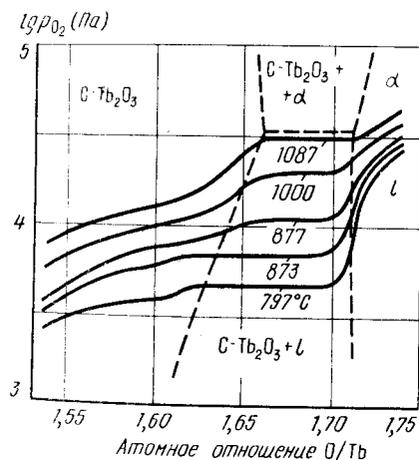


Рис. 706. Изотермы растворимости кислорода в сплавах $TbO_{1,543} - TbO_{1,740}$ [10] (пунктирными линиями обозначены фазовые границы)

Рис. 707. Проекция линий максимальной растворимости системы Tb – O на плоскость температура – состав

Изотермы растворимости кислорода в сплавах $TbO_{1,50} - TbO_{1,85}$, характеризующие наличие гистерезиса при окислении и восстановлении, приведены на рис. 705 [8]. Горизонтальная площадка на изотерме $t = 500$ °С соответствует двухфазному равновесию ($\iota + \delta$). Явление гистерезиса обнаружено также при переходе оксида Tb_2O_3 в ι -фазу в работе [9]. Ниже приведены полученные в этой работе соотношения между равновесным давлением кислорода и температурой двухфазного равновесия $Tb_2O_3 \rightleftharpoons \iota$ и величина температурного гистерезиса:

Температура, °С ..	964	940	900	730
Давление кислорода, Па	$6,4 \cdot 10^4$	$4,3 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^4$	$4,4 \cdot 10^2$
$T, ^\circ\text{C}$	60	64	75	110

Наиболее подробно зависимость равновесного давления кислорода от температуры в области $\text{TbO}_{1,913} - \text{TbO}_{1,740}$ исследована в работе [10]. Изотермы растворимости кислорода, пересчитанные из экспериментальной зависимости $\Delta G_{\text{O}_2} = f(T)$ этой работы, приведены на рис. 706. На этом же рисунке пунктиром обозначены границы одно- и двухфазных областей. Значения равновесных давлений горизонтальных участков изотерм рис. 706 хорошо согласуются с данными работы [9]. Изгибы на изотермах рис. 706 в области $\text{TbO}_{1,60}$ интерпретированы как распад твердых растворов на основе $\text{C-Tb}_2\text{O}_3$ [10].

На рис. 707 приведен участок проекции максимальной растворимости системы Tb - O на плоскость температура - состав. На диаграмме рис. 707 учтен перитектоидный распад α -фазы на $\text{C-Tb}_2\text{O}_3$ и α -фазу, обнаруженный в работе [10] при температуре 1087 °С. Границы двухфазных ($\text{C-Tb}_2\text{O}_3 + \alpha$)- и ($\alpha + \sigma$)-областей нанесены с учетом рекомендаций [8], а также положения горизонтальных участков изотерм рис. 705 и 706.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Hoekstra H.R. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. P. 754 - 757.
2. McCarthy G.J. // J. Appl. Crystallogr. 1971. V. 4. P. 399 - 400.
3. Foex M., Traverse J.P. // Rev. Intern. Hautes Temp. Refract. 1966. V. 3. P. 429 - 453.
4. Baenzigir N.C., Eick H.A., Schuldt H.S., Eyring L. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 2219 - 2223.
5. Burnham D.A., Eyring L., Kordis J. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 4424 - 4431.
6. Гордиенко С.П., Феночка Б.В., Виксман Г.И. Термодинамика соединений лантаноидов. - Киев: Наукова думка, 1979. - 373 с.
7. Benezech G., Foex M. // Compt. Rend. 1969. V. 268. P. 2315 - 2318.
8. Kordis J., Eyring L. // J. Phys. Chem., 1968. V. 72. P. 2044 - 2054.
9. Knittel D.H., Pack S.P., Lin S.H., Eyring L. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 134.
10. Васильева И.А., Герасимов Я.И., Майорова А.Ф., Первова И.В. // ДАН СССР. 1975. Т. 221. № 4. С. 865 - 867.

КИСЛОРОД - ТОРИЙ

Предельная растворимость кислорода в тории составляет [1].

$$\lg c_{\text{O}, \text{max}} [\% (\text{ат.})] = 2,15 - 4450/T (1000 - 1400 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Торий образует один устойчивый оксид: ThO_2 . Этот оксид имеет г.ц.к. решетку с параметром $a = 0,55973 \text{ нм}$ [2].

При испарении ThO_2 в газе обнаружены молекулы ThO_2 , ThO , атомы Th и O. Оксид ThO_2 испаряется конгруэнтно. Состав конгруэнтно испаряющегося оксида изменяется от практически стехиометрического при низких температурах до $\text{ThO}_{1,993}$ при 2500 °С (рис. 708) [3]. Несмотря на то что область гомогенности ThO_2 незначительна (температурная зависимость ее нижнего предела обозначена кривой 2 на рис. 708), общее равновесное давление газа при переходе от нижней границы гомогенности к конгруэнтно испаряющемуся составу существенно уменьшается. Так, при

$\lg x (\text{в } \text{ThO}_{2-x})$

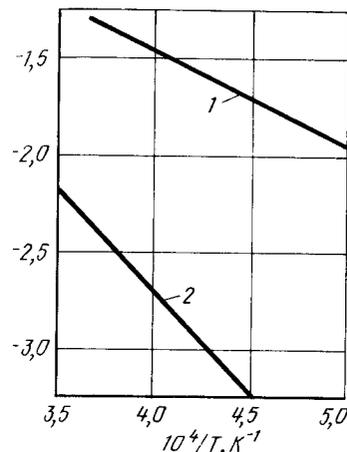


Рис. 708. Зависимость от температуры состава конгруэнтно испаряющегося диоксида тория (1) и нижней границы его гомогенности (2) [3]

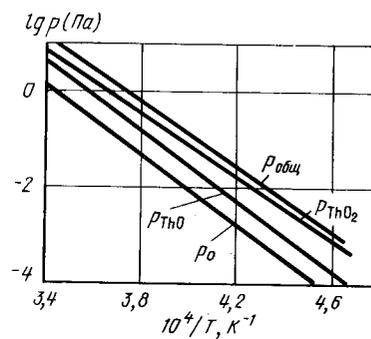


Рис. 709. Температурная зависимость равновесного давления газа над конгруэнтно испаряющимся диоксидом тория [4]

2330 °С на нижней границе гомогенности оно равно $\sim 30 \text{ Па}$, а у конгруэнтно испаряющегося состава $\sim 0,3 \text{ Па}$ [3].

Равновесное давление газа среди всех сплавов системы Th - O минимально у конгруэнтно испаряющегося диоксида тория. Основную часть давления в его равновесном газе создают молекулы ThO_2 (рис. 709). Температурная зависимость общего и парциальных давлений газа для этого случая в интервале 2130 - 2530 °С составляет [4, 5]:

$$\lg p_{\text{общ}} (\text{Па}) = -35070/T + 12,96,$$

$$\lg p_{\text{ThO}_2} (\text{Па}) = -34400/T + 12,64,$$

$$\lg p_{\text{ThO}} (\text{Па}) = -37920/T + 13,70,$$

$$\lg p_{\text{O}} (\text{Па}) = -37920/T + 13,10.$$

При диссоциации диоксида тория, т.е. в условиях его равновесия с жидким раствором кислорода в тории, основную часть равновесного давления составляют пары ThO , гораздо меньшую пары Th и совсем незначительную - атомарного кислорода (рис. 710) [5].

Для температурной зависимости парциального давления ThO , которое без большой ошибки может быть принято и за общее давление, справедливо уравнение [5]

$$\lg p_{\text{ThO}} (\text{Па}) = -28630/T + 12,58 (1750 - 2150 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Парциальное давление пара тория, показанное на рис. 710, практически совпадает с давлением пара над чистым торием [6]. Другими словами, растворение кислорода в жидком тории не приводит к изменению парциального давления тория.

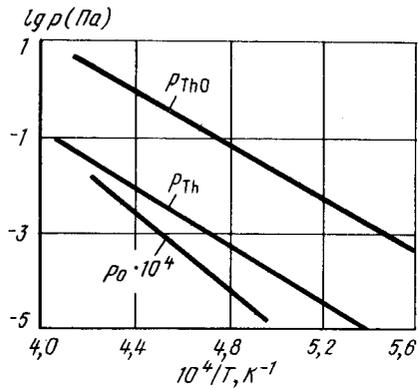


Рис. 710. Температурная зависимость равновесного давления газа над смесью $\text{ThO}_2 + \text{Th}$ (Ж) [5]

Рис. 711. Проекция линий максимальной растворимости системы $\text{Th} - \text{O}$ на плоскость температура – состав [7]

Фазовые равновесия в конденсированном состоянии наиболее полно изучены в работе [7], в которой предложена проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (рис. 711). Фазовое превращение насыщенных кислородом α - и β -твердых растворов происходит при температуре 1370 ± 30 °С, что мало отличается от температуры фазового превращения чистого тория. Эвтектичес-

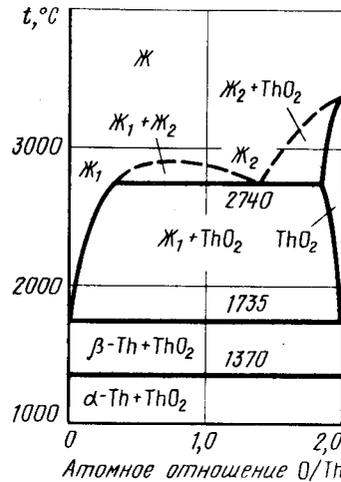
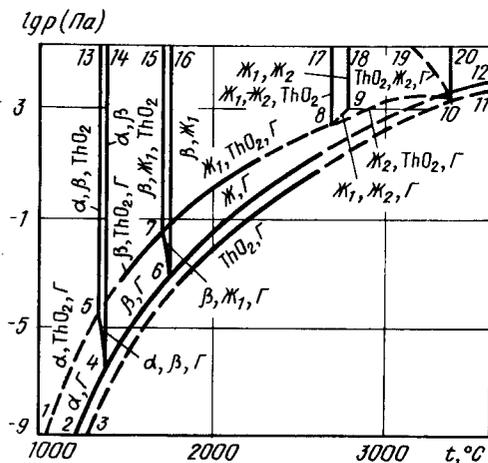


Рис. 712. p - T -диаграмма состояния системы $\text{Th} - \text{O}$

кая температура равна 1735 ± 20 °С (температура плавления чистого тория – 1754 °С). Состав эвтектики $\text{ThO}_{0,016} \pm 0,005$. Монотектическая температура 2740 ± 100 °С, состав жидких фаз, участвующих в монотектическом равновесии, $\text{ThO}_{0,40}$ и $\text{ThO}_{1,5}$.

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить p - T -диаграмму состояния системы $\text{Th} - \text{O}$ (рис. 712). На этой диаграмме кривые 2 – 4, 4 – 6 и 6 – 12 относятся к равновесию чистого твердого и жидкого тория с газом. Кривые 4 – 14 и 6 – 16 обозначают $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -переход и плавление чистого тория. В точке 5 (температура 1370 °С, давление $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ Па) в равновесии находятся четыре фазы $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \text{ThO}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 5 – 4 представляет равновесие $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \Gamma$. Кривая 5 – 13 равновесия конденсированных фаз $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \text{ThO}_2$ практически вертикальна. Кривая 5 – 7 равновесия $\beta \rightleftharpoons \text{ThO}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ построена по экспериментальным данным [5], а кривая 5 – 1 равновесия $\alpha \rightleftharpoons \text{ThO}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ с помощью экстраполяции этих данных.

Точка 7 (температура 1735 °С, давление $2 \cdot 10^{-2}$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\beta \rightleftharpoons \text{ThO}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Кроме кривой 7 – 5, из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий 7 – 6 ($\beta \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$), вертикальная кривая 7 – 15 ($\beta \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{ThO}_2$), построенная по экспериментальным данным [5] кривая 7 – 8 ($\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{ThO}_2 \rightleftharpoons \Gamma$).

В точке 8 (температура 2740 °С) имеет место четырехфазное равновесие $\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{ThO}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходит вертикальная кривая 8 – 17 равновесия конденсированных фаз $\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{ThO}_2$ и нанесенные ориентировочно кривые трехфазных равновесий: 8 – 10 ($\text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{ThO}_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 8 – 9 ($\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая заканчивается в критической точке 9, из которой выходит вертикальная кривая 9 – 18 расслоения двух жидкостей.

В точке 10 (температура 3390 °С) в равновесии находятся конгруэнтно плавящийся ThO_2 , Ж_2 и газ. Из этой точки выходят вертикальная кривая 10 – 20 плавления диоксида тория, кривая 10 – 19 трехфазного равновесия $\text{ThO}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Последнее равновесие отличается от обозначенного кривой 9 – 10 тем, что все участвующие в равновесии фазы содержат большее количество кислорода.

Одновариантный процесс конгруэнтного испарения ThO_2 обозначен на p - T -диаграмме собственными кривыми 10 – 11 ($\text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 10 – 3 ($\text{ThO}_2 \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая построена с учетом экспериментальных данных [2].

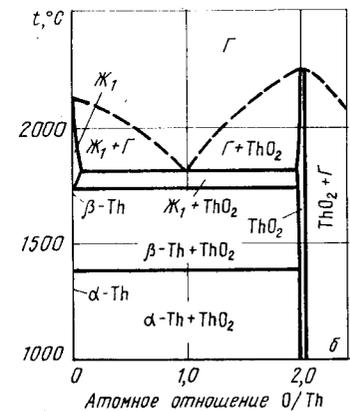
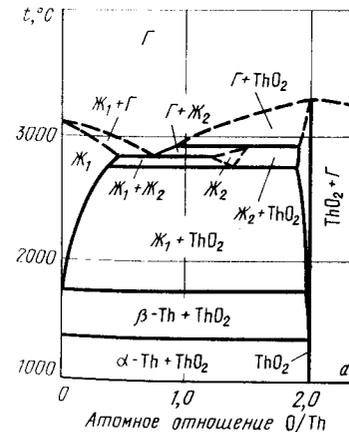


Рис. 713. Изобарные сечения диаграммы состояния системы $\text{Th} - \text{O}$ при давлении $7 \cdot 10^2$ Па (а) и 0,1 Па (б)

Изобарные сечения диаграммы состояния системы Th – O показаны на рис. 713. Изобара $p = 7 \cdot 10^2$ Па пересекает на p - T -диаграмме пять кривых трехфазных равновесий: 5 – 13, 7 – 15, 8 – 17, 8 – 9 и 8 – 10. Поэтому на изобарном сечении рис. 713, а пять горизонталей безвариантных реакций. При температуре ниже 2850°C равновесное давление газа над конденсированными фазами меньше $7 \cdot 10^2$ Па, поэтому на изобарном сечении рис. 713, а ниже 2850°C (при содержании кислорода менее чем в ThO_2), на диаграмме нет газовой фазы. При температуре 2850°C (точка пересечения изобары $p = 7 \cdot 10^2$ Па с кривой 8 – 9 на p - T -диаграмме) смесь J_1 состава $\text{ThO}_{0,5}$ и J_2 состава $\text{ThO}_{1,2}$ находится в равновесии с газом. При температуре $\sim 2900^\circ\text{C}$ (точка пересечения изобары $p = 7 \cdot 10^2$ Па с кривой 8 – 10 на p - T -диаграмме) J_2 разлагается на ThO_2 и газ, содержание кислорода в котором меньше, чем в ThO_2 и J_2 . При давлении $p = 7 \cdot 10^2$ Па J_2 существует в очень узкой области температур и концентрации кислорода. При температуре $\sim 3200^\circ\text{C}$ (точка пересечения изобары $p = 7 \cdot 10^2$ Па с кривой 3 – 10 на p - T -диаграмме) диоксида тория конгруэнтно испаряется.

Изобара $p = 0,1$ Па пересекает на p - T -диаграмме всего три кривые трехфазных равновесий. Трехфазные равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \text{ThO}_2$ и $\beta \rightleftharpoons J_1 \rightleftharpoons \text{ThO}_2$ на диаграмме рис. 713, б занимают такое же положение, как и на рис. 711 и 713, а. При температуре 1800°C (точка пересечения изобары $p = 0,1$ Па с кривой 7 – 8 на p - T -диаграмме) смесь J_1 и ThO_2 превращается в пар, а при температуре 2250°C (точка пересечения изобары $p = 0,1$ Па с кривой 3 – 10) происходит конгруэнтное испарение ThO_2 .

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Th – O при температуре

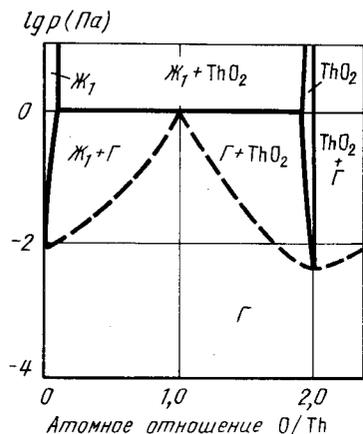


Рис. 714. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Th – O при температуре 2000°C

2000°C показано на рис. 714. Изотерма $t = 2000^\circ\text{C}$ пересекает на p - T -диаграмме всего одну кривую трехфазного равновесия 7 – 8 при давлении 1 Па. При этом давлении на изотермическом сечении рис. 714 J_1 и ThO_2 находятся в равновесии с газом. Газ имеет состав, близкий к $\text{ThO}_{1,0}$. При давлении $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 2000^\circ\text{C}$ с кривой 3 – 8 на p - T -диаграмме) происходит конгруэнтное испарение ThO_2 .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах/Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1980. – 711 с.

2. Ackermann R.J., Rauh E.G., Thora R.J., Cannon M.C.//J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 762 – 769.
3. Ackermann R.J., Tetenbaum M.//High Temp. Sci. 1980. V. 13. P. 91 – 105.
4. Ackermann R.J., Rauh E.G., Thorn R.J.//J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 763 – 768.
5. Ackermann R.J., Rauh E.G.//High Temp. Sci. 1973. V. 5. P. 463 – 473.
6. Ackermann R.J., Rauh E.G.//J. Chem. Thermodyn. 1972. V. 4. P. 521.
7. Benz R.//J. Nucl. Mater. 1969. V. 29. P. 43 – 49.

КИСЛОРОД – ТИТАН

Титан образует с кислородом широкие области α - и β -твердых растворов и большое число оксидов: TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO_2 , гомологический ряд оксидов $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , Ti_6O_{11} , Ti_7O_{13} , Ti_8O_{15} , Ti_9O_{17} , $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$ и др.). Кроме того, оксиды TiO_2 и Ti_3O_5 существуют в нескольких аллотропических модификациях, а у имеющих широкие области гомогенности α -твердых растворов и оксида TiO при низких температурах предполагается появление упорядоченных структур (фазы Ti_6O , Ti_3O , Ti_2O , δ , γ и т.д. Подробный обзор работ до 1975 г. по структуре оксидных фаз титана и характер взаимодействия между ними содержатся в справочниках, монографиях и обзоре [1 – 4, 19].

Многочисленность фаз титана, их тугоплавкость, с одной стороны, и медленное установление равновесия при средних и низких температурах, с другой, наличие широких областей гомогенности, упорядочения, аллотропических превращений не позволяют до настоящего времени предложить однозначную диаграмму состояния системы Ti – O. Две из последних схем проекции линий максимальной растворимости этой системы на плоскость температура – состав представлены на рис. 715 [4].

Растворимость кислорода в α - и β -титане в зависимости от температуры и давления может быть представлена уравнениями [4 – 6]:

$$\lg c_{\text{O}} [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{\text{O}_2} - 5,36 + 29300/T [\alpha\text{-Ti}, 0 - 10 \% (\text{ат.}) \text{O}, 700 - 1000^\circ\text{C}],$$

$$\lg c_{\text{O}} [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{\text{O}_2} - 5,26 + 27800/T [\alpha\text{-Ti}, 15 - 33 \% (\text{ат.}) \text{O}, 100 - 1000^\circ\text{C}],$$

$$\lg c_{\text{O}} [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{\text{O}_2} - 5,36 + 29300/T (\beta\text{-Ti}, 900 - 1600^\circ\text{C}).$$

Испарение твердых и жидких сплавов системы Ti – O носит сложный характер. Подробный обзор работ в этой области до 1975 г. сделан в монографии [7]. Над сплавами с разным содержанием кислорода равновесная газовая фаза только содержит следующие виды частиц: молекулы TiO_2 , TiO , O_2 и атомы Ti, O.

Большинство авторов [8 – 11] сходятся во мнении, что конгруэнтно испаряется только один оксид Ti_3O_5 , а в жидком состоянии – расплав, по составу расположенный между Ti_4O_7 и Ti_3O_5 [10].

Соотношение между парциальным давлением различных частиц в равновесной газовой фазе зависит от температуры и состава конденсированной фазы. Для конденсированной фазы с $0 < \text{O}/\text{Ti} < 1,5$ основную часть общего давления составляют парциальные давления Ti и TiO. На рис. 716 показана зависимость от состава конденсированной фазы парциального давления различных видов частиц при температуре 1527°C [12]. Относительная величина p_{Ti} и p_{TiO} мало изменяются при уменьшении в твердой фазе O/Ti с 0,6 до 0,062 [13]. Для состава $\text{Ti}/\text{O} \sim 1$ в области температур $1421 - 1646^\circ\text{C}$ справедливы соотношения [14]:

$$\lg p_{\text{Ti}} (\text{Па}) = -25580/T + 12,0,$$

$$\lg p_{\text{TiO}} (\text{Па}) = -28640/T + 13,1.$$

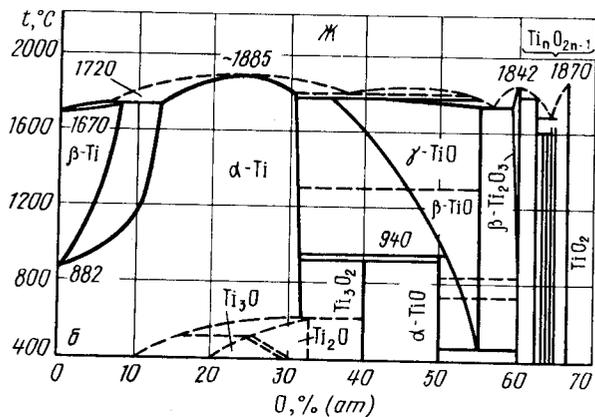
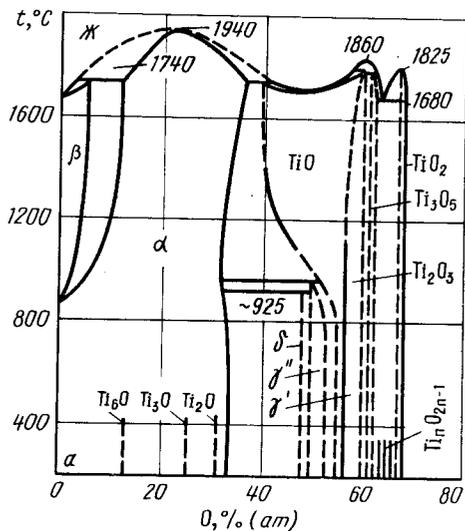


Рис. 715. Проекция линий максимальной растворимости системы Ti - O на плоскость температура - состав а [4], б [19]

При переходе от TiO к Ti₂O₃ и более высококислородным оксидам соотношение между парциальными давлениями (рис. 716) изменяются, основной вклад в общее давление вносят уже TiO и TiO₂, заметно увеличивается и доля O₂. Парциальное давление кислорода над оксидами гомологического ряда Ti_nO_{2n-1} при температурах 1300, 1400 и 1500 °C показана на рис. 717 [15], из которого следует, что области гомогенности всех оксидов очень малы и, кроме того, оксиды Ti₄O₇ и Ti₇O₁₃ разлагаются при температурах между 1400 и 1500 °C. Оксиды со значением n > 10 настолько мало отличаются по составу и давлению кислорода, что на рис. 717 для них

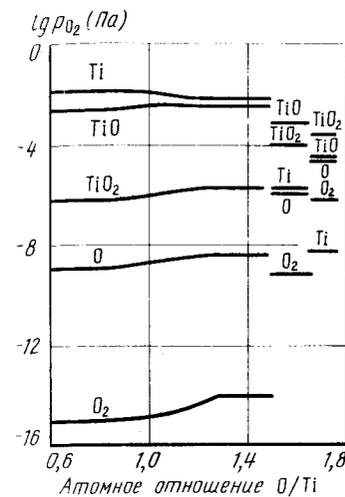


Рис. 716. Равновесное давление различных видов частиц над сплавами $0,6 < O/Ti < 1,8$ при температуре 1527 °C [12]

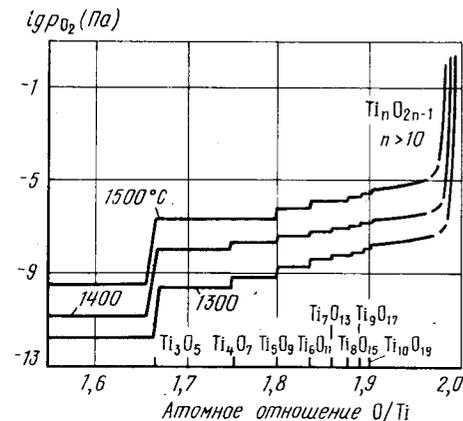


Рис. 717. Зависимость равновесного давления кислорода от состава для сплавов $1,5 < O/Ti < 2,0$ при температурах 1300, 1400 и 1500 °C [15]

показано непрерывное увеличение давления кислорода. С приближением состава к TiO₂ давление кислорода резко увеличивается. Давление паров титана, наоборот, при переходе от Ti₂O₃ к TiO₂ - x уменьшается примерно на четыре порядка (табл. 78) [15].

Многочисленные данные по равновесному давлению кислорода над оксидами

Таблица 78. Равновесное давление и активность титана на границах оксидных фаз титана при температуре 1400 °C

Фазовая граница	$-\lg p_{O_2}$	$\lg a_{Ti}$
Ti ₂ O ₃ /Ti ₃ O ₅	15,80	4,87
Ti ₃ O ₅ /Ti ₄ O ₇	13,09	7,12
Ti ₄ O ₇ /Ti ₅ O ₉	12,92	7,28
Ti ₅ O ₉ /Ti ₆ O ₁₁	12,37	7,77
Ti ₆ O ₁₁ /Ti ₇ O ₁₃	12,10	8,01
Ti ₇ O ₁₃ /Ti ₈ O ₁₅	12,01	8,10
Ti ₈ O ₁₅ /Ti ₉ O ₁₇	11,88	8,23
Ti ₉ O ₁₇ /Ti ₁₀ O ₁₉	11,82	8,28
Ti ₁₀ O ₁₉ /Ti _n O _{2n-1}	11,71	8,38
Ti _n O _{2n-1} /TiO ₂ -x	11,33	8,75

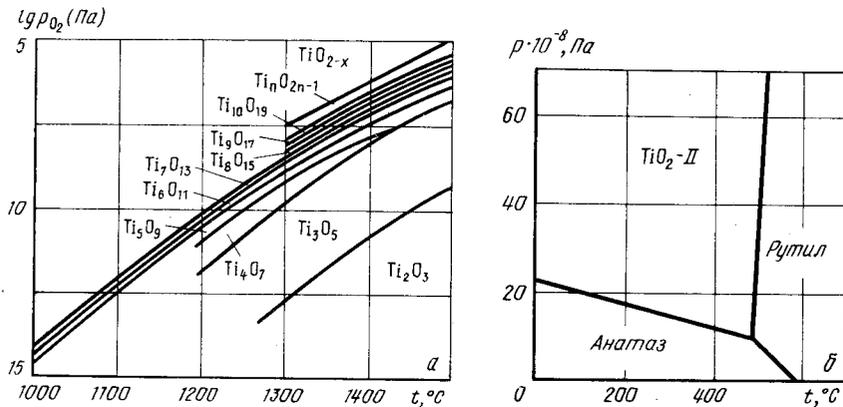


Рис. 718. p_{O_2} - T -диаграмма состояния системы Ti - O [15] (а) и [19] (б)

титана позволяют предложить p_{O_2} - T -диаграмму состояния системы Ti - O в интервале составов Ti_2O_3 - TiO_2 и температуры 1000 - 1500 °C [7, 15 - 18] - рис. 718, а.

Влияние высокого давления на фазовые переходы в TiO_2 представлено на рис. 718, б [19].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шанк Ф.А. Структуры двойных сплавов/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Л.Розельберга. - М.: Металлургия, 1973. - 760 с.
2. Физико-химические свойства окислов: Справочник; под ред. Г.В.Самсонова. - М.: Металлургия, 1969. - 455 с.
3. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. - М.: Изд-во МГУ, 1974. - 364 с.
4. Фромм Е., Геххардт Е. Газы и углерод в металлах/Пер. с нем.; под ред. Б.В.Линчевского. - М.: Металлургия, 1980. - 711 с.
5. Komarek K.L., Silver M. // Proc. IAEA Symp. Thermodynamics of Nuclear Mater. Wien, 1962. P. 749 - 774.
6. Kubaschewski O., Dench W.A. // J. Inst. Metals. 1953. V. 82. P. 87.
7. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. - М.: Наука, 1976. - 342 с.
8. Семенов Г.А. - Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5. № 1. С. 67.
9. Wahlbeck P.G., Gilles P.W. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 7. P. 2465.
10. Gilles P.W., Franzen H.F., Stone G.D., Wahlbeck P.G. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 5. P. 1938.
11. Hampson P.J., Gilles P.W. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 8. P. 3712.
12. Heideman S.A., Reed T.B., Gilles P.W. // High Temp. Sci. 1980. V. 13. P. 79 - 90.
13. Granier B., Gilles P.W. // Rev. Int. Hautes Temper. Refr. 1981. V. 18. P. 227 - 234.
14. Gilles P.W., Sheidon R.I. // Rev. Int. Hautes Temper. Refr. 1978. V. 15. P. 315 - 318.
15. Zador S., Alcock C.B. // High Temp. Sci. 1983. V. 16. P. 187 - 207.
16. Juneja J.M., Bhatt Y.J., Garg S.P. // J. Less-Common Metals. 1980. V. 69. P. 313 - 318.
17. Merritt R.R., Hyde B.G., Bursill L.A., Philp D.K. // Phil. Trans. Roy. Soc. 1973. V. 274. P. 627.
18. Grey U.E., Li C., Reid A.F. // J. Solid State Chem. 1974. V. 11. P. 120.
19. Murray J.Z., Wriedt H.A. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1987. V. 8. № 2. P. 148 - 165.

Фазовые равновесия в системе U - O являются одними из наиболее сложных среди всех систем металлов с газами. Несмотря на то, что опубликовано уже несколько сотен работ, посвященных этой системе, до настоящего времени нет не только единой и общепризнанной в относительно широком интервале температур и концентраций кислорода диаграммы состояния, но нет даже полной ясности относительно количества оксидных фаз урана, областей их гомогенности и условий термодинамической стабильности. Причина такого положения заключена в трудности достижения равновесного состояния (особенно при температуре ниже 700 - 500 °C), влиянии на стабильность фаз даже незначительных примесей элементов внедрения, в чувствительности равновесия к внешнему давлению.

Подробный обзор работ по системе U - O, выполненных до 1970 г., приведен в монографиях [1 - 4]. Ниже будут рассмотрены только условия существования наиболее точно установленных оксидных фаз урана, области их гомогенности, равновесное давление пара, т.е. те данные, которые необходимы для построения p - T -диаграммы состояния, ее изобарных и изотермических сечений.

Растворимость кислорода в твердом уране очень мала. В жидком уране предельная растворимость равна [5]:

$$\lg c_{O, \max} [\% \text{ (ат.)}] = 4,3 - 10200/T (1700 - 2400 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Проекция линий максимальной растворимости участка системы U - O на плоскость температура - состав (рис. 719) характеризует предельную растворимость кислорода в жидком уране и условия расслоения двух жидкостей, первая из которых (J_1) представляет собой раствор на основе урана, а вторая (J_2) - раствор на основе диоксида урана UO_2 [5].

В системе уран - кислород обнаружено более 20 оксидных фаз [3, 4]. Большинство из них существует при температуре ниже 600 °C. Условия стабильности этих фаз точно не установлены. При более высоких температурах существуют только оксиды UO_2 , U_4O_9 , $UO_{2,6}$ (U_9O_{21}) и твердые растворы U_3O_2 - UO_3 . Сведения о кристаллической структуре этих оксидов урана приведены в табл. 79.

Диоксид урана плавится конгруэнтно. В разных работах его температура плавления определена в пределах 2805 - 2874 °C [8 - 11], причем наиболее вероятное значение 2865 °C [11]. Область гомогенности диоксида урана изменяется в широких пределах в зависимости от температуры и давления кислорода. Минимальное количество кислорода содержит диоксид урана ($UO_{1,68}$), находящийся при температуре 2470 ± 30 °C в монотектическом равновесии с J_1 и J_2 [12]. С α -, β - и γ -ураном диоксид урана образует эвтектоиды и эвтектику при температурах 620, 750 и 1120 °C соответственно [5].

Верхний предел растворимости кислорода в диоксиде урана непрерывно увели-

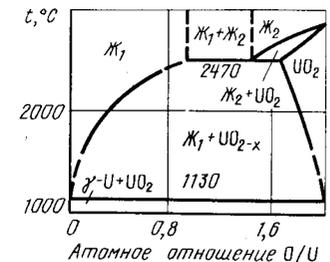


Рис. 719. Проекция линий максимальной растворимости системы U - UO_2 на плоскость температура - состав [3, 11]

минимальным для всех сплавов системы уран – кислород. В области температур ~ 2000 °С состав конгруэнтно испаряющегося диоксида урана близок к стехиометрическому. С увеличением температуры этот состав обедняется кислородом, достигая при 2377 °С значения $UO_{1,949}$. Зависимость состава конгруэнтно испаряющейся фазы от температуры описывается уравнением [15]

$$\chi \ln \chi = -0,850 + 3,832 \cdot 10^{-4} T$$

(значение χ определяет состав оксида в соответствии с формулой $UO_{2+\chi}$).

Равновесное давление над конгруэнтно испаряющейся твердой фазой UO_2 в зависимости от температуры описывается уравнением [17]

$$\lg p \text{ (Па)} = 15,422 - 3,7195 \cdot 10^4/T + 3,5162 \cdot 10^6/T^2 + 2,6178 \cdot 10^9/T^3.$$

Температурная зависимость равновесного давления пара над твердым и жидким UO_2 показана на рис. 723. Над твердым UO_2 закон Аррениуса хорошо выполняется в

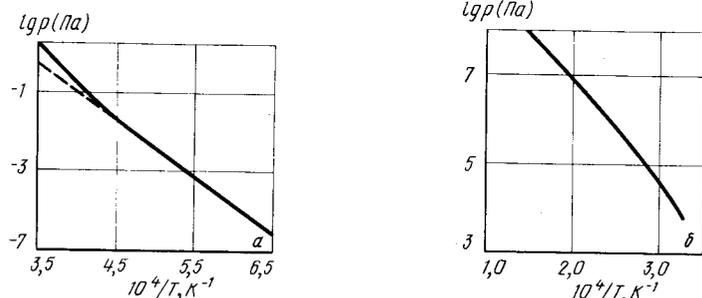


Рис. 723. Зависимость равновесного давления пара над твердым (а) [17] и жидким (б) UO_2 от температуры [18 – 20]

области температур 1300 – 1900 °С. При более высоких температурах наблюдаются отклонения от этого закона, вызванные, очевидно, появлением в паре значительных количеств молекул U_2O_4 [17]. Критическая точка UO_2 имеет координаты: $T \sim 8570$ °С, $p \sim 2 \cdot 10^9$ Па [20, 21]. Равновесные превращения, иллюстрирующие фазовые равновесия UO_2 вблизи критической точки, представлены на рис. 724 [20].

Как уже было отмечено выше, равновесный пар над сплавами $U - UO_2$ состоит из UO , UO_2 и U . В интервале температур 1400 – 2000 °С основную часть общего давления составляет UO . С увеличением температуры (рис. 725) доля UO_2 в общем давлении увеличивается, а U уменьшается.

Как следует из рис. 725, при увеличении содержания кислорода в UO_2 сверх стехиометрического состава парциальное давление кислорода резко возрастает. Зависимость парциального давления кислорода от температуры и состава при более низких температурах, чем на рис. 725, показана на рис. 726 [22]. В оксидных фазах урана, содержащих кислорода больше, чем UO_2 , общее равновесное давление определяется парциальным давлением кислорода. На рис. 727 для различных температур приведены изотермы растворимости кислорода в сплавах различного состава. На этих же рисунках пунктирными линиями обозначены границы фазовых областей.

Параметры температурной зависимости давления кислорода над сплавами $U - O$ разного состава представлены в табл. 80.

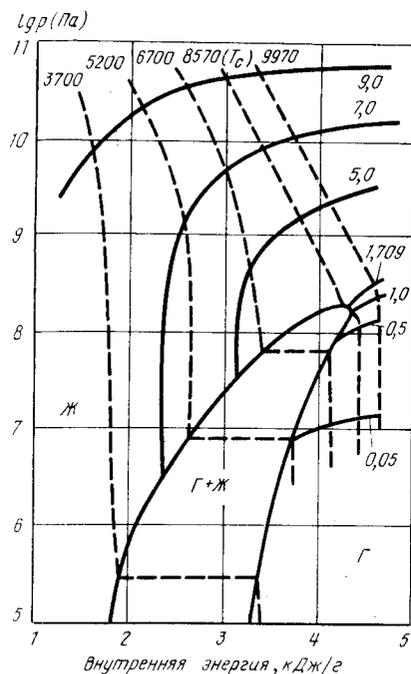


Рис. 724. Соотношение между давлением и внутренней энергией UO_2 (цифры над пунктирными кривыми – температура, °С; над сплошными – плотность, г/см³) [20]

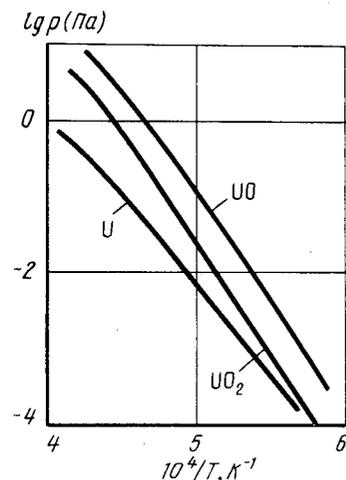


Рис. 725. Зависимость парциального давления пара UO , UO_2 и U от температуры над двухфазными сплавами $U - UO_2$ [3]

Имеющиеся сведения о равновесии в системе уран – кислород позволяют предложить p - T -диаграмму состояния системы при температурах выше 600 °С и давлениях до 10^6 Па (рис. 728) [28]. На этой диаграмме кривая 3 – 5 представляет давление пара над чистым твердым ураном, а кривая 5 – 15 – над жидким ураном [29]. Из точки 5 (температура 1132 °С, давление $\sim 10^{-4}$ Па) выходят кривые 5 – 18 плавления урана и 5 – 4 трехфазного равновесия $\gamma-U \rightleftharpoons \zeta_1 \rightleftharpoons \Gamma$. Так как растворение кислорода приводит к снижению общего равновесного давления газа, то кривая 5 – 4 направлена в сторону низких давлений.

Положение точки 4 четырехфазного равновесия $\gamma-U \rightleftharpoons UO_2 \rightleftharpoons \zeta_1 \rightleftharpoons \Gamma$ определяется пересечением вертикальной кривой 4 – 16 трехфазного равновесия $\gamma-U \rightleftharpoons \zeta_1 \rightleftharpoons UO_2$ (температура 1120 °С) и кривой 4 – 10 трехфазного равновесия $UO_2 \rightleftharpoons \zeta_1 \rightleftharpoons \Gamma$. Последняя кривая в области температур 1400 – 1900 °С построена с использованием экспериментальных данных рис. 725. При более высоких и низких температурах положение кривой определено экстраполяцией. Кривая 4 – 2 обозначает трехфазное равновесие $\gamma-U \rightleftharpoons UO_2 \rightleftharpoons \Gamma$.

Точка 10 четырехфазного равновесия $UO_2 \rightleftharpoons \zeta_1 \rightleftharpoons \zeta_2 \rightleftharpoons \Gamma$ имеет координаты: температура 2470 °С, давление $\sim 5 \cdot 10^2$ Па. Из этой точки выходит кривая 10 – 21

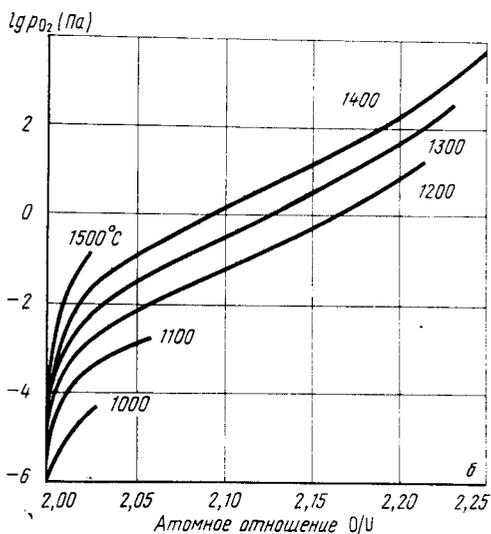
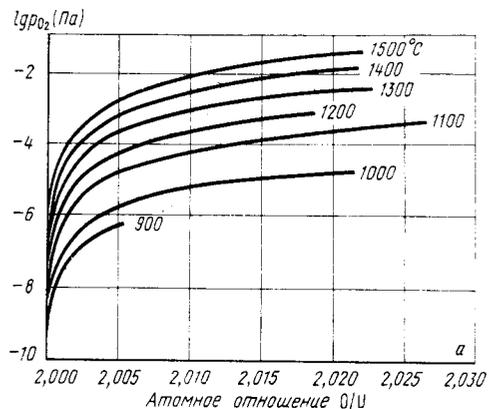


Рис. 726. Зависимость равновесного давления кислорода от состава фазы $UO_2 + x$ при малых (а) и больших (б) значениях x [22].

монотектического равновесия $UO_2 \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2$. Кривая 10 – 7 трехфазного равновесия $UO_2 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons Г$, в точке б, положение которой нанесено ориентировочно, касается кривой 1 – 8 конгруэнтного испарения диоксида урана. Кривая 1 – 6 конгруэнтного испарения твердого диоксида урана в интервале температур 1300 – 2500 °C нанесена с использованием данных рис. 722, а кривая 6 – 8 конгруэнтного испарения жидкого диоксида урана ($Ж_2$) – с использованием данных рис. 723, б. Равновесное давление газа над конгруэнтно испаряющимся диоксидом урана (газ в основном состоит из молекул UO , UO_2 и UO_3) минимально для всех сплавов при всех температурах. Это

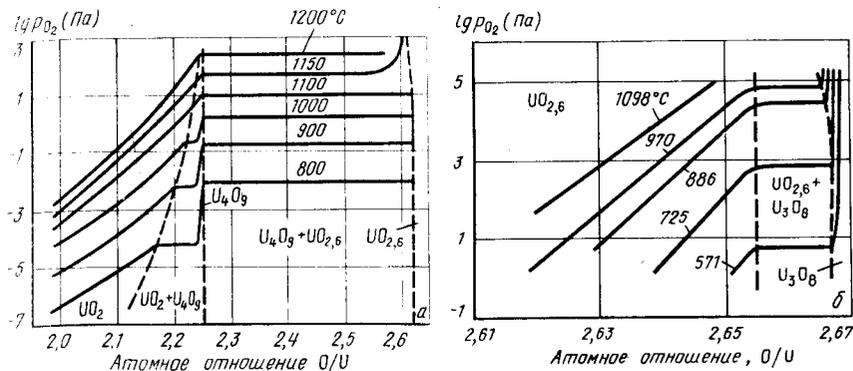


Рис. 727. Зависимость равновесного давления кислорода от состава для сплавов $UO_2 - UO_{2,6}$ (а) [23] и $UO_{2,61} - UO_{2,67}$ (б) [24] (пунктирными линиями обозначены границы фазовых областей)

Таблица 80. Константы температурной зависимости $\lg p_{O_2}$ (Па) = $-A/T + B$ равновесного давления кислорода над оксидами урана

Состав оксида	A	B	Интервал температур, °C	Источник
$UO_{2,041}$	14270	7,408	500 – 1100	[25]
$UO_{2,069}$	14820	8,219	500 – 1100	[25]
$UO_{2,090}$	15370	9,011	500 – 1100	[25]
$UO_{2,101}$	15750	9,544	500 – 1100	[25]
$UO_{2,117}$	16000	9,931	500 – 1100	[25]
$UO_{2,147}$	16800	11,074	600 – 1100	[25]
$UO_{2,154}$	16670	11,142	700 – 1100	[25]
$UO_{2,159}$	16990	11,614	700 – 1100	[25]
$UO_{2,170}$	16950	11,679	800 – 1100	[25]
$UO_{2,187}$	16820	11,999	900 – 1100	[25]
$UO_2 + x + UO_{2,6}$	17460	13,78	1123 – 1450	[14]
$UO_2 + x + UO_{2,6}$	20800	15,9	1200 – 1700	[26]
$U_4O_9 + UO_{2,6}$	16760	13,27	< 1123	[14]
$UO_{2,6} + U_3O_8$	21658	22,246	571 – 970	[24]
$UO_3 - U_3O_8$	12338	18,315	512 – 600	[27]

обстоятельство, в частности, определяет положение кривой 4 – 10, которая должна находиться между кривыми 5 – 15 и 7 – 6.

Из точки 10 выходит также кривая 10 – 15 трехфазного равновесия $Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons Г$, о положении которой известно только, что она находится между кривыми 5 – 15 и 6 – 8.

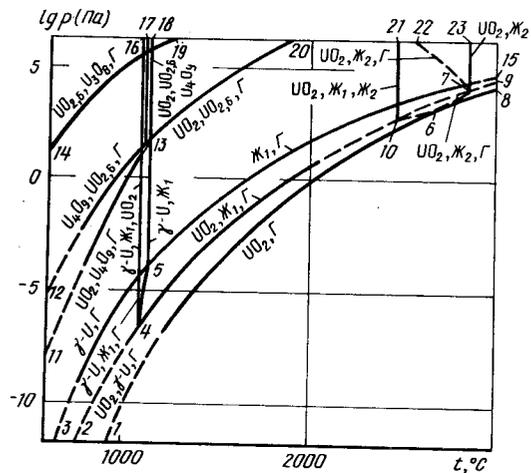


Рис. 728. p - T -диаграмма состояния системы $U - O$

Точка 7 равновесия $UO_2 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$ расположена при температуре 1865 °С и давлении $\sim 5 \cdot 10^4$ Па. Из этой точки выходят кривая 7 - 23 конгруэнтного плавления UO_2 и кривая 7 - 22 трехфазного равновесия UO_2 с $Ж_2$ и газом, обогащенными кислородом. Положение последней кривой нанесено ориентировочно.

В точке 13 (температура 1123 °С, давление 30 Па) имеет место четырехфазное равновесие $UO_2 \rightleftharpoons U_4O_9 \rightleftharpoons UO_{2,6} \rightleftharpoons \Gamma$. Равновесный газ в этом и всех последующих

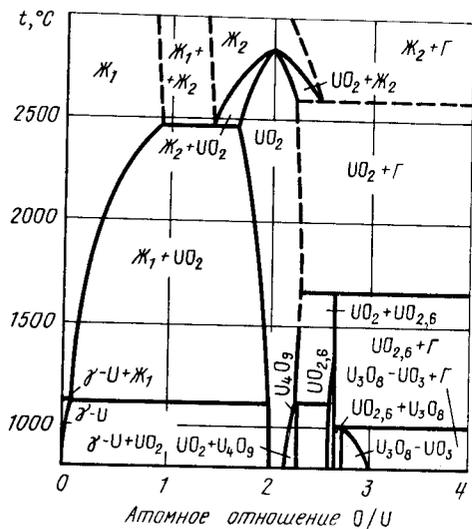


Рис. 729. Изобарное сечение диаграммы состояния системы $U - O$ при давлении $p = 10^5$ Па

равновесиях представляет собой практически чистый кислород. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Вертикальная линия 13 - 17 представляет равновесие конденсированных фаз $UO_2 \rightleftharpoons UO_{2,6} \rightleftharpoons U_4O_9$. Кривая 13 - 20 трехфазного равновесия $UO_2 \rightleftharpoons UO_{2,6} \rightleftharpoons \Gamma$ в интервале 1123 - 1700 °С построена по экспериментальным данным [14, 26]. Кривая 13 - 12 трехфазного равновесия $U_4O_9 \rightleftharpoons UO_{2,6} \rightleftharpoons \Gamma$ и кривая 13 - 11 трехфазного равновесия $UO_2 \rightleftharpoons U_4O_9 \rightleftharpoons \Gamma$ при температурах 800 - 1123 °С построены по данным [14, 23].

Кривая 14 - 19 трехфазного равновесия $UO_{2,6} \rightleftharpoons U_3O_8 \rightleftharpoons \Gamma$ в интервале температур 600 - 970 °С построена по данным [24].

Изобарное сечение диаграммы состояния системы $U - O$ при давлении 10^5 Па показано на рис. 729. Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p - T -диаграмме по мере увеличения температуры кривые 4 - 16 ($\gamma-U \rightleftharpoons UO_2 \rightleftharpoons Ж_1$), 13 - 17 ($UO_2 \rightleftharpoons UO_{2,6} \rightleftharpoons U_4O_9$), 14 - 19 ($UO_{2,6} \rightleftharpoons U_3O_8 \rightleftharpoons \Gamma$), 5 - 18 ($\gamma-U \rightleftharpoons Ж_1$), 13 - 20 ($UO_2 \rightleftharpoons UO_{2,6} \rightleftharpoons \Gamma$), 10 - 21 ($UO_2 \rightleftharpoons Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2$), 7 - 22 ($UO_2 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 7 - 23 ($UO_2 \rightleftharpoons Ж_2$). Шесть из этих кривых представляют трехфазные равновесия, поэтому на изобарном сечении рис. 729 шесть горизонтальных безвариантных равновесий. На участке $U - UO_2$ диаграмма имеет такой же вид, как и на рис. 719, так как давление 10^5 Па выше равновесного давления над всеми фазами этого участка диаграммы.

Диоксид урана застехиометрического состава образует с жидкостью двухфазную область $UO_2 + Ж_2$, границы которой при высоких температурах нанесены по данным работы [11]. Кривая 7 - 22 на p - T -диаграмме нанесена ориентировочно, поэтому точка пересечения ее с изобарой $p = 10^5$ Па не может быть определена точно. В соответствии с положением кривой солидуса, приведенной в работе [11], можно принять, что безвариантная реакция разложения диоксида урана на жидкость и газ протекает при температуре не выше 2600 °С. Между этой температурой и 1650 °С диоксид урана находится в равновесии с газом. При температуре 1650 °С (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 13 - 20 на p - T -диаграмме) имеет место реакция $UO_2 \rightleftharpoons UO_{2,6} \rightleftharpoons \Gamma$. Область гомогенности оксида $UO_{2,6}$ очень узкая при высокой температуре несколько расширяется при снижении температуры до 800 °С [2 - 4].

При температуре 1123 °С насыщенная ураном фаза $UO_{2,6}$ участвует в трехфазном равновесии $UO_{2,6} \rightleftharpoons U_4O_9 \rightleftharpoons UO_2$ (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 13 - 17 на p - T -диаграмме). При температуре 1000 °С та же фаза $UO_{2,6}$, но уже

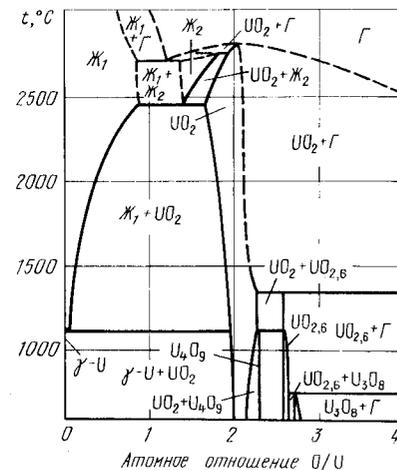


Рис. 730. Изобарное сечение диаграммы состояния системы $U - O$ при давлении $p = 10^3$ Па

насыщенная кислородом участвует в трехфазном равновесии $UO_{2,6} \rightleftharpoons U_3O_8 \rightleftharpoons \Gamma$ (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 14 – 19 на p - T -диаграмме). Область гомогенности оксида U_4O_9 очень узкая и на рис. 729 не обозначена, область гомогенности твердых растворов $U_3O_8 - UO_3$, наоборот, очень широкая и на рис. 729 нанесена по данным обзоров [2 – 4].

Изобара $p = 10^3$ Па пересекает на p - T -диаграмме последовательно кривые 14 – 19, 4 – 16, 13 – 17, 5 – 18, 13 – 20, 5 – 15, 10 – 21, 10 – 9, 10 – 6 и 7 – 6. Семь из этих кривых представляют трехфазные равновесия, поэтому на изобарном сечении рис. 730 семь горизонталей безвариантных равновесий. Изобара $p = 10^3$ Па пересекает кривые 4 – 16, 13 – 17 и 10 – 21 при тех же температурах, что и изобара $p = 10^5$ Па. Поэтому участки диаграмм рис. 729 и 730 с равновесиями $\gamma-U \rightleftharpoons J_1 \rightleftharpoons UO_2$, $UO_2 \rightleftharpoons U_4O_9 \rightleftharpoons UO_{2,6}$ и $J_1 \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons UO_2$ имеют одинаковый вид.

При температуре 750 °С точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 14 – 10 на p - T -диаграмме) U_3O_8 разлагается на $UO_{2,6}$ и газ. При более низких температурах растворимость кислорода в U_3O_8 и при более высоких температурах в $UO_{2,6}$ задается точками пересечения изобары $p = 10^3$ Па с изотермами рис. 727, б. При температуре 1300 °С (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 13 – 20 на p - T -диаграмме)

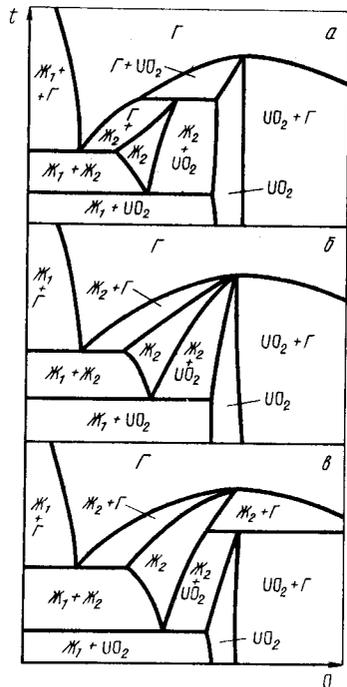


Рис. 731. Схема эволюции фазовых превращений вблизи точки одновременного конгруэнтного испарения твердого и жидкого диоксида урана (точка б на p - T -диаграмме рис. 728): а – температура ниже точки б; б – равна точке б; в – выше точки б

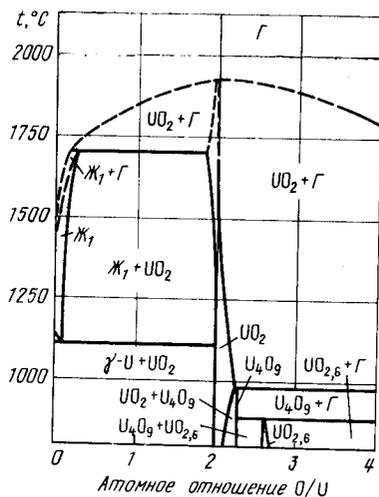


Рис. 732. Изобарное сечение диаграммы состояния системы U – O при давлении 0,1 Па

$UO_{2,6}$ разлагается на UO_2 и газ. Участвующий в двух последних трехфазных равновесиях газ представляет собой практически чистый кислород. Растворимость кислорода в UO_2 при температурах до 1500 °С определяется точками пересечения изобары $p = 10^3$ Па с изотермами рис. 726, б.

При температурах выше 2500 °С изобара $p = 10^3$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 10 – 9 и 10 – 6 (если предположить, что давление точки б выше 10^3 Па). Точкам пересечения соответствуют безвариантные реакции $J_1 \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons \Gamma$ и $\Gamma \rightleftharpoons J_2 \rightleftharpoons UO_2$. В обоих трехфазных равновесиях газ содержит урана больше, чем кислорода. При температуре 2650 °С (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 1 – 6 на p - T -диаграмме) происходит конгруэнтное испарение диоксида урана.

Особый интерес представляют равновесия вблизи точки б p - T -диаграммы состояния, так как выше этой точки может появиться конгруэнтно испаряющийся жидкий диоксид урана при температурах ниже температуры конгруэнтного плавления диоксида урана. Эволюция фазовых превращений при температурах несколько выше, ниже и равной температуре точки б одновременного конгруэнтного испарения жидкого и твердого диоксида урана показана на рис. 731.

На изобарном сечении при давлении 0,1 Па (рис. 732) неизменным по сравнению с предыдущим сечением осталось только равновесие $\gamma-U \rightleftharpoons J_1 \rightleftharpoons UO_2$ (точка пересечения изобары $p = 10^{-1}$ Па с кривой 4 – 16 на p - T -диаграмме). При температуре 1850 °С (точка пересечения изобары с кривой 1 – 10 на p - T -диаграмме) происходит конгруэнтное испарение диоксида урана. При температуре 1700 °С (точка пересечения изобары с кривой 5 – 10 на p - T -диаграмме) J_1 разлагается на UO_2 и газ, причем последний содержит урана больше, чем раствор кислорода в жидком уране. При температуре 1500 °С происходит испарение жидкого урана. Точки пересечения изобары $p = 0,1$ Па с кривыми 11 – 13 (870 °С) и 12 – 13 (980 °С) определяют температуры разложения $UO_{2,6}$ и U_4O_9 соответственно. Газ, участвующий в трехфазных реакциях разложения этих оксидов, представляет собой практически чистый кисло-

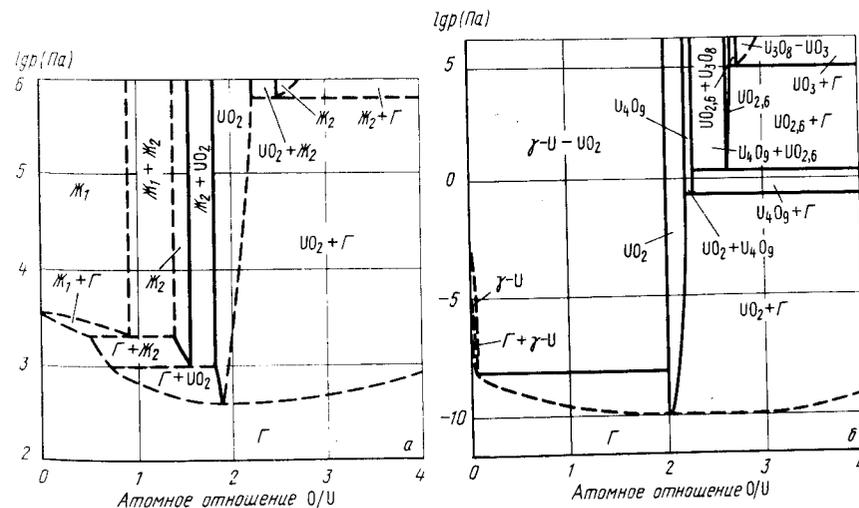


Рис. 723. Изотермические сечения диаграммы состояния системы U – O при температуре 2600 °С (а) и 1000 °С (б)

род. Растворимость кислорода в UO_2 определяется точками пересечения изобары $p = 0,1$ Па с изотермами рис. 727, а, а в $UO_{2,6}$ – точками пересечения с изотермами рис. 727, б.

Характерные изотермические сечения диаграммы состояния системы U – O приведены на рис. 733. Изотерма $t = 2600$ °C пересекает на p - T -диаграмме кривые 22 – 7 ($UO_2 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons Г$), 5 – 15 ($Ж_1 \rightleftharpoons Г$), 10 – 9 ($Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons Г$), 10 – 6 ($UO_2 \rightleftharpoons Ж_2 \rightleftharpoons Г$) и 1 – 6 ($UO_2 \rightleftharpoons Г$). Точкам пересечения с трехфазными кривыми соответствуют горизонталы на рис. 733, а. Жидкость $Ж_2$ на основе диоксида урана появляется на диаграмме дважды: слева и справа от твердого диоксида урана. Жидкость $Ж_2$, находящаяся справа от диоксида урана, разлагается при давлении $\sim 10^5$ Па на диоксид урана и газ. В этих условиях $Ж_2$ имеет состав $UO_{2,45}$, а диоксид урана состав $UO_{2,2}$. Жидкость $Ж_2$, находящаяся слева от диоксида урана, разлагается при давлении $\sim 10^3$ Па на диоксид урана и газ. При этом $Ж_2$ имеет состав $UO_{1,65}$, а диоксид урана состав $UO_{1,80}$ [11]. В свою очередь $Ж_1$ при давлении $\sim 2 \cdot 10^3$ Па разлагается на $Ж_2$ и газ. Диоксид урана испаряется конгруэнтно при давлении $5 \cdot 10^2$ Па. Состав конгруэнтно испаряющегося оксида соответствует формуле $UO_{1,57}$.

Изотерма $t = 1000$ °C пересекает на p - T -диаграмме по мере уменьшения давления кривые 14 – 19 ($UO_{2,6} \rightleftharpoons U_3O_8 \rightleftharpoons Г$), 12 – 13 ($U_4O_9 \rightleftharpoons UO_{2,6} \rightleftharpoons Г$), 11 – 13 ($UO_2 \rightleftharpoons U_4O_9 \rightleftharpoons Г$), 3 – 5 (γ -U $\rightleftharpoons Г$), 2 – 4 ($UO_2 \rightleftharpoons \gamma$ -U $\rightleftharpoons Г$) и 1 – 6 ($UO_2 \rightleftharpoons Г$). В соответствии с этим на изотермическом сечении при температуре 1000 °C четыре горизонталы безвариантных реакций. При давлении 10^5 Па (точка пересечения изотермы с кривой 14 – 19 на p - T -диаграмме) U_3O_8 разлагается на $UO_{2,6}$ и газ. При давлении ~ 3 Па (точка пересечения изотермы с кривой 12 – 13 на p - T -диаграмме) $UO_{2,6}$ разлагается на U_4O_9 и газ, а при давлении 0,2 Па (точка пересечения изотермы с кривой 11 – 13 на p - T -диаграмме) U_4O_9 разлагается на UO_2 и газ. Диоксид урана, участвующий в последнем равновесии, имеет состав $UO_{2,22}$, а газ во всех этих равновесиях состоит практически из чистого кислорода. По мере уменьшения давления растворимость кислорода в диоксиде урана уменьшается в соответствии с положением изотермы $t = 1000$ °C рис. 727, а. Конгруэнтное испарение диоксида урана происходит при давлении $\sim 10^{-10}$ Па. Состав конгруэнтно испаряющегося диоксида урана близок к стехиометрическому.

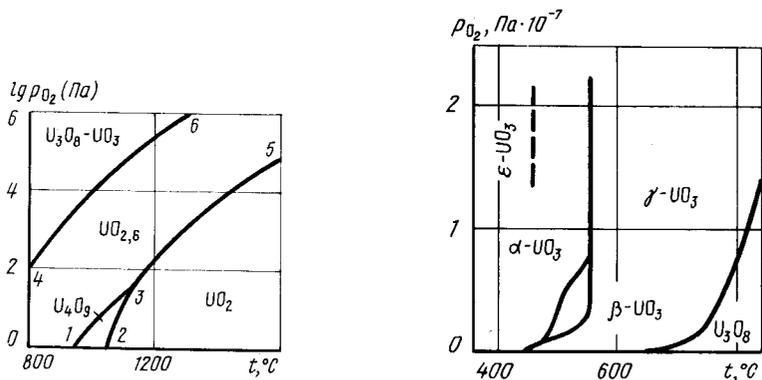
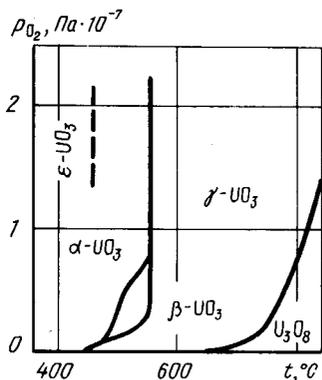


Рис. 734. Участок p_{O_2} - T -диаграммы состояния системы U – O при 800 °C < t < 1600 °C и $1 < p_{O_2} < 10^5$ Па ($p_{общ} \geq 10^5$ Па)

Рис. 735. Участок p_{O_2} - T -диаграммы состояния системы U – O при 400 °C < t < 800 °C и $10^5 < p_{O_2} < 2,5 \cdot 10^7$ Па ($p_{общ} \geq 2,5 \cdot 10^7$ Па) [27]



При растворении кислорода в γ -уране общее равновесное давление газа над ним уменьшается. Так, если при температуре 1000 °C равновесное давление пара над чистым ураном составляет $\sim 4 \cdot 10^{-6}$ Па, то над насыщенным твердым раствором кислорода в γ -уране оно равно $\sim 8 \cdot 10^{-9}$ Па. Последнее значение получено путем экстраполяции экспериментальных данных [15]. При этом давлении (точка пересечения изотермы с кривой 2 – 4 на p - T -диаграмме) твердый раствор кислорода в γ -уране разлагается на диоксид урана и газ, причем последний содержит урана больше, чем насыщенный γ -твердый раствор.

Участок p_{O_2} - T -диаграммы состояния системы U – O при давлении $1 - 10^5$ Па и температуре $800 - 1600$ °C показан на рис. 734. Ниже кривых 2 – 3 и 3 – 5 находится область существования диоксида урана, кривыми 1 – 3 и 2 – 3 ограничено существование оксида U_4O_9 , а кривыми 4 – 6, 1 – 3, 3 – 5 – оксида $UO_{2,6}$. Выше кривой 4 – 6 расположен твердый раствор $U_3O_8 - UO_3$.

При температуре ниже 800 °C влияние давления кислорода до $2,5 \cdot 10^7$ Па на фазовые переходы оксидов урана иллюстрирует рис. 735 [27].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Кац Д., Рабинович Е. Химия урана/Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1954. 380 с.
- Диаграммы состояния силикатных систем. Вып. 2. Металлокислородные соединения силикатных систем. – М.: Наука, 1970. 371 с. Авт.: Н.А.Торопов, В.Н.Барзакоский, И.А.Бондарь, Ю.В.Удалов.
- Воронов Н.М., Софронов Р.М., Войтехова Е.В. Высокотемпературная химия окислов урана и их соединений. – М.: Атомиздат, 1971. – 359 с.
- Кислородные соединения урана. – М.: Атомиздат, 1972. – 25 с. Авт.: Власов В.Г., Жуковский В.Г., Ткаченко Е.В., Бекетов А.Р.
- Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах – М.: Металлургия, 1980. – 711 с.
- Физико-химические свойства окислов/Под ред. Г.В.Самсонова. – М.: Металлургия, 1969. – 455 с.
- Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. 1, 2/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова, И.Л.Розельберга/. – М.: Металлургия, 1970. – 928 с.
- Bannister M.J. // J. Nucl. Mater. 1967. V. 24. P. 240 – 243.
- Hausner H. // J. Nucl. Mater. 1965. V. 15. P. 179 – 183.
- Lyon W.L., Baily W.E. // Trans. Amer. Nucl. Soc. 1965. V. 8. P. 376 – 379.
- Latta R.E., Fryxell R.E. // Trans. Amer. Nucl. Soc. 1965. V. 8. P. 375.
- Guinet P., Vongoyeau H., Blum P. // Compt. rend. 1966. V. 263. P. 17 – 21.
- Allen G.C., Tempest P.A. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. P. 2169 – 2173.
- Roberts E.J., Walter A.J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. V. 22. P. 213 – 215.
- Edwards R.K., Chandrasekharaiah M.S., Danielson P.M. // High Temp. Sci. 1969. V. 1. P. 98 – 113.
- Drowart J., Pattoret A., Smoes S. // Proc. Brit. Ceram. Soc. 1967. V. 8. P. 67 – 86.
- Ackermann R.J., Gilles P.W., Thorn R.J. // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. P. 1089 – 1097.
- Ohse R.W. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 1375.
- Reedy G.T., Chasanov M.G. // J. Nucl. Mater. 1972. V. 42. P. 341.
- Browning P., Gillan M.J., Potter P.E. // Rev. Int. hautes Temp. Refract. 1978. V. 15. P. 333 – 346.
- Yano T., Ontsubo A., Ishi T. // J. Nucl. Mater. 1984. V. 125. P. 71.
- Hagemark K., Broli M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 2837 – 2841.
- Kiukkola K. // Acta Chem. Scand. 1962. V. 16. P. 327 – 345.
- Caneiro A., Abriata J.P. // J. Nucl. Mater. 1984. V. 126. P. 255 – 267.
- Yasutoshi Saito, Yashihiko Iwano // J. Japan. Inst. Metals. 1974. V. 38. P. 78 – 86.
- Antony A.M., Kiyoura R., Sata T. // J. Nucl. Mater. 1963. V. 10. P. 8 – 11.
- Cordfunke E.H.P., Aling P. // Trans. Farad. Soc. 1965. V. 61. P. 50 – 53.
- Левинский Ю.В. // Атомная энергия. 1974. Т. 37. Вып. 4. С. 339.
- Несмеянов Ан.Н. Давление пара химических элементов. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 395 с.

КИСЛОРОД – ВАНАДИЙ

Кислород образует с ванадием широкую область твердых растворов и многочисленные оксиды.

Зависимость растворимости кислорода в ванадии от температуры и давления выражается уравнением [1]

$$\lg c_{\text{O}} (\% \text{ ат.}) = 0,5 \lg p_{\text{O}_2} - 5,86 + 22050/T (600 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}),$$

а максимальная растворимость – уравнениями:

$$\lg c_{\text{O}, \text{max}} [\% \text{ ат.}] = 1,20 - 515/T (200 - 750 \text{ }^\circ\text{C}) [2],$$

$$\lg c_{\text{O}, \text{max}} [\% \text{ ат.}] = 1,35 - 482/T (550 - 1100 \text{ }^\circ\text{C}) [1].$$

Наиболее достоверно установлено существование следующих оксидов: V_9O (α' -фаза); $\text{VO}_{0,15} - 0,28$ (V_xO , β -фаза); V_2O (γ -фаза); $\text{VO}_{0,85} - 1,24$ (VO , δ -фаза); $\text{VO}_{1,27}$ (ϵ -фаза); V_2O_3 (ξ -фаза); V_3O_5 (η -фаза); ряд оксидов с общей формулой $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ ($\theta_4 - \theta_8$ -фазы, V_4O_7 , V_5O_9 , V_6O_{11} , V_7O_{13} , V_8O_{15}); VO_2 (θ -фаза); V_6O_{13} (κ -фаза); V_3O_7 ; V_2O_5 (λ -фаза).

Сведения о кристаллической структуре оксидов ванадия приведены в табл. 81 [3].

Проекция линий максимальной растворимости различных участков системы $\text{V} - \text{O}$ на плоскость температура – состав приведены на рис. 736 – 738.

Равновесный пар над оксидами VO , V_2O_3 и VO_2 состоит из молекул VO_2 , VO , O_2 и атомов V , а над оксидами V_2O_5 – из молекул V_4O_{10} , V_6O_{14} , V_8O_{18} , V_4O_8 , V_2O_4 и O_2 . Коэффициенты температурной зависимости давления пара над некоторыми оксидами ванадия приведены в табл. 82 [3, 7]. Из всех оксидов ванадия конгруэнтно испаряется только V_2O_3 [7].

Сложный характер испарения оксидов ванадия, отсутствие данных об общем давлении над большинством оксидов и малая доля парциального давления кислорода в общем давлении не позволяют предложить p - T -диаграмму этой системы.

Таблица 81. Кристаллическая структура оксидов ванадия

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм			
		a	b	c	α°
V_9O (α')	Тетрагон.	0,3097	–	0,2998	–
$\text{VO}_{0,15} - 0,28$ (β)	"	0,299–0,296	–	0,327–0,342	–
V_2O (γ)	Моноклин.	$5 \times 0,2942$	$5 \times 0,2926$	$5 \times 0,3586$	90,38
$\text{VO}_{0,85} - 1,24$ (δ)	Кубич.	0,4093 – 0,4128	–	–	–
V_2O_3 (ξ)	Ромбоэдр.	0,5467	–	–	53,74
V_3O_5 (η)	Моноклин.	0,9983	0,5031	0,9835	138,80
V_4O_7 , V_5O_9 , V_6O_{11} , V_7O_{13} , V_8O_{15}	"	–	–	–	–
VO_2 , $< 70 \text{ }^\circ\text{C}$ (θ)	"	0,5743	0,4517	0,5375	122,61
VO_2 , $> 70 \text{ }^\circ\text{C}$	Тетрагон.	0,4530	–	0,2869	–
V_6O_{13} (κ)	Моноклин.	1,120	0,3671	1,012	100,86
V_2O_5 (λ)	Ромбич.	1,1510	0,4369	0,3563	–

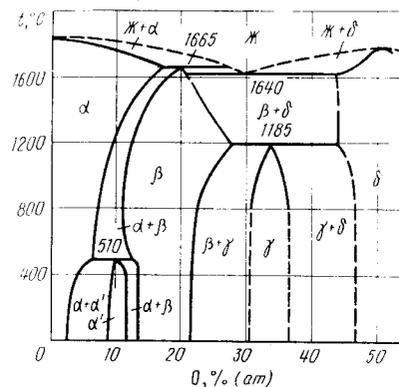


Рис. 736. Проекция линий максимальной растворимости участка системы $\text{V} - \text{VO}$ на плоскость температура – состав [4]

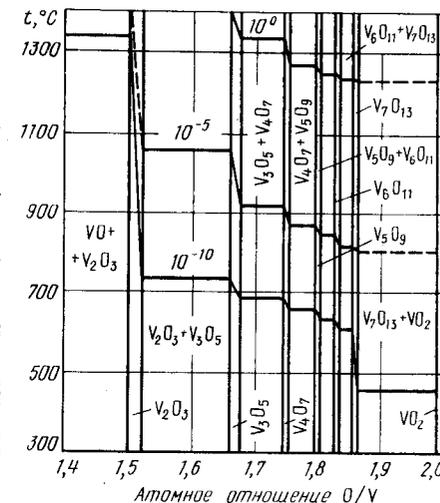


Рис. 737. Проекция линий максимальной растворимости участка системы $\text{VO}_{1,4} - \text{VO}_{2,0}$ на плоскость температура – состав (тонкими линиями обозначены изобары растворимости кислорода, давление над которыми обозначено в паскалях) [5]

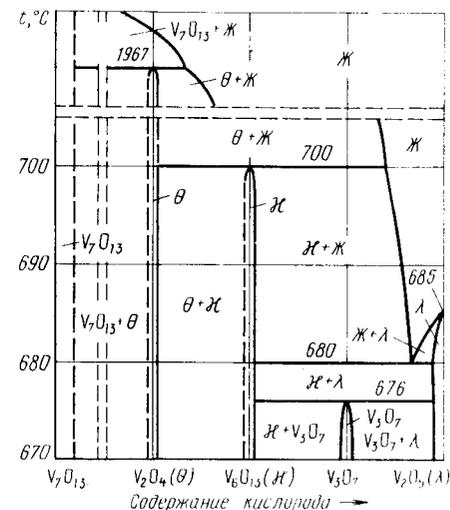


Рис. 738. Схема проекции линий максимальной растворимости участка системы $\text{V}_7\text{O}_{13} - \text{V}_2\text{O}_5$ на плоскость температура – состав [6]

Таблица 82. Константы температурной зависимости $\lg p$ (Па) = $-A/T + B$ для давления пара над различными оксидами ванадия

Формула оксида	Вид молекул в газовой фазе	A	B	Интервал температур, °C
V_2O_3 , ТВ	$p_{\text{общ}}$	28730	13,73	1547 - 1967
V_2O_3 , ТВ	$p_{VO} = p_{VO_2}$	27900	13,46	1587 - 1907
$VO_{1,52}$, ТВ	p_{VO_2}	27470	13,34	1587 - 1907
$VO_{1,52}$, ТВ	p_{VO}	28730	13,86	1587 - 1907
VO_2 , ТВ	p_{VO_2}	22858	13,32	1626 - 1590
V_2O_5 , ТВ	p_{O_2}	16300	18,20	477 - 577
V_2O_5 , ТВ	$p_{V_4O_{10}}$	9800	7,36	502 - 667
V_2O_5 , ТВ	$p_{V_6O_{14}}$	9500	6,50	547 - 677
V_2O_5 , Ж	$p_{\text{общ}}$	5940	5,70	697 - 1197
V_2O_5 , Ж	$p_{V_4O_{10}}$	5905	4,64	942 - 1257

Таблица 83. Константы температурной зависимости $\lg p$ (Па) = $-A/T + B - C$ для давления кислорода над различными оксидами ванадия

Вид оксидов	A	B	C	Интервал температур, °C	Источник
V_2O (γ) + VO (δ)	43900	14,5	-	600 - 1100	[1]
V_2O_3 (ξ) + $VO_{1,27}$ (ϵ)	40862	15,64	-	550 - 800	[5]
V_2O_3 (ξ) + V_3O_5 (η)	23593	13,18	-	700 - 1100	[5]
V_3O_5 (η) + V_4O_7 (θ_4)	20918	13,79	-	700 - 900	[5]
V_5O_9 (θ_5) + V_6O_{11} (θ_6)	21494	14,63	-	727 - 900	[5]
V_5O_9 (θ_5) + V_6O_{11} (θ_6)	22709	14,50	-	527 - 727	[5]
V_6O_{11} (θ_6) + V_7O_{11} (θ_7)	19269	13,13	-	600 - 800	[5]
$V_{nO_{2n-x}} + VO_2$ (θ)	11268	10,19	-	727 - 847	[5]
$V_{nO_{2n-x}} + VO_2$ (α)	11084	15,56	-	847 - 880	[5]
VO_2 (θ) + V_6O_{13} (χ)	19100	22,76	0,8	580 - 690	[8]
V_6O_{13} (χ) + V_3O_7	21700	26,30	0,86	580 - 645	[8]
$V_3O_7 + V_2O_5$ (λ)	11970	13,84	0,21	580 - 645	[8]
V_6O_{13} (χ) + V_2O_5 (λ)	17670	19,50	-	645 - 670	[8]

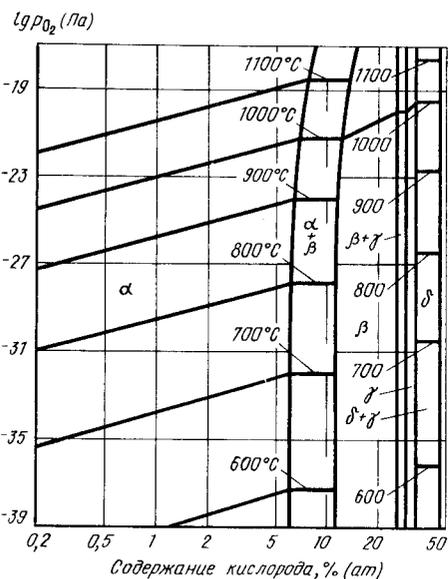


Рис. 739. Изотермы растворимости кислорода в сплавах V - VO [1]

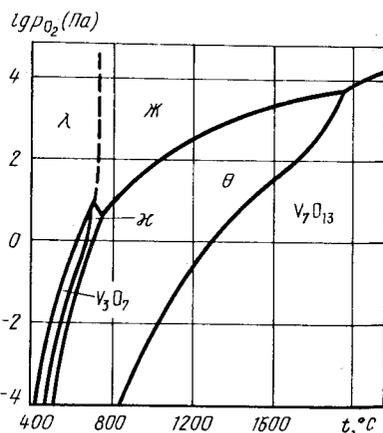


Рис. 740. Участок p_{O_2} -T-диаграммы состояния системы V - O в области V_2O_3 - V_2O_5 ($p_{\text{общ}} \geq 10^4$ Па)

Гораздо более подробно исследовано равновесное давление кислорода над сплавами системы V - O. Сведения о температурной зависимости равновесного давления кислорода в различных одновариантных реакциях приведены в табл. 83, а на рис. 737 и 739 приведены изотермы и изобары растворимости кислорода на различных участках системы ванадий - кислород.

Данные табл. 83, рис. 737 и 739, а также других работ [9 - 17] позволяют предложить p_{O_2} -T-диаграмму состояния системы V - O (рис. 740 и 741). На рис. 740 более подробно отражены равновесия фаз $V_{nO_{2n-1}} - V_2O_5$ [6], а на рис. 741 - фаз $VO - VO_2$ [5].

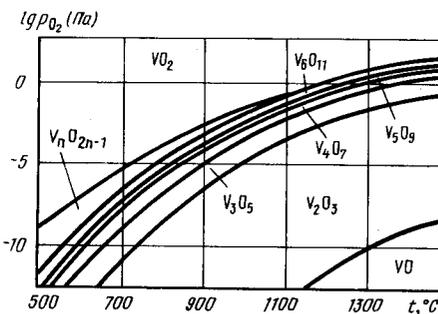


Рис. 741. Участок p_{O_2} -T-диаграммы состояния системы V - O в области $VO - VO_2$ ($p_{\text{общ}} \geq 1$ Па)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Fromm E., Kirchheim R. // J. Less-Common Metals. 1972. V. 26. P. 403 – 406.
2. Smith D.L. // J. Less-Common Metals. 1973. V. 31. P. 345.
3. Термодинамические и кинетические контакты взаимодействия металлов с газом/Под ред. Б.А.Колачева и Ю.В.Левинского. – М.: Металлургия, 1987. – 360 с.
4. Alexander D.G., Carlson O.N. // Metal. Trans. 1971. V. 2. P. 2805 – 2811.
5. Okinaka H., Kosuge K., Kachi S. // Trans. Jap. Inst. Metals, 1971, V. 12. P. 44 – 48.
6. Block-Bolten A., Sadoway D.R. // Metal. Trans. 1983. V. 14B. P. 231 – 237.
7. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление пара над окислами химических элементов. – М.: Наука, 1976. – 342 с.
8. Фотиев А.А., Волков В.Л. // ЖФХ. 1971. Т. 45. № 10. С. 2671.
9. Marucco J.F., Pomillec B., Lagnel F. // J. Mater. Sci. 1986. V. 5. P. 99 – 100.
10. Block-Bolten A. // Can. J. Chem. 1976. V. 54. P. 1967 – 1970.
11. Васильева И.А., Серезин А.Н. // ЖФХ. 1982. Т. 56. № 7. С. 1618 – 1621.
12. Salker A.V., Mirza E.B., Seshpande V.V., Keer H.V. // Phys. Status Solidi. 1984. V. 84 (2). P. K. 105.
13. Kosuge K. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. P. 1613 – 1621.
14. Endo H., Wakihara M., Taniguchi M. // Chemistry Letters (Japan). 1974. P. 905 – 908.
15. Endo H., Wakihara M., Taniguchi H., Katsura T. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1973. V. 46. P. 2087 – 2090.
16. Suito H., Gaskell D.R. // Metal. Trans. 1971. V. 2. P. 3299 – 3303.
17. Tetot R., Picard C. // J. Solid State Chem. 1987. V. 66. P. 324 – 331.

КИСЛОРОД – ВОЛЬФРАМ

Растворимость кислорода в вольфраме ничтожно мала и составляет при 1700 °С всего 0,06 % (ат.) [0,005 % (по массе)] [1].

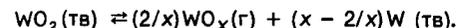
Вольфрам образует с кислородом пять стабильных оксидов: W_3O , WO_2 ; $WO_{2,7}$ ($W_{18}O_{49}$, W_4O_{11}), $WO_{2,9}$ ($W_{20}O_{58}$), WO_3 . Оксид WO_3 имеет несколько модификаций. Условия стабильного существования W_3O до сих пор точно не установлены, хотя сам факт существования этой фазы не вызывает сомнения [2 – 9]. Кристаллическая структура и области гомогенности различных оксидов вольфрама приведены в табл. 84.

Таблица 84. Кристаллическая структура и области гомогенности оксидов вольфрама

Оксид	Структура	Постоянные решетки				Источник	Область гомогенности
		a, нм	b, нм	c, нм	α°		
W_3O	Кубич.	0,5036	–	–	–	[3]	–
WO_2	Моноклин.	0,5650	0,4892	0,5550	120,42	[10]	$WO_2 - WO_{2,03}$
$WO_{2,7}$	"	1,828	0,3755	1,398	115,14	[11]	$WO_{2,700} - WO_{2,735}$
$WO_{2,9}$	"	1,205	0,3767	2,359	94,72	[10]	$WO_{2,83} - WO_{2,9}$
$\alpha-WO_3$	"	0,7285	0,7517	0,3835	90,90	[12]	$WO_{2,96} - WO_3$
$\beta-WO_3$	Тетрагон.	0,720	–	0,377	–	[13]	–

По данным работ [3, 14, 15], W_3O разлагается на W и WO_2 при температуре ~ 725 °С. В работе [6] эвтектидную реакцию, приписанную разложению W_3O , наблюдали при температуре 873 °С. Полученные в этой работе экспериментальные значения равновесного давления кислорода над смесями $W - W_3O$, $W_3O - WO_2$ и $W - WO_2$ показаны на рис. 742. Эвтектидная температура в этой работе, очевидно, несколько завышена, так как в работе [7] не обнаружен W_3O при температурах выше 750 °С, а в работе [15] идентифицировали W_3O после отжига смесей $W + WO_2$ при температурах 600 – 750 °С.

При исследовании испарения WO_2 , находящегося в равновесии с вольфрамом, установлено, что в области температур 1000 – 1200 °С WO_2 испаряется по реакции



Среднее значение x составляет $2,94 \pm 0,01$. В газовой фазе находятся в основном молекулы W_3O_9 , W_3O_8 , W_4O_{12} и W_2O_6 . Зависимость парциального давления различного вида молекул над WO_2 от температуры приведена в табл. 85. Несмотря на узость области гомогенности WO_2 , равновесное давление газа над фазой, насыщенной кислородом (находящейся в равновесии с $WO_{2,7}$), примерно в пять раз превышает давление при той же температуре над фазой, насыщенной вольфрамом (находящейся в равновесии с вольфрамом) [16].

Равновесное давление кислорода над WO_2 , находящимся в равновесии с вольфрамом, показано на рис. 743. Значения равновесного давления кислорода, полученные

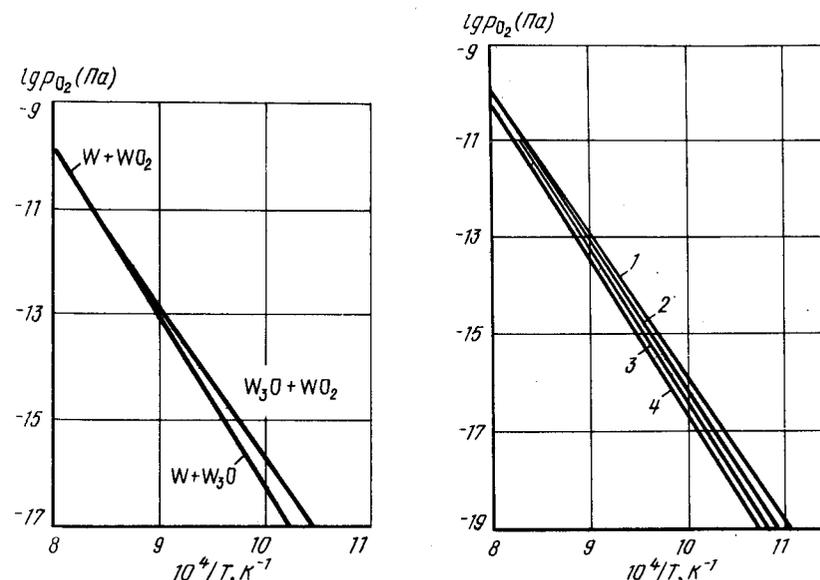


Рис. 742. Зависимость от температуры равновесного давления кислорода над смесями $W + W_3O$, $W_3O + WO_2$ и $W + WO_2$ [6]

Рис. 743. Зависимость от температуры равновесного давления кислорода над смесями $W + WO_2$ по данным работ: 1 – [3, 5, 22, 21]; 2 – [23, 25]; 3 – [20]; 4 – [3, 22]

Таблица 85. Состав и давление равновесного пара над оксидами WO_2 и WO_3

Фаза	Молекулы в газе	A	B	Интервал температур, K	Источник
WO_2	W_3O_9	90157	45,52	1320 – 1660	[17]
	W_3O_9	31280	30,24	1450 – 1650	[16]
	W_2O_6	30380	19,21	—	—
	W_3O_8	32280	20,81	—	—
	W_4O_{12}	36560	22,42	—	—
	W_2O_6	22620	14,475	1420–1550	[18]
	W_3O_9	26400	17,188	—	—
	W_4O_{12}	23680	14,021	—	—
WO_3	W_3O_9	23800	16,76	1300 – 1500	[16]
	W_4O_{12}	27190	18,27	—	—
	W_3O_9	23934	17,016	1300 – 1500	[19]
	W_3O_8	24830	17,094	—	—
	W_4O_{12}	27519	18,905	—	—
	W_2O_6	25552	17,039	—	—

разными методами (равновесие в газовой фазе [3, 6, 20 – 21]; измерение э.д.с. [5, 21 – 25]; испарение [16]), хорошо согласуются друг с другом.

Сопоставляя сведения о возгонке WO_2 и равновесному давлению кислорода, можно заметить, что давление кислорода в равновесной газовой смеси при температурах 600 – 900 °C составляет ничтожную часть общего давления.

Сублимация фазы $WO_{2,7}$ происходит аналогично сублимации WO_2 . Со стороны, богатой кислородом, давление газа над этой фазой в пять-семь раз выше, чем над фазой, находящейся в равновесии с WO_2 [16]. При низких температурах $WO_{2,7}$ разлагается в твердой фазе на WO_2 и $WO_{2,9}$. Температуру трехфазного равновесия $WO_2 \rightleftharpoons WO_{2,9} \rightleftharpoons WO_{2,7}$ разные исследователи наблюдали в области 506 – 620 °C [3, 5 – 7]. Равновесное давление кислорода над смесями $WO_2 + WO_{2,7}$ и $WO_{2,7} + WO_{2,9}$, т.е. над фазой $WO_{2,7}$, предельно насыщенной вольфрамом и кислородом соответственно, по хорошо согласующимся друг с другом данным различных работ приведено на рис. 744 и 745.

Оксид $WO_{2,9}$ при температуре, лежащей в области 416 – 500 °C [3, 6, 7], разлагается в твердой фазе с образованием WO_2 и WO_3 . Равновесное давление газа над $WO_{2,9}$ занимает промежуточное значение между давлением газа над $WO_{2,7}$ и WO_3 [16]. Равновесное давление кислорода над оксидом $WO_{2,9}$, насыщенным вольфрамом и кислородом, приведено на рис. 745 и 746 соответственно. Значения давления кислорода над равновесными смесями $WO_{2,9} + WO_3$, полученные разными авторами, согласуются друг с другом несколько хуже, чем аналогичные данные для других оксидов вольфрама. Предпочтение следует отдать работам [3, 5].

Оксид WO_3 плавится при температуре 1473 °C. Равновесная газовая фаза над WO_3 при температурах 750 – 1300 °C состоит из моно-, ди-, три-, тетра- и пентамеров молекул WO_3 , а также молекул W_3O_8 . Основную часть общего давления составляет

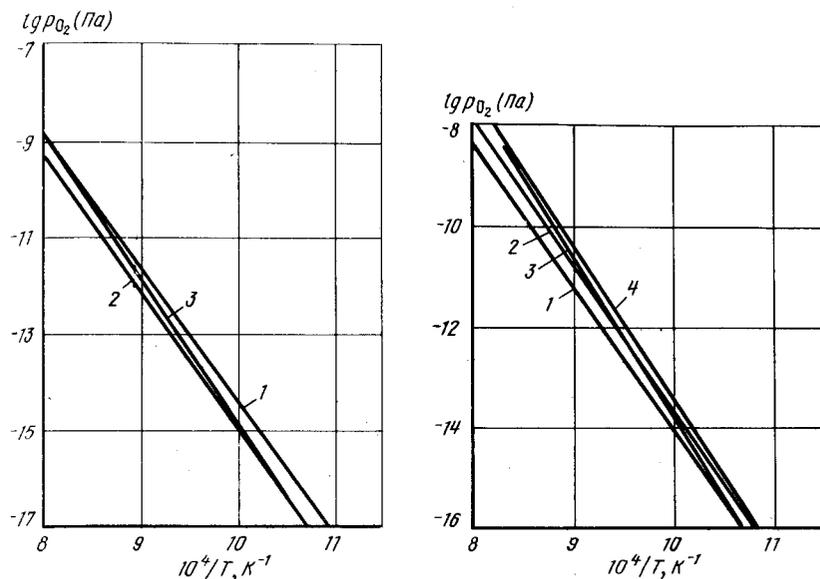


Рис. 744. Зависимость от температуры равновесного давления кислорода над смесями $WO_2 + WO_{2,7}$ по данным работ: 1 – [5]; 2 – [6, 23, 25, 21]; 3 – [26]

Рис. 745. Зависимость от температуры равновесного давления кислорода над смесями $WO_{2,7} + WO_{2,9}$ по данным работ: 1 – [5, 6]; 2 – [27]; 3 – [21]; 4 – [3]

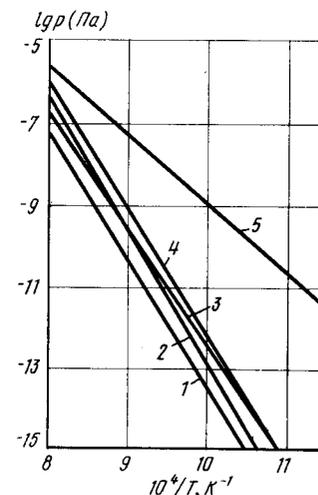


Рис. 746. Зависимость от температуры равновесного давления кислорода над смесями $WO_{2,9} + WO_3$ по данным работ: 1 – [20]; 2 – [3]; 3 – [5]; 4 – [6]; 5 – [21]

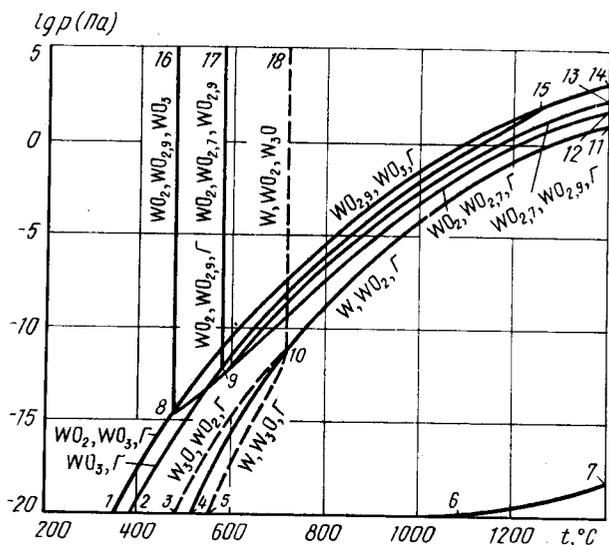


Рис. 749. p - T -диаграмма состояния системы $W - O$

и 5 - 10 соответствуют реакциям $W_3O \rightleftharpoons WO_2 \rightleftharpoons \Gamma$ и $W \rightleftharpoons W_3O \rightleftharpoons \Gamma$. Температура четырехфазного равновесия $W \rightleftharpoons W_3O \rightleftharpoons WO_2 \rightleftharpoons \Gamma$ находится в области 725 - 873 °C. На рис. 749, так же как и на рис. 747, а, эта температура принята равной 725 °C. Экстраполяция экспериментальных значений давления пара над оксидом WO_2 , равновесным с вольфрамом, дает для этой температуры значение равновесного давления пара $\sim 10^{-11}$ Па. Из точки 10 исходит кривая 10 - 18 равновесия трех конденсированных фаз: $W \rightleftharpoons W_3O \rightleftharpoons WO_2$.

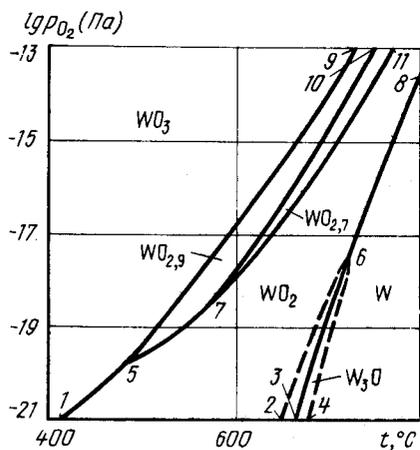


Рис. 750. p_{O_2} - T -диаграмма состояния системы $W - O$ ($p_{\text{общ}} \geq 10^{-8}$ Па)

Участок 10 - 11 представляет реакцию $W \rightleftharpoons NO_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Если допустить, что фаза W_3O не образуется в равновесных условиях, то кривая 10 - 11 должна быть продолжена до точки 4. Экспериментальные данные для построения этой кривой, так же как и для других кривых равновесия с газовой фазой, взяты из работ [16, 17].

Кривая трехфазного равновесия $WO_2 \rightleftharpoons WO_{2,7} \rightleftharpoons \Gamma$ заканчивается в точке 9 при температуре ~ 585 °C и давлении газа $\sim 10^{-12} - 10^{-13}$ Па. В этой точке $WO_{2,7}$ разлагается на WO_2 и $WO_{2,9}$, т.е. имеет место четырехфазное равновесие $WO_2 \rightleftharpoons WO_{2,7} \rightleftharpoons WO_{2,9} \rightleftharpoons \Gamma$. Исходящие из этой точки кривые 9 - 8, 9 - 13 и 9 - 17 представляют соответственно равновесия: $WO_2 \rightleftharpoons WO_{2,9} \rightleftharpoons \Gamma$; $WO_{2,7} \rightleftharpoons WO_{2,9} \rightleftharpoons \Gamma$ и $WO_2 \rightleftharpoons WO_{2,7} \rightleftharpoons \Gamma$.

Точка 8 (температура 484 °C, давление $\sim 10^{-15}$ Па) соответствует четырехфазному равновесию $WO_2 \rightleftharpoons WO_{2,9} \rightleftharpoons WO_3 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки начинаются кривые 8 - 9, 8 - 1, 8 - 16 и 8 - 14 трехфазных равновесий $WO_2 \rightleftharpoons WO_{2,9} \rightleftharpoons \Gamma$; $WO_2 \rightleftharpoons WO_3 \rightleftharpoons \Gamma$; $WO_2 \rightleftharpoons WO_{2,9} \rightleftharpoons WO_3$ и $WO_{2,9} \rightleftharpoons WO_3 \rightleftharpoons \Gamma$.

Так как фаза WO_3 до температуры ~ 1277 °C испаряется конгруэнтно, то в этой области температур она имеет собственную кривую 2 - 15 на p - T -диаграмме. В точке 15, принадлежащей кривой 8 - 14, и кривой 2 - 15, происходит смена конгруэнтного испарения WO_3 на его разложение с выделением $WO_{2,9}$ и газа.

Нетрудно убедиться, что изотермические и изобарные сечения предложенной p - T -диаграммы полностью соответствуют экспериментальным схемам рис. 747 и 748.

На рис. 750 показана p_{O_2} - T -диаграмма состояния системы $W - O$. В связи с тем что давление паров оксидов намного превышает равновесное давление кислорода, эта диаграмма имеет смысл только при значении общего давления (например, инертного газа) минимум на пять порядков более высоких, чем значения давления p_{O_2} , отложенные по оси ординат рис. 750. Другими словами, должны быть созданы условия для возможности существования оксидных фаз в конденсированном состоянии. Вся диаграмма рис. 750 действительна, таким образом, при $p_{\text{общ}} > 10^{-8}$ Па).

На рис. 750 выше кривой 1 - 5 - 9 находится область существования WO_3 ; между кривыми 5 - 9 и 5 - 7 - 10 область существования $WO_{2,9}$; между кривыми 7 - 10 и 7 - 11 область существования $WO_{2,7}$; между кривыми 1 - 5 - 7 - 11 и 3 - 8 область существования WO_2 ; правее кривой 3 - 8 область твердого раствора кислорода в вольфраме. Пунктирными линиями 2 - 6 и 6 - 4 обозначена возможная область существования W_3O .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. 1970. Т. 1, 2. - 928 с.
2. Зеликман А.Н., Никитина П.С. Вольфрам. - М.: Металлургия, 1978. - 272 с.
3. Pierre G.R., Ebihara W.T., Pool M.J., Speiser R. // Trans. AIME. 1962. V. 224. P. 259 - 264.
4. Hagg G., Schonberg N. // Acta Crystallogr. 1954. V. 7. P. 351.
5. Rizzo F.E., Bidwell L.P., Frank D.F. // Trans. AIME. 1967. V. 239. P. 1901 - 1905.
6. Bousquet J., Perachon J. // Comp. rend. 1964. V. 258. P. 934 - 936.
7. Phillips B., Chang L. // Trans. AIME. 1964. V. 230. P. 1203 - 1206.
8. Morcom N.R., Worrell W.L. // Metal. Trans. 1974. B. 5. № 11. P. 155.
9. Солонин Ю.М. // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 6. С. 29 - 33.
10. Magneli A. // Arkiv Kimi. 1950. V. 1. P. 513.
11. Magneli A. // Acta Crystallogr. 1953. Bd 6. P. 495 - 499.
12. Magneli A., Anderson G., Blomberg B., Kihlborn L. // Anal. Chem. 1952. V. 24. P. 1998 - 2001.
13. Ueda R., Ishinokava I. // Phys. Rev. 1951. V. 82. P. 563 - 567.
14. Озеров Р.П. // Успехи химии. 1955. Т. 24. С. 951.
15. Högg G., Schönberg N. // Acta Crystallogr. 1954. V. 7. P. 351.
16. Ackermann R.J., Rauh E.G. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 2596 - 2600.

17. Blackburn P.E., Hoch M., Johnston H.L. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 7. P. 769.
 18. Чижиков Д.М., Казенас Е.К., Ермилова И.О. // ЖФХ. 1976. Т. 50. № 12.
 19. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. // ЖФХ. 1967. Т. 41. № 12. С. 3112.
 20. Васильева И.А., Герасимов Я.И., Симанов Ю.П. // ЖФХ. 1957. Т. 31. № 3. С. 682 – 691.
 21. Griffiths R.C. // J. Electrochem. Soc. 1959. V. 106. P. 418 – 422.
 22. Barbi G. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 1025 – 1029.
 23. Герасимов Я.И., Васильева И.А., Чусова Т.П., Гейдрих В.А., Тимофеева М.А. // ДАН СССР. 1960. Т. 134. № 6. С. 1350 – 1352.
 24. Altermann H., Koreff F. // Z. Elektrochem. 1925. Bd 31. S. 508.
 25. Герасимов Я.И., Васильева И.А., Чусова Т.П., Гейдрих В.А., Тимофеева М.А. // ЖФХ. 1962. Т. 36. № 2. С. 358 – 361.
 26. Seybolt A.U., Fullman R.L. // J. Metals. 1954. V. 6. № 5. P. 548.
 27. Несмеянов Р.Ф., Васильева И.А., Герасимов Я.И. // ДАН СССР. 1962. Т. 143. С. 1105 – 1107.
 28. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургия, 1973.
 29. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 395 с.

КИСЛОРОД – ИТРИЙ

Предельная растворимость кислорода в α -иттрии составляет [1]

$$\lg c_{O, \max} [\% \text{ (ат.)}] = 2,172 - 1480/T \quad (600 - 1180 \text{ }^\circ\text{C}).$$

Растворимость кислорода в β -иттрии возрастает с 18,0 % (ат.) при 1180 °С до 30,4 % (ат.) при 1560 °С [2].

Иттрий образует один оксид Y_2O_3 , существующий в трех модификациях: С-форма (в обычных условиях), Н- и В-формы – при повышенных температурах и давлениях кислорода (24 – 500) 10^8 Па [3, 4]. Сведения о кристаллической структуре различных форм Y_2O_3 приведены в табл. 87 [3 – 5].

В равновесном газе над Y_2O_3 обнаружены молекулы YO и атомы Y, O, причем основную часть общего давления составляет давление YO. Давление пара над Y_2O_3 составляет [6]:

$$\lg p_Y \text{ (Па)} = -17650/T + 9,085 \quad (1560 - 1827 \text{ }^\circ\text{C}),$$

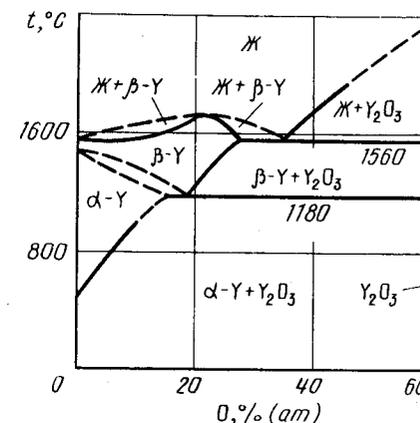
$$\lg p_{YO} \text{ (Па)} = -26460/T + 11,279 \quad (1560 - 1827 \text{ }^\circ\text{C}),$$

$$\lg p_{YO} \text{ (Па)} = -34570/T + 13,145 \quad (1927 - 2377 \text{ }^\circ\text{C}).$$

Таблица 87. Кристаллическая структура различных модификаций Y_2O_3

Фаза	Структура	Параметры решетки			
		a, нм	b, нм	c, нм	α
Y_2O_3 (С-форма)	Кубич.	1,0605	–	–	–
Y_2O_3 (Н-форма)	Гексагон.	0,381	–	0,609	–
Y_2O_3 (В-форма)	Моноклин.	1,391	0,3483	0,8593	100,15°

Рис. 751. Проекция линий максимальной растворимости системы Y – O на плоскость температура – состав [2]



Оксид Y_2O_3 испаряется конгруэнтно при составе $Y_2O_{2,915} - Y_2O_{2,996}$ [7, 8]. Проекция линий максимальной растворимости системы Y – O на плоскость температура – состав показана на рис. 751 [2].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Carlson O.N., Lichtenberg R.R., Warner J.C. // J. Less-Common Metals. 1974. V. 35. P. 275 – 284.
2. Tucher R.C., Gibson E.D., Carlson O.N. // Nucl. Metallurgy. 1964. V. 10. P. 315.
3. Foex M., Traverse J.P. // Compt. rend. 1965. V. 261. P. 2490; 1966. V. 262C. P. 743.
4. Hockstra H., Ginderich K. // Science. 1964. V. 146. P. 1163.
5. Staritsky E. // Anal. Chem. 1956. V. 28. P. 2023.
6. Ackermann R.J., Rauh E.G. // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. P. 331.
7. Ames L.L., Walsh P.N., White D. // J. Phys. Chem. 1965. V. 71. P. 2707.
8. Trevisan G., Depaus R. // Z. Naturforsch. 1973. Bd 28a. S. 37.

Цирконий образует с кислородом широкие области α - и β -твердых растворов и диоксид циркония, который существует в нескольких модификациях. При температурах ниже 1000 °С устойчива моноклинная модификация ZrO_2 (м) ($a = 0,51454$ нм, $b = 0,52075$ нм, $c = 0,53107$ нм, $\alpha = 99^\circ 14'$); в области $1000 < T < 2380$ °С – тетрагональная ZrO_2 (т) ($a = 0,36444$ нм, $c = 0,5283$ нм); в области $1525 < T < 2710$ °С – кубическая ZrO_2 (к) ($a = 0,527$ нм). При высоких давлениях и температуре < 600 °С образуется еще одна тетрагональная модификация диоксида ZrO_2 (т) II [1 – 7].

При относительно низких температурах обнаружены упорядоченные субоксидные фазы: Zr_8O , Zr_6O , $Zr_{5,6}O$, $Zr_{3,7}O$, $Zr_{3,1}O$, Zr_3O , $Zr_{2,9}O$, $Zr_{2,7}O$, Zr_2O , ZrO [1, 8 – 10], равновесные условия существования которых точно не установлены.

Растворимость кислорода в α -цирконии составляет [1]:

$$\lg c_{\text{O}} [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{\text{O}_2} - 4,91 + (32360 - 310 c_{\text{O}}) / T < 10 \% (\text{ат.}), 0,600 - 1000 \text{ } ^\circ\text{C},$$

$$\lg c_{\text{O}} [\% (\text{ат.})] = 0,5 \lg p_{\text{O}_2} - 5,76 + 29500 / T > 15 \% (\text{ат.}), 0,600 - 1000 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Предельная растворимость кислорода в α - и β -цирконии видна на изобарном сечении диаграммы состояния системы Zr - O при давлении 10^5 Па (рис. 752), построенном для равновесий конденсированных фаз по данным [2 - 5, 11].

Температура и взаимное расположение фаз в трехфазных равновесиях жидкого и различных твердых модификаций диоксида с участием газа зависят от давления. На схемах рис. 753 и 754 показаны возможные варианты трехфазных равновесий $\text{ZrO}_2 (\text{ж}) \rightleftharpoons \text{ZrO}_2 (\text{к}) \rightleftharpoons \Gamma$ и $\text{ZrO}_2 (\text{м}) \rightleftharpoons \text{ZrO}_2 (\text{т}) \rightleftharpoons \Gamma$ (равновесие $\text{ZrO}_2 (\text{к}) \rightleftharpoons \text{ZrO}_2 (\text{т}) \rightleftharpoons \Gamma$ аналогично изображенному на схеме рис. 754).

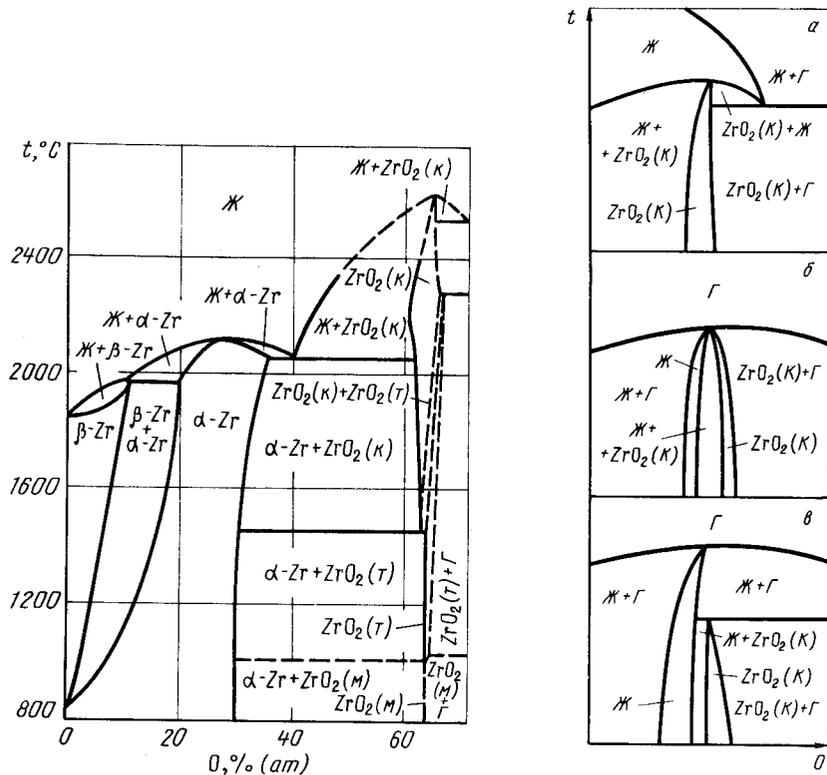


Рис. 752. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Zr - O при давлении 10^5 Па

Рис. 753. Схема конфигурации трехфазных равновесий $\text{ZrO}_2 (\text{ж}) \rightleftharpoons \text{ZrO}_2 (\text{к}) \rightleftharpoons \Gamma$ при: а - конгруэнтном плавлении $\text{ZrO}_2 (\text{к})$; б - одновременном конгруэнтном испарении $\text{ZrO}_2 (\text{ж})$ и $\text{ZrO}_2 (\text{к})$; в - конгруэнтном испарении $\text{ZrO}_2 (\text{ж})$

При относительно высоких давлениях (рис. 753, а) происходит конгруэнтное плавление $\text{ZrO}_2 (\text{к})$. В трехфазном равновесии $\text{ZrO}_2 (\text{ж}) \rightleftharpoons \text{ZrO}_2 (\text{к}) \rightleftharpoons \Gamma$ жидкость содержит кислорода больше, чем $\text{ZrO}_2 (\text{к})$. С понижением давления наступает момент, когда $\text{ZrO}_2 (\text{ж})$ и $\text{ZrO}_2 (\text{к})$ испаряются конгруэнтно при одной и той же температуре (рис. 753, б). Такое положение не противоречит правилу фаз, так как переменным термодинамическим параметром является не только температура, но и давление. При еще более низком давлении конгруэнтно испаряться будет $\text{ZrO}_2 (\text{ж})$ (рис. 753, в), и в трехфазном равновесии $\text{ZrO}_2 (\text{ж}) \rightleftharpoons \text{ZrO}_2 (\text{к}) \rightleftharpoons \Gamma$ твердый $\text{ZrO}_2 (\text{к})$ будет содержать кислорода больше, чем жидкость.

Похожим образом изменяются равновесные схемы и на рис. 754, а-в.

Как будет видно из дальнейшего рассмотрения, при $p = 10^5$ Па наиболее вероятными являются схемы рис. 753, а и 754, а, что и отражено на рис. 752.

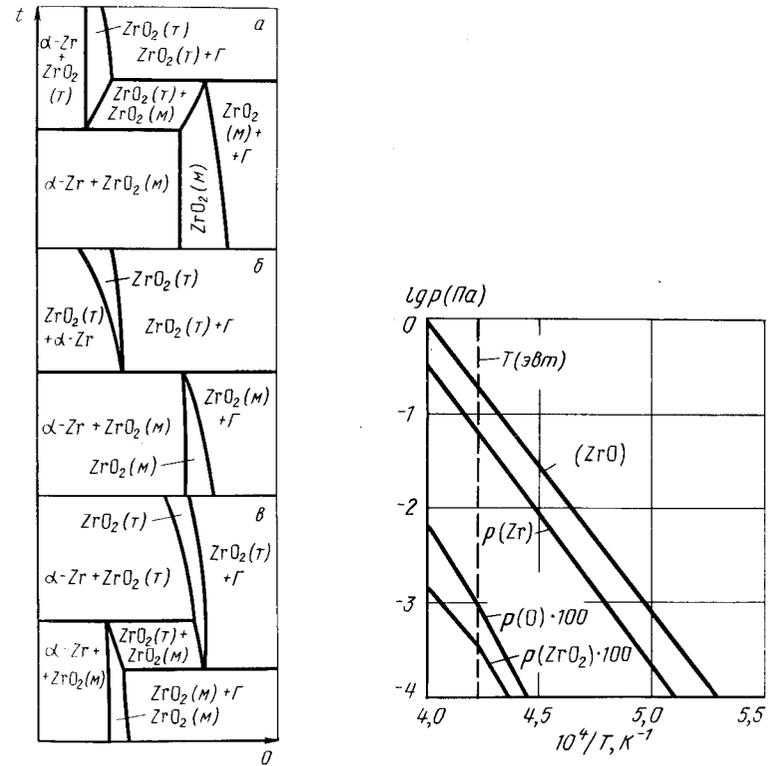


Рис. 754. Схема конфигурации трехфазных равновесий $\text{ZrO}_2 (\text{Т}) \rightleftharpoons \text{ZrO}_2 (\text{М}) \rightleftharpoons \Gamma$ при: а - разложении $\text{ZrO}_2 (\text{М})$ на $\text{ZrO}_2 (\text{Т})$ и газ; б - одновременном конгруэнтном испарении $\text{ZrO}_2 (\text{Т})$ и $\text{ZrO}_2 (\text{М})$; в - разложении $\text{ZrO}_2 (\text{Т})$ на $\text{ZrO}_2 (\text{М})$ и газ

Рис. 755. Зависимость от температуры парциальных давлений ZrO, Zr, O, ZrO_2 над твердыми и жидкими растворами циркония, насыщенными кислородом, [пунктиром показана температура эвтектики $\alpha\text{-Zr} + \text{ZrO}_2 (\text{к})$]

Испарение твердых и жидких сплавов системы Zr – O носит сложный характер. Подробный обзор работ в этой области до 1975 г. сделан в монографии [12]. Над сплавами с разным содержанием кислорода равновесная газовая фаза содержит ZrO_2 , ZrO, O_2 и атомы Zr, O. Соотношение между парциальными давлениями различных частиц в равновесной газовой фазе зависит от температуры и состава конденсированной фазы.

Над насыщенными кислородом твердыми и жидкими растворами основу общего давления составляют молекулы ZrO (рис. 755) [13]. Парциальное давление ZrO выше парциального давления Zr как в его растворах, так и над чистым цирконием, т.е. при растворении кислорода общее давление (равновесное) увеличивается. Константы температурных зависимостей парциальных давлений над двухфазными смесями насыщенных кислородом растворов и ZrO_2 (к) представлены в табл. 88 (парциальное давление O_2 пренебрежимо мало) [13].

Таблица 88. Константы температурной зависимости $\lg p_i(\text{Па}) = -A/T + B$ для двухфазных смесей насыщенных кислородом растворов циркония и ZrO_2 (к)

Вид частиц	A	B	Область температур, °C
Zr	32250	12,47	1617 – 2065
Zr	29150	11,14	2065 – 2197
ZrO	32430	13,05	1617 – 2065
ZrO	29080	11,62	2065 – 2197
ZrO_2	36680	12,09	1617 – 2065
ZrO_2	32330	10,18	2065 – 2196
O	41260	12,53	1617 – 2065
O	40330	12,05	2065 – 2197

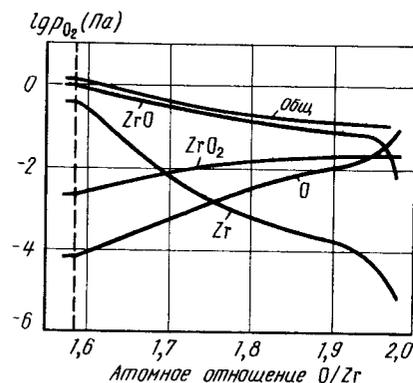
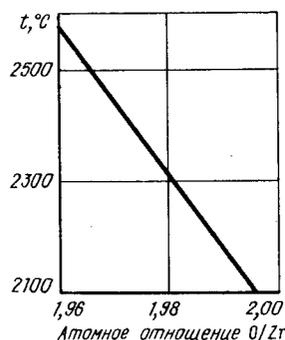


Рис. 756. Зависимость парциальных и общего давлений над ZrO_2 от состава при температуре 2230 °C [14] [пунктиром обозначена нижняя граница области гомогенности ZrO_2 (К)]

рис. 757. Зависимость состава конгруэнтно испаряющегося диоксида циркония ZrO_2 (К) от температуры [14]



В пределах области гомогенности диоксида циркония по мере увеличения содержания кислорода парциальные давления ZrO и Zr уменьшаются, а ZrO_2 и O увеличиваются (рис. 756). При этом общее давление непрерывно уменьшается и становится минимальным над конгруэнтно испаряющимся диоксидом циркония. Состав конгруэнтно испаряющегося диоксида циркония близок к стехиометрическому и незначительно смещается в сторону более низкого содержания кислорода с увеличением температуры (рис. 757) [14].

Для каждого заданного состава диоксида циркония с изменением температуры изменяется не только абсолютная величина парциальных давлений всех видов частиц в равновесном газе, но и их относительные количества. В качестве примера на рис. 758 приведены изменения давления ZrO_2 , ZrO, O и Zr от температуры для диоксида состава $ZrO_{1,98}$ [14]. Константы температурной зависимости парциальных давлений для диоксида циркония четырех составов приведены в табл. 89 [14].

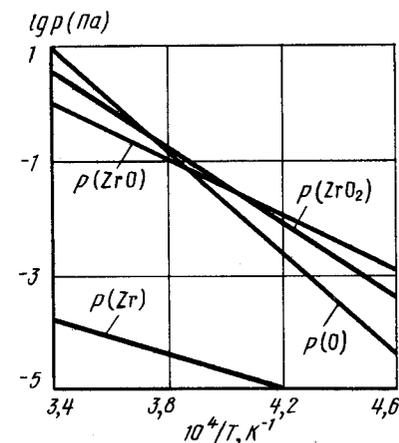


Рис. 758. Зависимость парциальных давлений ZrO_2 , ZrO, O и Zr от температуры для диоксида состава $ZrO_{1,98}$ [14]

Таблица 89. Константы температурной зависимости $\lg p_i(\text{Па}) = -A/T + B$ парциального давления над диоксидом циркония разного состава

Состав диоксида циркония	Сорт газообразных молекул и атомов	A	B
$ZrO_{1,98}$	ZrO_2	36670	13,199
	ZrO	25410	8,720
	Zr	17540	7,708
	O	48320	17,964
$ZrO_{1,96}$	ZrO_2	36670	13,199
	ZrO	25650	9,029
	Zr	18020	7,085
	O	48080	17,650
$ZrO_{1,84}$	ZrO_2	33930	11,745
	ZrO	27670	10,104
	Zr	24800	6,522
	O	43320	15,126
$ZrO_{1,74}$	ZrO_2	32950	11,260
	ZrO	28520	10,871
	Zr	27480	8,543
	O	41490	13,873

Фазовые равновесия в системе $Zr - O$ осложнены различным поведением конденсированных фаз при испарении и близостью равновесных давлений над разными фазами. Поэтому рассмотрение $p-T$ -диаграммы этой системы целесообразно начать со схемы рис. 759.

В основу взаимного расположения линий схемы рис. 759 положено то, что давление пара чистого циркония ниже общего давления над его растворами, насыщенными кислородом, и выше общего давления над конгруэнтно испаряющимся диоксидом циркония.

На схеме рис. 759 кривые 8-7, 7-9 и 9-10 обозначают равновесное давление газа над чистым α -, β - и жидким цирконием. Из точки 7 выходит кривая 7-20 полиморфного превращения циркония, а из точки 9 - кривая 9-23 плавления циркония. Точка 11 соответствует четырехфазному равновесию $\alpha-Zr \rightleftharpoons \beta-Zr \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из нее выходят четыре кривые трехфазного равновесия: 11-8, 11-9, 11-12 и 11-24. В сторону более низких температур и давлений направлены кривые 11-8 равновесия $\alpha-Zr \rightleftharpoons \beta-Zr \rightleftharpoons Г$ и 11-9 равновесия $\beta-Zr \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, а в сторону более высоких температур и давлений - кривая 11-12 трехфазного равновесия $\alpha-Zr \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Линия 11-24 равновесия конденсированных фаз практически вертикальна (на схеме рассмотрены давления ниже 10^5 Па). В точке 12 происходит конгруэнтное плавление и испарение α -твердого кислорода в цирконии. Линия 12-26 - конгруэнтное плавление α -твердого раствора циркония, кривая 12-16 - трехфазное равновесие $\alpha-Zr \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Это равновесие отличается от 11-12 тем, что в нем участвуют $\alpha-Zr$ и жидкость, более богатые кислородом.

Кривые 13-14, 14-15, 15-16 и 16-4 соответствуют трехфазным равновесиям различных модификаций ZrO_2 с насыщенными кислородом твердыми и жидкими растворами циркония и газом. Равновесное давление газа над равновесиями $\alpha-Zr \rightleftharpoons ZrO_2(м) \rightleftharpoons Г$, $\alpha-Zr \rightleftharpoons ZrO_2(т) \rightleftharpoons Г$, $\alpha-Zr \rightleftharpoons ZrO_2(к) \rightleftharpoons Г$ и большей частью $ZrO_2(к) \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ является максимальным для всей системы. Из точек 14, 15 и 16 выходят вертикальные линии равновесия конденсированных фаз $\alpha-Zr \rightleftharpoons ZrO_2(м) \rightleftharpoons ZrO_2(т)$, $\alpha-Zr \rightleftharpoons ZrO_2(т) \rightleftharpoons ZrO_2(к)$ и $\alpha-Zr \rightleftharpoons ZrO_2(к) \rightleftharpoons Ж$. Из этих же точек выходят направленные в сторону высоких температур кривые трехфазных равновесий: 14-2-17

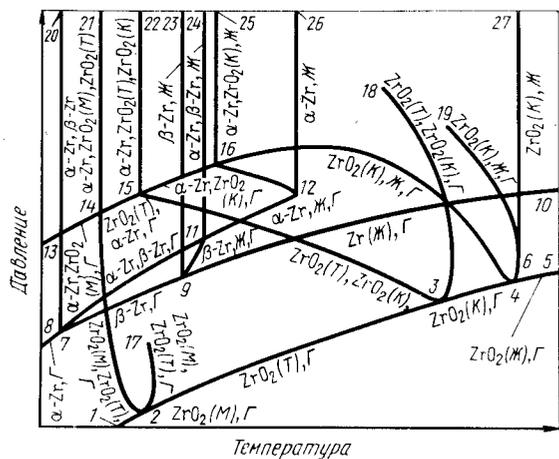


Рис. 759. Схема $p-T$ -диаграммы состояния системы $Zr - O$

$[ZrO_2(м) \rightleftharpoons ZrO_2(т) \rightleftharpoons Г]$, 15-3-18 $[ZrO_2(т) \rightleftharpoons ZrO_2(к) \rightleftharpoons Г]$ и 16-4-6-19 $[ZrO_2(к) \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г]$. Во всех этих равновесиях, кроме газа, участвуют только различные модификации твердого диоксида циркония и жидкий диоксид циркония. Экспериментально известно, что над конгруэнтно испаряющимися твердым и жидким диоксидом циркония равновесное давление газа минимально. Конгруэнтно испаряющиеся фазы должны иметь на $p-T$ -диаграмме собственные кривые. Это кривые 1-2 $[ZrO_2(м) \rightleftharpoons Г]$, 2-3 $[ZrO_2(т) \rightleftharpoons Г]$, 3-4 $[ZrO_2(к) \rightleftharpoons Г]$ и 4-5 $[ZrO_2(ж) \rightleftharpoons Г]$. Точки 2, 3 и 4 принадлежат как кривым 1-2, 2-3, 3-4, так и кривым 14-2-17, 15-3-18, 16-4-6-19. На последних кривых они соответствуют точкам минимума. Восходящие участки этих кривых 2-17, 3-18 и 4-6-19 обозначают равновесие с газом конденсированных фаз, содержание кислорода в которых больше, чем в конгруэнтно испаряющемся диоксиде. По аналогии с другими системами эти участки кривых наиболее вероятно направлены в сторону уменьшения температуры.

На кривой 16-4-6-19, кроме точки конгруэнтного испарения 4 (в которой $dp/dT = 0$), есть точка конгруэнтного плавления 6 (в которой $dT/dp = 0$). Из последней выходит вертикальная линия 6-27 конгруэнтного плавления диоксида циркония.

Схемы равновесий различных участков кривых 16-4-6-19 и 14-2-17 иллюстрируют рис. 753 и 754. В частности, точкам 2 и 4 рис. 759 соответствуют рис. 753, б и 754, б.

Участок реальной $p-T$ -диаграммы состояния системы $Zr - O$ в интервале температур 800-2800 °C и давлений 10^{-10} -10 Па показан на рис. 760. Для удобства чтения этой диаграммы сохранены те же обозначения кривых, что и на схеме рис. 759.

На $p-T$ -диаграмме рис. 760 точно определено только положение большинства

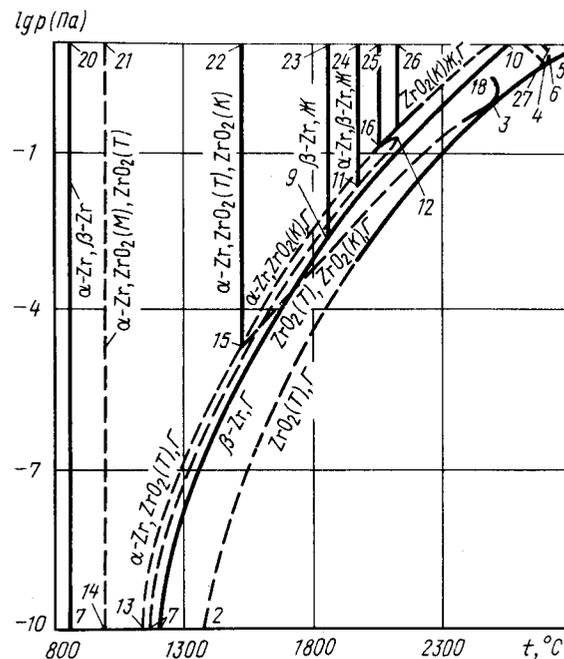


Рис. 760. $p-T$ -диаграмма состояния системы $Zr - O$

вертикальных линий равновесия конденсированных фаз, а из равновесий с участием газа – только положение отдельных участков трех кривых: 15 – 16 – 4 [13], 7 – 9 – 10 [15] и 2 – 3 – 4 – 5 [14]. Точка трехфазного равновесия 7 рис. 759 на p - T -диаграмме рис. 760 не показана, так как она расположена при гораздо более низких давлениях, чем это обозначено на оси ординат рис. 760. В этой точке, оставшейся вне диаграммы, должны сходиться кривые 9 – 7, 11 – 7 и 20 – 7. Кривые трехфазных равновесий 7 – 11, 9 – 11, 11 – 12 и 12 – 16, расположенные в узкой области между кривыми 13 – 15 – 16 и 7 – 9 – 10, нанесены ориентировочно. Экстраполяция экспериментально построенных участков кривых 16 – 4 и 2 – 3 – 4 не дает их пересечения в точке, близкой к плавлению диоксида циркония. Вероятно, эта экстраполяция неправомерна и закон Аррениуса, как и вблизи большинства точек трехфазного равновесия, не выполняется. В таком случае при температурах выше 2200 °С кривая 16 – 4 должна существенно менять кривизну и соединиться с кривой 2 – 4 – 6 в точке 4.

О положении ориентировочно нанесенной кривой 15 – 3 – 18 известно только, что она начинается в точке 15 и проходит через точку 3 кривой 2 – 3 – 4 – 5 при температуре ~ 2380 °С.

Нетрудно убедиться, что изобарное сечение диаграммы состояния системы цирконий – кислород при давлении 10^5 Па, изображенное на рис. 752, не противоречит p - T -диаграмме рис. 760. Четыре горизонтали равновесия трех конденсированных фаз рис. 752 соответствуют точкам пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривыми трехфазных равновесий 14 – 21, 15 – 22, 11 – 24 и 16 – 25. Ориентировочно нанесенные горизонтальные трехфазных равновесий с участием газа соответствуют пересечению изобары $p = 10^5$ Па с продолжением кривых 2 – 17 (рис. 759), 3 – 18 и 6 – 19. Из сопоставления рис. 752, 759 и 760 следует, что кривая 2 – 17 проходит через точку с координатами: $p \sim 10^5$ Па, $t \sim 1000$ °С.

Изобарные сечения диаграммы состояния системы Zr – O при давлениях 10^{-1} и 10^{-3} Па показаны на рис. 761.

Изобара $p = 10^{-1}$ Па по мере повышения температуры пересекает на p - T -диаграмме следующие кривые трехфазных равновесий: 2 – 17 (на рис. 760 не показана,

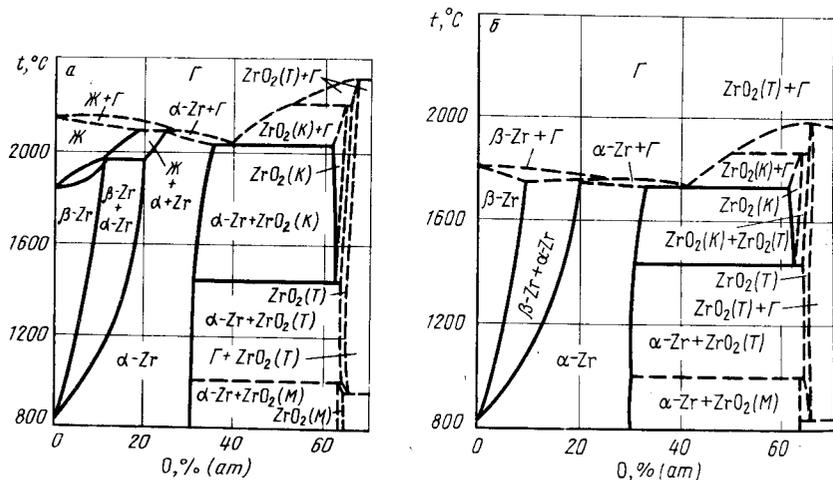


Рис. 761. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Zr – O при давлении 10^{-1} Па (а) и 10^{-3} Па (б)

см. рис. 759), 14 – 21, 15 – 22, 9 – 23, 15 – 16, 11 – 12, 15 – 3. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 761, а 11 – 12, 15 – 3. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 761, а семь горизонталей безвариантных равновесий. При самой низкой температуре, заданной точкой пересечения изобары $p = 10^{-1}$ Па с кривой 2 – 17, происходит разложение ZrO_2 (τ) на ZrO_2 (м) и газ. Вероятная схема этой реакции показана на рис. 754, в. Трехфазные равновесия при температурах ~ 1000 °С (точка пересечения изобары с кривой 14 – 21 на p - T -диаграмме), 1525 °С (точка пересечения изобары с кривой 15 – 22 на p - T -диаграмме) и 1970 °С (точка пересечения изобары с кривой 11 – 24) имеют такой же вид, как и на диаграмме рис. 752, так как давление 10^{-1} Па выше равновесного давления газа над участвующими в этих равновесиях конденсированными фазами.

При температуре ~ 2030 °С (точка пересечения изобары $p = 10^{-1}$ Па с кривой 15 – 16 на p - T -диаграмме) на рис. 761, а находится горизонталь трехфазного равновесия α -Zr \rightleftharpoons ZrO_2 (κ) \rightleftharpoons Г. При температуре ~ 2100 °С (точка пересечения изобары $p = 10^{-1}$ Па с кривой 11 – 12 на p - T -диаграмме) α-твердый раствор, содержащий 24 % (ат.) O, разлагается на жидкость с 18 % (ат.) O и газ. При еще более высокой температуре (точка пересечения изобары $p = 10^{-1}$ Па с кривой 15 – 3 на p - T -диаграмме) ZrO_2 (κ) разлагается на ZrO_2 (τ) и газ. Конгруэнтное испарение ZrO_2 (τ) происходит при температуре 2300 °С. Состав конгруэнтно испаряющегося диоксида соответствует формуле $ZrO_{1,98}$ (см. рис. 757).

Изобара $p = 10^{-3}$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 2 – 17 (см. рис. 759), 14 – 21, 15 – 22, 15 – 16, 7 – 11, 15 – 3. На рис. 761, б трехфазное равновесие ZrO_2 (м) \rightleftharpoons ZrO_2 (τ) \rightleftharpoons Г (точка пересечения изобары $p = 10^{-3}$ Па с кривой 2 – 17 на p - T -диаграмме) показано при более низкой температуре, чем на рис. 761, а

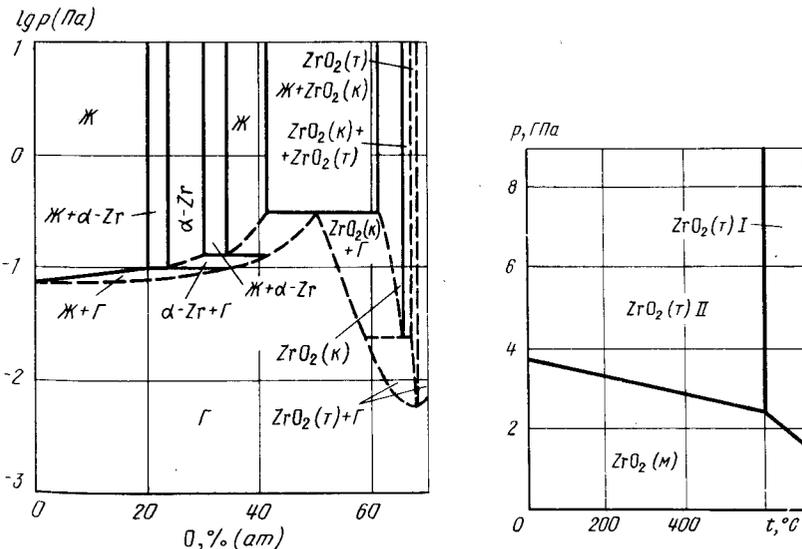


Рис. 762. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Zr – O при температуре 2100 °С

Рис. 763. Участок p - T -диаграммы состояния системы Zr – O

Без изменения осталось равновесие $\alpha\text{-Zr} \rightleftharpoons \text{ZrO}_2(\text{к}) \rightleftharpoons \text{ZrO}_2(\text{т})$ (точка пересечения изобары $p = 10^{-3}$ Па с кривой 15 – 22 на p - T -диаграмме). При температуре 1750 °С (точка пересечения изобары $p = 10^{-3}$ Па с кривой 15 – 16 на p - T -диаграмме) происходит реакция $\alpha\text{-Zr} \rightleftharpoons \text{ZrO}_2(\text{к}) \rightleftharpoons \Gamma$, а при несколько более высокой температуре (точка пересечения изобары $p = 10^{-3}$ Па с кривой 7 – 11 на p - T -диаграмме) α -твердый раствор, содержащий 20 % (ат.) О, разлагается на β -твердый раствор, содержащий 10 % (ат.) О, и газ. При еще более высокой температуре (точка пересечения изобары $p = 10^{-3}$ Па с кривой 15 – 3 на p - T -диаграмме) $\text{ZrO}_2(\text{к})$ разлагается на $\text{ZrO}_2(\text{т})$ и газ. Конгруэнтное испарение $\text{ZrO}_2(\text{т})$ происходит при температуре 2000 °С (точка пересечения изобары $p = 10^{-3}$ Па с кривой 2 – 3 на p - T -диаграмме).

Характерное изотермическое сечение диаграммы состояния системы $\text{Zr} - \text{O}$ показано на рис. 762. Изотерма $t = 2100$ °С пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 16 – 4, 16 – 12, 12 – 11, 15 – 3 и кривую 2 – 3 конгруэнтного испарения $\text{ZrO}_2(\text{т})$. В соответствии с этим на изотермическом сечении при температуре 2100 °С (рис. 762) при давлении 0,3 Па (точка пересечения изотермы $t = 2100$ °С с кривой 16 – 4 на p - T -диаграмме) из жидкости, содержащей 42 % (ат.) О и $\text{ZrO}_2(\text{к})$ [62 % (ат.) О] образуется газ состава ZrO . При давлении 0,8 Па (точка пересечения изотермы $t = 2100$ °С с кривой 16 – 12 на p - T -диаграмме) жидкость с 34 % (ат.) О разлагается на α -твердый раствор с 30 % (ат.) О и газ. При давлении ~ 0,1 Па (точка пересечения изотермы $t = 2100$ °С с кривой 12 – 11 на p - T -диаграмме) α -твердый раствор с 24 % (ат.) О разлагается на жидкость с 20 % (ат.) О и газ. При еще более низком давлении (точка пересечения изотермы $t = 2100$ °С с кривой 15 – 3 на p - T -диаграмме) $\text{ZrO}_2(\text{к})$ разлагается на $\text{ZrO}_2(\text{т})$ и газ. При давлении $1,6 \cdot 10^{-2}$ Па ZrO_2 конгруэнтно испаряется. Состав конгруэнтно испаряющегося диоксида близок к стехиометрическому (см. рис. 757).

На рис. 763 представлен участок p - T -диаграммы состояния при высоких давлениях, который может быть интерпретирован как участок p - T -диаграммы состояния.

Существующие при низких давлениях модификации $\text{ZrO}_2(\text{м})$ и $\text{ZrO}_2(\text{т})$ I переходят с повышением давления в $\text{ZrO}_2(\text{т})$ II. При взаимном переходе фаз наблюдается гистерезис. Так, координаты тройной точки при повышении температуры и давления составляют $t = 596$ °С, $p = 2,26$ ГПа, а при понижении $t = 535$ °С, $p = 1,7$ ГПа [6]. Близкие к этим координаты тройной точки ($t = 600$ °С, $p = 2,3$ ГПа) рекомендованы в обзоре [16].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1980. – 711 с.
2. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. 2. – М.: Металлургия, 1970. – 471 с.
3. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. – М.: Металлургия, 1973. – 758 с.
4. Ackermann R.J., Garg S.P., Rauh E.G. // J. Amer. Ceram. Soc. 1977. V. 60. P. 341 – 345.
5. Ackermann R.J., Garg S.P., Rauh E.G. // J. Amer. Ceram. Soc. 1978. V. 61. P. 275 – 276.
6. Block S., Da Jornada J.A.H., Piermarin G.J. // J. Amer. Ceram. Soc. 1985. V. 68. P. 497 – 499.
7. Vocquillon G., Susse C. // Rev. Int. Nantes Temp. Refract. 1969. V. 6. P. 263 – 266.
8. Корнилов И.И., Глазова В.В. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом. – М.: Наука, 1967. – 255 с.
9. Модель М.С., Щубина Г.Ю. // Изв. АН СССР. Металлы. 1968. № 6. С. 143.
10. Yamaguchi S., Hirabayashi M. // J. Appl. Crystallogr. 1970. V. 3. P. 319.
11. Rauh E.G., Garg S.P. // J. Amer. Ceram. Soc. 1980. V. 63. P. 239 – 240.
12. Казенас Е.К., Чижиков Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. – М.: Наука, 1976. – 342 с.
13. Ackermann R.J., Garg S.P., Rauh E.G. // High Temp. Sci. 1979. V. 11. P. 199 – 210.
14. Rauh S.P., Garg E.G. // High Temp. Sci. 1981. V. 14. P. 121 – 134.
15. Ackermann R.J., Rauh R.G. // J. Chem. Thermodyn. 1972. V. 4. P. 521 – 523.
16. Abriata J.P., Garas J., Versaci P. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 12. P. 116–124.

В системе олово – фосфор надежно установлено существование, по крайней мере, двух стабильных соединений: Sn_4P_3 и Sn_3P_4 . Растворимость элементов друг в друге в твердом состоянии очень мала. Растворение фосфора в олове практически не изменяет его температуры плавления. Растворимость элементов в жидком состоянии показана на проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав [1, 2] (рис. 764).

Равновесный газ над сплавами олова с фосфором состоит в основном из моно-, ди- и тетрамеров фосфора, причем парциальные давления всех видов частиц в газе пренебрежимо малы по сравнению с давлением тетрамера фосфора, которое и можно отождествлять с общим давлением [2].

Экспериментально измеренная зависимость равновесного давления над сплавами разного состава в области температур 430 – 700 °С представлена на рис. 765 [2]. Рис. 765 положен в основу схемы участка p - T -диаграммы состояния для сплавов с содержанием фосфора до 65 % (ат.), области температур 400 – 700 °С и давлений $10^2 - 10^6$ Па (рис. 766).

Точка 3 на p - T -диаграмме соответствует положению четырехфазного равновесия $\text{Sn}_4\text{P}_3 \rightleftharpoons \text{Sn}_3\text{P}_4 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Координаты этой точки: $t = 540$ °С, $p = 1,3$ Па. Из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий: 3 – 1 ($\text{Sn}_4\text{P}_3 \rightleftharpoons \text{Sn}_3\text{P}_4 \rightleftharpoons \Gamma$), 3 – 4 ($\text{Sn}_4\text{P}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$), 3 – 7 ($\text{Sn}_3\text{P}_4 \rightleftharpoons \text{Sn}_4\text{P}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}_2$) и 3 – 6 ($\text{Sn}_3\text{P}_4 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$). В точке 6 в равнове-

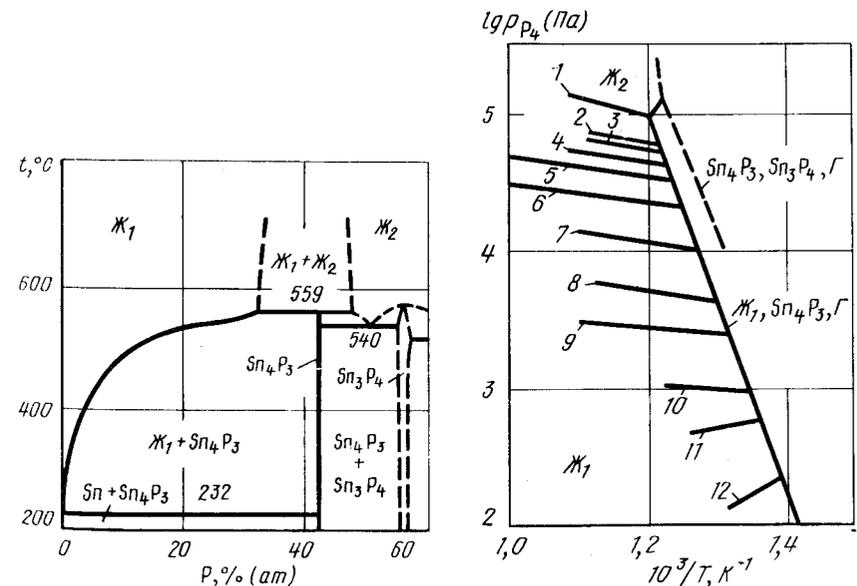


Рис. 764. Проекция линий максимальной растворимости системы Sn – P на плоскость температура – состав [1, 2]

Рис. 765. Температурная зависимость равновесного давления газа над сплавами состава [% (ат.) P] [2]: 1 – 40 – 45; 2 – 38; 3 – 35; 4 – 30; 5 – 20; 6 – 15; 7 – 13; 8 – 11; 9 – 8; 10 – 6; 11 – 5; 12 – 4

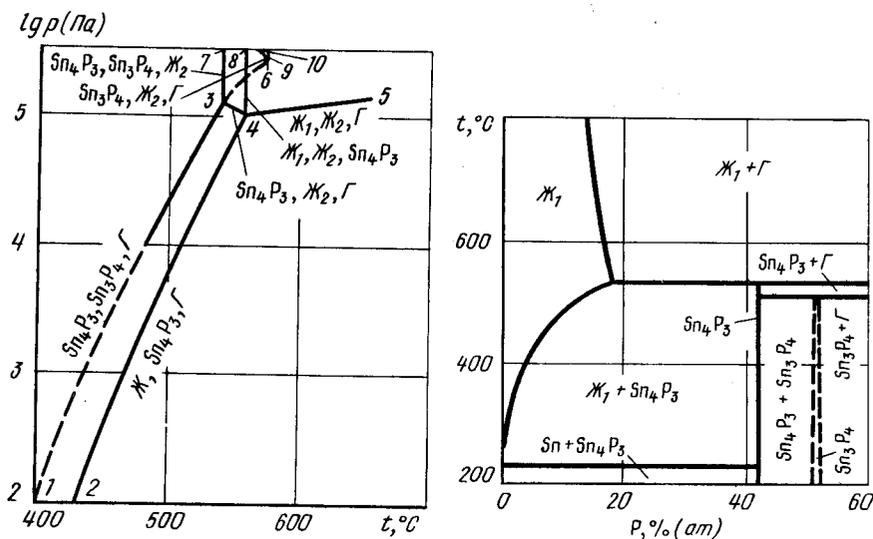


Рис. 766. p - T -диаграмма состояния системы Sn - P

Рис. 767. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Sn - P при давлении $7 \cdot 10^4$ Па

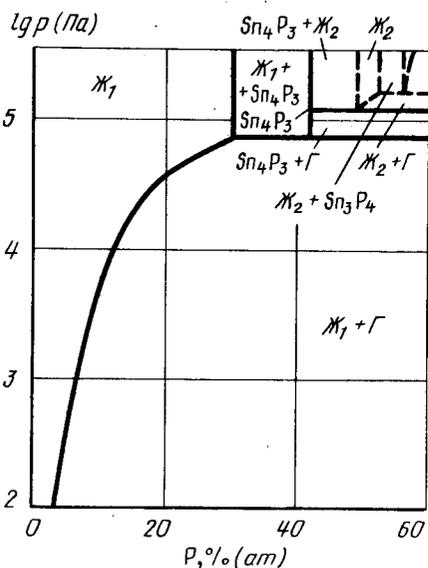
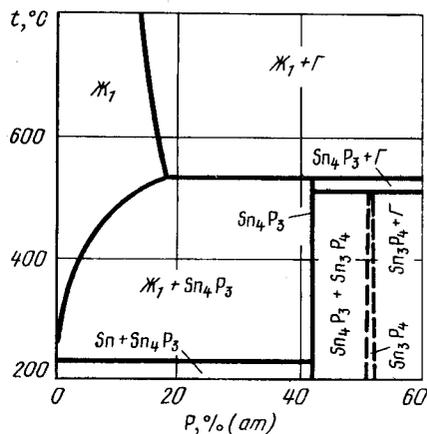


Рис. 768. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Sn - P при температуре 550°C

сии находятся Sn_3P_4 , Ж_2 и газ. В равновесии 6 - 8 участвуют те же фазы, что и в 6 - 3, но Ж_2 в этом случае содержит больше фосфора. Кривая 6 - 10 обозначает конгруэнтное плавление Sn_3P_4 .

В точке 4 (температура 559°C , давление 10^5 Па) в равновесии находятся $\text{Sn}_4\text{P}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{Г}$. Кроме уже упомянутой кривой 3 - 4, из точки 4 выходят кривые трехфазных равновесий: 4 - 5 ($\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{Г}$), 4 - 8 ($\text{Sn}_4\text{P}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2$) и 4 - 2 ($\text{Sn}_4\text{P}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Г}$).

Характерные изобарное и изотермические сечения диаграммы состояния системы олово - фосфор показаны на рис. 767 и 768.

Изобара $p = 7 \cdot 10^4$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 3 - 1 и 4 - 2. При температуре 510°C (точка пересечения изобары $p = 7 \cdot 10^4$ Па с кривой 3 - 1 на p - T -диаграмме) Sn_3P_4 разлагается на Sn_4P_3 и газ. При температуре 535°C (точка пересечения изобары $p = 7 \cdot 10^4$ Па с кривой 4 - 2 на p - T -диаграмме) Sn_4P_3 разлагается на газ и Ж_1 , содержащую 18 % (ат.) P. При температуре выше 535°C растворимость фосфора в жидкости определяется точками пересечения изобары $p = 7 \cdot 10^4$ Па с изоконцентрами рис. 765. Горизонталь равновесия трех конденсированных фаз $\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Sn}_4\text{P}_3$ занимает при температуре 232°C такое же положение, как и на рис. 764.

Изотерма $t = 550^\circ\text{C}$ пересекает на p - T -диаграмме три кривые трехфазных равновесий: 6 - 3, 3 - 4 и 4 - 2. Поэтому на изотермическом сечении рис. 768 три горизонтали безвариантных равновесий. При давлении $\sim 1,6 \cdot 10^5$ Па (точка пересечения изотермы $t = 550^\circ\text{C}$ с кривой 3 - 6 на p - T -диаграмме) Sn_3P_4 разлагается на Ж_2 и газ. При давлении $1,1$ Па (точка пересечения изотермы $t = 550^\circ\text{C}$ с кривой 3 - 4 на p - T -диаграмме) Ж_2 разлагается на Sn_4P_3 и газ. При давлении $7 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 550^\circ\text{C}$ с кривой 4 - 2 на p - T -диаграмме) Sn_4P_3 разлагается на газ и жидкость, содержащую 30 % (ат.) P. При дальнейшем понижении давления растворимость фосфора в жидкости определяется точками пересечения изотермы $t = 550^\circ\text{C}$ с изоконцентрами рис. 765.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 2: Справочник/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Л.Розельберга. - М.: Металлургиздат, 1962. - 1488 с.
2. Arita M., Kamo K. // Trans. Jap. Inst. Metals. 1985. V. 26. P. 242 - 250.
3. Arita M., Watanabe M. // Trans. Jap. Inst. Metals. 1985. V. 26. P. 175 - 180.

ФОСФОР - ЦИНК

В системе Zn - P существуют два фосфида: Zn_3P_2 и ZnP_2 . Каждый из этих фосфидов имеет низкотемпературную (α) и высокотемпературную (β) модификации. Сведения о кристаллической структуре фосфидов приведены в табл. 90 [1].

Фазовые соотношения в системе Zn - P иллюстрирует проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура - состав (рис. 769) [1].

Равновесный газ над фосфидами цинка состоит из атомов Zn, молекул P_4 и P_2 . Фосфид Zn_3P_2 испаряется конгруэнтно, а ZnP_2 инконгруэнтно, с разложением на Zn_3P_2 . В последнем случае в равновесном газе давление молекул фосфора в 5 - 10 раз выше, чем цинка [2]. Константы температурной зависимости общего давления пара над фосфидами цинка приведены в табл. 91.

Таблица 90. Кристаллическая структура фосфидов цинка

Фаза	Структура	Параметры решетки			
		a, нм	b, нм	c, нм	α°
$\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2$	Тетрагон.	0,8097	—	1,145	—
$\beta\text{-Zn}_3\text{P}_2$	Кубич.	0,582	—	—	—
$\alpha\text{-ZnP}_2$	Тетрагон.	0,508	—	1,869	—
$\beta\text{-ZnP}_2$	Монокл.	0,885	0,729	0,756	102,3

Таблица 91. Константы уравнения $\lg p_{\text{общ}}(\text{Па}) = -A/T + B$ температурной зависимости общего давления пара над фосфидами цинка

Фазы	A	B	Интервал температур, $^\circ\text{C}$	Источник
$\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2$	9338	12,28	637 – 877	[3]
$\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2$	9016	11,89	453 – 560	[4]
$\alpha\text{-ZnP}_2$	13011	15,82	513 – 616	[4]
$\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2 + \alpha\text{-ZnP}_2$	9820	13,13	617 – 887	[2]

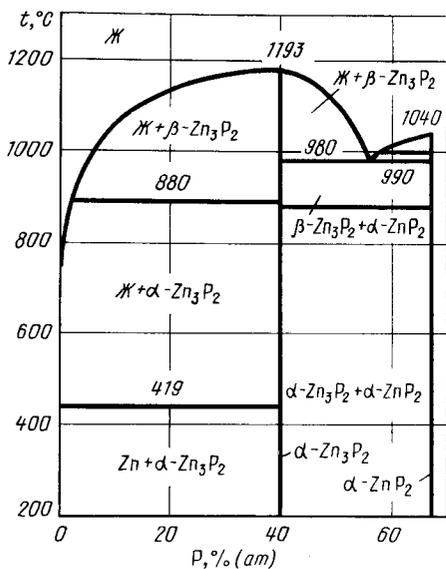


Рис. 769. Проекция линий максимальной растворимости системы Zn – P на плоскость температура – состав [1]

В работе [5] предложена p - T -диаграмма состояния системы Zn – P, которая и положена в основу диаграммы рис. 770.

На p - T -диаграмме рис. 770 кривые 7 – 17 и 17 – 22 обозначают сублимацию и кипение чистого (красного) фосфора [6], а кривая 17 – 20 – его плавление. Кривая 3 – 15 соответствует кипению цинка.

В точке 16 (температура 597 $^\circ\text{C}$, давление $3,5 \cdot 10^6$ Па) осуществляется четырехфазное равновесие $\alpha\text{-ZnP}_2 \rightleftharpoons \text{P} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 16 – 1 равновесия $\text{P} \rightleftharpoons \alpha\text{-ZnP}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ при температурах выше 400 $^\circ\text{C}$ практически сливается с кривой 7 – 17, кривая 16 – 20 равновесия конденсированных фаз $\alpha\text{-ZnP}_2 \rightleftharpoons \text{P} \rightleftharpoons \text{Ж}$ вертикальна. Так как эвтектика $\alpha\text{-ZnP}_2 \rightleftharpoons \text{P} \rightleftharpoons \text{Ж}$ вырождена, то и кривая 16 – 17 равновесия $\text{P} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ вырождена в точку. Кривая 16 – 15 равновесия $\alpha\text{-ZnP}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ нанесена ориентировочно.

Точки 15 (температура ~ 990 $^\circ\text{C}$, давление $\sim 5 \cdot 10^5$ Па) и 13 (температура ~ 990 $^\circ\text{C}$, давление $2,5 \cdot 10^5$ Па) соответствуют положениям четырехфазных равновесий $\alpha\text{-ZnP}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-ZnP}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Различие в этих равновесиях заключается в том, что в точке 15 фазы насыщены фосфором, а в точке 13 цинком. Точки 15 и 13 соединены двумя кривыми трехфазных равновесий: 15 – 13 ($\alpha\text{-ZnP}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-ZnP}_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 15 – 14 – 13 ($\alpha\text{-ZnP}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$). Трехфазные равновесия $\alpha\text{-ZnP}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-ZnP}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$ конденсированных фаз обозначены вертикальными линиями 15 – 28 и 13 – 27. Вертикальная касательная 14 – 29 к кривой 15 – 14 – 13 относится к конгруэнтному плавлению $\alpha\text{-ZnP}_2$.

В точке 11 (температура 980 $^\circ\text{C}$, давление 10^5 Па) осуществляется четырехфазное равновесие $\beta\text{-ZnP}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-Zn}_3\text{P}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 11 – 26 ($\beta\text{-ZnP}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-Zn}_3\text{P}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$), 11 – 13 ($\beta\text{-ZnP}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 11 – 12

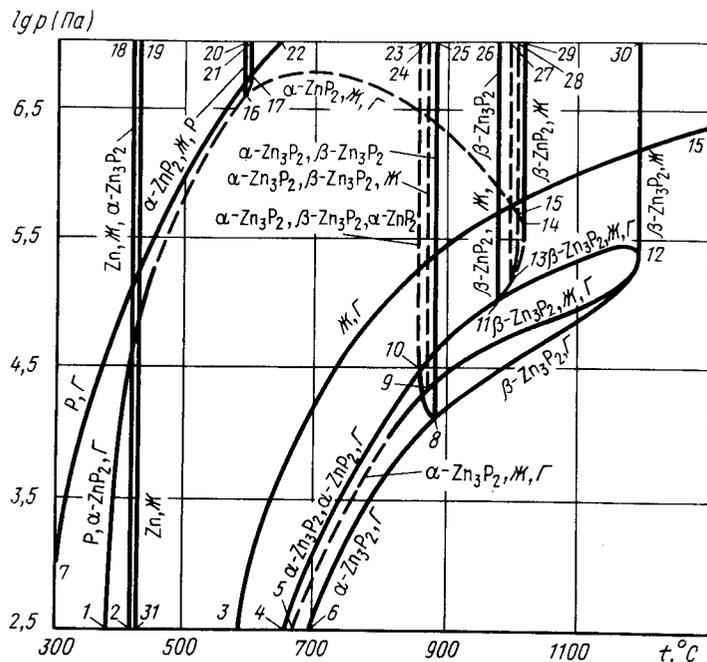


Рис. 770. p - T -диаграмма состояния системы Zn – P

($\beta\text{-Zn}_3\text{P}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$) и 11 - 10 ($\beta\text{-Zn}_3\text{P}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-ZnP}_2 \rightleftharpoons \Gamma$). Конгруэнтному плавлению $\beta\text{-Zn}_3\text{P}_2$ отвечает вертикальная линия 30 - 12. Координаты точки 12: температура 1193 °С, давление $(7 - 8) \cdot 10^5$ Па [1, 5].

Продолжением кривой 13 - 12 трехфазного равновесия $\beta\text{-Zn}_3\text{P}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ является кривая 12 - 9. Фазы, участвующие в последнем равновесии, обогащены цинком. Фосфид Zn_3P_2 испаряется конгруэнтно и поэтому имеет собственную кривую испарения 12 - 8 - 6.

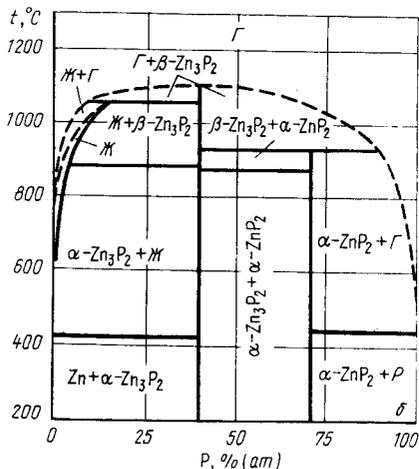
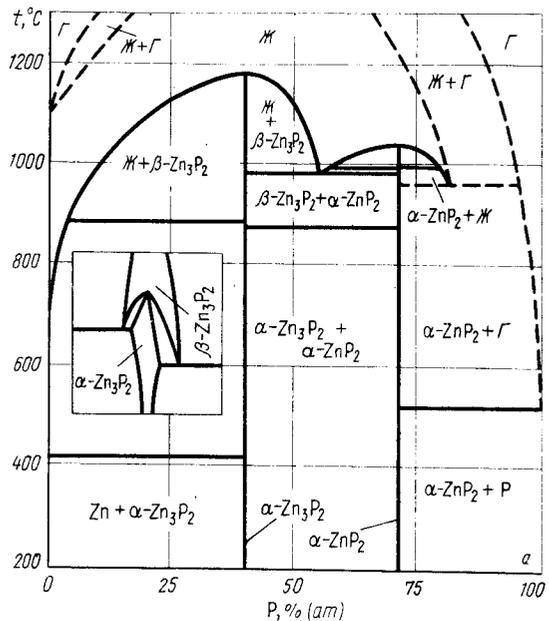


Рис. 771. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Zn - P при давлении 10^6 Па (а) и $7 \cdot 10^4$ Па (б)

В работе [5] сделано предположение о конгруэнтном характере превращения $\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-Zn}_3\text{P}_2$ с максимумом на кривой трехфазного равновесия $\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-Zn}_3\text{P}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. На рис. 770 принята такая же схема, хотя в принципе температура точки 8 может лежать как выше температур точек 9 и 10, так и ниже их или между ними.

Точки 9 и 10 (температура 880 °С, давление $\sim 3 \cdot 10^4$ Па) обозначают положение четырехфазных равновесий $\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-Zn}_3\text{P}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ и $\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-ZnP}_2 \rightleftharpoons \alpha\text{-ZnP}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Участвующие в первом равновесии α - и $\beta\text{-Zn}_3\text{P}_2$ более обогащены цинком, чем эти же фазы во втором равновесии. Вертикальные кривые 10 - 23 и 9 - 24 обозначают равновесия конденсированных фаз $\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-Zn}_3\text{P}_2 \rightleftharpoons \alpha\text{-ZnP}_2$ и $\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-ZnP}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$, кривая 8 - 25 - одновариантное конгруэнтное превращение $\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-ZnP}_2$, а кривая 9 - 5 - равновесие $\alpha \rightleftharpoons \text{Zn}_3\text{P}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Последняя кривая при давлении более низком, чем это показано на рис. 770, и температуре 419 °С, сливаясь с кривой 2 - 18 трехфазного равновесия $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \alpha\text{-ZnP}_2$, образует точку четырехфазного равновесия $\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2 \rightleftharpoons \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Характерные изобарные сечения диаграммы состояния системы Zn - P показаны на рис. 771.

Изобара $p = 10^6$ Па пересекает на p - T -диаграмме восемь кривых трехфазных равновесий: 2 - 18, 1 - 16, 10 - 23, 9 - 24, 16 - 15, 11 - 26, 13 - 27 и 15 - 28. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 771, а восемь горизонталей безвариантных реакций. Только в двух из этих реакций принимает участие газ. При температуре 510 °С (точка пересечения изобары $p = 10^6$ Па с кривой 1 - 16 на p - T -диаграмме) в равновесии с газом находятся фосфор и $\alpha\text{-ZnP}_2$ и при температуре ~ 960 °С (точка пересечения изобары $p = 10^6$ Па с кривой 16 - 15 на p - T -диаграмме) из $\alpha\text{-ZnP}_2$ и газа образуется жидкость.

Остальные шесть горизонталей рис. 771, а занимают такое же положение, как и на рис. 769, так как обозначают равновесия только конденсированных фаз. На рис. 771, а в укрупненном масштабе показан участок конгруэнтного превращения $\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-ZnP}_2$.

На изобарном сечении диаграммы состояния системы Zn - P при давлении $7 \cdot 10^4$ Па (рис. 771, б) шесть горизонталей безвариантных реакций, соответствующих шести точкам пересечения изобары $p = 7 \cdot 10^4$ Па с кривыми трехфазных равновесий на p - T -диаграмме. Три из этих горизонталей (точки пересечения изобары с кривыми 2 - 18, 10 - 23, 9 - 24 на p - T -диаграмме) остались без изменения по сравнению с рис. 769 и 771, а, так как обозначают равновесия только конденсированных фаз.

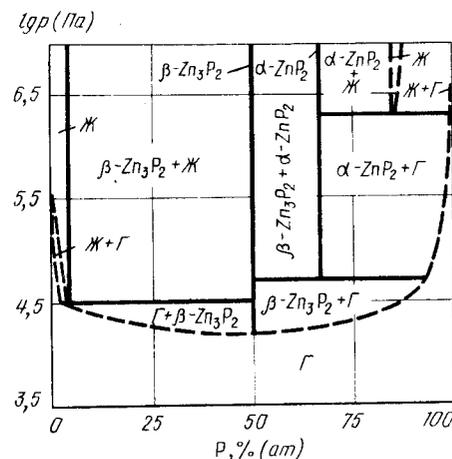


Рис. 772. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Zn - P при температуре 900 °С

При температуре $\sim 430^\circ\text{C}$ (точка пересечения изобары $p = 7 \cdot 10^4$ Па с кривой 1 – 16 на p - T -диаграмме) на рис. 771, б нанесена горизонталь равновесия $\alpha\text{-ZnP}_2$ и твердого фосфора с газом. При температуре 930°C (точка пересечения изобары $p = 7 \cdot 10^4$ Па с кривой 10 – 11 на p - T -диаграмме) $\alpha\text{-ZnP}_2$ разлагается на $\beta\text{-Zn}_3\text{P}_2$ и газ, а при температуре 1060°C (точка пересечения изобары $p = 7 \cdot 10^4$ Па с кривой 9 – 12 на p - T -диаграмме) жидкость, содержащая $\sim 15\%$ (ат.) Р, разлагается на $\beta\text{-Zn}_3\text{P}_2$ и газ. Конгруэнтное испарение $\beta\text{-Zn}_3\text{P}_2$ происходит при температуре $\sim 1090^\circ\text{C}$ (точка пересечения изобары $p = 7 \cdot 10^4$ Па с кривой 8 – 12 на p - T -диаграмме).

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $\text{Zn} - \text{P}$ при температуре 900°C показано на рис. 772. Изотерма $t = 900^\circ\text{C}$ пересекает на p - T -диаграмме три кривые трехфазных равновесий: 16 – 15, 10 – 11 и 9 – 12. В соответствии с этим на изотермическом сечении три горизонтали безвариантных реакций. При давлении $\sim 2 \cdot 10^5$ Па (точка пересечения изотермы $t = 900^\circ\text{C}$ с кривой 16 – 15 на p - T -диаграмме) богатая фосфором жидкость разлагается на $\alpha\text{-ZnP}_2$ и газ. При давлении $5 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 900^\circ\text{C}$ с кривой 10 – 11 на p - T -диаграмме) $\alpha\text{-ZnP}_2$ разлагается на $\beta\text{-Zn}_3\text{P}_2$ и газ, при давлении $3 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 900^\circ\text{C}$ с кривой 9 – 12 на p - T -диаграмме) жидкость с $\sim 3\%$ (ат.) Р разлагается на $\beta\text{-Zn}_3\text{P}_2$ и газ. Конгруэнтное испарение $\beta\text{-Zn}_3\text{P}_2$ происходит при давлении $2 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 900^\circ\text{C}$ с кривой 8 – 12 на p - T -диаграмме).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

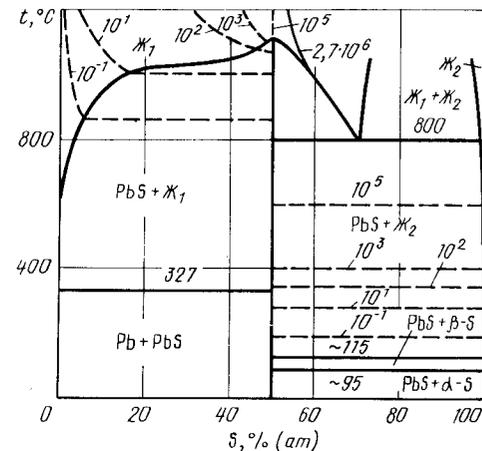
1. Berak J., Pruchnik Z. // Roczniki Chemi. 1969. V. 43. P. 1141 – 1145.
2. Алиханян А.С., Стеблевский А.В., Гринберг Я.Х. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 11. С. 1966 – 1970.
3. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Маренкин С.Ф. и др. // В сб.: Получение, свойства и применение фосфидов (под ред. Г.В.Самсонова). – Киев: Наукова думка, 1977. С. 27 – 29.
4. Голодушко В.З., Смоляренко Э.М., Трухан В.М., Якимович В.Н. // В сб.: Получение, свойства и применение фосфидов (под ред. Г.В.Самсонова). – Киев: Наукова думка, 1977. С. 32 – 34.
5. Лазарев В.Б., Гринберг Я.Х., Маренкин С.Ф. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 11. С. 1961 – 1965.
6. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. – М.: Наука, 1980. – 272 с.

СВИНЕЦ – СЕРА

В системе $\text{Pb} - \text{S}$ взаимная растворимость в твердом состоянии очень мала. Эвтектические температуры со стороны Pb и S практически равны температурам плавления чистых элементов, а эвтектики представляют собой почти чистые Pb и S . В системе образуется одно соединение PbS (кубическая решетка с параметром $a = 0,5935$ нм) с очень узкой областью гомогенности и температурой конгруэнтного плавления 1118°C при содержании серы $49,9975\%$ (ат.) [1, 2].

Рекомендованная на основе анализа большого числа работ [2, 6] проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав для всего интервала концентраций представлена на рис. 773, для разбавленных жидких растворов S в Pb – на рис. 774, для области гомогенности PbS – на рис. 775. На всех трех рисунках пунктирными линиями нанесены изобары растворимости серы.

Рис. 773. Проекция линий максимальной растворимости системы $\text{Pb} - \text{S}$ на плоскость температура – состав (пунктирными линиями обозначены изобары растворимости серы, цифры у линий – давление в Па) [2]



Подробный анализ равновесного давления и состава газовой фазы над PbS приведен в монографиях [3, 4]. Установлено [4], что испарение PbS происходит практически без диссоциации, т.е. газовая фаза состоит в основном из молекул PbS , доля молекул S_2 очень мала. Обнаружено также небольшое содержание молекул Pb_2S_2 [5].

Для равновесного давления молекул PbS над конгруэнтно испаряющимся PbS в обзоре [2] рекомендована температурная зависимость

$$\lg p_{\text{PbS}} (\text{Па}) = -11490/T + 12,464.$$

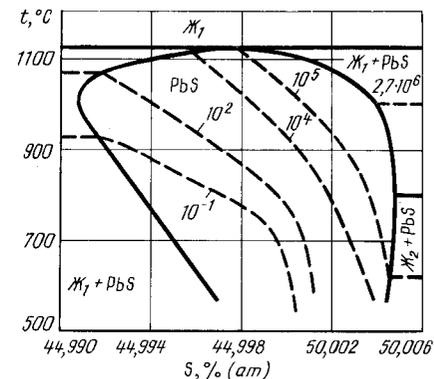
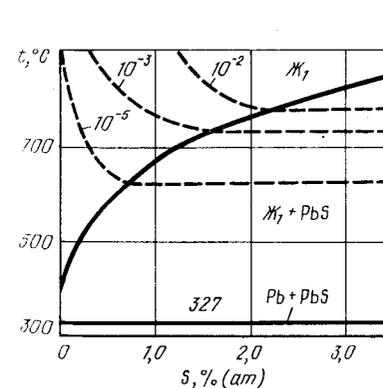


Рис. 774. Проекция линии максимальной растворимости S в жидком Pb на плоскость температура – состав (пунктирными линиями обозначены изобары растворимости серы, цифры у линий – давление в Па) [2]

Рис. 775. Проекция линий максимальной растворимости в области PbS на плоскость температура – состав (пунктирными линиями обозначены изобары растворимости серы, цифры у линий – давление в Па) [2]

О равновесном давлении серы над твердыми и жидкими сплавами системы Pb - S можно судить по изобарам рис. 773 - 775.

Так как основную часть общего давления газа составляет парциальное давление молекул PbS, а для двухфазных областей Pb + PbS, PbS + Ж₁, PbS + Ж₂, Ж₁ + Ж₂ оно не измерено, то предложить достоверную p-T-диаграмму состояния не представляется возможным.

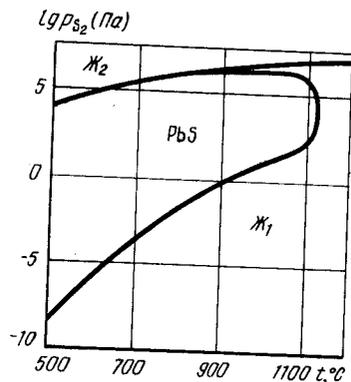


Рис. 776. p_{S_2} - T -диаграмма состояния системы Pb - S [3 - 5]

Наоборот, парциальное давление серы исследовано достаточно подробно в широком интервале температур, давлений и составов конденсированных фаз [3 - 5], что позволяет для температур 500 - 1200 °C и давлений 10^{-10} - 10^6 Па предложить p_{S_2} - T -диаграмму состояния системы Pb - S (рис. 776).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

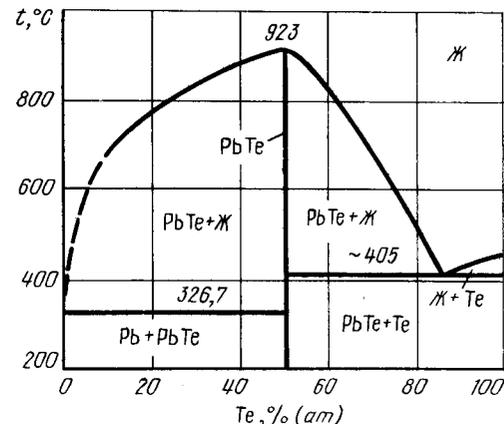
1. Lin J.-C., Lin T., Leo Ngai, Chang Y.A. // Metal. Trans. 1986. V. 17A. P. 1241 - 1245.
2. Lin J.-C., Chang Y.A. // Bull. Alloy Diagrams. 1986. V. 7. № 4. P. 374 - 381.
3. Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П. Термическая диссоциация сульфидов металлов. - Алма-Ата: Наука, 1978. - 272 с.
4. Новоселова А.В., Пашинкин А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. - М.: Наука, 1978. - 110 с.
5. Colin R., Drowart J. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 1102 - 1125.
6. Sharma R.C., Lin J.-C., Chang Y.A. // Metal. Trans. 1987. V. 18B. P. 237 - 244.

СВИНЕЦ - ТЕЛЛУР

В твердом состоянии взаимная растворимость элементов в системе Pb - Te очень мала. В системе образуется одно соединение PbTe (кубическая решетка с параметром $a = 0,645$ нм). Область гомогенности этого соединения при 775 °C составляет 49,994 - 50,013 % (ат.) Te. Проекция линий максимальной растворимости системы Pb - Te на плоскость температура - состав показана на рис. 777 [1 - 3].

Равновесный газ над твердым и жидким PbTe состоит в основном из молекул PbTe [4]. Парциальное давление Te_2 составляет малую часть общего давления.

Рис. 775. Проекция линий максимальной растворимости системы Pb - Te на плоскость температура - состав [1 - 3]



На основании анализа результатов десяти работ в [4] рекомендована следующая температурная зависимость равновесного давления газа над PbTe [5]:

$$\lg p_{PbTe} \text{ (Па)} = -11140/T + 10,321 \text{ (609 - 699 } ^\circ\text{C)}.$$

Наиболее поздние данные и анализ ранних данных по парциальному давлению Te_2 над твердыми и жидкими сплавами Pb - Te содержатся в работах [3, 6 - 10]. Эти

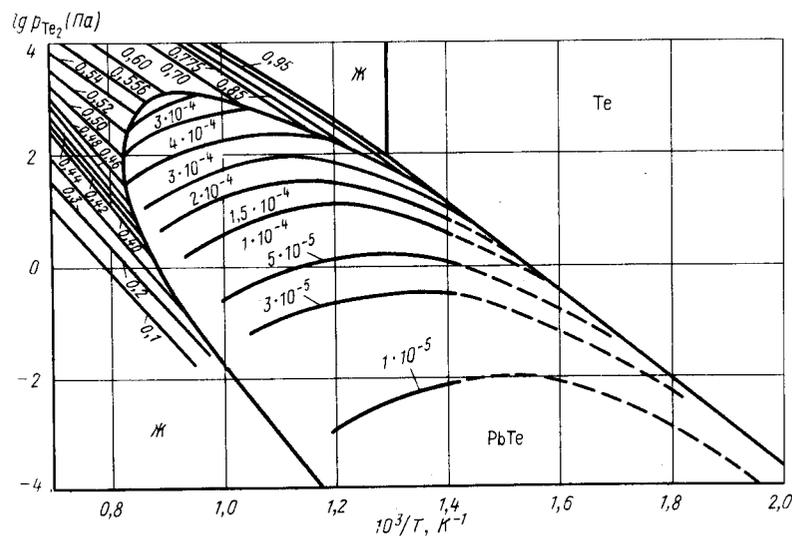


Рис. 778. Зависимость парциального давления пара Te_2 от температуры (толстыми линиями обозначены границы фаз, тонкими - изоконцентраты растворимости Te; цифры над кривыми в области PbTe обозначают концентрацию Te в г-ат Te/г-ат PbTe [10], в области жидкости - концентрацию Te в атомных долях [3])

данные суммированы на рис. 778, на котором толстыми линиями показаны границы фазовых областей, а тонкими – изоконцентраты в области жидких растворов и гомогенности PbTe.

Так как общее давление газа над двухфазными сплавами PbTe + Ж, PbTe + Te, PbTe + Pb и Ж + Te не измерено, то в настоящее время предложить достоверную p - T -диаграмму состояния системы Pb – Te не представляется возможным.

Диаграмма p - T -системы Pb – Te показана на рис. 778 толстыми линиями.

При высоком давлении ($\sim 4 \cdot 10^9$ Па) PbTe претерпевает аллотропическое превращение [11].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Чижиков Д.М., Счастливым В.П. Теллур и теллуриды. – М.: Наука, 1966. – 279 с.
2. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. – М.: Наука, 1967. – 175 с.
3. Хариф Я.Л., Аветисов И.Х. // ЖФХ. 1984. Т. 58. № 9. С. 2372 – 2376.
4. Новоселова А.В., Пашинкин А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. – М.: Наука, 1978. – 110 с.
5. Соколов В.В., Пашинкин А.С., Новоселова А.В. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5. № 1. С. 15 – 19.
6. Гасков А.М., Матвеев О.В., Зломанов В.Н. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5. № 211. С. 1889 – 1893.
7. Аветисов И.Х., Хариф Я.Л., Ковтуненко П.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1986. Т. 22. № 3. С. 410 – 414.
8. Northrop D.A. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 118 – 132.
9. Brebrick R.F., Strauss A.J. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 3230 – 3240.
10. Хариф Я.Л., Аветисов И.Х., Колтуненко П.В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1986. Т. 22. № 8. С. 1271 – 1274.
11. Panson A.J. // J. Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 940 – 943.

СВИНЕЦ – ТОРИЙ

Проекция линий максимальной растворимости системы Pb – Th на плоскость температура – состав показана на рис. 779 [1 – 3]. Известно также, что свинец снижает температуру плавления тория до эвтектической при 1400 – 1430 °С, растворимость свинца в тории при 1300 °С $\sim 0,7$ % (ат.) [2].

Равновесное давление газа над сплавами системы свинец – торий исследовано в работе [3]. Установлено, что равновесный газ состоит в основном из свинца. Даже над самой богатой торием фазой ThPb парциальное давление свинца на два порядка превышает парциальное давление тория. Поэтому, по крайней мере для области температур 600 – 1000 °С и составов 100 – 50 % (ат.) Pb, общее равновесное давление газа можно считать равным парциальному давлению свинца.

Температурная зависимость равновесного давления свинца над различными смесями двух конденсированных фаз представлена в табл. 92 [3].

В области температур 600 – 1000 °С, давления 10^{-2} – 10^2 Па и составов Pb – Th p - T -диаграмма состояния системы Pb – Th, построенная по данным [3], показана на рис. 780.

Кривая 6 – 12 отвечает кипению свинца. При температуре около 327 °С (на диаграмме не показаны) существуют точки трехфазного равновесия Pb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г и четырехфазного равновесия Pb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons ThPb₄ \rightleftharpoons Г. Из последней выходит кривая 5 – 7 трехфазного равновесия ThPb₄ \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г, заканчивающаяся в точке 7 четырехфаз-

ного равновесия ThPb₄ \rightleftharpoons ThPb₃ \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г (температура 770 °С, давление 3 Па). Из точки 7 выходят также кривые трехфазных равновесий: 7 – 14 (ThPb₄ \rightleftharpoons ThPb₃ \rightleftharpoons Г), 7 – 8 (ThPb₃ \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г) и 7 – 1 (ThPb₄ \rightleftharpoons ThPb₃ \rightleftharpoons Г).

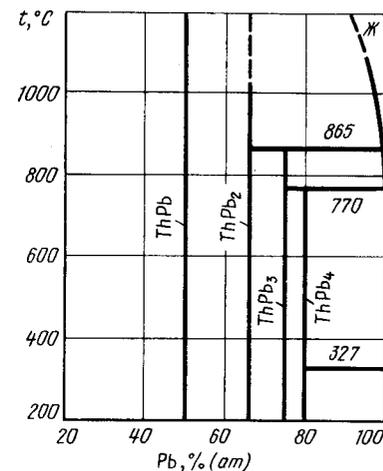


Рис. 779. Проекция линий максимальной растворимости системы Pb – Th на плоскость температура – состав [1]

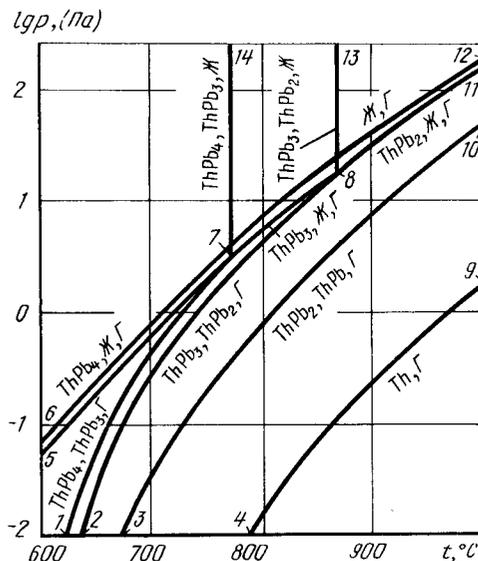


Рис. 780. p - T -диаграмма состояния системы Pb – Th

Таблица 92. Константы температурной зависимости $\lg p$ (Па) = $-A/T + B$ для сплавов системы Th - Pb

Смесь фаз	A	B	Интервал температуры, °C
Pb _ж	9782	9,957	635 - 905
Th + ThPb	14010	11,252	877 - 967
ThPb + ThPb ₂	12800	11,785	717 - 990
ThPb ₂ + ThPb ₃	12400	12,195	675 - 850
ThPb ₃ + ThPb ₄	11840	11,874	637 - 762
ThPb ₂ + Ж	10307	10,350	880 - 990
ThPb ₃ + Ж	9750	9,868	790 - 827
ThPb ₄ + Ж	9701	9,821	670 - 745

В точке 8 (температура 865 °C, давление 20 Па) осуществляется четырехфазное равновесие $\text{ThPb}_3 \rightleftharpoons \text{ThPb}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Кроме кривой 7 - 8, из нее начинаются кривые трехфазных равновесий: 8 - 11 ($\text{ThPb}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 8 - 13 ($\text{ThPb}_3 \rightleftharpoons \text{ThPb}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$) и 8 - 2 ($\text{ThPb}_3 \rightleftharpoons \text{ThPb}_2 \rightleftharpoons \Gamma$). Кривая 3 - 10 трехфазного равновесия $\text{ThPb}_2 \rightleftharpoons \text{ThPb} \rightleftharpoons \Gamma$ заканчивается в точке четырехфазного равновесия $\text{ThPb}_2 \rightleftharpoons \text{ThPb} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, которая находится при более высоких, чем это показано на рис. 780, значениях температуры и давления. Кривая 4 - 9 соответствует испарению твердого тория.

На рис. 781 представлены изобарные сечения диаграммы состояния системы Pb - Th. Изобара $p = 10$ Па пересекает на p - T -диаграмме рис. 780 по мере увеличения температуры кривые трехфазных равновесий: 7 - 14 ($\text{ThPb}_4 \rightleftharpoons \text{ThPb}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}$), 7 - 8 ($\text{ThPb}_3 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 2 - 8 ($\text{ThPb}_3 \rightleftharpoons \text{ThPb}_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 3 - 10 ($\text{ThPb}_2 \rightleftharpoons \text{ThPb} \rightleftharpoons \Gamma$) соответственно при температурах 770, 830, 840 и 910 °C. Этим температурам на

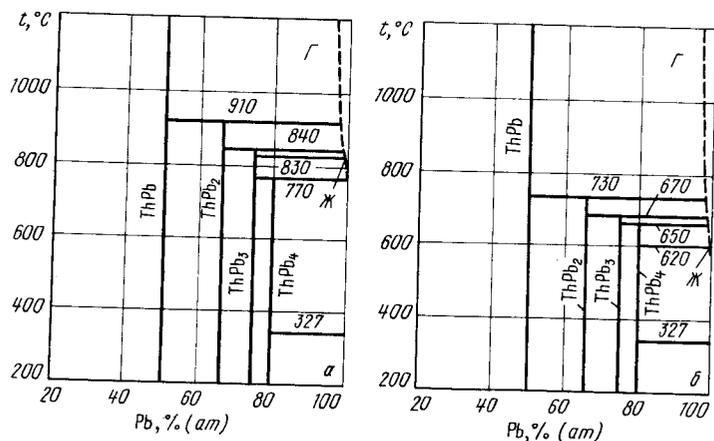


Рис. 781. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Pb - Th при давлении 10 Па (а) и 0,1 Па (б)

рис. 781, а отвечают четыре горизонтали трехфазных равновесий. Жидкость и газ, участвующие в равновесии при разложении ThPb_4 и ThPb_3 , состоят практически из чистого свинца.

Изобара $p = 0,1$ Па пересекает на p - T -диаграмме последовательно кривые трехфазных равновесий: 5 - 7 ($\text{ThPb}_4 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 1 - 7 ($\text{ThPb}_4 \rightleftharpoons \text{ThPb}_3 \rightleftharpoons \Gamma$), 2 - 8 ($\text{ThPb}_3 \rightleftharpoons \text{ThPb}_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 3 - 10 ($\text{ThPb}_2 \rightleftharpoons \text{ThPb} \rightleftharpoons \Gamma$) при температурах 620, 660, 670 и 730 °C. Этим температурам на рис. 781, б соответствуют четыре горизонтали. Пятая горизонталь на рис. 781, а и б при температуре 327 °C представляет равновесие $\text{ThPb}_4 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Pb}$.

Изотермические сечения диаграммы состояния системы Pb - Th при температурах 700 и 900 °C показаны на рис. 782, а и б. Изотерма $t = 700$ °C при давлениях

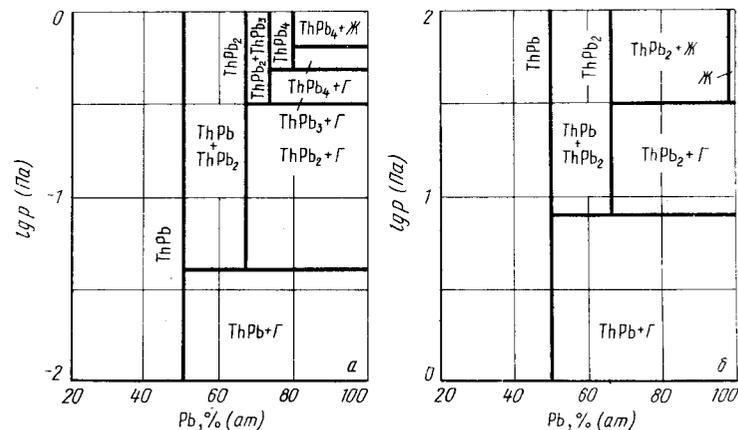


Рис. 782. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Pb - Th при температуре 700 °C (а) и 900 °C (б)

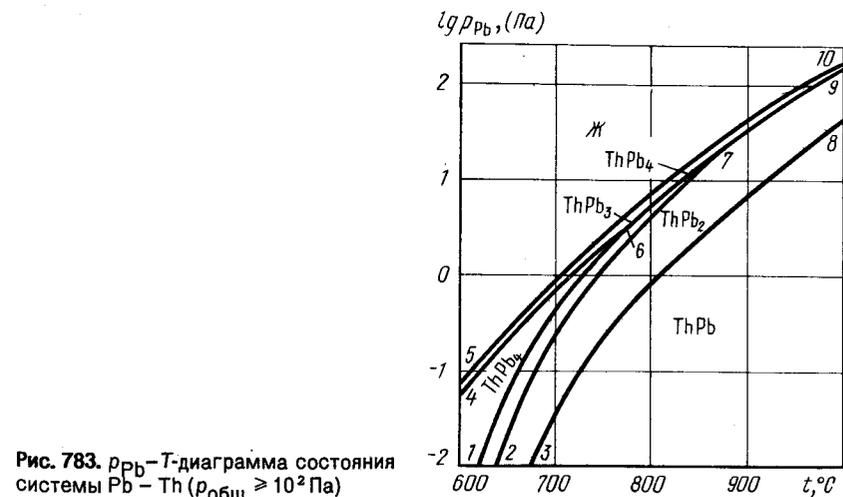


Рис. 783. p - Pb - T -диаграмма состояния системы Pb - Th ($p_{\text{общ}} \geq 10^2$ Па)

0,7; 0,5; 0,4 и 0,04 Па пересекает на p - T -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий. В соответствии с этим на рис. 782, а при давлении 0,7 Па ThPb_4 разлагается на жидкость и газ, при 0,5 Па ThPb_4 на ThPb_3 и газ, при 0,4 Па ThPb_3 на ThPb_2 и газ и при 0,04 Па ThPb_2 на ThPb и газ. Во всех случаях равновесный газ состоит практически из чистого свинца.

Изотерма $t = 900$ °С при давлениях 30 и 8 Па пересекает на p - T -диаграмме две кривые трехфазных равновесий. В соответствии с этим на рис. 782, б при давлении 30 Па в равновесии с ThPb_2 находятся жидкость и газ, а при 8 Па ThPb_2 разлагается на ThPb и газ. Равновесная жидкость содержит около 0,8 (ат.) Th, а газ состоит практически из чистого свинца.

На рис. 783 показана p - T -диаграмма состояния системы Pb - Th область жидкого свинца находится выше кривой 5 - 10; область ThPb_4 заключена между кривыми 4 - 6 и 1 - 6; ThPb_3 - кривыми 1 - 6, 6 - 7 и 2 - 7; ThPb_2 2 - 7, 7 - 9 и 3 - 8; ThPb лежит ниже кривой 3 - 8.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. 2: Справочник/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Л.Рогельберга. - М.: Металлургия, 1978. - 472 с.
2. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов: Справочник/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Л.Рогельберга. - М.: Металлургия, 1973. - 760 с.
3. Wigbert G., Ottmar K., Franz M., Hartmut W. // Z. Metallkunde. 1966. Bd 57. S. 46 - 49.

ПАЛЛАДИЙ - СЕРА

Растворимость серы в твердом палладии исчезающе мала. Наиболее достоверно установлено существование сульфидов палладия Pd_4S , Pd_3S , Pd_{16}S_7 , PdS и PdS_2 [1 - 4], условия равновесного сосуществования которых представлены на рис. 784 [1].

Равновесный газ над сплавами системы палладий - сера содержит в основном пары серы. Парциальным давлением других видов атомов и молекул в газовой фазе можно пренебречь [5]. Равновесное давление серы над сплавами Pd - PdS измерено в работах [1, 5 - 7]. Зависимость равновесного давления серы от температуры и состава расплава сульфидов, содержащих от 20 до 30 % (ат.) S, приведена в табл. 93 [1].

При построении p - T -диаграммы состояния системы палладий - сера (рис. 785) использованы наиболее поздние и достоверные данные работы [1].

На диаграмме рис. 785 точка 3 (температура 774 °С, давление $2,5 \cdot 10^{-5}$ Па) соответствует положению четырехфазного равновесия $\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Pd}_4\text{S} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 3 - 2 ($\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Pd}_4\text{S} \rightleftharpoons \Gamma$), 3 - 7 ($\text{Pd}_4\text{S} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 3 - 15 ($\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Pd}_4\text{S} \rightleftharpoons \text{Ж}$) и 3 - 6 ($\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая заканчивается в тройной точке чистого палладия. Точка 7 (температура 642 °С, давление 10^{-2} Па) обозначает четырехфазное равновесие $\text{Pd}_4\text{S} \rightleftharpoons \text{Pd}_3\text{S} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки, кроме кривой 7 - 3, выходят кривые трехфазных равновесий: 7 - 8 ($\text{Pd}_3\text{S} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 7 - 13 ($\text{Pd}_4\text{S} \rightleftharpoons \text{Pd}_3\text{S} \rightleftharpoons \text{Ж}$) и 7 - 8 ($\text{Pd}_3\text{S} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая заканчивается в точке 8 (температура 625 °С, давление $4 \cdot 10^{-2}$ Па) четырехфазного равновесия $\text{Pd}_{16}\text{S}_7 \rightleftharpoons \text{Pd}_3\text{S} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Кривые 8 - 9, 8 - 11 и 8 - 4, берущие начало в этой точке, обозначают равновесия $\text{Pd}_{16}\text{S}_7 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, $\text{Pd}_{16}\text{S}_7 \rightleftharpoons \text{Pd}_3\text{S} \rightleftharpoons \text{Ж}$ и $\text{Pd}_{16}\text{S}_7 \rightleftharpoons \text{Pd}_3\text{S} \rightleftharpoons \Gamma$. В точке 4 (температура 556 °С, давление $3 \cdot 10^{-4}$ Па) в равновесии находятся четыре фазы $\text{Pd}_4\text{S} \rightleftharpoons \text{Pd}_{16}\text{S}_7 \rightleftharpoons \text{Pd}_3\text{S} \rightleftharpoons \Gamma$. Кроме уже упомянутых кривых 4 - 8 и 4 - 7, из

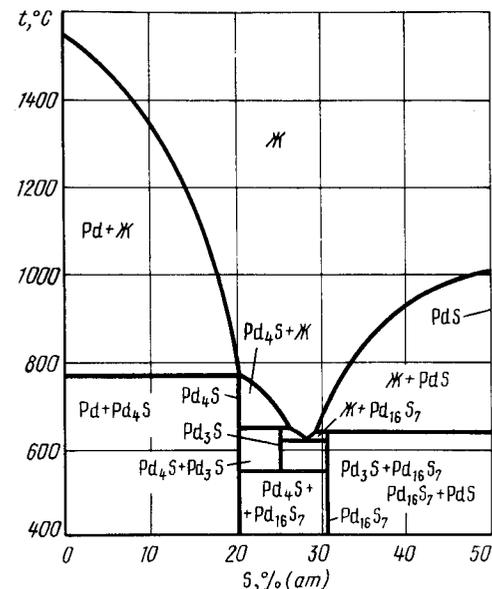


Рис. 784. Проекция линий максимальной растворимости системы Pd - S на плоскость температура - состав [1]

Таблица 93. Константы температурной зависимости давления серы $[\lg p_{C_2} (\text{Па})] = -A/T + B$ над расплавами сульфидов палладия

Содержание серы в расплаве, % (ат.)	A	B
20	7550	7,436
21	7123	7,306
22	6603	7,104
23	6243	7,020
24	5560	6,716
25	5180	6,620
26	4853	6,576
27	4450	6,478
28	4303	6,572
29	4287	6,788
30	4140	6,896

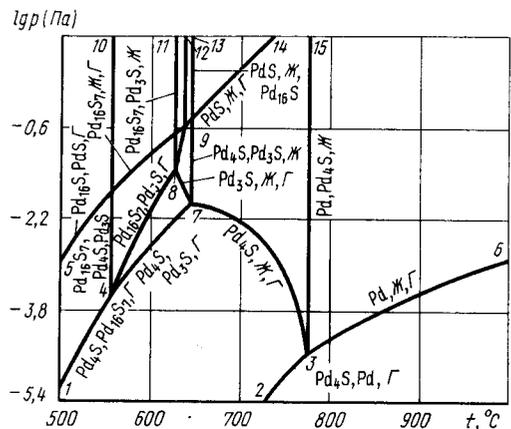


Рис. 785. p - T -диаграмма состояния системы Pd - S

этой точки выходят кривые трехфазных равновесий: 4 - 10 ($Pd_{16}S_7 \rightleftharpoons Pd_4S \rightleftharpoons Pd_3S$) и 4 - 1 ($Pd_4S \rightleftharpoons Pd_{16}S_7 \rightleftharpoons \Gamma$). Точка 9 (температура 639 °C, давление 0,25 Па) соответствует четырехфазному равновесию $PdS \rightleftharpoons Pd_{16}S_7 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$, а кривые 9 - 5, 9 - 13 и 9 - 14 трехфазным равновесиям $Pd_{16}S_7 \rightleftharpoons PdS \rightleftharpoons \Gamma$, $Pd_{16}S_7 \rightleftharpoons Pd_3S \rightleftharpoons Ж$ и $Pd \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$. Последняя кривая при более высоком давлении, чем это показано на рис. 785, заканчивается при температуре 1000 °C в точке конгруэнтного плавления PdS.

Два изобарных сечения диаграммы состояния системы палладий - сера показаны на рис. 786.

Изобара $p = 10$ Па пересекает на p - T -диаграмме шесть кривых трехфазного равновесия: 4 - 10, 8 - 11, 9 - 12, 7 - 16, 9 - 14 и 3 - 15. Поэтому на изобарном сечении рис. 786, а шесть горизонтальных безвариантных реакций, пять из которых обозначают взаимодействие только конденсированных фаз и имеют такой же вид, как и на диаграмме рис. 784. При температуре 730 °C (точка пересечения изобары $p = 10$ Па с кривой 9 - 14 на p - T -диаграмме) PdS разлагается на газ и жидкость, содержащую 31 % (ат.) S. С дальнейшим повышением температуры растворимость серы в жидкости уменьшается и определяется данными, приведенными в табл.

Изобара $p = 6 \cdot 10^{-3}$ Па пересекает на p - T -диаграмме также шесть кривых трехфазного равновесия: 5 - 9, 4 - 10, 4 - 8, 4 - 7, 7 - 3, 3 - 15. Из этих равновесий только два ($Pd_{16}S_7 \rightleftharpoons Pd_4S \rightleftharpoons Pd_3S$ и $Pd \rightleftharpoons Pd_4S \rightleftharpoons Ж$) остались неизменными по сравнению с рис. 784 и 786, а. При температуре 530 °C (точка пересечения изобары $p = 6 \cdot 10^{-3}$ Па с кривой 5 - 9 на p - T -диаграмме) на рис. 786, б проведена горизонталь равновесия $Pd_{16}S_7 \rightleftharpoons PdS \rightleftharpoons \Gamma$. При температуре 690 °C (точка пересечения изобары $p = 6 \cdot 10^{-3}$ Па с кривой 4 - 8 на p - T -диаграмме) $Pd_{16}S_7$ разлагается на Pd_3S и газ. При температуре 630 °C (точка пересечения изобары $p = 6 \cdot 10^{-3}$ Па) Pd_3S разлагается на Pd_4S и газ. И наконец, при температуре 700 °C (точка пересечения изобары $p = 6 \cdot 10^{-3}$ Па) из Pd_4S и газа образуется жидкость, содержащая 25 % (ат.) S. С дальнейшим повышением температуры растворимость серы в жидкости уменьшается.

На изотермическом сечении рис. 787 две горизонтальные безвариантных реакций, так как изотерма $t = 700$ °C пересекает на p - T -диаграмме только две кривые трехфазных равновесий. При давлении 4 Па (точка пересечения изотермы $t = 700$ °C с кривой 9 - 14 на p - T -диаграмме) PdS разлагается на газ и жидкость, содержащую

31 % (ат.) S. С дальнейшим понижением давления растворимость серы в жидкости уменьшается в соответствии с данными табл. 93. При давлении $6 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы $t = 700$ °C с кривой 7 - 3 на p - T -диаграмме) жидкость разлагается на Pd_4S и газ. При еще более низком давлении, не указанном на рис. 785 и 787, из Pd_4S выделяются газ и твердый раствор серы в паллади.

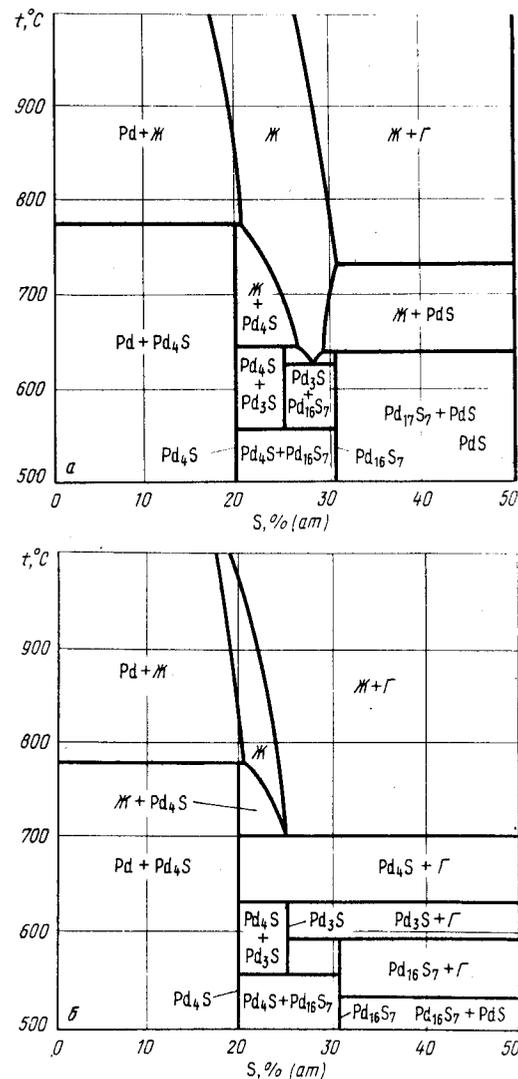


Рис. 786. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Pd - S при давлении 10 Па (а) и $6 \cdot 10^{-3}$ Па (б)

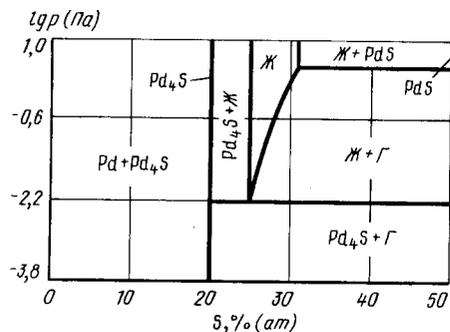


Рис. 787. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Pd - S при температуре 700 °С

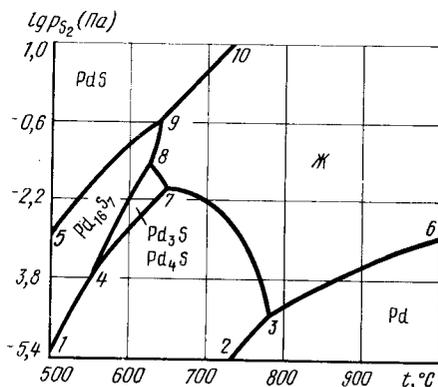


Рис. 788. p_{S_2} - T -диаграмма состояния системы Pd - S ($p_{общ} \geq 10$ Па)

На рис. 788 представлена p_{S_2} - T -диаграмма состояния системы палладий - сера. Ниже кривых 2 - 3 и 3 - 6 расположена область существования твердых растворов серы в палладию, ниже кривых 1 - 4, 4 - 7, 7 - 3 область существования Pd_4S , правее кривых 10 - 9, 9 - 8, 8 - 7, 7 - 3 область существования жидких растворов серы в палладию. Область Pd_3S ограничена кривыми 4 - 8, 8 - 7 и 7 - 4, а область $Pd_{16}S_7$ кривыми 5 - 9, 9 - 8, 8 - 4 и 4 - 1. Фаза PdS находится выше кривых 5 - 9 и 9 - 10. Сульфид PdS_2 существует при давлении серы гораздо более высоком, чем это показано на рис. 788.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Taylor J.R. // Metal. Trans. 1985. V. 16B. P. 143 - 148.
2. Gronvold F., Rost E. // Acta Chem. Scand. 1956. V. 10. P. 1620 - 1634.
3. Rost E., Vestersjo E. // Acta Chem. Scand. 1968. V. 22. P. 819 - 826.
4. Matkovic P., El-Boragy M., Schubert K. // J. Less-Common Metals. 1976. V. 50. P. 165 - 176.
5. Тагиров В.К., Казенас Е.К., Звиададзе Г.Н., Павлюченко Н.М. // Изв. АН СССР. Металлы. 1981. № 3. С. 49 - 53.
6. Niwa K., Yokokawa T., Isoya T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1962. V. 35. P. 1543 - 1545.
7. Biltz W., Laar J. // Z. anorg. Chem. 1936. Bd 228. S. 257 - 260.

ПАЛЛАДИЙ - ТЕЛЛУР

Теллур образует с Pd широкую область α -твердых растворов. Кроме того, в системе существуют соединения β (Pd_3Te_2), γ и γ' (Pd_3Te), δ , δ'' , δ' , ε (Pd_3Te_2) и наиболее изученные PdTe (гексагональная решетка с параметрами: $a = 0,41521$ нм, $c = 0,56719$ нм) и $PdTe_2$ (гексагональная решетка с параметрами: $a = 0,4036$ нм, $c = 0,5128$ нм) [1, 2].

Фазовые соотношения в системе Pd - Te характеризуются проекцией линий максимальной растворимости на плоскость температура - состав, построенной по данным наиболее поздних работ [2 - 4] (рис. 789).

Равновесный газ над сплавами Pd - Te состоит в основном из паров теллура, парциальное давление которых без существенной ошибки можно принимать за общее давление газа. Изобары растворимости Te в сплавах с 35 - 70 % (ат.) Te показаны на рис. 790 [4].

Для системы Pd - Te p - T -диаграмму состояния можно предложить (рис. 791) только для ограниченных значений концентраций 35 - 100 % (ат.) Te, температур (450 - 800 °С) и давлений ($1 - 10^5$ Па).

Кривая 9 - 10 на p - T -диаграмме обозначает кипение чистого жидкого Te. Кривая 4 - 8 трехфазного равновесия $PdTe_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ построена по хорошо согласующимся друг с другом, особенно при высоких температурах, данным работ [4, 5]. Эта кривая при температуре ~ 440 °С, сливаясь с кривыми трехфазных равновесий $Te \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons PdTe_2$, $Te \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ и $Te \rightleftharpoons PdTe_2 \rightleftharpoons Г$, образует точку четырехфазного равновесия $PdTe_2 \rightleftharpoons Te \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, которая находится за пределами обозначенной на p - T -диаграмме температуры.

Вертикальная линия 8 - 14, касательная к кривой 4 - 8 указывает на конгруэнтное плавление $PdTe_2$.

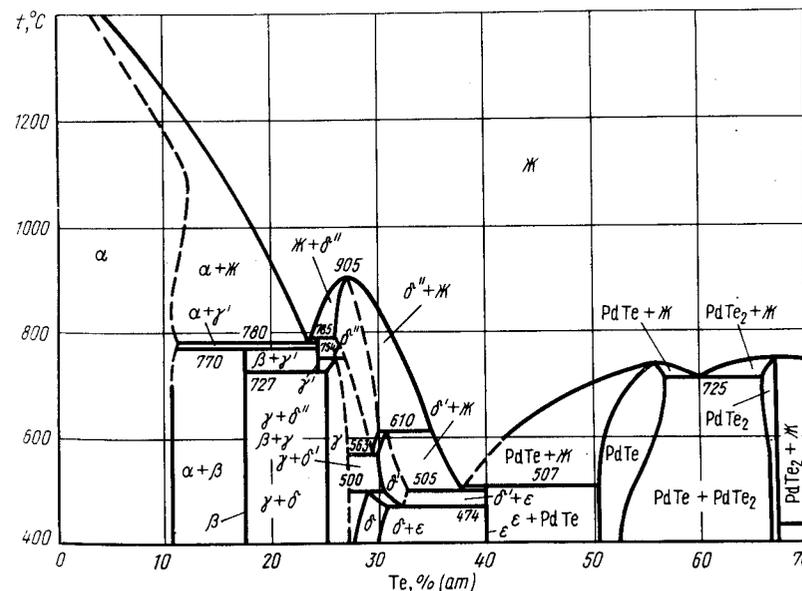


Рис. 789. Проекция линий максимальной растворимости системы Pd - Te на плоскость температура - состав [2, 4]

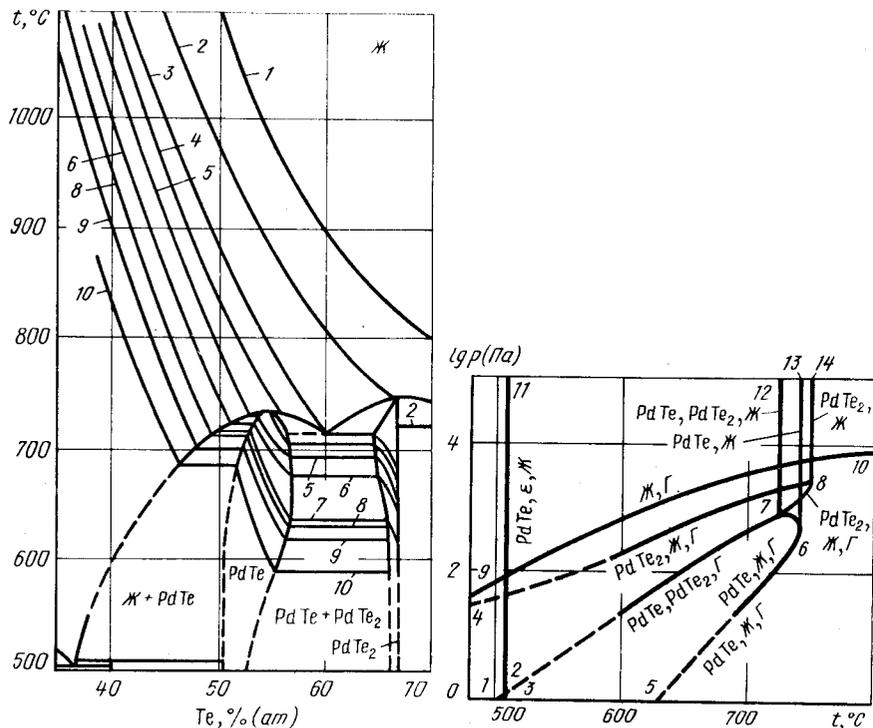


Рис. 790. Изобары растворимости Те в сплавах Pd – Те с 35 – 70 % (ат.) Те (пунктирными линиями нанесены границы фазовых областей), Па [4]:
 1 – $6,6 \cdot 10^3$; 2 – $2,3 \cdot 10^3$; 3 – $1,9 \cdot 10^2$; 4 – $4,8 \cdot 10^2$; 5 – $2,7 \cdot 10^2$; 6 – $1,7 \cdot 10^2$; 7 – $8,0 \cdot 10^1$; 8 – $6,9 \cdot 10^1$; 9 – $4,9 \cdot 10^1$; 10 – $1,7 \cdot 10^2$

Рис. 791. Участок p – T -диаграммы состояния системы Pd – Те для сплавов с 35–100 % (ат.) Те

В точке 7 (температура ~ 725 °С, давление 10^3 Па) имеет место четырехфазное равновесие $\text{PdTe}_2 \rightleftharpoons \text{PdTe} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий, построенные по экспериментальным данным [4]: 7 – 8 ($\text{PdTe}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$), 7 – 13 ($\text{PdTe}_2 \rightleftharpoons \text{PdTe} \rightleftharpoons \text{Ж}$), 7 – 2 ($\text{PdTe}_2 \rightleftharpoons \text{PdTe} \rightleftharpoons \text{Г}$) и 7 – 6 ($\text{PdTe} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$). Последняя кривая имеет небольшой максимум по давлению.

Точка 2 (температура 507 °С, давление ~ 1 Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\text{PdTe} \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$. Из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий: 2 – 11 ($\text{PdTe} \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \text{Ж}$), 2 – 1 ($\epsilon \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$) и 2 – 3 ($\text{PdTe} \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \text{Г}$).

Вертикальная касательная 6 – 13 к кривой 7 – 6 указывает на конгруэнтное плавление PdTe, а кривая 6 – 5, при высокой температуре построенная по данным [4], – на трехфазное равновесие $\text{PdTe} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$. Последняя кривая при давлениях более низких, чем это обозначено на рис. 791, заканчивается в точке четырехфазного равновесия $\epsilon \rightleftharpoons \delta' \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Г}$.

Изобарное сечение участка диаграммы состояния системы Pd – Те при концентрации Те 35 – 70 % (ат.) показано на рис. 792. Изобара $p = 1,7 \cdot 10^2$ Па пересекает на p – T -диаграмме рис. 791 четыре кривые трехфазных равновесий: 2 – 11, 4 – 8, 2 – 7 и 5 – 6. Поэтому на изобарном сечении рис. 792 четыре горизонтали безвариантных реакций. Перитектическое равновесие при температуре 507 °С осталось без изменения по сравнению с рис. 789, так как в этом равновесии участвуют только конденсированные фазы. При температуре 600 °С (точка пересечения изобары $p = 1,7 \cdot 10^2$ Па с кривой 4 – 8 на p – T -диаграмме) PdTe_2 находится в равновесии с жидкостью и газом. С увеличением температуры растворимость Те в PdTe_2 задается положением изобары $p = 1,7 \cdot 10^2$ Па на рис. 790.

При температуре 670 °С (точка пересечения изобары с кривой 2 – 7 на p – T -диаграмме) PdTe_2 , содержащий 65 % (ат.) Те, разлагается на PdTe с 57 % (ат.) Те и газ, а при температуре 720 °С (точка пересечения изобары с кривой 5 – 6 на p – T -диаграмме) PdTe, содержащий 54 % (ат.) Те, разлагается на жидкость с 51 % (ат.) Те и газ. Растворимость Те в PdTe при температурах 670 – 720 °С и в жидкости при $t > 720$ °С определяется положением изобары $p = 1,7 \cdot 10^2$ Па на рис. 790.

На изотермическом сечении диаграммы состояния системы Pd – Те при темпе-

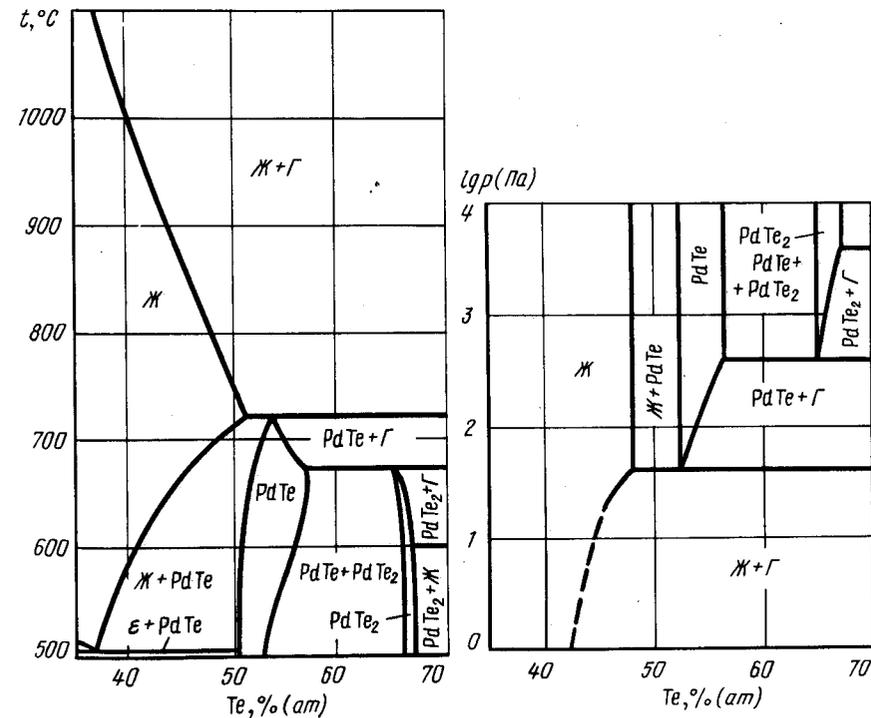


Рис. 792. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Pd – Те на участке с 35 – 70 % (ат.) Те при давлении $1,7 \cdot 10^2$ Па

Рис. 793. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Pd – Те на участке с 35 – 70 % (ат.) Те при температуре 700 °С

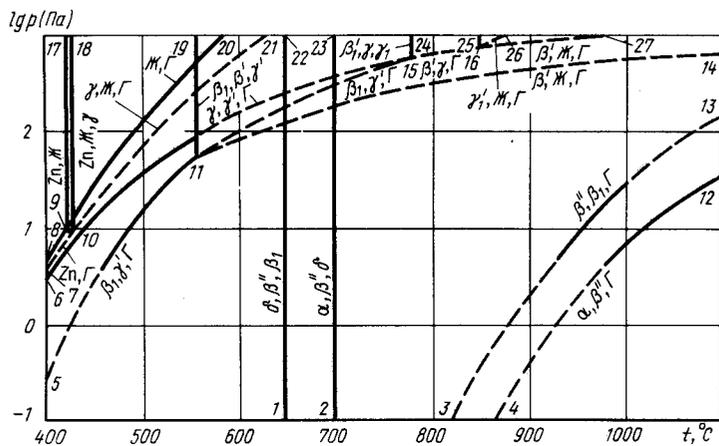


Рис. 796. p - T -диаграмма состояния системы Pd - Zn

($\beta' \rightleftharpoons \gamma' \rightleftharpoons \Gamma$) и 15 - 16 ($\gamma \rightleftharpoons \gamma' \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая при низких температурах нанесена по экспериментальным данным [4]. Кривая 16 - 26 заканчивается в той же точке, что и кривая 10 - 21, а кривая 16 - 27 - при высоких значениях температуры и давления - в точке конгруэнтного плавления β'' -фазы.

Точка 11 (температура 552 °С, давление 50 Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\beta_1 \rightleftharpoons \beta' \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \Gamma$, а кривые 11 - 19, 11 - 14 и 11 - 5 - положение трехфазных равновесий $\beta_1 \rightleftharpoons \beta' \rightleftharpoons \gamma$, $\beta' \rightleftharpoons \beta_1 \rightleftharpoons \Gamma$ и $\beta_1 \rightleftharpoons \gamma' \rightleftharpoons \Gamma$. Последняя кривая нанесена по экспериментальным данным [4].

Вертикальные кривые 1 - 22 и 2 - 23 равновесия конденсированных фаз $\delta \rightleftharpoons \beta'' \rightleftharpoons \beta_1$ и $\alpha \rightleftharpoons \beta'' \rightleftharpoons \delta$ при низких давлениях пересекаются соответственно с кривыми 3 - 13 и 4 - 12 трехфазных равновесий в точках четырехфазных равновесий $\delta \rightleftharpoons \beta'' \rightleftharpoons \beta_1 \rightleftharpoons \Gamma$ и $\alpha \rightleftharpoons \beta'' \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \Gamma$.

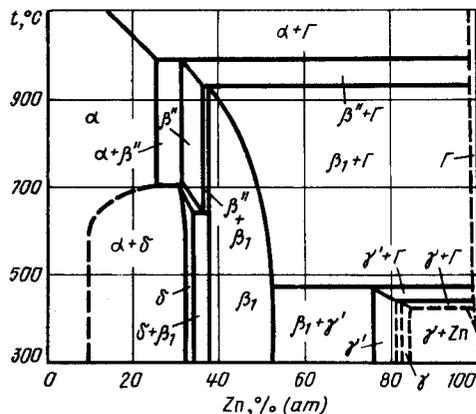


Рис. 797. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Pd - Zn при давлении 66 Па

Изобарное сечение диаграммы состояния системы Pd - Zn при давлении 66 Па показано на рис. 797. Изобара $p = 66$ Па пересекает на p - T -диаграмме семь кривых трехфазных равновесий: 7 - 10, 6 - 15, 5 - 11, 1 - 22, 2 - 23, 3 - 13 и 4 - 12. Поэтому на рис. 797 семь горизонталей безвариантных реакций. Две из них при низких температурах и малых содержаниях Zn ($\alpha \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \beta''$ и $\delta \rightleftharpoons \beta'' \rightleftharpoons \beta_1$) остались неизменными по сравнению с рис. 794, так как в этих равновесиях принимают участие только конденсированные фазы.

При температуре ~ 430 °С (точка пересечения изобары $p = 66$ Па с кривой 7 - 10 на p - T -диаграмме) в равновесии с газом находятся жидкий раствор Pd в Zn и γ -фаза. При температурах 440, 470, 930 °С (точки пересечения изобары $p = 66$ Па соответственно с кривыми 6 - 15, 5 - 11 и 3 - 13 на p - T -диаграмме) фазы γ , γ' и β_1 разлагаются на газ и фазы с меньшим содержанием Zn. При температуре 980 °С (точка пересечения изобары $p = 66$ Па с кривой 4 - 12 на p - T -диаграмме) β'' -фаза разлагается на газ и твердый раствор Zn в Cd.

Растворимость Zn в γ' -, β_1 - и β'' -фазах определяется положением изобары $p = 66$ Па на рис. 795.

На изотермическом сечении диаграммы состояния системы Pd - Zn при температуре 500 °С (рис. 798) три горизонтали безвариантных реакций, так как изотерма $t = 500$ °С пересекает на p - T -диаграмме три кривые трехфазных равновесий: 10 - 21, 6 - 15 и 5 - 11.

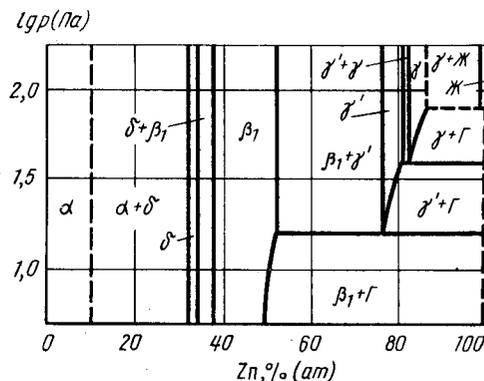


Рис. 798. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Pd - Zn при температуре 500 °С

При давлении ~ 80 Па (точка пересечения изотермы $t = 500$ °С с кривой 10 - 21 на p - T -диаграмме) жидкость, содержащая ~ 2 % Pd, разлагается на γ -фазу и газ. При давлении 40 Па (точка пересечения изотермы $t = 500$ °С с кривой 6 - 15 на p - T -диаграмме) γ -фаза разлагается на γ' -фазу и газ. При давлении 15 Па (точка пересечения изотермы $t = 500$ °С с кривой 5 - 11 на p - T -диаграмме) γ' -фаза разлагается на β_1 -фазу и газ. Разложение β_1 - и δ -фаз происходит при давлениях, гораздо ниже обозначенных на рис. 796 и 798.

Растворимость Zn в γ -, γ' - и β_1 -фазах при давлениях 1 - 80 Па определяется точками пересечения изотермы $t = 500$ °С с изобарами рис. 795.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 2: Справочник/Пер. с англ.; под ред. И.И. Новикова и И.Л. Розельберга. - М.: Металлургиздат, 1962. - 1488 с.
2. Edström V., Westman S. // Acta Chem. Scand. 1969. V. 23. P. 279 - 285.
3. Kou S., Chang Y.A. // Acta Metal. 1975. V. 23. P. 1185 - 1189; 1976. V. 24. P. 881 - 886.
4. Chiang T.-H., Ipser H., Chang Y.A. // Z. Metallkunde. 1977. Bd 68. S. 141 - 147.

РУБИДИЙ – СУРЬМА

Рубидий образует с сурьмой шесть соединений: Rb_3Sb , Rb_3Sb_2 , Rb_5Sb_4 , $RbSb$, $RbSb_2$ и Rb_3Sb_7 . Проекция линий максимальной растворимости этой системы на плоскость температура – состав показана рис. 799 [1, 2]. На рис. 799 соединение Rb_5Sb_2 нанесено пунктиром, так как его существование ставится под сомнение [2]; кроме того, на диаграмме рис. 799 не показаны фазовые превращения Rb_5Sb_2 и Rb_3Sb_7 , условия которых точно не установлены.

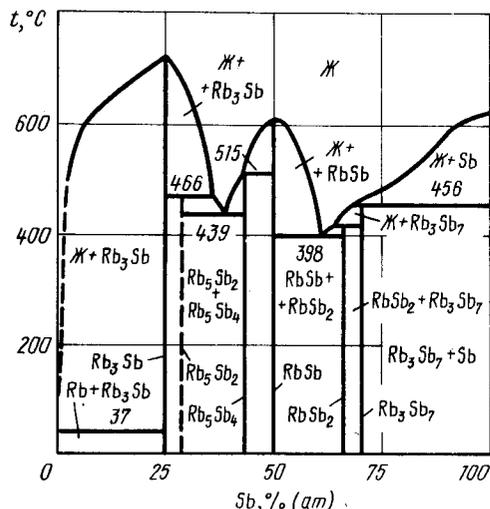


Рис. 799. Проекция линий максимальной растворимости системы Rb – Sb на плоскость температура – состав [1]

Равновесный газ над сплавами рубидий – сурьма состоит из пара рубидия и сурьмы. Парциальное давление сурьмы над всеми сплавами, кроме содержащих растворы рубидия в сурьме, намного меньше давления пара рубидия и им можно пренебречь. Молекул соединений рубидия с сурьмой в газе не обнаружено.

Давление пара рубидия над сплавами рубидий – сурьма измерено в работе [3] (табл. 94).

Таблица 94. Константы температурной зависимости $\lg p_{Rb}$ (Па) = $-A/T + B$ равновесного давления рубидия над сплавами системы рубидий – сурьма

Равновесные фазы	A	B	Интервал температур, °C
Rb + Rb_3Sb	4130 ± 30	9,40 ± 0,09	51 – 119
Rb_3Sb + Rb_5Sb_4	6071 ± 7	10,30 ± 0,03	119 – 281
Rb_5Sb_4 + RbSb	6480 ± 44	10,21 ± 0,10	152 – 291
RbSb + $RbSb_2$	9244 ± 135	6,28 ± 0,23	316 – 369
$RbSb_2$ + Rb_3Sb_7	9180 ± 200	5,70 ± 0,32	317 – 417
Rb_3Sb_7 + Sb	9550 ± 420	5,89 ± 0,62	323 – 381

Данные работ [1, 3] положены в основу p - T -диаграммы состояния системы рубидий – сурьма (рис. 800). При построении диаграммы принято, что соединение Rb_5Sb_2 стабильно. Поэтому интервал двухфазных сплавов (Rb_3Sb + Rb_5Sb_4), над которыми в работе [3] было измерено давление рубидия, пришлось условно разделить на два интервала: (Rb_3Sb_4 + Rb_5Sb_2) и (Rb_5Sb_2 + Rb_5Sb_4).

На диаграмме рис. 800 кривые 9 – 11 и 11 – 22 обозначают сублимацию и кипение чистого рубидия, а кривая 11 – 21 – его плавление.

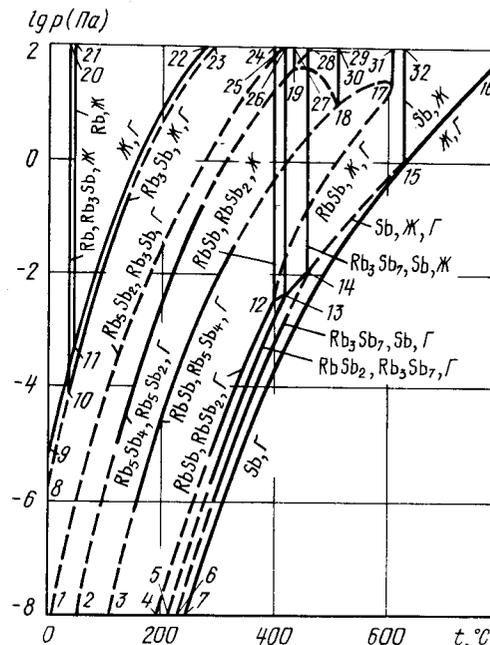


Рис. 800. p - T -диаграмма состояния системы Rb – Sb

Точка 10 (температура 37 °C, давление $\sim 10^{-4}$ Па) указывает положение четырехфазного равновесия $Rb \rightleftharpoons Rb_3Sb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 10 – 8 ($Rb \rightleftharpoons Rb_3Sb \rightleftharpoons Г$), 10 – 21 ($Rb \rightleftharpoons Rb_3Sb \rightleftharpoons Ж$), 10 – 11 ($Rb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$) и 10 – 23 ($Rb_3Sb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$). Последняя кривая при давлении более высоком, чем это показано на рис. 800, заканчивается при температуре 733 °C в точке равновесия газа с конгруэнтно плавящимся Rb_3Sb . Кривая 1 – 26 равновесия $Rb_5Sb_2 \rightleftharpoons Rb_3Sb \rightleftharpoons Г$ заканчивается также при более высоком давлении в точке четырехфазного равновесия $Rb_3Sb \rightleftharpoons Rb_5Sb_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ (температура 466 °C).

В точке 19 (температура 439 °C, давление ~ 50 Па) имеет место четырехфазное равновесие $Rb_5Sb_2 \rightleftharpoons Rb_5Sb_4 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 19 – 2 ($Rb_5Sb_2 \rightleftharpoons Rb_5Sb_4 \rightleftharpoons Г$), 19 – 27 ($Rb_5Sb_2 \rightleftharpoons Rb_5Sb_4 \rightleftharpoons Ж$), 19 – 18 ($Rb_5Sb_4 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$) и 19 – 28 ($Rb_5Sb_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$). Последняя кривая заканчивается в той же точке четырехфазного равновесия, что и кривая 1 – 26.

В точке 18 (температура 515 °C, давление ~ 10 Па) в равновесии находятся четыре фазы: $Rb_5Sb_4 \rightleftharpoons RbSb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий: 18 – 3 ($RbSb \rightleftharpoons Rb_5Sb_4 \rightleftharpoons Г$), 18 – 30 ($RbSb \rightleftharpoons Rb_5Sb_4 \rightleftharpoons Ж$) и 18 – 17 ($RbSb \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$), заканчивающаяся в точке 17 равновесия газа с конгруэнтно плавящимся RbSb (температура 610 °C).

Точка 12 (температура 398 °С, давление $3 \cdot 10^{-3}$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\text{RbSb} \rightleftharpoons \text{RbSb}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, а кривые 12 – 17, 12 – 13, 12 – 24, 12 – 4 – трехфазные равновесия $\text{RbSb} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, $\text{RbSb}_2 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$, $\text{RbSb} \rightleftharpoons \text{RbSb}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$, $\text{RbSb} \rightleftharpoons \text{RbSb}_2 \rightleftharpoons \Gamma$.

Положение четырехфазного равновесия $\text{RbSb}_2 \rightleftharpoons \text{Rb}_3\text{Sb}_7 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$ отмечено точкой 13 (температура 418 °С, давление $4 \cdot 10^{-3}$ Па). Из этой точки, кроме кривой 13 – 12, выходят кривые трехфазных равновесий: 13 – 25 ($\text{RbSb}_2 \rightleftharpoons \text{Rb}_3\text{Sb}_7 \rightleftharpoons \text{Ж}$), 13 – 5 ($\text{RbSb}_2 \rightleftharpoons \text{Rb}_3\text{Sb}_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 13 – 14 ($\text{Rb}_3\text{Sb}_7 \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя заканчивается в точке 14 (температура 456 °С, давление $\sim 10^{-2}$ Па) четырехфазного равновесия $\text{Rb}_3\text{Sb}_7 \rightleftharpoons \text{Sb} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Исходящие из этой точки кривые 14 – 28, 14 – 6 и 14 – 15 характеризуют трехфазные равновесия $\text{Rb}_3\text{Sb}_7 \rightleftharpoons \text{Sb} \rightleftharpoons \text{Ж}$, $\text{Rb}_3\text{Sb}_7 \rightleftharpoons \text{Sb} \rightleftharpoons \Gamma$, $\text{Sb} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$.

Кривые 7 – 15 и 15 – 16 обозначают сублимацию и кипение чистой сурьмы, а кривая 15 – 32 – ее плавление.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы рубидий – сурьма при давлении 10^{-2} Па показано на рис. 801.

Изобара $p = 10^{-2}$ Па пересекает на p - T -диаграмме десять кривых трехфазных равновесий: 10 – 20, 10 – 23, 1 – 26, 2 – 19, 3 – 18, 12 – 24, 12 – 17, 13 – 25, 14 – 28, 14 – 15. Поэтому на изобарном сечении рис. 801 десять горизонтальных безвариантных реакций. Четыре из них ($\text{Rb} \rightleftharpoons \text{Rb}_3\text{Sb} \rightleftharpoons \text{Ж}$, $\text{RbSb} \rightleftharpoons \text{RbSb}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$, $\text{Rb}_3\text{Sb}_7 \rightleftharpoons \text{RbSb}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$ и $\text{Rb}_3\text{Sb}_7 \rightleftharpoons \text{Sb} \rightleftharpoons \text{Ж}$) относятся к равновесию только конденсированных фаз и остались неизменными по отношению к рис. 799.

При температуре 90 °С (точка пересечения изобары $p = 10^{-2}$ Па с кривой 10 – 23 на p - T -диаграмме) жидкость разлагается на Rb_3Sb и газ. Аналогично этому при температурах 190, 220, 300 °С (точки пересечения изобары $p = 10^{-2}$ Па с кривыми 1 – 26, 2 – 19, 3 – 18 на p - T -диаграмме) Rb_3Sb , Rb_5Sb_2 и Rb_5Sb_4 разлагаются на соединения с более высоким содержанием сурьмы и газ. При температуре 410 °С (точка пересечения изобары $p = 10^{-2}$ Па с кривой 12 – 17 на p - T -диаграмме) разлагается на газ и жидкость, содержащую $\sim 62\%$ (ат.) Sb . Жидкость существует только в интервале температур 398 – 470 °С. При 470 °С (точка пересечения изобары $p = 10^{-2}$ Па с кривой 14 – 15 на p - T -диаграмме) жидкость разлагается на газ и твердый раствор рубидия в сурьме. Во всех перечисленных реакциях, кроме последней, газ представляет собой практически чистый рубидий.

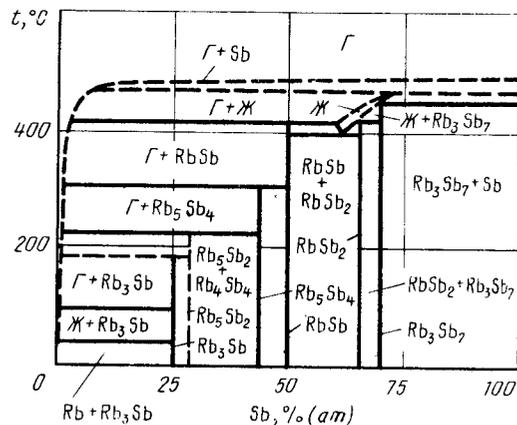


Рис. 801. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Rb – Sb при давлении 10^{-3} Па

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы рубидий – сурьма при температуре 300 °С показано на рис. 801.

Изотерма $t = 300$ °С пересекает на p - T -диаграмме шесть кривых трехфазных равновесий: 1 – 26, 2 – 19, 3 – 18, 4 – 12, 5 – 13 и 6 – 14. Поэтому на изотермическом сечении рис. 801 шесть горизонтальных безвариантных реакций. При давлениях

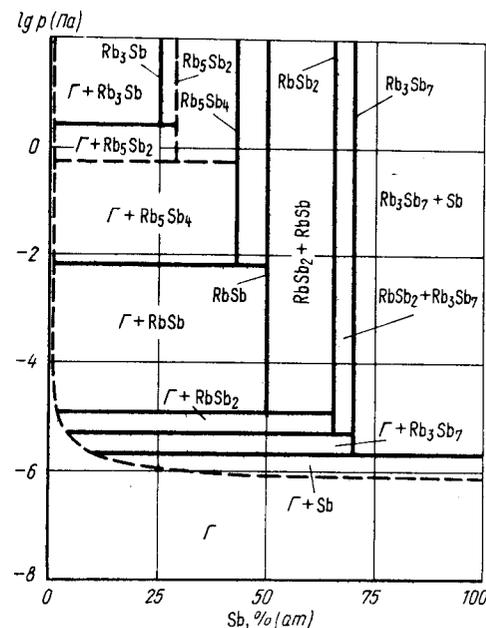


Рис. 802. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Rb – Sb при температуре 300 °С

$2,8 \cdot 10^{-1}$; $9 \cdot 10^{-3}$; 10^{-4} ; 10^{-5} Па, соответствующих точкам пересечения изотермы $t = 300$ °С с кривыми 1 – 26, 2 – 19, 3 – 18, 4 – 12, 5 – 13, соединения Rb_3Sb , Rb_5Sb_2 , Rb_5Sb_4 , RbSb , RbSb_2 разлагаются на соединения с большим содержанием сурьмы и газ. При давлении $2 \cdot 10^{-6}$ Па (точка пересечения изотермы $t = 300$ °С с кривой 6 – 14 на p - T -диаграмме) Rb_3Sb разлагается на газ и твердый раствор рубидия в сурьме.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Dorn F.W., Klemm W. // Z. anorg. allg. Chemie. 1961. Bd 309. S. 189 – 203.
2. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. 2: Справочник/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Л.Розельберга. – М.: Металлургия, 1970. – 472 с.
3. Gerassimov J.L., Voronin G.F., Nguen Thak Shiu // J. Chem. Thermodyn. 1969. V. 1. P. 425 – 429.

РОДИЙ – СЕРА

В системе родий – сера наиболее достоверно установлено существование сульфидов $Rh_{17}S_{15}$, Rh_3S_4 , Rh_2S_3 и $RhS_{\sim 3}$ [1, 2]. Фазовые соотношения на участке $Rh - Rh_2S_3$ представлены проекцией линий максимальной растворимости на плоскость температура – состав (рис. 803).

Как и в других системах благородных металлов с серой, равновесный газ над сплавами родий – сера содержит в основном пары серы. Зависимость равновесного давления пара серы от температуры над сплавами с 31 – 43 % (ат.) S приведена на рис. 804, а равновесное давление серы над двухфазными сплавами ($Rh + Ж$) и ($Ж + Rh_{17}S_{15}$) при различных температурах – в табл. 95 [1].

Имеющиеся экспериментальные данные по равновесному давлению серы [1, 3] позволяют предложить участок p - T -диаграммы состояния для сплавов $Rh - Rh_2S_3$, температур 600 – 1400 °С и давлений $10^0 - 10^4$ Па (рис. 805). При построении p - T -диаграммы предпочтение отдавалось данным более поздней и более обстоятельной работы [1].

На p - T -диаграмме рис. 805 точкой 2 (температура 940 °С, давление 1,45 Па) обозначено положение четырехфазного равновесия $Rh \rightleftharpoons Rh_{17}S_{15} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 2 – 1 ($Rh \rightleftharpoons Rh_{17}S_{15} \rightleftharpoons \Gamma$), 2 – 9 ($Rh \rightleftharpoons Rh_{17}S_{15} \rightleftharpoons Ж$), 2 – 6 ($Rh_{17}S_{15} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$) и 2 – 3 ($Rh \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая заканчивается при температуре 1960 °С в тройной точке чистого родия.

Точка 6 (температура 1113 °С, давление $1,3 \cdot 10^3$ Па) обозначает четырехфазное равновесие $Rh_{17}S_{15} \rightleftharpoons Rh_3S_4 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$, а кривые 6 – 7, 6 – 10 и 6 – 4 трехфазные равновесия $Rh_3S_4 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$, $Rh_{17}S_{15} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Rh_3S_4$ и $Rh_{17}S_{15} \rightleftharpoons Rh_3S_4 \rightleftharpoons \Gamma$. Последняя кривая при низких температурах нанесена ориентировочно. Известно, только, что она проходит через точку с координатами $t = 950$ °С, $p = 10^3$ Па [1].

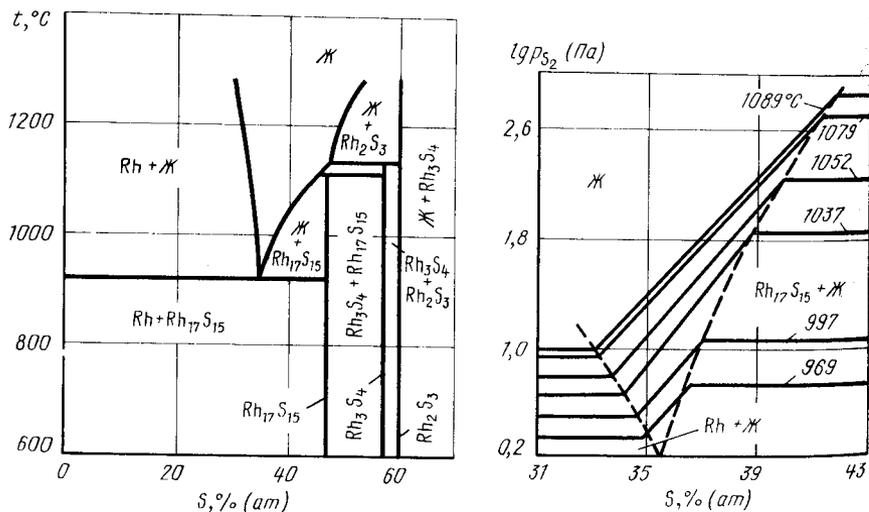


Рис. 803. Проекция линий максимальной растворимости системы $Rh - S$ на плоскость температура – состав [1]

Рис. 804. Изотермы растворимости серы в сплавах родия с 31 – 43 % (ат.) S [1]

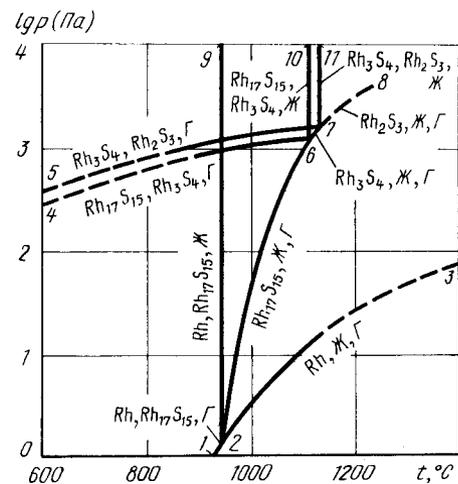
Таблица 95. Зависимость равновесного давления серы от температуры над двухфазными сплавами ($Rh + Ж$) и ($Ж + Rh_{17}S_{15}$)

Температура, °С	Равновесное давление серы [$\lg p_{S_2}$ (Па)] над сплавами	
	$Rh + Ж$	$Ж + Rh_{17}S_{15}$
1090	0,929	2,990
1070	0,836	2,558
1050	0,740	2,162
1030	0,642	1,786
1010	0,541	1,419
990	0,436	1,060
970	0,328	0,695
950	0,216	0,338
940	0,159	0,159

В точке 7 осуществляется четырехфазное равновесие $Rh_3S_4 \rightleftharpoons Rh_2S_3 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки, кроме кривой 7 – 6, начинаются кривые трехфазных равновесий: 7 – 11 ($Rh_3S_4 \rightleftharpoons Rh_2S_3 \rightleftharpoons Ж$), 5 – 7 ($Rh_3S_4 \rightleftharpoons Rh_2S_3 \rightleftharpoons \Gamma$) и 7 – 8 ($Rh_2S_3 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$). Кривые 7 – 5 и 7 – 8 нанесены ориентировочно. Кривая 7 – 5 проходит через точку с координатами $t = 920$ °С, $p = 10^3$ Па [1]. Кривая 7 – 8 должна заканчиваться либо при температуре плавления Rh_2S_3 , если этот сульфид плавится конгруэнтно, либо в точке четырехфазного равновесия $Rh_2S_3 \rightleftharpoons RhS_{\sim 3} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons \Gamma$.

Изобарное сечение диаграммы состояния системы $Rh - Rh_2S_3$ при давлении 10^3 Па представлено на рис. 806. Изобара $p = 10^3$ Па пересекает на p - T -диаграмме рис. 805 четыре кривые трехфазных равновесий: 5 – 7, 4 – 6, 1 – 9 и 2 – 6. Поэтому на

Рис. 805. p - T -диаграмма состояния системы $Rh - S$



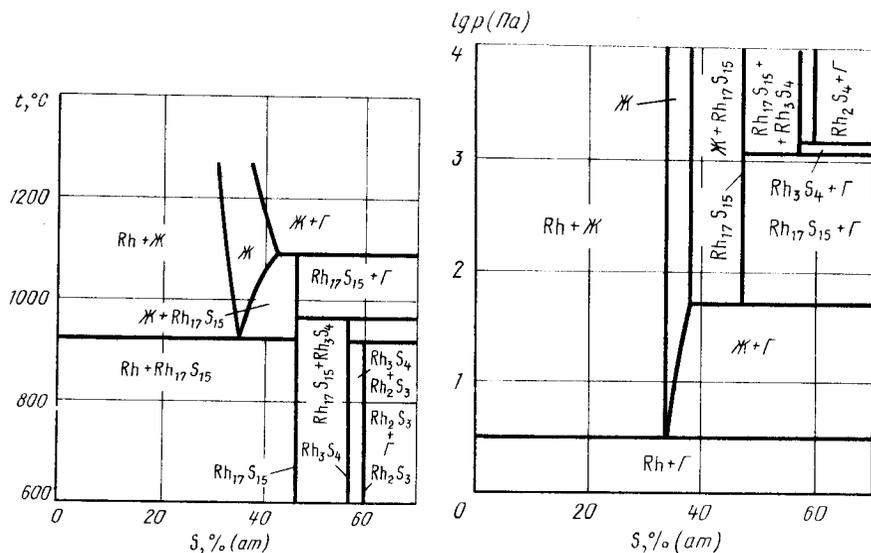


Рис. 806. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Rh - S при давлении 10^3 Па

Рис. 807. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Rh - S при температуре 1000°C

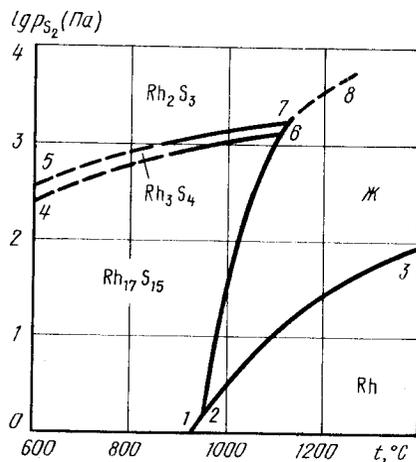
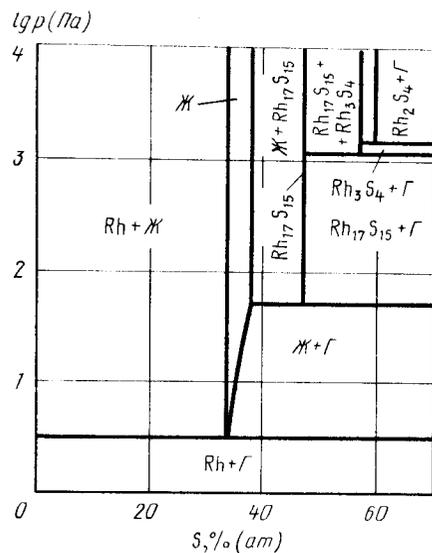


Рис. 808. p_{S_2} - T -диаграмма состояния системы Rh-S ($p_{\text{общ}} \geq 10^4$ Па)

изобарном сечении рис. 806 четыре горизонтальных безвариантных реакций. Одна из них, в которой участвуют только конденсированные фазы, осталась неизменной по сравнению с рис. 803. При температуре 920°C (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 5 - 7 на p - T -диаграмме) Rh_2S_3 разлагается на Rh_3S_4 и газ. При температуре 950°C (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 4 - 6 на p - T -диаграмме) Rh_3S_4 разлагается на $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$ и газ. Наконец, при температуре 1090°C (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 2 - 6 на p - T -диаграмме) $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$ разлагается на газ и жидкость, содержащую 42% (ат.) S.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы родий - сера при температуре 1000°C (рис. 807) содержит четыре горизонтальных безвариантных реакции, так как изотерма $t = 1000^\circ\text{C}$ пересекает на p - T -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: 5 - 7, 4 - 6, 2 - 6 и 2 - 3. При давлении $1,4 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1000^\circ\text{C}$ с кривой 5 - 7 на p - T -диаграмме) Rh_2S_3 разлагается на Rh_3S_4 и газ; при давлении $1,1 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения с кривой 4 - 6 на p - T -диаграмме) Rh_3S_4 разлагается на $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$ и газ; при давлении 50 Па (точка пересечения с кривой 2 - 6 на p - T -диаграмме) $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$ разлагается на газ и жидкость, содержащую 38% (ат.) S. С дальнейшим понижением давления растворимость серы в жидкости определяется положением изотерм на рис. 804. При давлении 3 Па (точка пересечения изотермы $t = 1000^\circ\text{C}$ с кривой 2 - 3 на p - T -диаграмме) жидкость разлагается на твердый раствор серы в родии и газ.

На рис. 808 представлена p_{S_2} - T -диаграмма состояния системы родий - сера. Ниже кривых 1 - 2 и 2 - 3 находится область существования твердых растворов серы в родии, правее кривых 2 - 6 и 6 - 8 область жидких растворов серы в родии. Ниже кривой 4 - 6 расположена область $\text{Rh}_{17}\text{S}_{15}$, между кривыми 5 - 7 и 4 - 6 область Rh_3S_4 . Область Rh_2S_3 находится выше кривой 5 - 7. Граница между областями Rh_2S_3 и жидкостью нанесена условно. Область сульфида $\text{RhS}_{\sim 3}$ расположена, вероятно, при давлениях более высоких, чем это обозначено на рис. 808.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Taylor J.R. Metallurg. Trans. 1981. V. 12B. P. 47 - 54.
2. Zwingmann G., Wenzel E.M. // Metall. 1971. Bd 25. S. 1121 - 1123.
3. Larson H.R., Elliott J.F. // Trans. AIME. 1967. V. 239. P. 1713 - 1720.

ОЛОВО - СЕРА

Растворимость серы в твердом олове очень мала. В системе образуются сульфиды SnS (ромбическая решетка с параметрами $a = 0,3978$ нм, $b = 0,4328$ нм, $c = 1,1190$ нм); Sn_2S_3 (ромбическая решетка с параметрами $a = 0,8864$ нм, $b = 1,4020$ нм, $c = 0,3747$ нм); SnS_2 (гексагональная решетка с параметрами $a = 0,364$ нм, $c = 0,161$ нм). Во многих работах сообщалось о существовании сульфида Sn_3S_4 , однако в наиболее поздних исследованиях этот сульфид не был обнаружен [1 - 4]. При дальнейшем обсуждении принято, что в равновесных условиях этот сульфид не существует. У сульфидов SnS и Sn_2S_3 возможны фазовые переходы I или II рода. Равновесные условия этих переходов точно не установлены и поэтому в дальнейшем они также не рассматриваются. Сульфид SnS имеет небольшую область гомогенности [(растворяет около 1% (ат.) S] избыточной по отношению к стехиометрическому составу.

В системе существуют три жидких раствора: на основе олова (Ж_1), на основе сульфидов (Ж_2) и на основе серы (Ж_3).

Проекция линий максимальной растворимости системы Sn – S показана на рис. 809.

Сульфиды SnS и SnS₂ испаряются конгруэнтно [6, 7]. При испарении SnS основным видом молекул в газе являются SnS. Содержание S₂ и Sn₂S₂ не превышает 1 % [6]. На основании анализа многочисленных экспериментальных данных по испарению SnS рекомендована следующая температурная зависимость равновесного давления пара над SnS [6]:

$$\lg p_{\text{SnS}} (\text{Па}) = -10601/T + 12,27 \quad (617 - 811 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

Над конгруэнтно испаряющимся SnS₂ газ состоит из молекул SnS и S₂. Так как испарение SnS₂ конгруэнтно, то давление газа над SnS₂ меньше, чем над смесями Sn₂S₃ + SnS₂ и SnS₂ + Ж₃ (рис. 810) [7]. То же самое можно сказать об испарении SnS и смесей (SnS + Ж₁) и (SnS + Sn₂S₃).

Равновесное давление над смесями (SnS + Ж₁) очень мало отличается от давления конгруэнтного испарения SnS [6, 8]. Температурная зависимость равновесного давления над смесями (Sn₂S₃ + SnS) и (SnS₂ + Sn₂S₃) выражается соответственно уравнениями:

$$\lg p (\text{Па}) = -25860/T + 34,38 \quad (415 - 547 \text{ } ^\circ\text{C}) [4],$$

$$\lg p (\text{Па}) = -26210/T + 35,50 \quad (405 - 525 \text{ } ^\circ\text{C}) [9].$$

Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предложить p–T-диаграмму состояния системы Sn – S (рис. 811).

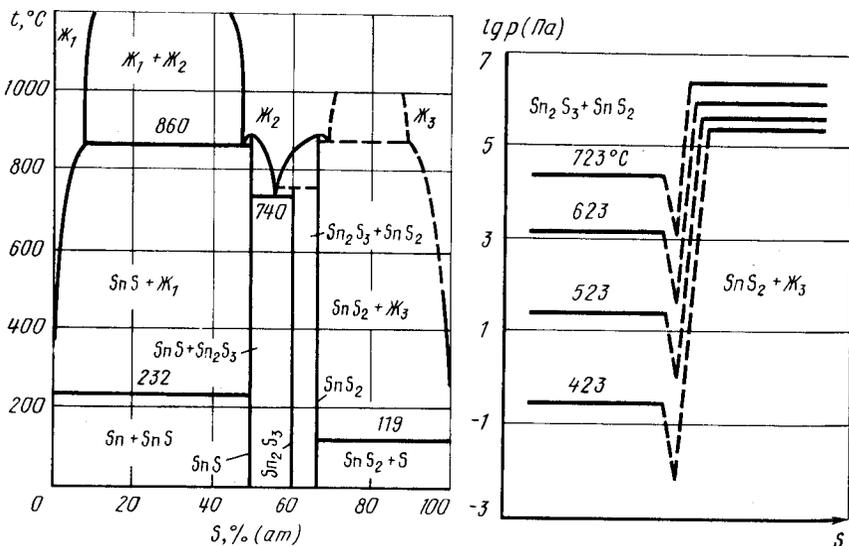
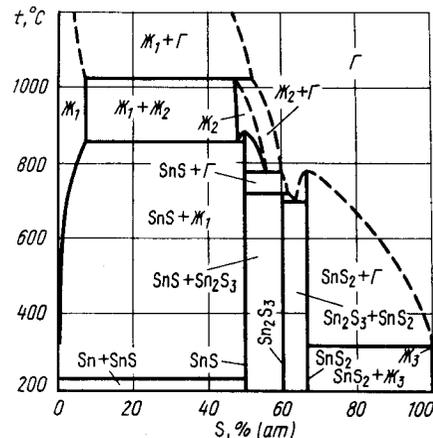


Рис. 809. Проекция линий максимальной растворимости системы Sn – S на плоскость температура – состав [1 – 3,5]

Рис. 810. Изотермы общего давления газа вблизи состава SnS₂ (область гомогенности SnS₂ условно обозначена пунктирными линиями) [7]

Рис. 811. p–T-диаграмма состояния системы Sn – S



На диаграмме рис. 811 кривая 12 – 21 представляет давление паров чистой жидкой серы. В пределах ошибки измерения с этой кривой совпадает кривая 13 – 20 равновесного давления серы над смесями (SnS₂ + Ж₃) [8].

В точке 20 (температура ~ 850 °C, давление ~ 5 · 10⁶ Па) [8] имеет место четырехфазное равновесие SnS₂ ⇌ Ж₂ ⇌ Ж₃ ⇌ Г. Из этой точки, кроме кривой 13 – 20, выходят кривые трехфазных равновесий: 20 – 22 (SnS₂ ⇌ Ж₂ ⇌ Ж₃), 20 – 25 (Ж₂ ⇌ Ж₃ ⇌ Г) и 20 – 15 – 11 (SnS₂ ⇌ Ж₂ ⇌ Г). Кривая 20–22 вертикальна, кривые 20 – 25 и 20–15–11 нанесены по экспериментальным данным [8]. В точке 15 (температура ~ 875 °C, давление ~ 4 · 10⁶ Па) [8] к кривой 20 – 15 – 11 проведена вертикальная касательная 15 – 24 конгруэнтного плавления SnS₂. Сульфид SnS₂ испаряется конгруэнтно и поэтому имеет на p–T-диаграмме собственную кривую 5 – 15, в интервале температур 423 – 723 °C построенную по экспериментальным данным [7].

Точка 11 (температура ~ 750 °C, давление ~ 2 · 10⁴ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия SnS₂ ⇌ Sn₂S₃ ⇌ Ж₂ ⇌ Г. Из этой точки выходят кривые трехфазных равновесий: 11 – 19 (SnS₂ ⇌ Sn₂S₃ ⇌ Ж₂), 11 – 10 (Sn₂S₃ ⇌ Ж₂ ⇌ Г) и 11 – 3 (SnS₂ ⇌ Sn₂S₃ ⇌ Г). Последняя кривая построена по хорошо согласующимся экспериментальным данным [7, 9].

Точка 10 (температура 740 °C, давление ~ 1,5 · 10⁴ Па) соответствует положению четырехфазного равновесия Sn₂S₃ ⇌ SnS ⇌ Ж₂ ⇌ Г. Кроме кривой 10 – 11, в этой точке пересекаются вертикальная линия 10 – 18 равновесия конденсированных фаз Sn₂S₃ ⇌ SnS ⇌ Ж₂; построенная в интервале температур 415 – 547 °C по экспериментальным данным [4] кривая 10 – 4 трехфазного равновесия Sn₂S₃ ⇌ SnS ⇌ Г, построенная по экспериментальным данным [8] кривая 10 – 9 – 8 трехфазного равновесия SnS ⇌ Ж₂ ⇌ Г. К последней кривой в точке 9 (температура 881 °C, давление ~ 3 · 10³ Па) [8] проведена вертикальная касательная 9 – 26 конгруэнтного плавления SnS.

Точка 8 (температура ~ 860 °C, давление ~ 10³ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия SnS ⇌ Ж₁ ⇌ Ж₂ ⇌ Г. Из точки 8 выходят кривые трехфазного равновесия 8 – 23 (SnS ⇌ Ж₁ ⇌ Ж₂), 8 – 14 (Ж₁ ⇌ Ж₂ ⇌ Г) и 8 – 6 (SnS ⇌ Ж₁ ⇌ Г). Последняя кривая, нанесенная по данным [8], очень близка к кривой 7 – 9 конгруэнтного испарения SnS [6].

При очень низких давлениях и температуре 232 °C кривая 8 – 6 заканчивается в точке четырехфазного равновесия SnS ⇌ Ж ⇌ Sn ⇌ Г. Участок выходящей из этой точки вертикальной линии равновесия конденсированных фаз SnS ⇌ Ж₁ ⇌ Г показан на рис. 811 [2 – 17].

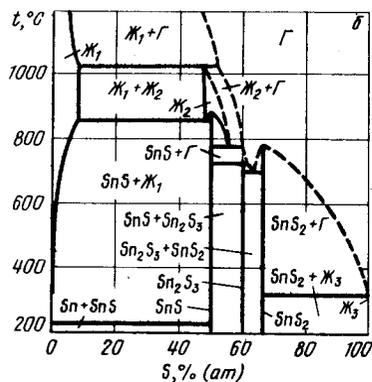
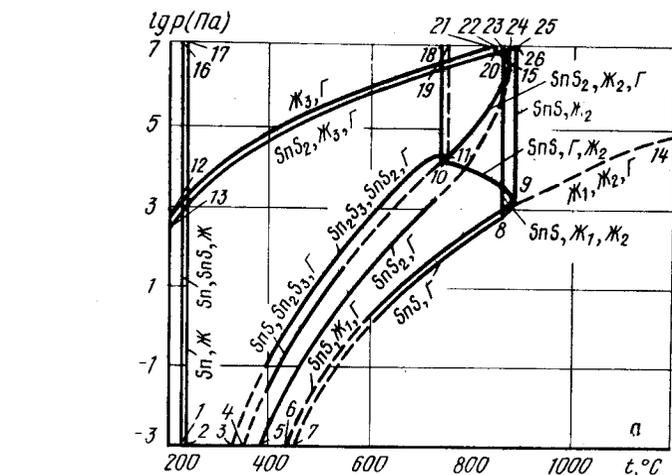


Рис. 812. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Sn - S при давлении 10^5 Па (а) и 10^4 Па (б)

Характерные изобарные сечения диаграммы состояния системы Sn - S приведены на рис. 812.

Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p - T -диаграмме шесть кривых трехфазных равновесий: 2 - 17, 13 - 20, 10 - 18, 11 - 19, 11 - 15 и 8 - 23. В соответствии с этим на изобарном сечении рис. 812, а шесть горизонталей безвариантных реакций. В четырех из них принимают участие только конденсированные фазы ($\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{SnS}$, $\text{SnS} \rightleftharpoons \text{Sn}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}_2$, $\text{Sn}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{SnS}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}_2$, $\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{SnS}$). Эти равновесия остались без изменений по отношению к рис. 809. При температуре 440°C (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 13 - 20 на p - T -диаграмме) SnS_2 находится в равновесии с Ж_3 и газом, состоящим практически из чистой серы. При температуре 800°C (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 11 - 15 на p - T -диаграмме) в равновесии с SnS_2 находятся Ж_2 , содержащая ~ 58 % (ат.) S, и газ, содержащий серы меньше, чем SnS_2 . Конгруэнтное испарение SnS_2 происходит при температуре ~ 830°C (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 5 - 15 на p - T -диаграмме).

Изобара $p = 10^4$ Па пересекает на p - T -диаграмме семь кривых трехфазных равновесий: 2 - 17, 13 - 20, 3 - 11, 4 - 10, 10 - 9, 8 - 23 и 8 - 14. Поэтому на изобарном

сечении рис. 812, б семь горизонталей безвариантных реакций. Неизменными по сравнению с диаграммами рис. 809 и 812, а остались равновесия $\text{Sn} \rightleftharpoons \text{SnS} \rightleftharpoons \text{Ж}_1$ и $\text{SnS} \rightleftharpoons \text{Sn}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{Ж}_2$. При температуре 320°C (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 13 - 20 на p - T -диаграмме) в равновесии с SnS_2 находятся Ж_3 и газ. Конгруэнтное испарение SnS_2 происходит при температуре 780°C . Газ, содержащий серы меньше, чем SnS_2 , участвует в четырех трехфазных равновесиях при температурах $700, 730, 780$ и 1020°C (точки пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривыми 3 - 11, 3 - 10, 10 - 9 и 8 - 14 на p - T -диаграмме). При температуре 700°C в равновесии с газом находятся SnS_2 и Sn_2S_3 , при 730°C Sn_2S_3 и SnS . Область Ж_2 заключена между

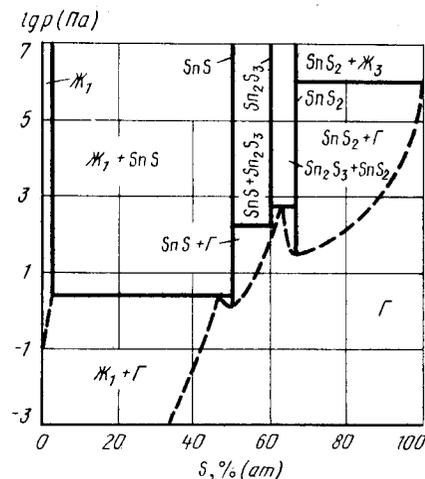


Рис. 813. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Sn - S при температуре 600°C

температурами 780 и 1020°C . При первой из них Ж_2 разлагается на газ и SnS , при второй - на газ и Ж_1 .

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Sn - S при температуре 600°C показано на рис. 813. Изотерма $t = 600^\circ\text{C}$ пересекает на p - T -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: 13 - 20, 3 - 11, 4 - 10 и 6 - 8. Этому соответствуют четыре горизонтали безвариантных реакций на диаграмме рис. 813. При давлении 10^6 Па (точка пересечения изотермы $t = 600^\circ\text{C}$ с кривой 13 - 20 на p - T -диаграмме) в равновесии с SnS_2 находятся газ и Ж_3 . И SnS_2 , и SnS испаряются конгруэнтно (точки пересечения изотермы $t = 600^\circ\text{C}$ с кривыми 5 - 15 и 7 - 9 на p - T -диаграмме). Сульфид Sn_2S_3 испаряется инконгруэнтно при давлении $4 \cdot 10^2$ Па (точка пересечения изотермы $t = 600^\circ\text{C}$ с кривой 4 - 10 на p - T -диаграмме) с разложением на SnS и газ. Газ содержит серы больше, чем Sn_2S_3 , но меньше, чем SnS_2 . Так что он, кроме молекул S_2 , должен содержать, вероятно, еще и молекулы SnS . Смеси ($\text{Ж}_1 + \text{SnS}$) и ($\text{Sn}_2\text{S}_3 + \text{SnS}_2$) испаряются при давлениях более высоких, чем отдельные составляющие их соединения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ванюков А.В., Исакова Р.А., Быстров В.П. Термическая диссоциация сульфидов. - Алма-Ата: Наука, 1978. - 272 с.
2. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов: Справочник/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Л.Розельберга. - М.: Металлургия, 1973. - 760 с.

Проекция линий максимальной растворимости системы олово – селен на плоскость температура – состав приведена (рис. 816) по данным работ [1 – 5].

Равновесный газ над селенидами олова состоит в основном из молекул SnSe , Sn_2Se_2 и Se_2 . В области 700°C $p_{\text{Sn}_2\text{Se}_2}/p_{\text{SnSe}} \sim 4 \cdot 10^{-3}$ и $p_{\text{Se}_2}/p_{\text{SnSe}} \sim 1 \cdot 10^{-4}$ [6]. Подробный обзор данных по равновесному давлению газа над селенидами олова приведен в [7], где для температурной зависимости общего давления газа над SnSe рекомендовано уравнение

$$\lg p (\text{Па}) = -10690/T + 12778 \quad (547 - 600^\circ\text{C}).$$

Селенид SnSe_2 испаряется конгруэнтно, а SnSe – инконгруэнтно [3]. Общее равновесное давление газа над жидким SnSe_2 описывается уравнением

$$\lg p (\text{Па}) = -5943/T + 10,30 \quad (656 - 708^\circ\text{C}),$$

а над двухфазными расплавами ($\text{Ж}_1 + \text{Ж}_2$) – уравнением [3]

$$\lg p (\text{Па}) = -6835/T + 8,975 \quad (680 - 1155^\circ\text{C}).$$

На рис. 817 представлена p - T -диаграмма состояния системы олово – селен в области температур $400 - 950^\circ\text{C}$ и давлений $10^{-1} - 10^5$ Па по данным работы [3]. Кривая 11 – 14 этой диаграммы представляет условия кипения чистого селена, а кривая 10 – 9 – трехфазного равновесия $\text{SnSe} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$ (Ж_2 – расплав на основе селена). При температуре $\sim 220^\circ\text{C}$ последняя кривая заканчивается в точке четырехфазного равновесия $\text{Se} \rightleftharpoons \text{SnSe}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Вертикальная кривая 9 – 13 обозначает конгруэнтное плавление SnSe_2 , а 9 – 8 – 7 – трехфазное равновесие расплава Ж_2 и газа с обогащенным оловом SnSe_2 . При температурах и давлениях более низких, чем это обозначено точкой 8, испарение SnSe_2 происходит конгруэнтно, и этот одновариантный процесс имеет на p - T -диаграмме собственную кривую 8 – 2.

Точка 7 (температура 628°C , давление $\sim 4 \cdot 10^3$ Па) соответствует четырехфазному равновесию $\text{SnSe}_2 \rightleftharpoons \text{SnSe} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 7 – 8 – 9, 7 – 12 ($\text{SnSe}_2 \rightleftharpoons \text{SnSe} \rightleftharpoons \text{Ж}_2$), 7 – 3 ($\text{SnSe}_2 \rightleftharpoons \text{SnSe} \rightleftharpoons \Gamma$) и 7 – 6 ($\text{SnSe} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$). Кривая 6 – 16 соответствует конгруэнтному плавлению SnSe .

В точке 4 (температура 822°C , давление $\sim 6 \cdot 10^2$ Па) в равновесии с газом и SnSe находятся два расплава: на основе селена (Ж_2) и на основе олова (Ж_1). Из этой точки начинаются четыре кривые трехфазных равновесий: 4 – 6 ($\text{SnSe} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$), 4 – 15

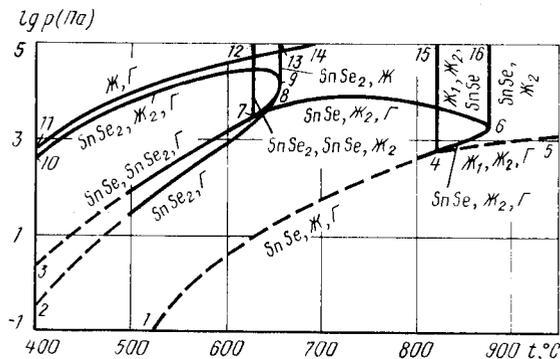
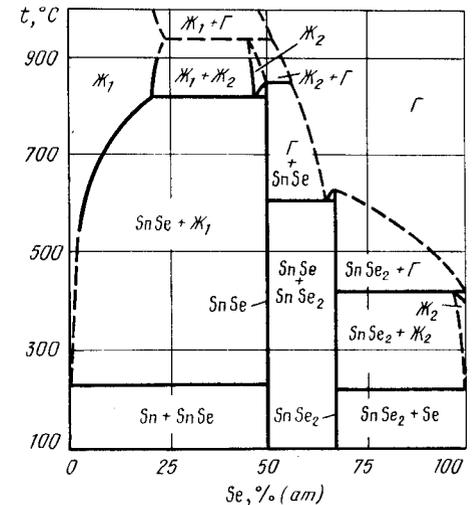


Рис. 817. p - T -диаграмма состояния системы олово – селен

Рис. 818. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Sn – Se при давлении 10^3 Па



($\text{SnSe} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2$), 4 – 5 ($\text{Ж}_1 \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \Gamma$) и 4 – 1 ($\text{SnSe} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая заканчивается при температуре $\sim 232^\circ\text{C}$ в точке четырехфазного равновесия $\text{SnSe} \rightleftharpoons \text{Sn} \rightleftharpoons \text{Ж}_1 \rightleftharpoons \Gamma$.

Характерные изобарные и изотермические сечения диаграммы состояния системы олово – селен показаны на рис. 818 и 819.

Изобара $p = 10^3$ Па пересекает на p - T -диаграмме пять кривых трехфазных равновесий: 10 – 9, 3 – 7, 4 – 15, 4 – 6 и 4 – 5. Поэтому на изобарном сечении рис. 818, кроме двух горизонталей, при температурах 220°C и 232°C , имеются еще пять горизонталей безвариантных реакций. Одна из них (монотектическая реакция $\text{SnSe} \rightleftharpoons \text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{Г}$) при температуре 822°C осталась неизменной по сравнению с рис. 816, так как в этой реакции участвуют только конденсированные фазы.

При температуре 420°C (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 10 – 9 на p - T -диаграмме) Ж_2 , содержащая $\sim 98\%$ Se, находится в равновесии с SnSe_2

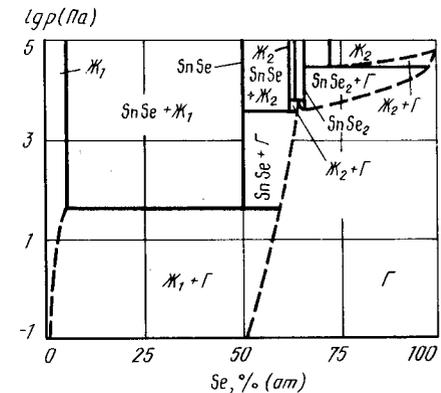


Рис. 819. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Sn – Se при температуре 640°C

и газом. При температуре $\sim 610^\circ\text{C}$ (точка пересечения изобары $p = 10^3$ Па с кривой 8 – 2 на p - T -диаграмме) SnSe_2 конгруэнтно испаряется, а при температуре $\sim 590^\circ\text{C}$ (точка пересечения изобары с кривой 3 – 7 на p - T -диаграмме) газ находится в равновесии с твердыми SnSe_2 и SnSe . Инконгруэнтное разложение SnSe на газ и жидкость J_2 , содержащую $\sim 48\%$ (ат.) Se, происходит при температуре 850°C (точка пересечения изобары с кривой 4 – 6 на p - T -диаграмме). Область существования J_2 , по составу близкой к SnSe [45 – 48% (ат.) Se], ограничена температурами $850 - 940^\circ\text{C}$.

На изотермическом сечении рис. 819 четыре горизонтали безвариантных реакций, так как изотерма $t = 640^\circ\text{C}$ пересекает на p - T -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: 10 – 9, 9 – 8 – 7, 7 – 6 и 1 – 4. При давлении $\sim 3 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 640^\circ\text{C}$ с кривой 10 – 9 на p - T -диаграмме) жидкость J_2 , содержащая $\sim 72\%$ (ат.) Se, разлагается на SnSe_2 и газ. Конгруэнтное испарение SnSe_2 происходит при давлении $4 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 8 – 2 на p - T -диаграмме). При несколько более высоком давлении $6 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 9 – 8 – 7 на p - T -диаграмме) в равновесии с твердым SnSe_2 и J_2 находится газ, состав которого промежуточен между твердой и жидкой фазой. При давлении $4 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы с кривой 17 – 6 на p - T -диаграмме) J_2 , содержащая $\sim 63\%$ (ат.) Se, разлагается на SnSe и газ. Наконец, при давлении 30 Па (точка пересечения изотермы с кривой 1 – 4 на p - T -диаграмме) SnSe разлагается на газ, по составу промежуточный между SnSe и SnSe_2 , и жидкость J_1 , содержащую 5% (ат.) Se.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства/Н.Х.Абрикосов, В.Ф.Банкина, Л.В.Порецкая и др. – М.: Металлургия, 1967. – 176 с.
2. Глазов В.М., Павлова Л.М., Гаев Д.С.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 20. № 9. С. 1476 – 1482.
3. Алешина Е.А., Зломанов В.П., Новоселова А.В.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 6. С. 913 – 916.
4. Гаськов А.М., Зломанов В.П., Сапожников Ю.А., Новоселова А.В.//Вестник МГУ. 1968. № 3. С. 48 – 51.
5. Пашинкин А.С., Жаров Вл. В.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1987. Т. 23. № 3. С. 387 – 389.
6. Colin R., Drowart J.//Trans. Farad. Soc. 1964. V. 60. P. 673.
7. Новоселова А.В., Пашинкин А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. – М.: Наука, 1978. – 110 с.

ОЛОВО – ТЕЛЛУР

Взаимная растворимость Sn и Te в твердом состоянии очень мала. В системе образуется одно соединение SnTe (кубическая решетка с параметром $a = 0,630$ нм) [1]. Проекция линий максимальной растворимости системы Sn – Te на плоскость температура – состав, построенная с учетом экспериментальных и расчетных данных [1 – 4], показана на рис. 820, а на рис. 821 участок этой проекции вблизи соединения SnTe [2, 5 – 9].

Конгруэнтно плавящиеся соединения SnTe содержат $\sim 50,4\%$ (ат.) Te [1, 5, 9]. Область гомогенности SnTe максимальна при 600°C и составляет $50,1 - 51,0\%$ (ат.) Te [9].

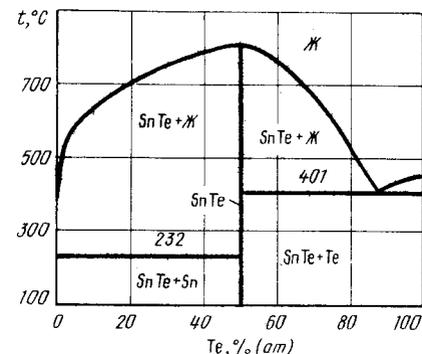


Рис. 820. Проекция линий максимальной растворимости системы Sn – Te на плоскость температура – состав [1 – 4]

Рис. 821. Фазовые равновесия в области гомогенности SnTe [2, 5 – 9]

Равновесный газ над SnTe содержит молекулы SnTe , Sn_2Te_2 , SnTe_2 и Te_2 , причем основную часть общего давления составляет парциальное давление SnTe . Для конгруэнтно испаряющегося состава из девяти предложенных разными авторами температурных зависимостей равновесного давления пара рекомендовано [10] уравнение работы [11]

$$\lg p(\text{Па}) = -11211/T + 12,678 \quad (547 - 660^\circ\text{C}).$$

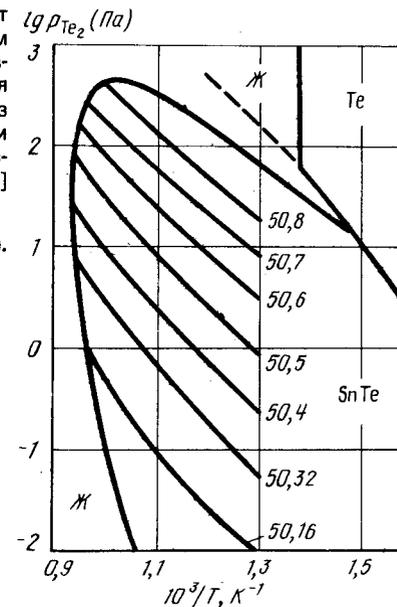


Рис. 822. Зависимость равновесного давления Te_2 от температуры для SnTe разного состава [цифры у кривых – содержание в сплавах Te, % (ат.)] [9, 12]

Равновесное давление Te_2 над сплавами внутри области гомогенности SnTe представлено изоконцентраматами рис. 822 [9, 12]. На рис. 822 обозначены также области существования Te, SnTe и жидкости, что позволяет рассматривать его как участок p_{Te_2} - T -диаграммы состояния системы Sn - Te.

Так как общее давление пара над двухфазными сплавами SnTe + Ж, SnTe + Te и SnTe + Sn не определено, то предложить достоверную p - T -диаграмму состояния системы Sn - Te в настоящее время не представляется возможным.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. - М.: Наука, 1967. - 219 с.
2. Шалимова Л.Е., Абрикосов Н.Х. // ЖНХ. 1964. Т. 9. № 8. С. 1879.
3. Harris J.S., Longo J.T., Gertner E.R., Clurke J.E. // J. Cryst. Growth. 1975. V. 28. P. 334 - 339.
4. Хариш Я.Л., Коетуненко П.В., Майер А.А. и др. // ЖФХ. 1982. Т. 56. № 9. С. 2313-2315.
5. Brebrick R.F. // J. Phys. Chem. Solids. 1971. V. 32. P. 551 - 562.
6. Таиров С.М., Ормонт Б.Ф., Стостак Н.О. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6. С. 1399 - 1402.
7. Houston B.B., Allgaier R.S., Babiskin R.S., Sieberman P.G. // Bull. Amer. Phys. Soc. 1964. V. 9. P. 60 - 68.
8. Hewes C.R., Adler M.S., Sentura S.D. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. P. 1327 - 1332.
9. Lin J.-C., Ngai T.J., Chang Y.A. // Metall. Trans. 1986. V. 17A. P. 1241 - 1245.
10. Новоселова А.В., Пашинкин А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. - М.: Наука, 1978. - 110 с.
11. Hirayama C., Ichikawa Y., De Roo A.W. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 1039 - 1042.
12. Hsieh K.-C., Wei M.S., Chang V.A. // Z. Metallkunde. 1983. Bd. 74. S. 330 - 337.

ТЕЛЛУР - ЦИНК

Взаимная растворимость в твердом состоянии Zn и Te очень мала. В системе образуется одно соединение ZnTe, основная модификация которого имеет кубическую решетку с параметром $a = 0,6089$ нм. Подробный обзор фазовых равновесий в системе Zn - Te приведен в [1]. Рекомендованная в этой работе проекция линий максимальной растворимости на плоскость температура - состав показана на рис. 823. Твердые растворы на основе Zn и Te образуют с ZnTe вырожденные эвтектики. Соединение ZnTe имеет небольшую область гомогенности (рис. 824). Максимум температуры плавления ZnTe смещен в сторону Te от стехиометрического состава. При температуре 1200 °С растворимость Te в ZnTe составляет $4,6 \cdot 10^{-3}$ % (ат.). Кривая солидуса имеет ретроградный характер и смещена в сторону избытка Te [2].

Подробный анализ работ по испарению ZnTe содержится в [3]. При испарении ZnTe практически полностью диссоциирует на атомы Zn и молекулы Te_2 . Таким образом, сумму парциальных давлений Zn и Te_2 можно без существенной ошибки приравнять общему равновесному давлению над сплавами системы Zn - Te.

Парциальные давления Zn и Te_2 над ZnTe, равновесным с насыщенной Zn и Te жидкостью, приведены на рис. 825 и 826 по, вероятно, наиболее точным данным [2]. На этих же рисунках приведены значения парциальных давлений $p_{Zn}(min)$ и $p_{Te}(min)$ над конгруэнтно испаряющимся ZnTe. Общее давление над конгруэнтно испаряющимся ZnTe является минимальным для всех сплавов системы.

Имеющиеся данные позволяют предложить p - T -диаграмму состояния системы

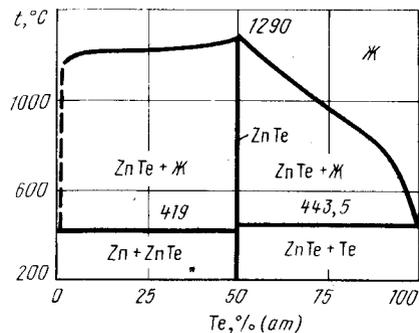


Рис. 823. Проекция линий максимальной растворимости системы Zn - Te на плоскость температура - состав [1]

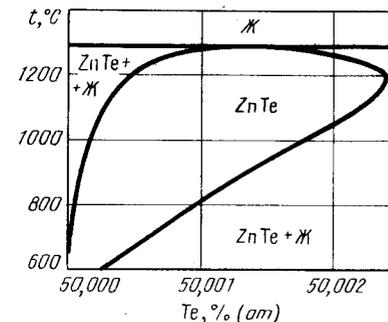


Рис. 824. Участок проекции линий максимальной растворимости системы Zn - Te на плоскость температура - состав вблизи соединения ZnTe (по расчетным данным [2])

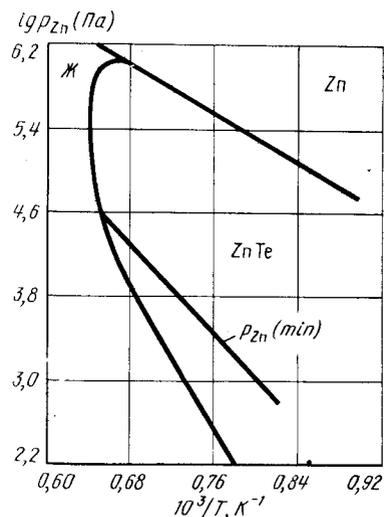


Рис. 825. Зависимость парциального давления Zn от температуры над ZnTe, равновесным с насыщенной Zn и Te жидкостью [2]

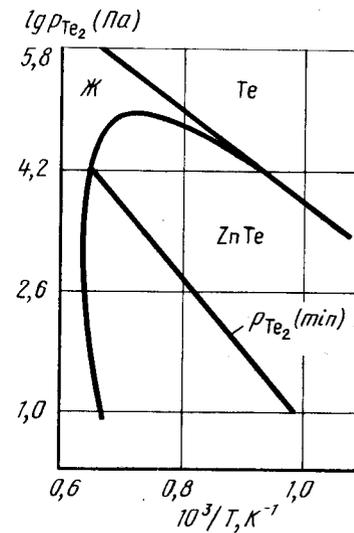


Рис. 826. Зависимость парциального давления Te_2 от температуры над ZnTe, равновесным с насыщенной Zn и Te жидкостью [2]

Zn – Te (рис. 827). На этой диаграмме кривые 2 – 7 и 3 – 8 представляют сублимацию, кривые 7 – 13 и 8 – 12 – кипение, кривые 7 – 15 и 8 – 16 – плавление чистых Zn и Te соответственно.

Точка 6 (температура 419 °С, давление ~ 25 Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $Zn \rightleftharpoons ZnTe \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий. Кривая 6 – 14 равновесия конденсированных фаз $Zn \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons ZnTe$

практически вертикальна. Кривая 6 – 7 соответствует трехфазному равновесию $Zn \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Кривая 6 – 1 равновесия $Zn \rightleftharpoons ZnTe \rightleftharpoons Г$ практически совпадает с кривой 7 – 2, а кривая 6 – 10 равновесия $Ж \rightleftharpoons ZnTe \rightleftharpoons Г$ до температур 1100 °С – с кривой 7 – 13. Равновесный газ над смесью ZnTe с насыщенной Zn жидкостью состоит в основном из паров Zn, поэтому положение кривой 6 – 10 определяется верхней ветвью кривой рис. 825. Кривая 6 – 10 имеет максимум при температуре 1240 °С и заканчивается в точке 10 равновесия ZnTe с жидкостью и газом.

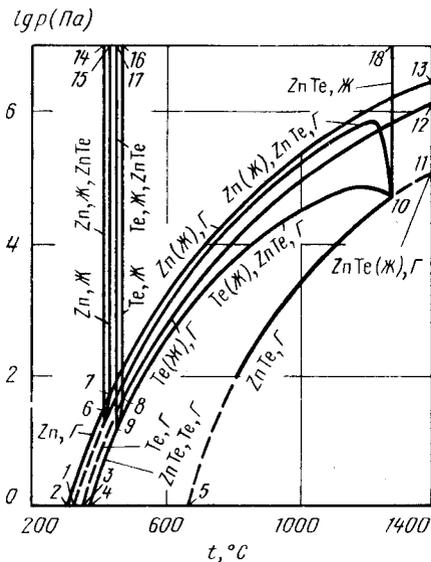


Рис. 827. p - T -диаграмма состояния системы Zn – Te

Аналогично точке 6 точка 9 (температура 443,5 °С, давление ~ 10 Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $Te \rightleftharpoons ZnTe \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из этой точки также выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 9 – 17 ($Te \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons ZnTe$), 9 – 8 ($Te \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$), 9 – 4 ($Te \rightleftharpoons ZnTe \rightleftharpoons Г$) и 9 – 10 ($Ж \rightleftharpoons ZnTe \rightleftharpoons Г$). Последняя кривая практически повторяет верхнюю ветвь кривой рис. 826 и имеет максимум при температуре ~ 1150 °С.

Кривая 10 – 18 представляет конгруэнтное плавление ZnTe, а кривые 10 – 11 и 10 – 5 – испарение жидкого и твердого ZnTe. Кривая 10 – 5 в интервале от 800 °С до температуры плавления ZnTe построена по экспериментальным данным [2], а кривая 10 – 11 – путем экстраполяции этих данных.

Изобарные сечения диаграммы состояния системы Zn – Te показаны на рис. 828.

Изобара $p = 10^5$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 6 – 14, 9 – 17 и дважды кривую 6 – 10. Поэтому на изобарном сечении рис. 828, а четыре горизонтали безвариантных реакций. Положение горизонталей вырожденных эвтектик остались без изменения по сравнению с рис. 823, так как отображают равновесие только конденсированных фаз. При температуре 940 °С (низкотемпературная точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 6 – 10 на p - T -диаграмме) в равновесии с ZnTe находятся жидкость и газ, представляющие собой практически чистый Zn. При температуре, близкой к плавлению ZnTe (высокотемпературная точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 6 – 10 на p - T -диаграмме), в равновесии с ZnTe находятся газ и жидкость, по составу близкая к ZnTe. Плавится ZnTe конгруэнтно

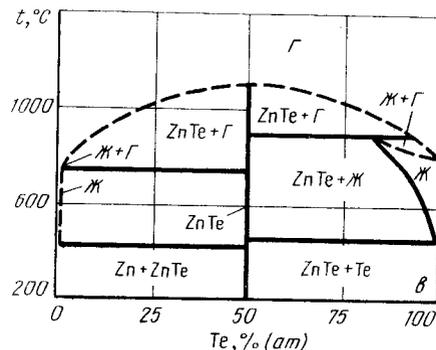
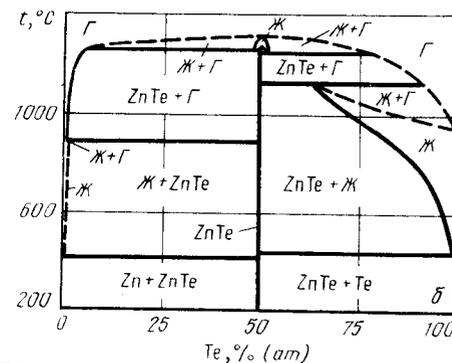
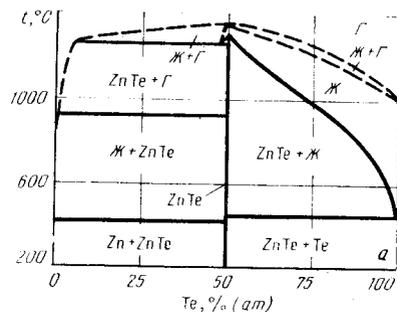


Рис. 828. Изобарные сечения диаграммы состояния системы Zn – Te при давлениях 10^5 Па (а), $6 \cdot 10^4$ Па (б) и 10^4 Па (в)

при температуре 1290 °С, а при температуре ~ 1360 °С (точка пересечения изобары $p = 10^5$ Па с кривой 10 – 11 на p - T -диаграмме) происходит конгруэнтное испарение жидкости, по составу близкой к ZnTe.

Изобара $p = 6 \cdot 10^4$ Па пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазных равновесий 6 – 14, 9 – 17 и дважды кривые 6 – 10 и 9 – 10. Поэтому на изобарном сечении рис. 828, б шесть горизонталей безвариантных реакций. Две эвтектические реакции остались без изменения. При температуре 880 °С (низкотемпературная точка пересечения изобары $p = 6 \cdot 10^4$ Па с кривой 6 – 10 на p - T -диаграмме), в равновесии с ZnTe находятся газ и жидкость состава ~ ZnTe. При температуре ~ 1120 °С (низкотемпературная точка пересечения изобары $6 \cdot 10^4$ Па с кривой 9 – 10 на p - T -диаграмме) в равновесии с ZnTe находится газ, содержащий в основном Te, и жидкость с ~ 65 % (ат.) Te. При температуре, соответствующей высокотемпературной точке пересечения изобары $p = 6 \cdot 10^4$ Па с кривой 9 – 10 на p - T -диаграмме, на рис. 828, б нанесена горизонталь равновесия ZnTe с жидкостью примерно того же состава и газом.

Плавление твердого ZnTe и испарение жидкого ZnTe происходят конгруэнтно. Температура последнего процесса определяется точкой пересечения изобары $p = 6 \cdot 10^4$ Па с кривой 10 – 11 на p - T -диаграмме.

Изобара $p = 10^4$ Па пересекает на p - T -диаграмме четыре кривые трехфазных равновесий: 6 – 14, 9 – 17, 6 – 10 и 9 – 10. Из четырех горизонталей безвариантных реакций на рис. 828, в две ($Zn \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons ZnTe$ и $Te \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons ZnTe$) остались без изменения. При температуре 730 °С (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 6 – 10 на p - T -диаграмме) в равновесии с ZnTe находятся жидкость и газ, представляющие

собой практически чистый Zn. При температуре 880 °С (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 9 – 10 на p - T -диаграмме) в равновесии с ZnTe находятся газ и жидкость, содержащая ~ 82 % (ат.) Te. Конгруэнтное испарение происходит при температуре 1100 °С (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 5 – 10 на p - T -диаграмме).

Представляет интерес поведение жидкости в системе Zn – Te при изменении давления всего на один порядок. При давлении 10^5 Па в системе две области жидкости (рис. 828, а): одна на основе Zn, другая, объединенная, на основе ZnTe и Te. При давлении $6 \cdot 10^4$ Па (рис. 828, б) три области жидкости: на основе Zn, ZnTe и Te. При давлении 10^4 Па (рис. 828, в) две области жидкости: на основе Zn и Te. Соединение ZnTe испаряется в твердом состоянии.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Zn – Te при температуре

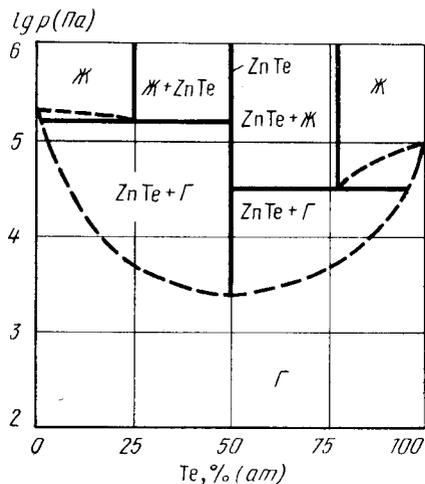


Рис. 829. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Zn – Te при температуре 1000 °С

1000 °С показано на рис. 829. На этом сечении две горизонтали безвариантных реакций, так как изотерма $t = 1000$ °С пересекает на p - T -диаграмме две кривые трехфазных равновесий: 6 – 10 и 9 – 10. Первой точке пересечения на рис. 829 соответствует равновесие ZnTe с газом и жидкостью, содержащей ~ 25 % (ат.) Te; второй точке пересечения – равновесие ZnTe с газом и жидкостью, содержащей 77 % (ат.) Te. Конгруэнтное испарение ZnTe происходит при давлении $2,5 \cdot 10^3$ Па (точка пересечения изотермы $t = 1000$ °С с кривой 5 – 10 на p - T -диаграмме).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. – М.: Наука, 1967. – 219 с.
2. Jordan A.S., Zupp R.R. // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. P. 1264 – 1268.
3. Новоселова А.В., Пашинкин А.С. Давление пара летучих халькогенидов металлов. – М.: Наука, 1978. – 110 с.

ИТТРИЙ – ЦИНК

Растворимость иттрия в цинке составляет 0,013 % (ат.) при 500 °С и 0,13 % (ат.) при 600 °С [1]. В системе существуют восемь соединений: YZn , YZn_2 , YZn_3 , $YZn_{3,67}$, $YZn_{4,46}$, YZn_6 , $YZn_{8,5}$, YZn_{12} . Соединение YZn_{12} имеет низкотемпературную (α) и высокотемпературную (β) модификации. Кристаллическая структура изученных соединений приведена в табл. 96 [2 – 4].

Таблица 96. Кристаллическая структура соединений иттрий – цинк

Фаза	Структура	Параметры решетки, нм		
		a	b	c
YZn	Кубич.	0,3577	–	–
α - YZn_2	Ромбич.	0,4504	0,7143	0,7664
YZn_3	"	0,6690	0,4405	1,0111
Y_3Zn_{11} ($YZn_{3,67}$)	"	0,4402	0,8906	1,2934
$YZn_{4,46}$ (YZn_5)	"	0,8885	–	0,9207
Y_2Zn_{17} ($YZn_{8,5}$)	"	0,8969	–	0,8761
YZn_{12}	Тетрагон.	0,8879	–	0,5201

Последний вариант проекции линий максимальной растворимости системы иттрий – цинк показан на рис. 830 [3].

Равновесный газ над сплавами системы иттрий – цинк состоит из паров цинка, давлением паров иттрия можно пренебречь. Наиболее подробно зависимость парциального давления паров цинка от температуры и состава изучена в работе [3] (табл. 97).

Таблица 97. Константы температурной зависимости $\lg p_{Zn}(\text{Па}) = -A/T + B$ парциального давления цинка над двухфазными сплавами системы Y – Zn

Равновесные фазы	A	B	Интервал температур, °С
Y + YZn	11366	12,106	627 – 872
YZn + α - YZn_2	9367	11,647	527 – 742
YZn + β - YZn_2	8794	11,080	762 – 1017
α - YZn_2 + YZn_3	8226	11,554	512 – 627
β - YZn_2 + YZn_3	7923	11,220	652 – 911
YZn_3 + $YZn_{3,67}$	7569	10,973	542 – 877
$YZn_{3,67}$ + $YZn_{4,46}$	7503	11,005	527 – 867
$YZn_{4,46}$ + YZn_6	7423	11,135	502 – 852
YZn_6 + $YZn_{8,5}$	7511	11,248	477 – 827
$YZn_{8,5}$ + YZn_{12}	6697	10,802	452 – 642

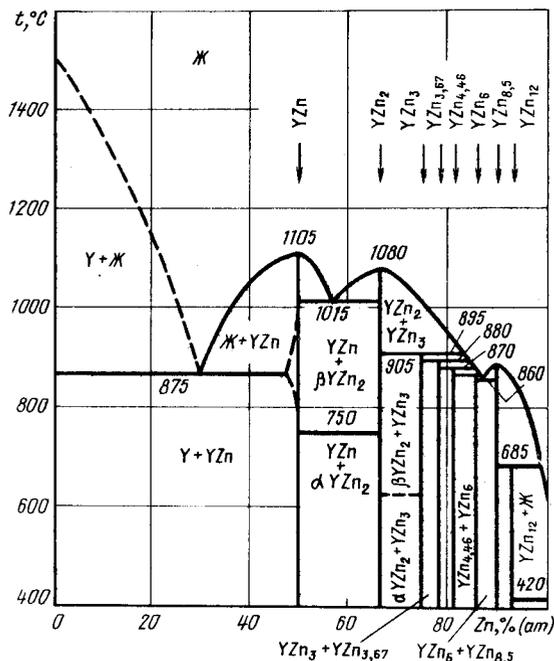


Рис. 830. Проекция линий максимальной растворимости системы Y – Zn на плоскость температура – состав [3]

На рис. 831 представлена p - T -диаграмма состояния системы иттрий – цинк, в основу которой положены данные работы [3].

На p - T -диаграмме кривые 10 – 13 и 13 – 39 относятся к сублимации и кипению чистого цинка, а кривая 13 – 27 – к его плавлению. Точка 12 (температура 420 °С, давление ~ 20 Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $Zn \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons YZn_{12} \rightleftharpoons Г$. Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 12 – 11 ($YZn_{12} \rightleftharpoons Zn \rightleftharpoons Г$), 12 – 26 ($YZn_{12} \rightleftharpoons Zn \rightleftharpoons Ж$), 12 – 13 ($Zn \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$) и 12 – 16 ($YZn_{12} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$).

В точке 16 (температура 685 °С, давление ~ $6 \cdot 10^3$ Па) в равновесии находятся четыре фазы $YZn_{12} \rightleftharpoons YZn_{6,5} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, выходящие из нее кривые 16 – 28, 16 – 9 и 16 – 24 соответствуют трехфазным равновесиям $YZn_{12} \rightleftharpoons YZn_{6,5} \rightleftharpoons Ж$, $YZn_{12} \rightleftharpoons YZn_{6,5} \rightleftharpoons Г$ и $YZn_{6,5} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Последняя кривая заканчивается в точке 24, где в равновесии с жидкостью и газом находится $YZn_{6,5}$. Кривая 24 – 33 обозначает его конгруэнтное плавление.

Четырехфазное равновесие $YZn_{6,5} \rightleftharpoons YZn_6 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ отмечено точкой 25 (температура 860 °С, давление ~ $6 \cdot 10^4$ Па). Из этой точки выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 25 – 24 ($YZn_{6,5} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$), 25 – 29 ($YZn_{6,5} \rightleftharpoons YZn_6 \rightleftharpoons Ж$), 25 – 8 ($YZn_{6,5} \rightleftharpoons YZn_6 \rightleftharpoons Г$) и 25 – 20 ($YZn_6 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$). Последняя кривая заканчивается в точке 20 (температура 870 °С, давление ~ $5 \cdot 10^4$ Па) четырехфазного равновесия $YZn_6 \rightleftharpoons YZn_{4,6} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Выходящие из этой точки кривые 20 – 30, 20 – 7, 20 – 21

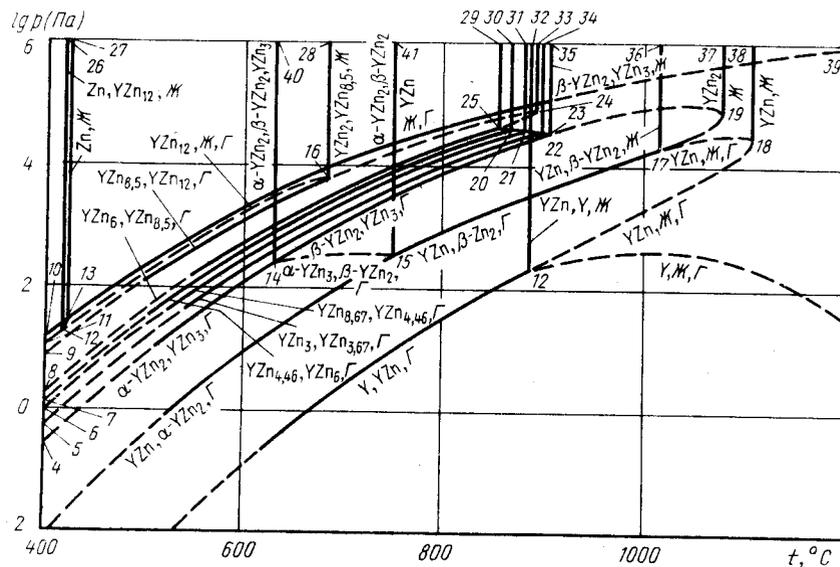


Рис. 831. p - T -диаграмма состояния системы Y – Zn

отвечают трехфазным равновесиям $YZn_6 \rightleftharpoons YZn_{4,6} \rightleftharpoons Ж$, $YZn_6 \rightleftharpoons YZn_{4,6} \rightleftharpoons Г$, $YZn_{4,6} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$.

Точка 21 (температура 880 °С, давление ~ $4 \cdot 10^4$ Па) обозначает четырехфазное равновесие $YZn_{4,6} \rightleftharpoons YZn_{3,67} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, а кривые 21 – 6, 21 – 31, 21 – 23 – трехфазные равновесия $YZn_{4,6} \rightleftharpoons YZn_{3,67} \rightleftharpoons Г$, $YZn_{4,6} \rightleftharpoons YZn_{3,67} \rightleftharpoons Ж$, $YZn_{3,67} \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$.

В точке 23 (температура 895 °С, давление ~ $3 \cdot 10^4$ Па) в равновесии находятся четыре фазы $YZn_{3,67} \rightleftharpoons YZn_3 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$; вдоль кривых 23 – 5, 23 – 34 и 23 – 22 осуществляются трехфазные равновесия $YZn_{3,67} \rightleftharpoons YZn_3 \rightleftharpoons Г$, $YZn_{3,67} \rightleftharpoons YZn_3 \rightleftharpoons Ж$ и $YZn_3 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. В точке 22 (температура 905 °С, давление ~ $3 \cdot 10^4$ Па) в равновесии находятся четыре фазы $YZn_3 \rightleftharpoons \beta-YZn_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$; вдоль кривых 22 – 35, 22 – 14 и 22 – 19 – по три фазы $\beta-YZn_2 \rightleftharpoons YZn_3 \rightleftharpoons Ж$, $\beta-YZn_2 \rightleftharpoons YZn_3 \rightleftharpoons Г$ и $\beta-YZn_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Кривая 22 – 19 заканчивается в точке 19 равновесия $\beta-YZn_2$ с жидкостью и газом. Кривая 19 – 37 соответствует конгруэнтному плавлению $\beta-YZn_2$.

Точка 17 (температура 1015 °С, давление $2 \cdot 10^4$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\beta-YZn_2 \rightleftharpoons YZn \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$. Из нее выходят четыре кривые трехфазных равновесий: 17 – 36 ($YZn \rightleftharpoons \beta-YZn_2 \rightleftharpoons Ж$), 17 – 19 ($\beta-YZn_2 \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$), 17 – 18 ($YZn \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$) и 17 – 15 ($\beta-YZn_2 \rightleftharpoons YZn \rightleftharpoons Г$). Кривая 18 – 38 соответствует конгруэнтному плавлению YZn .

Несмотря на очень узкую область гомогенности соединения YZn_2 , его $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращение происходит в достаточно широком интервале температур – от 630 до 750 °С, хотя равновесное давление цинка при этом почти не меняется. Из-за наличия $\alpha-YZn_2 \rightleftharpoons \beta-YZn_2$ -превращения на p - T -диаграмме появляются две дополнительные точки четырехфазных равновесий. Это точки 14 (температура 630 °С, давление ~ $2,5 \cdot 10^2$ Па) равновесия $\alpha-YZn_2 \rightleftharpoons \beta-YZn_2 \rightleftharpoons YZn_3 \rightleftharpoons Г$ и точка 15 (температура 750 °С, давление ~ $3 \cdot 10^2$ Па) равновесия $\alpha-YZn_2 \rightleftharpoons \beta-YZn_2 \rightleftharpoons YZn \rightleftharpoons Г$. Кроме того, появляются также кривые трехфазных равновесий: 14 – 40 ($\alpha-YZn_2 \rightleftharpoons \beta-YZn_2 \rightleftharpoons YZn_3$),

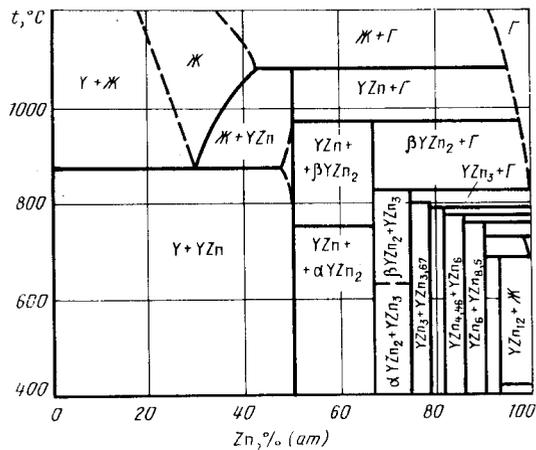


Рис. 832. Изобарное сечение диаграммы состояния системы Y – Zn при давлении 10^4 Па

15 – 41 (α - $\text{YZn}_2 \rightleftharpoons \beta$ - $\text{YZn}_2 \rightleftharpoons \text{YZn}$), 14 – 15 (α - $\text{YZn}_2 \rightleftharpoons \beta$ - $\text{YZn}_2 \rightleftharpoons \Gamma$), 14 – 4 (α - $\text{YZn}_2 \rightleftharpoons \text{YZn}_3 \rightleftharpoons \Gamma$) и 15 – 1 (α - $\text{YZn}_2 \rightleftharpoons \text{YZn} \rightleftharpoons \Gamma$).

Точка 12 (температура 875°C , давление $2 \cdot 10^3$ Па) обозначает положение четырехфазного равновесия $\text{Y} \rightleftharpoons \text{YZn} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$. Из нее выходят четыре кривые трехфазных

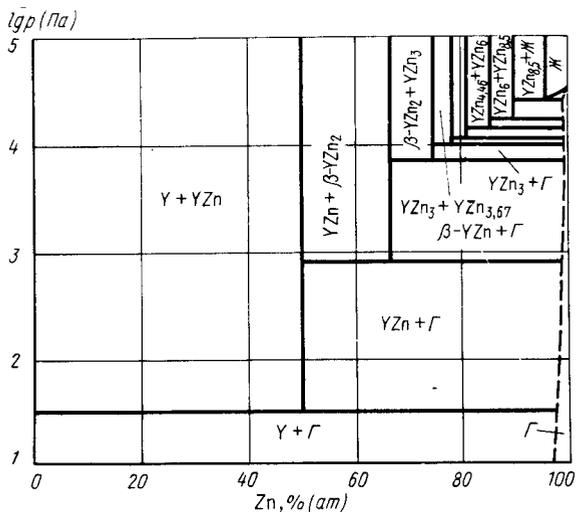


Рис. 833. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Y – Zn при температуре 800°C

равновесий: 12 – 32 ($\text{YZn} \rightleftharpoons \text{Y} \rightleftharpoons \text{Ж}$), 12 – 18 ($\text{YZn} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$), 12 – 2 ($\text{YZn} \rightleftharpoons \text{Y} \rightleftharpoons \Gamma$) и 12 – 3 ($\text{Y} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \Gamma$). Последняя кривая заканчивается в тройной точке чистого иттрия при температуре 1502°C и давлении $0,22$ Па [5]. По мере удаления от точки 12 к тройной точке иттрия состав равновесного газа меняется от практически чистого цинка до чистого иттрия.

Характерные изобарное и изотермическое сечения диаграммы состояния системы иттрий – цинк показаны на рис. 832 и 833.

Изобара $p = 10^4$ Па пересекает на p – T -диаграмме 13 кривых трехфазных равновесий: 12 – 27, 14 – 40, 16 – 28, 16 – 24, 15 – 41, 25 – 8, 20 – 7, 21 – 6, 23 – 5, 22 – 14, 12 – 32, 15 – 17 и 12 – 18. Поэтому на изобарном сечении рис. 832 тринадцать горизонталей безвариантных реакций. Пять из этих реакций ($\text{Y} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{YZn}$, $\text{YZn} \rightleftharpoons \alpha$ - $\text{YZn}_2 \rightleftharpoons \beta$ - YZn_2 , $\text{YZn}_3 \rightleftharpoons \alpha$ - $\text{YZn}_2 \rightleftharpoons \beta$ - YZn_2 , $\text{YZn}_{12} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons \text{Zn}$, $\text{YZn}_{8,5} \rightleftharpoons \text{YZn}_2 \rightleftharpoons \text{Ж}$) остались неизменными по сравнению с рис. 830, так как в них принимают участие только конденсированные фазы.

При температуре 725°C (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 8 – 25 на p – T -диаграмме) в равновесии с $\text{YZn}_{8,5}$ находятся жидкость и газ. При температурах $760, 775, 790, 800, 825, 975^\circ\text{C}$ (точки пересечения изобары $p = 10^4$ Па соответственно с кривыми 25 – 8, 20 – 7, 21 – 6, 23 – 5, 22 – 14, 17 – 15 на p – T -диаграмме) соединения $\text{YZn}_{8,5}$, YZn_6 , $\text{YZn}_{4,46}$, $\text{YZn}_{3,67}$, YZn_3 , YZn_2 разлагаются на соединения с меньшим содержанием цинка и газ. При температуре $\sim 1080^\circ\text{C}$ (точка пересечения изобары $p = 10^4$ Па с кривой 12 – 18 на p – T -диаграмме) YZn разлагается на газ и жидкость, содержащую $\sim 42\%$ (ат.) Zn.

Изотерма $t = 800^\circ\text{C}$ пересекает на p – T -диаграмме восемь кривых трехфазных равновесий: 16 – 24, 25 – 8, 20 – 7, 21 – 6, 23 – 5, 22 – 14, 17 – 15 и 12 – 2. Поэтому на изотермическом сечении рис. 833 восемь горизонталей безвариантных реакций.

При давлении $\sim 2,5 \cdot 10^4$ Па (точка пересечения изотермы $t = 800^\circ\text{C}$ с кривой 16 – 24 на p – T -диаграмме) в равновесии с $\text{YZn}_{8,5}$ находятся газ и жидкость, содержащая 96% (ат.) Zn. При давлениях $2 \cdot 10^4$; $1,6 \cdot 10^4$; $1,2 \cdot 10^4$; $1 \cdot 10^4$; $7 \cdot 10^3$; $8 \cdot 10^2$ Па (точки пересечения изотермы $t = 800^\circ\text{C}$ соответственно с кривыми 25 – 8, 20 – 7, 21 – 6, 23 – 5, 22 – 14, 17 – 15 на p – T -диаграмме) соединения $\text{YZn}_{8,5}$, YZn_6 , $\text{YZn}_{4,46}$, $\text{YZn}_{3,67}$, YZn_3 , YZn_2 разлагаются на газ и соединения с меньшим содержанием цинка. При давлении 30 Па (точка пересечения изотермы $t = 800^\circ\text{C}$ с кривой 12 – 2 на p – T -диаграмме) YZn разлагается на твердый раствор цинка в иттрии и газ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. 2: Справочник/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Л.Розельберга. – М.: Металлургия, 1970. – 472 с.
2. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов: Справочник/Пер. с англ.; под ред. И.И.Новикова и И.Л.Розельберга. – М.: Металлургия, 1973. – 760 с.
3. Mason J.T., Chiotti P. // Metallurg. Trans. 1976. V. 7A. P. 287 – 291.
4. Fornasini M.L. // J. Less-Common Metals. 1971. V. 25. P. 392 – 393.
5. Alcock C.B., Itkin V.P., Horigan M.K. // Can. Metal. Quart. 1984. V. 23. P. 309 – 313.

p – T -ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ¹
(рис. 834 – 896)

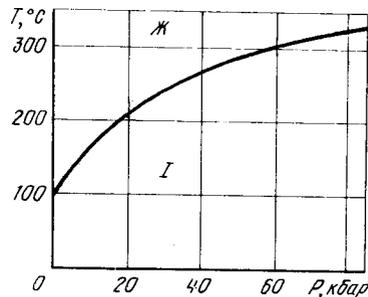
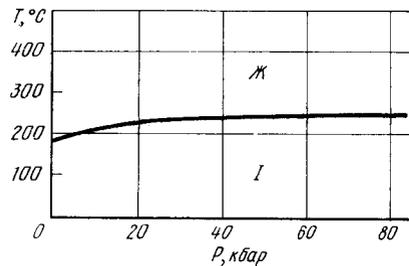


Рис. 834. Литий [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m$ (O_h^2)]

Рис. 835. Натрий [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m$ (O_h^2)]

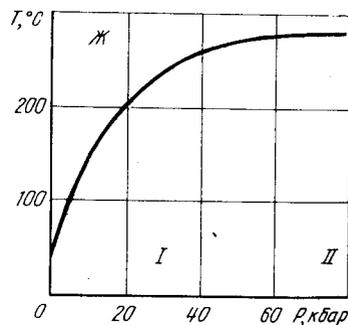
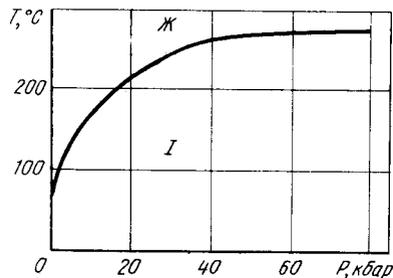


Рис. 836. Калий [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m$ (O_h^2)]

Рис. 837. Рубидий [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m$ (O_h^2)]

¹ Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Справочник. – М.: "Металлургия" 1988.

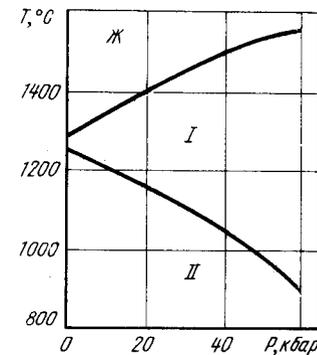
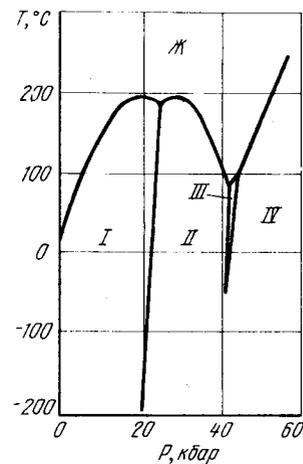


Рис. 838. Цезий [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m$ (O_h^2); II – г.ц.к. решетка; III – г.ц.к. решетка; IV – гексагональная решетка]

Рис. 839. Бериллий [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m$; II – г.п.у. решетка, пространственная группа $P6_3/mmc$]

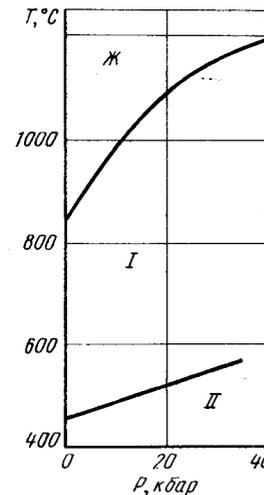
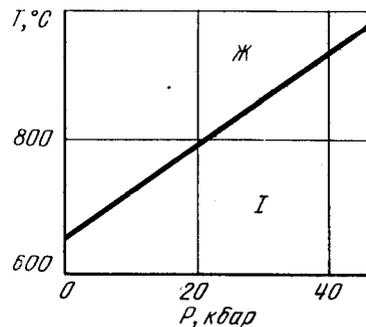


Рис. 840. Магний [I – г.п.у. решетка, пространственная группа $P6_3/mmc$ (D_{3h}^2)]

Рис. 841. Кальций [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m$ (O_h^2); II – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m$ (O_h^2)]

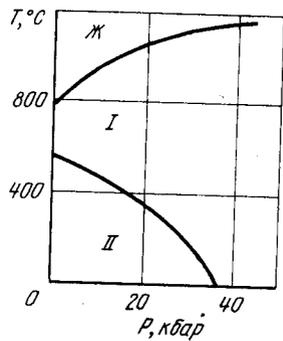


Рис. 842. Стронций [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m$ (O_h^2); II – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m$ (O_h^5)]

Рис. 843. Барий [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m$ (O_h^2); II – г.п.у. решетка, пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$]

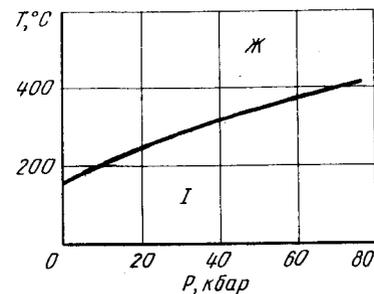
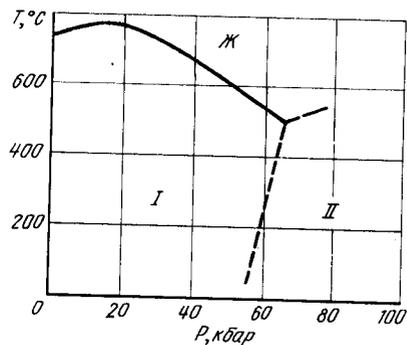


Рис. 846. Индий [I – о.ц.т. решетка, пространственная группа $I4/m\bar{3}m$ (D_{2h}^7)]

Рис. 847. Таллий [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m$ (O_h^2); II – г.п.у. решетка, пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$; III – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m$ (O_h^5)]

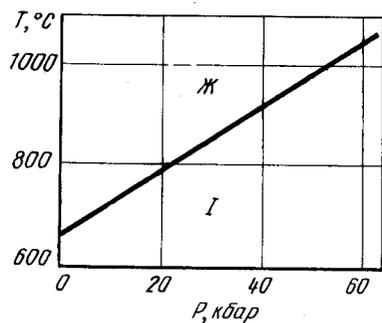
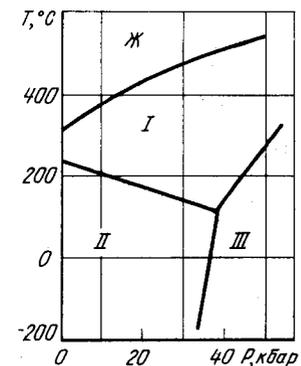


Рис. 844. Алюминий [I – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m$ (O_h^5)]

Рис. 845. Галлий [I – орторомбическая решетка, пространственная группа $Cmca$; II – о.ц.т. решетка, пространственная группа $I4/m\bar{3}m$ (D_{2h}^7); III – о.ц.к. решетка]

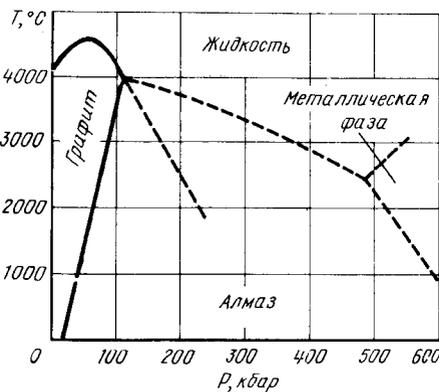
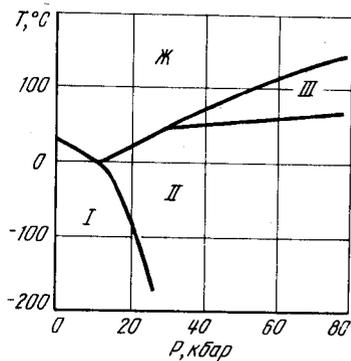


Рис. 848. Углерод

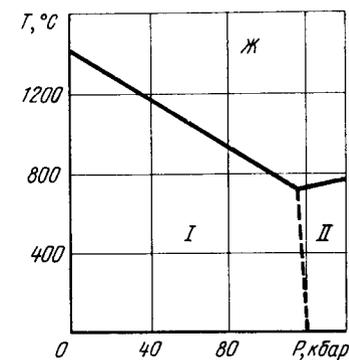


Рис. 849. Кремний [I – кубическая решетка, пространственная группа $Fd\bar{3}m$ (O_h^7); II – тетрагональная решетка, пространственная группа $I4_1/amd$]

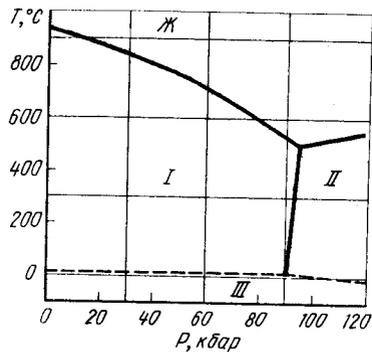


Рис. 850. Германий [I – кубическая решетка; пространственная группа $Fd\bar{3}m$ (O_h^2); II – тетрагональная решетка, пространственная группа $I4_1/am\bar{d}$ (D_{4h}^2); III – тетрагональная решетка, пространственная группа $P4_32_12$ (D_8^2)]

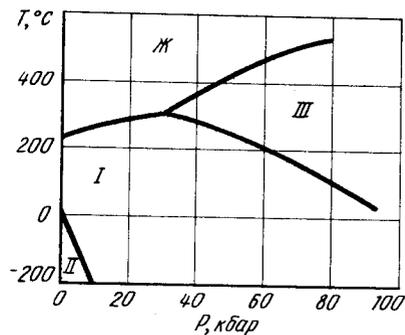


Рис. 851. Олово [I – о.ц.т. решетка, пространственная группа $I4_1/am\bar{d}$ (D_{4h}^2); II – кубическая решетка, пространственная группа $Fd\bar{3}m$ (O_h^2); III – о.ц.к. решетка, пространственная группа $I4/mmm$]

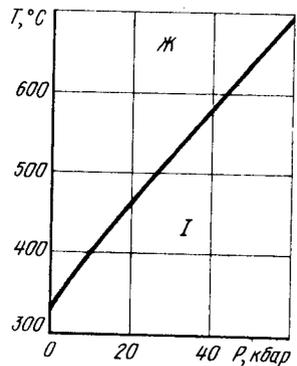


Рис. 852. Свинец [I – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m$ (O_h^2)]

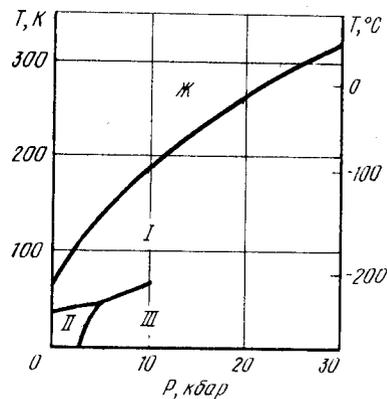


Рис. 853. Азот [I – гексагональная решетка, пространственная группа $P6/mmc$ (D_{6h}^2); II – кубическая решетка, пространственная группа $R\bar{3}$; III – тетрагональная решетка, пространственная группа $P4_2/mnm$]

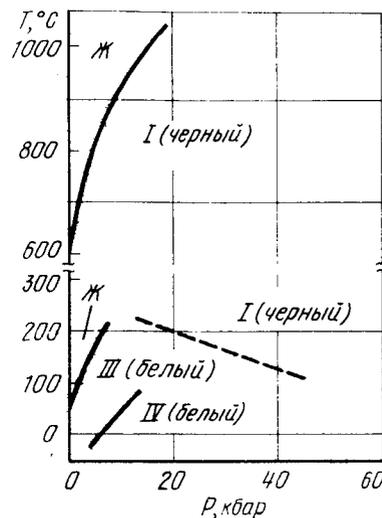


Рис. 854. Фосфор [I – орторомбическая решетка, пространственная группа $Stca$ (D_{2h}^2); III – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m$ (O_h^2); IV – кубическая решетка]

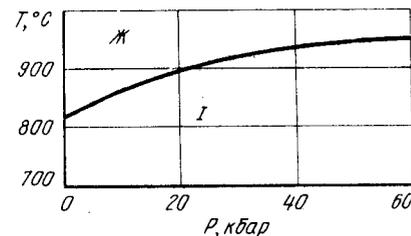


Рис. 855. Мышьяк [I – ромбоэдрическая решетка, пространственная группа $R3m$ (D_{3d}^5)]

Рис. 856. Сурьма [I – ромбоэдрическая решетка, пространственная группа $R3m$ (D_{3d}^5); II – кубическая решетка; III – моноклинная решетка, пространственная группа $P2_1/m$]

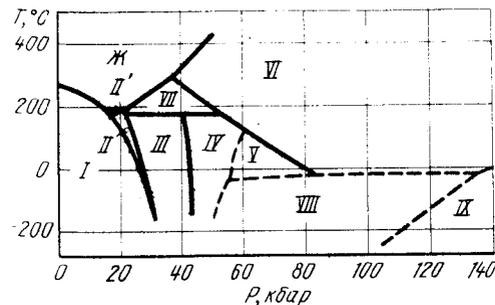
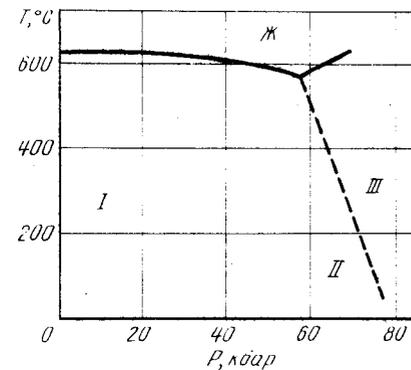


Рис. 857. Висмут [I – ромбоэдрическая решетка, пространственная группа $R3m$ (D_{3d}^5); II – моноклинная решетка, пространственная группа $C2/m$; III – моноклинная решетка, пространственная группа $P2_1/m$; VI – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m$; VII – тетрагональная решетка]

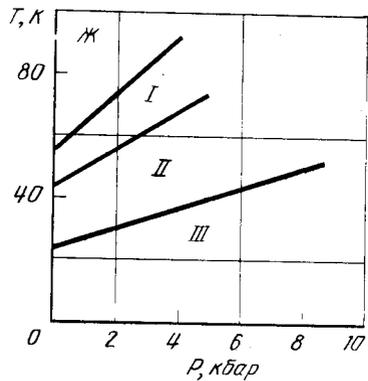


Рис. 858. Кислород [I – кубическая решетка, пространственная группа $Pm\bar{3}n (O_h^2)$; II – ромбоэдрическая решетка, пространственная группа $R\bar{3}m (D_{3d}^5)$; III – ромбическая решетка, пространственная группа $C2/m$]

Рис. 859. Сера, давление 0 – 100 кбар (а) и 0 – 40 кбар (б) [I – моноклинная решетка, пространственная группа $P2_1/c (C_{2h}^2)$; II – ромбическая решетка, пространственная группа $Fddd (D_{2h}^4)$; III – моноклинная решетка; A, B, C, D, E – фазовые области в жидком состоянии]

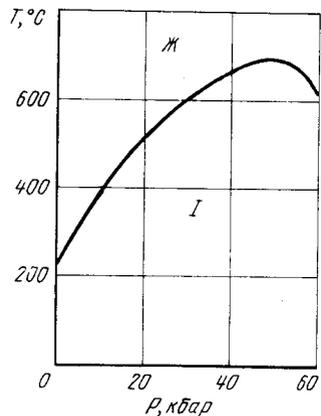
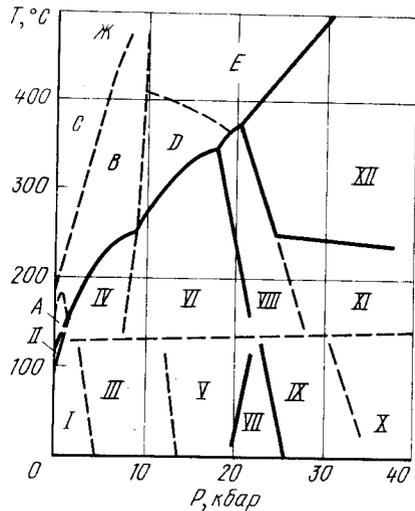


Рис. 860. Селен [I – гексагональная решетка, пространственная группа $P\bar{3}_121 (D_3^2)$]

Рис. 861. Теллур [I – гексагональная решетка, пространственная группа $P\bar{3}_121 (D_3^2)$; III – ромбоэдрическая решетка, пространственная группа $R\bar{3}m$]

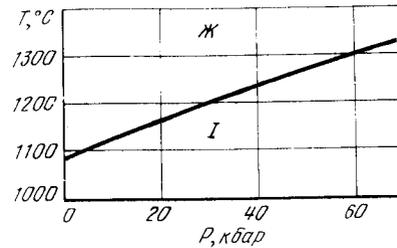
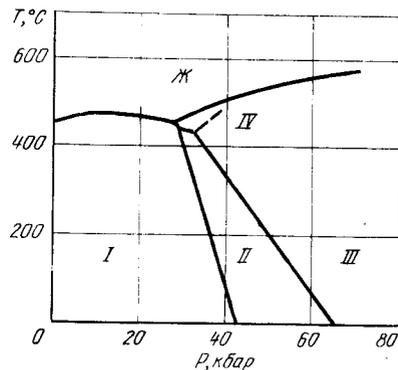


Рис. 862. Медь [I – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m (O_h^5)$]

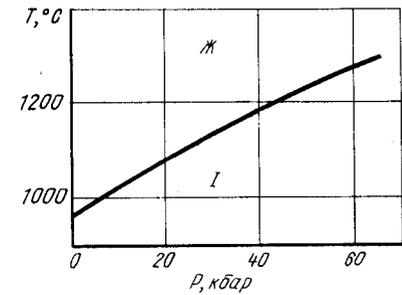


Рис. 863. Серебро [I – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m (O_h^5)$]

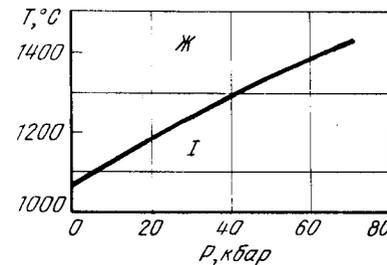


Рис. 864. Золото [I – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m (O_h^5)$]

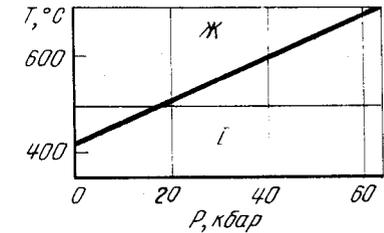


Рис. 865. Цинк [I – г.п.у. решетка, пространственная группа $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$]

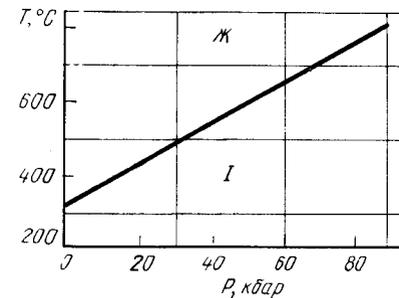


Рис. 866. Кадмий [I – г.п.у. решетка, пространственная группа $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$]

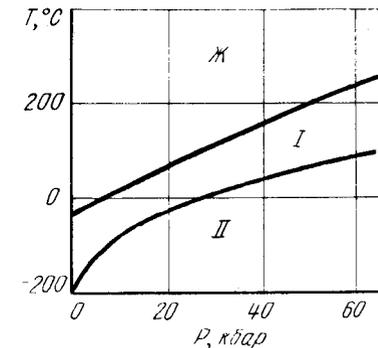


Рис. 867. Ртуть [I – ромбоэдрическая решетка, пространственная группа $R\bar{3}m (D_{3d}^5)$; II – о.ц.т. решетка, пространственная группа $I4/mmm$]

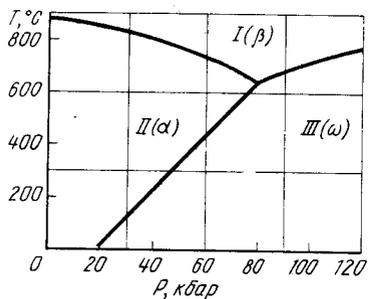


Рис. 868. Титан [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^2)$; II – г.п.у. решетка, пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$; III – ω -решетка]

Рис. 869. Цирконий [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^2)$; II – г.п.у. решетка, пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc (D_{6h}^4)$; III – ω -решетка]

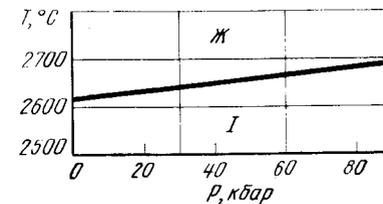
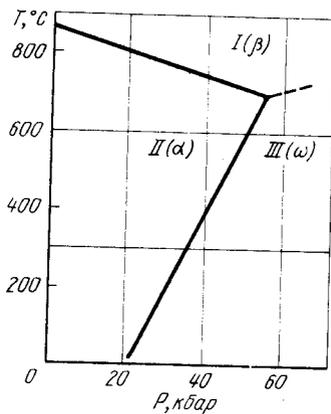


Рис. 872. Молибден [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^2)$]

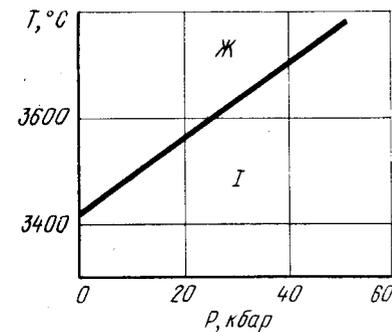


Рис. 873. Вольфрам [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^2)$]

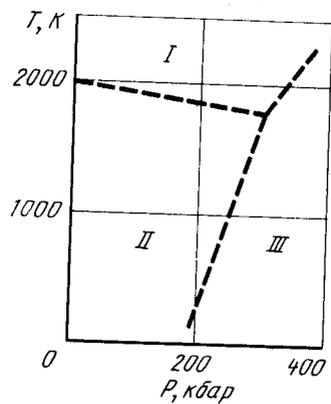


Рис. 870. Гафний [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^2)$; II – г.п.у. решетка, пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc (D_{6h}^4)$; III – ω -решетка]

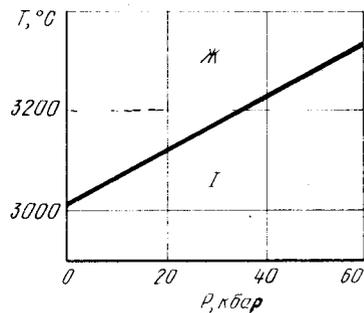


Рис. 871. Тантал [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^2)$]

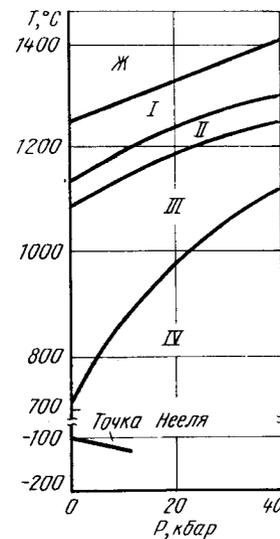


Рис. 874. Марганец [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^2)$; II – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m (O_h^5)$; III – кубическая решетка, пространственная группа $P4_132 (O_h^7)$; IV – кубическая решетка, пространственная группа $I43m (T_d^2)$]

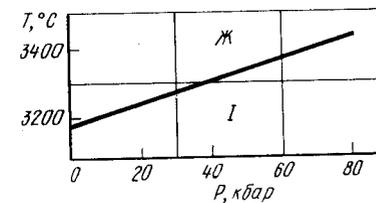


Рис. 875. Рений [I – г.п.у. решетка, пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc (D_{6h}^4)$]

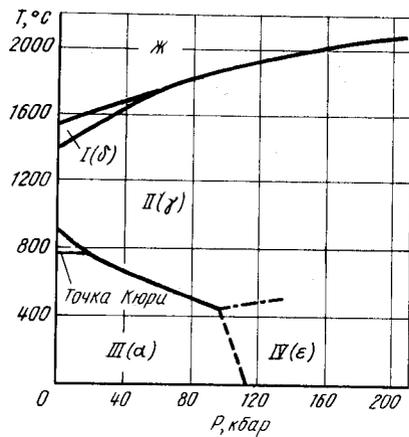


Рис. 876. Железо [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^3)$; II – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m (O_h^2)$; III – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^3)$]

Рис. 877. Кобальт [I – г.п.у. решетка, пространственная группа $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$; II – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m (O_h^2)$]

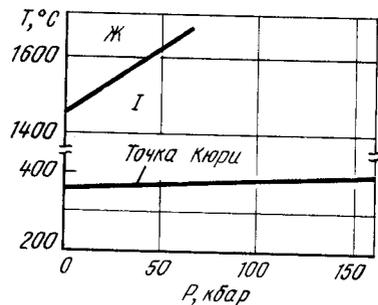
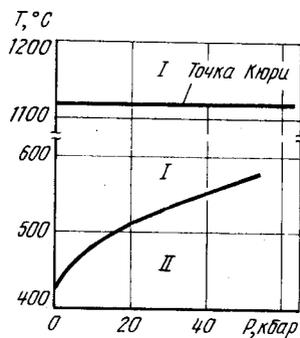


Рис. 878. Никель [I – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m (O_h^2)$]

Рис. 879. Родий [I – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m (O_h^2)$]

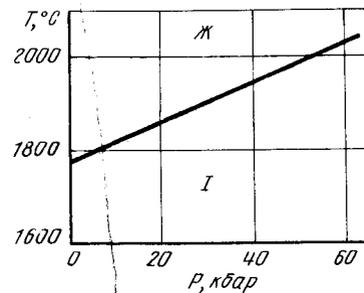
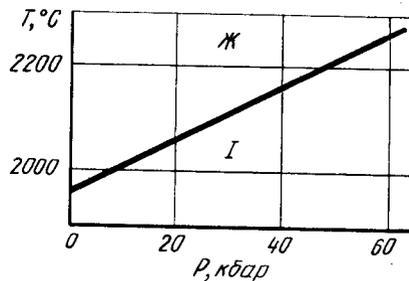


Рис. 880. Платина [I – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m (O_h^2)$]

Рис. 881. Лантан [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^3)$; II – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m (O_h^2)$; III – г.п.у. решетка, пространственная группа $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$]

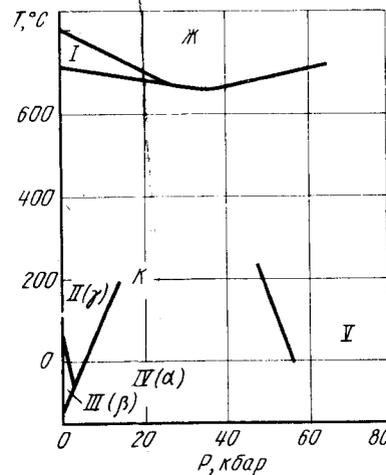
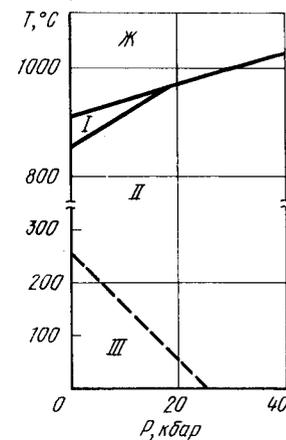


Рис. 882. Церий [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^3)$; II – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m (O_h^2)$; III – г.п.у. решетка, пространственная группа $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$; IV – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m (O_h^2)$; V – г.ц.к. решетка]

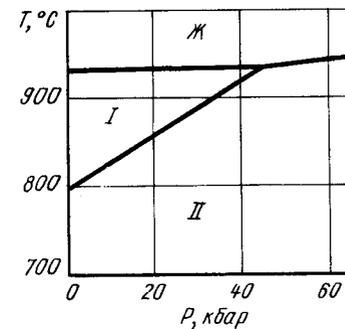


Рис. 883. Празеодим [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^3)$; II – г.п.у. решетка, пространственная группа $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$]

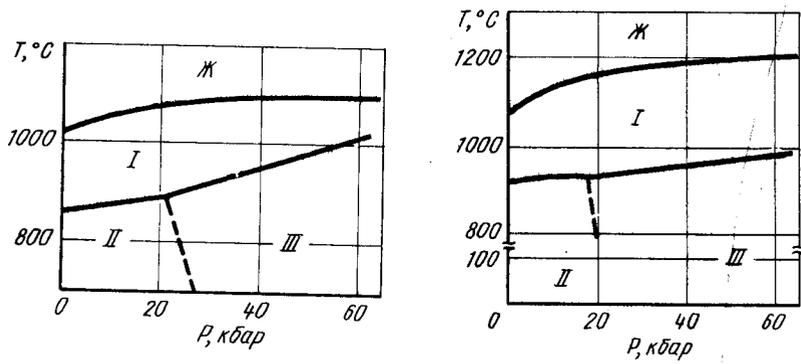


Рис. 884. Неодим [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^2)$; II – г.п.у. решетка, пространственная группа $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$; III – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m$]

Рис. 885. Самарий [I – о.ц.к. решетка; II – г.п.у. решетка, пространственная группа $R3m (D_{3d}^5)$; III – г.п.у. решетка, пространственная группа $P6_3/mmc$]

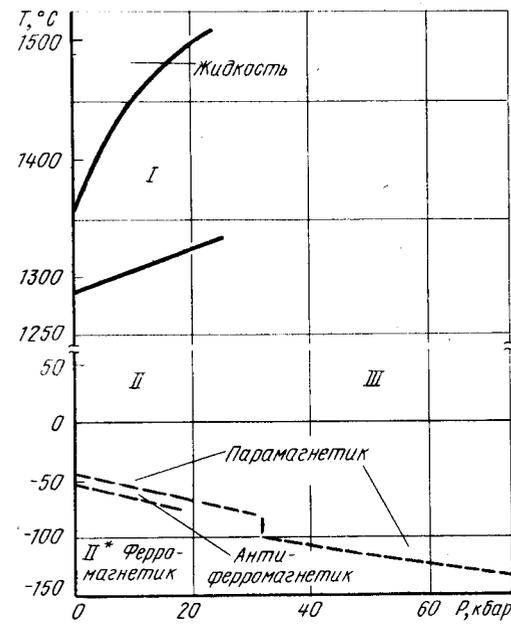


Рис. 888. Тербий [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^2)$; II – г.п.у. решетка, пространственная группа $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$; II* – ромбическая решетка, пространственная группа $Smc2 (D_{2h}^{18})$; III – гексагональная решетка, пространственная группа $R3m (D_{3d}^5)$]

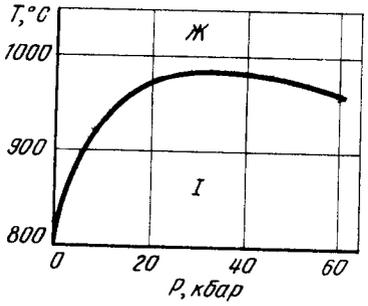


Рис. 886. Европий [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^2)$]

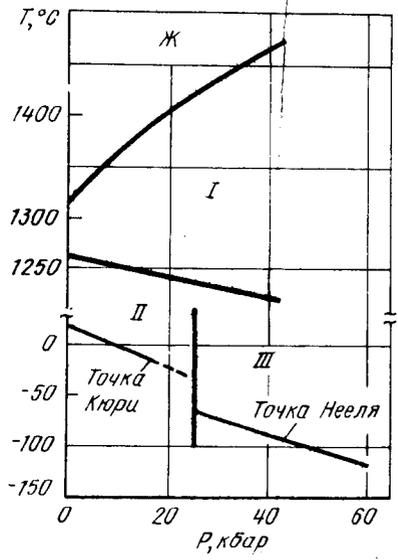


Рис. 887. Гадолиний [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^2)$; II – г.п.у. решетка, пространственная группа $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$; III – гексагональная решетка, пространственная группа $R3m (D_{3d}^5)$]

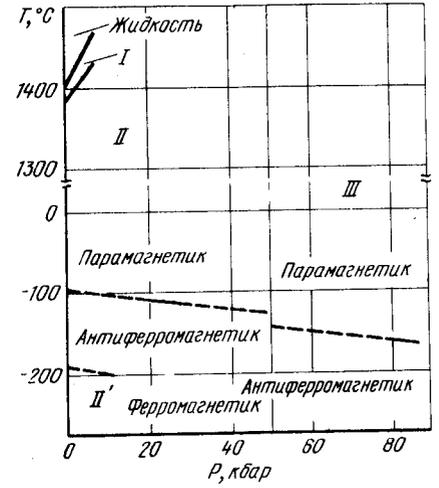


Рис. 889. Диспрозий [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^2)$; II – г.п.у. решетка, пространственная группа $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$; II' – ромбическая решетка, пространственная группа $Smc2 (D_{2h}^{18})$; III – гексагональная решетка, пространственная группа $R3m (D_{3d}^5)$]

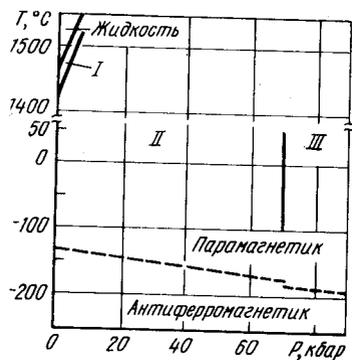


Рис. 890. Гольмий [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^2)$; II – г.п.у. решетка, пространственная группа $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$; III – гексагональная решетка, пространственная группа $R\bar{3}m (D_{3d}^5)$]

Рис. 891. Эрбий [I – г.п.у. решетка, пространственная группа $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$; II – гексагональная решетка]

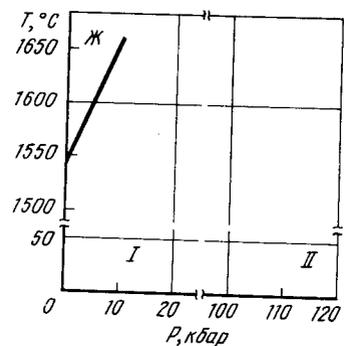


Рис. 892. Тулий [I – г.п.у. решетка, пространственная группа $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$; II – гексагональная решетка]

Рис. 893. Иттербий [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^2)$; II – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m (O_h^5)$; III – г.п.у. решетка, пространственная группа $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$]

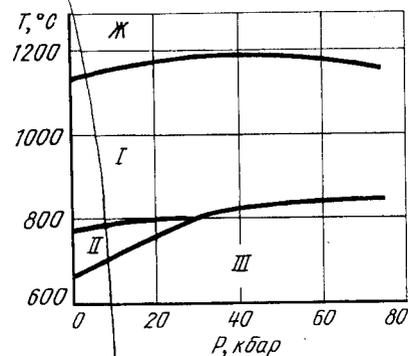
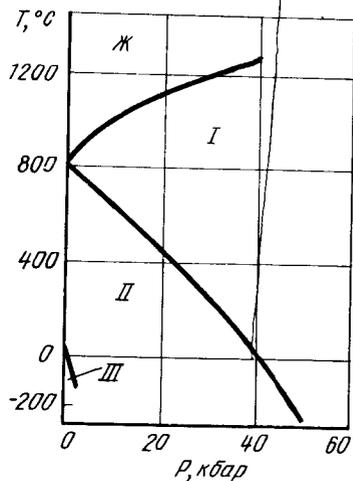
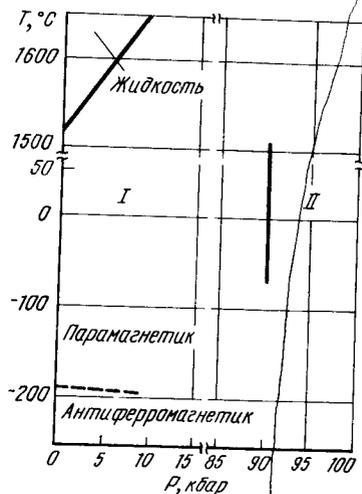


Рис. 894. Уран [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^2)$; II – тетрагональная решетка, пространственная группа $P4_2/mnm$; III – орторомбическая решетка, пространственная группа $Cmcm (D_{2h}^{17})$]

Рис. 895. Нептуний [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^2)$; II – тетрагональная решетка, пространственная группа $P4_2/m2 (D_4^2)$; III – орторомбическая решетка, пространственная группа $Pm\bar{c}n$]

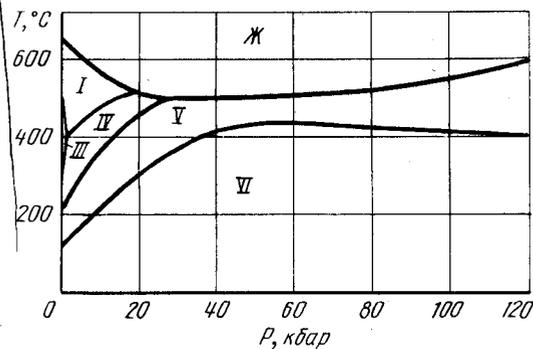


Рис. 896. Плутоний [I – о.ц.к. решетка, пространственная группа $Im\bar{3}m (O_h^2)$; II – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m (O_h^5)$; III – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m (O_h^5)$; IV – гранецентрированная орторомбическая решетка, пространственная группа $Fddd$; V – моноклинная решетка, пространственная группа $I2/m (C_2h^2)$; VI – моноклинная решетка, пространственная группа $P2_1/m (C_2h^2)$]

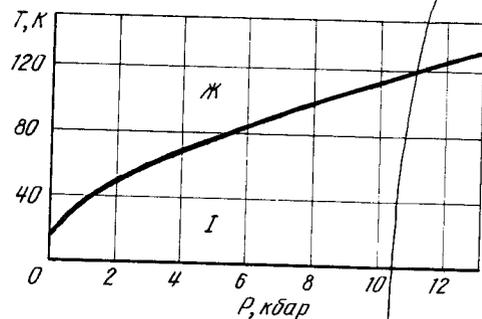
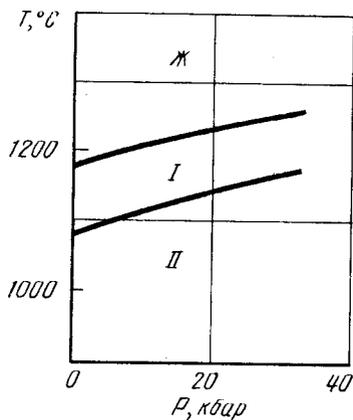


Рис. 897. Америций [I – о.ц.к. решетка; II – г.ц.к. решетка, пространственная группа $Fm\bar{3}m (O_h^5)$]

Рис. 898. Водород. [I – г.п.у. решетка, пространственная группа $P6_3/mmc (D_{4h}^2)$]

Таблица 1. Константы уравнения температурной зависимости давления пара металлов (в Па) $\lg p = A + BT^{-1} + CtT + Dt \cdot 10^{-3}$ *

Элемент	Температура плавления, °C	A	B	C	D	Интервал температур, °C
1	2	3	4	5	6	7
Li, тв	181	12,795	-8423	-0,7074	-	25 – $T_{пл}$
Li, ж	181	13,414	-8320	-1,0255	-	$T_{пл}$ – 700
Na, тв	97,6	10,303	-5603	-	-	25 – $T_{пл}$
Na, ж	97,6	13,405	-5634	-1,1748	-	$T_{пл}$ – 400
K, тв	63,4	9,966	-4646	-	-	25 – $T_{пл}$
K, ж	63,4	13,238	-4693	-1,2403	-	$T_{пл}$ – 300
Rb, тв	38,6	9,862	-4215	-	-	25 – $T_{пл}$
Rb, ж	38,6	13,321	-4275	-1,3102	-	$T_{пл}$ – 280
Cs, тв	28,6	9,716	-3999	-	-	25 – $T_{пл}$
Cs, ж	28,6	13,237	-4062	-1,3359	-	$T_{пл}$ – 280
Be, тв	1284	9,938	-16809	0,6521	-0,3210	25 – $T_{пл}$
Be, ж	1284	10,791	-15731	-	-	$T_{пл}$ – 1500
Mg, тв	650	9,494	-7813	-0,8253	-	25 – $T_{пл}$
Ca, тв	839	9,756	-9278	0,5348	-0,6766	25 – $T_{пл}$
Sr, тв	772	9,814	-8385	0,4150	-0,5970	25 – $T_{пл}$
Ba, тв	725	9,408	-9524	-0,8280	-0,5551	25 – $T_{пл}$
Ba, ж	725	9,012	-8163	-	-	$T_{пл}$ – 900
Al, ж	660	12,129	-17246	0,0639	-0,3369	25 – $T_{пл}$
Al, ж	660	15,583	-16946	-1,3133	-	$T_{пл}$ – 1500
Ga, ж	296	8,629	-13829	0,7579	-0,3141	$T_{пл}$ – 1300
In, тв	156,6	13,537	-12680	-0,8495	-	25 – $T_{пл}$
In, ж	156,6	14,924	-12568	-1,5298	0,3377	$T_{пл}$ – 1200
Tl, тв	303	13,999	-9624	-0,9887	-	25 – $T_{пл}$
Tl, ж	303	13,633	-9383	-1,0086	-	$T_{пл}$ – 800
Sn, тв	231,9	11,041	-15710	-	-	25 – $T_{пл}$
Sn, ж	231,9	7,719	-15107	0,8036	-0,1033	$T_{пл}$ – 1580
Pb, тв	327,4	13,341	-10303	-0,8782	-	25 – $T_{пл}$
Pb, ж	327,4	13,537	-10093	-1,0750	-	$T_{пл}$ – 900
Sc, тв	1539	11,655	-19721	0,2885	-0,3663	25 – $T_{пл}$
Sc, ж	1539	10,800	-17681	-	-	$T_{пл}$ – 1700
Y, тв	1502	11,426	-22138	0,2848	-0,3099	25 – $T_{пл}$
Y, ж	1502	18,750	-22215	-2,1235	-	$T_{пл}$ – 2000
La, тв	921	12,519	-22553	-0,3323	0,0062	25 – $T_{пл}$
La, ж	921	11,529	-21977	-0,1667	-	$T_{пл}$ – 2180
Ti, тв	1668	12,709	-24772	0,1252	-0,3752	25 – $T_{пл}$
Ti, ж	1668	21,375	-25229	-2,6574	-	$T_{пл}$ – 2100
Zr, тв	1850	12,784	-31376	-0,0354	-0,1658	25 – $T_{пл}$

* Alcock C.B., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Canad. Metal. Quart. 1984. V. 23. № 3. P. 309 – 313.

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
Zr, ж	1850	6,589	-28764	1,3555	-	$T_{пл} - 2300$
Hf, ТВ	2222	13,941	-32449	-0,5041	-0,0331	$25 - T_{пл}$
V, ТВ	1905	12,558	-27008	0,1970	-0,1712	$25 - T_{пл}$
V, ж	1905	11,934	-25011	-	-	$T_{пл} - 2200$
Nb, ТВ	2468	12,601	-37729	0,1441	-0,0706	$25 - T_{пл}$
CrNb, ТВ	1875	11,805	-20733	0,4391	-0,4094	$25 - T_{пл}$
Mo, ТВ	2615	13,191	-34387	-0,0374	-0,1914	$25 - T_{пл}$
W, ТВ	3380	4,443	-43830	2,5145	-0,2074	$25 - T_{пл}$
W, ТВ	3380	-105,184	-28414	35,4537	-3,6057	$2080 - 2200$
Mn, ТВ	1244	11,509	-14794	0,4354	-0,6608	$25 - T_{пл}$
Re, ТВ	3160	14,373	-40550	-0,4647	-0,1053	$25 - T_{пл}$
Fe, ТВ	1535	12,105	-21723	0,4536	-0,5846	$25 - T_{пл}$
Fe, ж	1535	11,347	-19574	-	-	$T_{пл} - 1800$
Ru, ТВ	2280	10,949	-33895	0,7895	-0,2381	$25 - T_{пл}$
Os, ТВ	3027	15,361	-41273	-0,6908	0,0459	$25 - 2200$
Co, ТВ	1492	11,441	-22348	0,5578	-0,4319	$25 - T_{пл}$
CCo, ж	1492	11,493	-20578	-	-	$T_{пл} - 1880$
Rh, ТВ	1960	13,726	-28923	-0,2168	-0,1076	$25 - T_{пл}$
Rh, ж	1960	11,807	-26792	-	-	$T_{пл} - 2300$
Ir, ТВ	2443	14,684	-35042	-0,4773	-0,0497	$25 - 2300$
Ni, ТВ	1453	14,402	-22547	-0,4663	-0,1114	$25 - T_{пл}$
Ni, ж	1453	11,671	-20765	-	-	$T_{пл} - 1880$
Pd, ТВ	1552	12,829	-19728	-0,3414	-0,1560	$25 - T_{пл}$
Pd, ж	1552	10,431	-17899	-	-	$T_{пл} - 1800$
Pt, ТВ	1769	9,887	-29387	1,1039	-0,4527	$25 - T_{пл}$
Pt, ж	1769	26,262	-30921	-3,8960	-	$T_{пл} - 2200$
Cu, ТВ	1083	12,815	-17687	-0,2638	-0,1486	$25 - T_{пл}$
Cu, ж	1083	16,214	-17427	-1,4742	-	$T_{пл} - 1580$
Ag, ТВ	960,8	12,720	-14935	-0,2779	-0,1701	$25 - T_{пл}$
Ag, ж	960,8	12,757	-13827	-	-	$T_{пл} - 1300$
Au, ТВ	1063	12,040	-19291	-0,3496	-0,1276	$25 - T_{пл}$
Au, ж	1063	15,298	-18898	-1,2222	-	$T_{пл} - 1780$
Zn, ТВ	419,5	13,440	-6923	-0,7523	-	$25 - T_{пл}$
Zn, ж	419,5	10,383	-6286	-	-	$T_{пл} - 480$
Cd, ТВ	321	13,410	-5944	-0,8052	-	$25 - T_{пл}$
Cd, ж	321	10,247	-5382	-	-	$T_{пл} - 380$
Hg, ж	-38,87	10,121	-3190	-	-	$25 - 130$
Ce, ТВ	797	12,345	-21834	-0,3851	0,0266	$25 - T_{пл}$
Ce, ж	797	11,028	-21278	-0,1127	-	$T_{пл} - 2180$
Pr, ТВ	935	10,172	-18556	0,3775	-0,4546	$25 - T_{пл}$
Pr, ж	935	16,917	-18693	-1,9565	-	$T_{пл} - 1900$
Nd, ТВ	1024	9,547	-17061	0,6421	-0,5233	$25 - T_{пл}$
Nd, ж	1024	17,401	-17249	-2,0554	-	$T_{пл} - 1700$
Sm, ТВ	1072	8,886	-10753	0,8499	-0,6986	$25 - T_{пл}$
Eu, ТВ	826	11,484	-9340	-0,1659	-0,3600	$25 - T_{пл}$
Gd, ТВ	1321	10,163	-20706	0,5450	-0,3265	$25 - T_{пл}$
Gd, ж	1321	15,611	-20505	-1,3598	-	$T_{пл} - 1980$
Tb, ТВ	1356	11,465	-20307	0,1472	-0,3066	$25 - T_{пл}$
Tb, ж	1356	16,808	-20052	-1,7216	-	$T_{пл} - 1900$

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
Dy, ТВ	1407	12,189	-15217	-0,2717	-0,2355	$25 - T_{пл}$
Ho, ТВ	1461	11,507	-15734	-0,0278	-0,3146	$25 - T_{пл}$
Er, ТВ	1497	12,674	-16529	-0,4312	-0,2116	$25 - T_{пл}$
Er, ж	1497	9,693	-14380	-	-	$T_{пл} - 1600$
Tm, ТВ	1545	12,067	-12185	-0,3098	-0,2019	$25 - 1100$
Lu, ТВ	1625	12,352	-22347	-0,1187	-0,1288	$25 - T_{пл}$
Lu, ж	1625	23,851	-23540	-3,5093	-	$T_{пл} - 2080$
Th, ТВ	1751	16,959	-31682	-1,6430	0,2519	$25 - T_{пл}$
Th, ж	1751	64,579	-36981	-16,3130	1,9822	$T_{пл} - 2200$
Pa, ТВ	1425	5,606	-34501	1,0093	-0,4616	$25 - T_{пл}$
Pa, ж	1425	15,235	-34019	-1,0555	-	$T_{пл} - 2200$
U, ТВ	1131	5,775	-27729	2,6982	-1,5471	$25 - T_{пл}$
U, ж	1131	25,740	-28776	-4,0962	-	$T_{пл} - 2200$
Np, ТВ	687	16,590	-24562	-1,0343	-1,1906	$25 - T_{пл}$
Np, ж	687	21,271	-24018	-3,2613	0,2585	$T_{пл} - 2200$
Pu, ТВ	640	98,527	-22254	-30,9041	8,4953	$230 - T_{пл}$
Pu, ТВ	640	23,963	-17609	10,5178	-8,7185	$25 - 330$
Pu, ж	640	17,997	-17587	-2,9370	0,4145	$T_{пл} - 2180$
Am, ТВ	995	11,982	-14854	0,1914	-0,4699	$25 - T_{пл}$

Таблица 2. Значение равновесного давления пара ($\lg p$ в Па) над металлами

Металл	Температура плавления, °С	$T/T_{пл}$ (К)										
		0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Li	181	-	-	-11,9	-8,58	-5,97	-7,64	-6,01	-4,66	-3,52	-2,54	-1,71
Na	97,6	-	-	-	-	-6,49	-4,81	-3,48	-2,37	-1,44	-0,64	0,05
K	63,4	-	-	-	-	-5,38	-3,85	-2,63	-1,62	-0,77	-0,04	0,56
Rb	38,6	-	-	-	-	-	-3,66	-2,47	-1,48	-0,65	0,06	0,67
Cs	28,6	-	-	-	-	-	-3,54	-2,37	-1,40	-0,59	0,11	0,71
Be	1284	-10,1	-6,48	-3,90	-1,98	-0,50	0,69	1,60	-	-	-	-
Mg	650	-5,63	-2,88	-0,92	0,55	1,68	-	-	-	-	-	-
Ca	839	-5,83	-3,09	-1,14	0,30	1,41	-	-	-	-	-	-
Sr	772	-5,41	-2,77	-0,90	0,50	1,57	-	-	-	-	-	-
Ba	725	-8,19	-5,13	-2,97	-1,37	-0,14	0,83	1,58	2,20	-	-	-
Al	660	-24,8	-18,7	-14,3	-11,0	-8,50	-6,48	-4,88	-3,56	-2,44	-1,48	-0,66
Ga	29,6	-	-	-	-	-35,3	-31,1	-27,6	-24,7	-22,2	-20,0	-
In	156,0	-	-	-30,7	-25,5	-21,5	-18,2	-15,6	-13,4	-11,6	-10,0	-8,65
Tl	303	-	-16,4	-12,4	-9,52	-7,25	-5,44	-4,00	-2,81	-1,80	-0,93	-0,19
Sn	231,9	-	-40,8	-33,4	-27,8	-23,5	-20,1	-17,3	-15,0	-13,1	-11,4	-9,99
Pb	327,4	-23,1	-17,5	-13,5	-10,5	-8,13	-6,26	-4,78	-3,54	-2,50	-1,61	-0,85
Sc	1539	-9,59	-6,00	-3,46	-1,57	-0,11	1,04	1,93	-	-	-	-
Y	1502	-12,9	-8,83	-5,89	-3,71	-2,01	-0,66	0,38	1,25	-	-	-
La	920	-26,2	-19,9	-15,5	-12,1	-9,49	-7,40	-5,74	-4,35	-3,17	-2,17	-1,30
Ti	1668	-12,8	-8,61	-5,34	-3,43	-1,72	-0,36	0,71	1,60	-	-	-
Zr	1850	-17,1	-12,2	-8,69	-6,09	-4,07	-2,45	-1,16	-	-	-	-
Hf	2222	-13,7	-9,38	-6,32	-4,04	-2,27	-	-	-	-	-	-
V	1905	-11,8	-7,72	-4,80	-2,60	-0,91	0,45	1,46	-	-	-	-
Nb	2468	-14,6	-10,0	-6,72	-4,72	-	-2,38	-	-	-	-	-
Ta	2998	-12,6	-8,38	-5,34	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	1875	-6,60	-3,44	-1,20	0,46	1,73	-	-	-	-	-	-
Mo	2615	-11,0	-7,11	-4,33	-2,26	-	-	-	-	-	-	-
W	3386	-11,7	-7,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	1224	-7,25	-4,06	-1,81	-0,14	1,14	-	-	-	-	-	-
Re	3160	-10,23	-6,35	-3,59	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	1535	-11,1	-7,18	-4,39	-3,32	0,74	0,53	1,51	-	-	-	-
Ru	2280	-13,46	-9,03	-5,87	-3,52	-1,70	-	-	-	-	-	-
Os	3027	-11,80	-7,67	-4,72	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	1492	-12,62	-8,43	-5,46	-3,24	-1,53	-0,17	0,89	1,78	-	-	-
Rh	1960	-12,96	-8,69	-5,64	-3,36	-1,60	-0,19	0,90	-	-	-	-
Ir	2443	-12,68	-8,43	-5,41	-3,14	-1,39	-	-	-	-	-	-
Ni	1453	-13,19	-8,89	-5,83	-3,54	-1,77	-0,36	0,73	1,65	-	-	-
Pd	1552	-9,94	-6,40	-3,87	-2,00	-0,54	0,62	1,52	-	-	-	-
Pt	1769	-16,0	-11,2	-7,83	-5,30	-3,33	-1,76	-0,56	0,44	-	-	-
Cu	1083	-14,1	-9,81	-6,74	-4,45	-2,67	-1,25	-0,15	0,77	1,54	-	-
Ag	960,8	-12,4	-8,38	-5,53	-3,41	-1,76	-0,45	0,57	1,42	-	-	-
Au	1063	-16,9	-12,1	-8,75	-6,20	-4,23	-2,67	-1,44	-0,41	0,45	1,19	1,83
Zn	419,5	-8,46	-5,19	-2,86	-1,12	0,23	1,31	-	-	-	-	-
Cd	321	-	-5,32	-2,99	-1,25	0,09	1,17	-	-	-	-	-
Hg	-38,89	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,30	0,39	1,04
Ce	797	-29,5	-22,7	-17,9	-14,3	-11,4	-9,20	-7,40	-5,89	-4,62	-3,53	-2,59
Pr	935	-19,8	-14,7	-11,1	-8,34	-6,24	-4,58	-3,26	-2,16	-1,23	-0,45	0,23
Nd	1024	-15,3	-10,9	-7,82	-5,50	-3,71	-2,30	-1,17	-0,24	0,54	1,20	1,77
Sm	1072	-5,17	-2,53	-0,66	0,72	1,78	-	-	-	-	-	-
Eu	826	-6,16	-3,38	-1,41	0,56	1,19	-	-	-	-	-	-
Gd	1312	-14,6	-10,3	-7,20	-4,89	-3,10	-1,67	-0,55	0,37	1,15	1,82	-
Tb	1356	-13,3	-9,17	-6,24	-4,06	-2,37	-1,03	0,02	0,88	1,61	-	-
Dy	1407	-6,91	-3,96	-1,86	-0,30	0,91	-	-	-	-	-	-
Ho	1461	-6,99	-4,02	-1,92	-0,35	0,85	-	-	-	-	-	-
Er	1497	-7,46	-4,42	-2,26	-0,66	0,58	1,57	-	-	-	-	-
Tm	1545	-2,44	-0,26	1,27	-	-	-	-	-	-	-	-
Yb	824	-3,64	-1,26	0,42	1,68	-	-	-	-	-	-	-
Lu	1652	-11,3	-7,51	-4,78	-2,74	-1,15	0,10	1,06	1,86	-	-	-
Th	1751	-19,0	-13,9	-10,2	-7,47	-5,33	-3,61	-2,23	-1,06	-	-	-
Pa	1425	-28,5	-21,7	-16,9	-13,2	-10,5	-8,21	-6,43	-4,95	-3,71	-2,64	-
U	1131	-27,1	-20,6	-15,9	-12,4	-9,75	-7,65	-5,95	-4,55	-3,38	-2,39	-1,53
Np	637	-40,6	-31,8	-25,6	-20,9	-17,4	-14,5	-12,2	-10,3	-8,74	-7,37	-6,19
Pu	640	-	-	-17,6	-14,2	-11,6	-9,58	-7,91	-6,53	-5,36	-4,36	-3,49
Am	995	-11,2	-7,35	-4,61	-2,56	-0,98	-	-	-	-	-	-

Таблица 3. Параметры безвариантных равновесий
в двойных металлических системах

Продолжение табл. 3

Система	Температура, °C	Давление, Па	Фазы, участвующие в равновесии [в скобках указано содержание одного из компонентов в % (ат.)]
1	2	3	4
Ag - O	530	$5,3 \cdot 10^7$	Ag, Ag ₂ O, Ж (22 O), Г
Ag - P	780	$1,6 \cdot 10^6$	Ag, AgP ₂ , Ж (~ 80 P), Г
Ag - Rh	1900	$\sim 2 \cdot 10^4$	Rh, Ж ₁ (~ 15 Rh), Ж ₂ (~ 87 Rh), Г
Ag - S	906	7	Ag, Ж ₁ , Ж ₂ , Г
Ag - S	808	2	γ -Ag ₂ S; Ag, Ж ₂ (~ 32 S), Г
Ag - S	577	$1,5 \cdot 10^{-2}$	γ -Ag ₂ S, β -Ag ₂ S, Ag, Г
Ag - S	842	?	γ -Ag ₂ S, Ж ₂ (~ 33 S), Г
Ag - S	622	?	γ -Ag ₂ S, β -Ag ₂ S, Ж ₃ (~ 100 S), Г
Al - O	659	?	Al, Al (Ж), Al ₂ O ₃ , Г
Al - O	2050	?	Al ₂ O ₃ (тв), Al ₂ O ₃ (Ж), Г
As - Cd	465	10^3	α' -Cd ₃ As ₂ , α'' -Cd ₃ As ₂ , Ж (~ 3 As), Г
As - Cd	465	$9 \cdot 10^2$	α' -Cd ₃ As ₂ , α'' -Cd ₃ As ₂ , CdAs ₂ , Г
As - Cd	465	?	α' -Cd ₃ As ₂ , α'' -Cd ₃ As ₂ , Г
As - Cd	595	$1,3 \cdot 10^4$	β -Cd ₃ As ₂ , α'' -Cd ₃ As ₂ , CdAs ₂ , Г
As - Cd	595	$1,2 \cdot 10^4$	α -Cd ₃ As ₂ , β -Cd ₃ As ₂ , Ж (~ 17 As), Г
As - Cd	610	$1,7 \cdot 10^4$	β -Cd ₃ As ₂ , CdAs ₂ , Ж (~ 58 As), Г
As - Cd	621	$5 \cdot 10^4$	CdAs ₂ , Ж (66 As), Г
As - Cd	620	$1,3 \cdot 10^5$	CdAs ₂ , Ж (~ 68 As), As, Г
As - Cd	721	$\sim 2,5 \cdot 10^4$	β -Cd ₃ As ₂ , Ж (33 As), Г
As - Zn	672	$4 \cdot 10^3$	α -Zn ₃ As ₂ , β -Zn ₃ As ₂ , Ж (2 As), Г
As - Zn	672	10^4	α -Zn ₃ As ₂ , β -Zn ₃ As ₂ , ZnAs ₂ , Г
As - Zn	753	10^5	β -Zn ₃ As ₂ , ZnAs ₂ , Ж (~ 60 As), Г
As - Zn	768	$3,3 \cdot 10^5$	ZnAs ₂ , Ж (66 As), Г
As - Zn	723	$\sim 9 \cdot 10^5$	ZnAs ₂ , As, Ж (~ 80 As), Г
As - Zn	1010	$3 \cdot 10^4$	β -Zn ₃ As ₂ , Ж (40 As), Г
Ba - H	598	30	α -Ba (35 H), α -BaH ₂ , β -BaH ₂ , Г
Ba - H	950	$\sim 10^4$	α -Ba (~ 54 H), Ж (~ 52 H), β -BaH ₂ , Г
Ba - H	1200	$\sim 2 \cdot 10^5$	β -BaH ₂ , Ж (66 H), Г
C - U	1117	?	γ -U, UC, Ж (~ 100 U), Г
C - U	1514	?	U ₂ C ₃ , α -UC ₂ , C, Г
C - U	1765	10^{-5}	α -UC ₂ , β -UC ₂ , C, Г
C - U	1775	$\sim 10^{-5}$	α -UC ₂ , U ₂ C ₃ , β -UC ₂ , Г
C - U	1780	$5 \cdot 10^{-5}$	UC, β -UC ₂ , U ₂ C ₃ , Г
Ca - H	360	$\sim 0,1$	α -Ca, γ (~ 1,2 H), α -CaH ₂ , Г
Ca - H	449	$\sim 10^{-2}$	α -Ca, β -CaH ₂ , γ , Г
Ca - H	600	~ 10	β -Ca (~ 6,5 H), γ (~ 7,3 H), α -CaH ₂ , Г
Ca - H	760	$\sim 10^3$	β -Ca (14 H), α -CaH ₂ , β -CaH ₂ , Г
Ca - H	890	10^4	β -Ca (16 H), Ж (~ 14 H), β -CaH ₂ , Г
Ca - Hg	84	?	CaHg _x , CaHg _{3,6} , Ж (~ 3 Ca), Г
Ca - Hg	570	?	CaHg ₃ , CaHg ₂ , Ж (22 Ca), Г
Ca - Hg	712	?	CaHg ₂ , CaHg, Ж (40 Ca), Г
Ca - Hg	660	20	CaHg, Ca ₃ Hg ₂ , Ж (65 Ca), Г
Ca - Hg	961	?	CaHg, Ж (50 Ca), Г
Ca - Hg	587	2	Ca ₃ Hg ₂ , Ca ₅ Hg ₃ , Ж (68 Ca), Г

1	2	3	4
Ca - Hg	530	0,6	Ca ₅ Hg ₃ , Ca ₂ Hg, Ж (70 Ca), Г
Ca - Hg	513	0,16	Ca ₂ Hg, Ca ₃ Hg, Ж (~ 71 Ca), Г
Ca - Hg	486	$7 \cdot 10^{-2}$	Ca ₃ Hg, Ca, Ж (17 Ca), Г
Ca - Mg	517	1	Mg, CaMg ₂ , Ж (87 Mg), Г
Ca - Mg	717	?	CaMg ₂ , Ж (66 Mg), Г
Ca - Mg	456	0,25	γ -Ca, CaMg ₂ , Ж (28 Mg), Г
Ca - Mg	370	$\sim 3 \cdot 10^{-3}$	β -Ca, γ -Ca, Ж (3 Mg), Г
Ca - Pb	700	15	Ca, Ca ₃ Pb, Ж (10 Pb), Г
Ca - Pb	900	~ 6	Ca ₃ Pb, Ca ₂ Pb, Ж (16 Pb), Г
Ca - Pb	950	10	Ca ₂ Pb, Ca ₃ Pb ₅ , Ж (50 Pb), Г
Ca - Pb	630	$2,3 \cdot 10^{-2}$	Ca ₅ Pb ₃ , CaPb ₃ , Ж (65 Pb), Г
Ca - Pb	1110	10^2	Ca ₂ Pb, Ж (~ 33 Pb), Г
Ca - Pb	660	$\sim 2 \cdot 10^{-1}$	CaPb ₃ , Ж (~ 75 Pb), Г
Ca - Si	760	~ 40	Ca ₂ Si, Si, Ж (3 Si), Г
Ca - Si	900	30	F, Ca ₂ Si, Ж, Г
Ca - Si	1020	0,6	CaSi, Ca ₃ Si ₄ , Ж (63 Si), Г
Ca - Si	970	0,18	Ca ₃ Si ₄ , CaSi ₂ , Ж (65 Si), Г
Ca - Si	980	0,1	CaSi ₂ , Si, Ж (~ 66 Si), Г
Ca - Zn	420	~ 10	Zn, CaZn ₃ , Ж (~ 100 Zn), Г
Ca - Zn	669	$\sim 4 \cdot 10^3$	CaZn ₁₃ , CaZn ₁₁ , Ж (97 Zn), Г
Ca - Zn	690	$\sim 2,5 \cdot 10^3$	CaZn ₅ , CaZn ₁₁ , Ж (87 Zn), Г
Ca - Zn	638	$\sim 9 \cdot 10^2$	Ca ₇ Zn ₂₀ , CaZn ₅ , Ж (76 Zn), Г
Ca - Zn	642	$\sim 8 \cdot 10^2$	Ca ₇ Zn ₂₀ , CaZn ₂ , Ж (74 Zn), Г
Ca - Zn	439	$\sim 0,1$	CaZn, CaZn ₂ , Ж (41 Zn), Г
Ca - Zn	414	$\sim 3 \cdot 10^{-2}$	CaZn, Ca ₇ Zn ₄ , Ж (34 Zn), Г
Ca - Zn	394	$\sim 9 \cdot 10^{-3}$	Ca ₇ Zn ₄ , Ca ₃ Zn, Ж (28 Zn), Г
Cd - Ge	320	~ 4	Ge, Cd, Ж (~ 100 Cd), Г
Cd - Pd	320	~ 10	Cd, γ , Ж (~ 100 Cd), Г
Cd - Pd	490	~ 30	γ , γ' , Ж (~ 96 Cd), Г
Cd - Pd	660	30	β' , γ_1 , Ж (79 Cd), Г
Cd - Pd	560	?	β' , γ_1 , γ' , Г
Cd - Pd	325	?	β' , γ' , Ж, β_1 , Г
Cd - Pt	314	15	Cd, Ж (98 Cd), Г
Cd - Pt	670	$\sim 2 \cdot 10^4$	γ_1 , γ , Ж (88 Cd), Г
Cd - Pt	710	$\sim 2,5 \cdot 10^4$	γ_1 , γ_2 , Ж (78 Cd), Г
Cd - Pt	730	$\sim 2,6 \cdot 10^4$	γ_2 , ξ , Ж (75 Cd), Г
Cd - Pt	770	$\sim 2,7 \cdot 10^4$	β_1 , ξ , Ж (74 Cd), Г
Cd - Sb	290	1	Cd, CdSb, Ж (9 Sb), Г
Cd - Sb	310	$3,5 \cdot 10^9$	Cd, Sb, CdSb, Ж
Cd - Sb	445	$\sim 10^2$	CdSb, Sb, Ж (57 Sb), Г
Cd - Sb	456	?	CdSb, Ж (50 Sb), Г
Gd - Te	322	~ 20	Cd, CdTe, Ж (~ 100 Cd), Г
Cd - Te	450	10	CdTe, Te, Ж (~ 100 Te), Г
Cd - Te	1092	$\sim 2 \cdot 10^5$	CdTe, Ж (50 Cd), Г
Cd - Zn	266	1,3	α (4 Zn), β (99 Zn), Ж (27 Zn), Г
Cd - Zr	905	$\sim 1,2 \cdot 10^5$	α (82 Zr), β (85 Zr), Zr ₂ , Cd, Г
CeH	700	~ 60	γ -Ce (20 H), δ -Ce (~ 22 H), CeH ₂ , Г
CeH	1025	$4,7 \cdot 10^4$	δ -Ce (~ 43 H), Ж (~ 26 H), CeH ₂ , Г
Co - O	1490	$\sim 0,5$	Co, CoO, Ж (0,040), Г

1	2	3	4
Co - P	1023	?	Co, CoP, Ж (20P), Г
Co - P	1385	?	CoP, Ж (50P), Г
Co - S	876	$1,5 \cdot 10^{-2}$	Co, Co ₄ S ₃ (42S), Ж ₁ (40S), Г
Co - S	785	$2 \cdot 10^{-3}$	Co, Co ₄ S ₃ (42S), Co ₉ S ₈ , Г
Co - S	834	0,1	Co ₄ S ₃ (45S), Co ₉ S ₈ , CoS (50S), Г
Co - S	930	1,3	Co ₄ S ₃ (45S), CoS (50S), Ж (44S), Г
Co - S	460	$8 \cdot 10^{-3}$	Co ₉ S ₈ , CoS (52S), Co ₃ S ₄ , Г
Co - S	670	$9 \cdot 10^2$	CoS (55S), Co ₃ S ₄ , CoS ₂ , Г
Co - S	1182	$3 \cdot 10^5$	CoS (50S), Ж ₁ (50S), Г
Co - Se	217	0,5	CoSe ₂ , Se, Ж ₃ (~ 100 Se), Г
Co - Se	938	$\sim 2 \cdot 10^5$	CoSe ₂ , CoSe _{1,30} , Ж ₃ (~ 97 Se), Г
Co - Se	952	$\sim 2,5 \cdot 10^5$	CoSe _{1,30} , Ж ₂ (69 Se), Ж ₃ (~ 97 Se), Г
Co - Se	1050	$6 \cdot 10^3$	CoSe _{1,30} , CoSe _{1,13} , Ж ₂ (58 Se), Г
Co - Se	1078	10^3	CoSe _{1,13} , Ж ₂ (53 Se), Г
Co - Se	970	5	CoSe _{1,03} , CoSe _{1,13} , Ж ₂ (52 Se), Г
Co - Se	910	$2 \cdot 10^{-2}$	α-Co, CoSe _{1,03} , Ж ₂ (45 Se), Г
Co - Se	1448	?	α-Co, Ж ₁ (3 Se), Ж ₂ (~ 30 Se), Г
Co - Se	420	?	α-Co, Co ₉ Se ₈ , CoSe _{1,03} , Г
Co - Se	417	?	α-Co, ε-Co, Co ₉ Se ₈ , Г
Cr - N	1640	$5 \cdot 10^4$	Cr (13N), Cr ₂ N (26N), Ж (14N), Г
Cr - P	1370	~ 7	Cr, Cr ₃ P, Ж (13P), Г
Cr - P	1510	?	Cr ₃ P, Cr ₁₂ P ₇ , Ж (20P), Г
Cr - S	940	~ 1	CrS (57S), Cr _{0,7} S (58S), Cr ₃ S ₄ (57,5S), Г
Cr - Si	1335	~ 0,1	Si, CrSi ₂ , Ж (85Si), Г
Cs - Sb	487	~ 40	Cs ₃ Sb, Cs ₂ Sb, Ж (36Sb), Г
Cs - Sb	459	~ 10	Cs ₂ Sb, Cs ₂ Sb ₄ , Ж (39Sb), Г
Cs - Sb	553	~ 8	Cs ₂ Sb ₄ , CsSb, Ж (46Sb), Г
Cs - Sb	404	~ 0,25	CsSb, CsSb ₂ , Ж (59Sb), Г
Cs - Sb	417	~ 0,1	CsSb ₂ , Cs ₃ Sb ₇ , Ж (63Sb), Г
Cs - Sb	473	$\sim 6 \cdot 10^{-2}$	Cs ₃ Sb ₇ , Sb, Ж (84Sb), Г
Cu - O	1065	~ 0,1	Cu, Cu ₂ O, Ж ₁ (1,85O), Г
Cu - O	1090	$\sim 7 \cdot 10^4$	Cu ₂ O, CuO, Ж ₂ (38O), Г
Cu - O	1222	12	Cu ₂ O, Ж ₁ (9,2O), Ж ₂ (31,1O), Г
Cu - O	1230	$\sim 3 \cdot 10^3$	Cu ₂ O, Ж (33O), Г
Cu - S	500	$\sim 3 \cdot 10^4$	γ-Cu ₂ S, CuS, Ж ₃ (~ 100S), Г
Cu - S	1067	~ 10 ²	Cu, β-Cu ₂ S, γ-Cu ₂ S, Г
Cu - S	1105	$\sim 3 \cdot 10^{-2}$	γ-Cu ₂ S, Ж ₁ (1,9S), Ж ₂ (32,7S), Г
Cu - Se	218	$\sim 5 \cdot 10^{-2}$	CuSe ₂ , Se, Ж ₃ (~ 100 Se), Г
Cu - Se	342	~ 8	β-CuSe, CuSe ₂ , Ж ₃ (~ 100 Se), Г
Cu - Se	382	~ 50	β-CuSe, β-Cu ₂ Se, Ж ₃ (~ 100 Se), Г
Cu - Se	540	$\sim 2 \cdot 10^3$	β-Cu ₂ Se, Ж ₂ (54 Se), Ж ₃ (~ 99 Se), Г
Cu - Se	1063	~ 0,1	Cu, β-Cu ₂ Se, Ж ₁ (~ 2 Se), Г
Cu - Se	1100	~ 5	β-Cu ₂ S, Ж ₁ (~ 4 Se), Ж ₂ (~ 32 Se), Г
Cu - Te	340	2	CuTe, Te, Ж ₂ (71 Te), Г
Cu - Te	367	4	CuTe, Cu ₄ Te ₃ , Ж ₂ (68 Te), Г
Cu - Te	630	$4 \cdot 10^2$	Cu ₄ Te ₃ , X, Ж ₂ (50 Te), Г
Cu - Te	727	$\sim 1,3 \cdot 10^3$	CuTe ₂ , X, Ж ₂ (45 Te), Г
Er - H	675	6	α-Er (~ 18H), γ-Er (~ 19H), ErH ₂ , Г
Fe - H	450	$9,7 \cdot 10^9$	α-Fe, γ-Fe, ε (~ 45H), Г

1	2	3	4
Fe - H	280	$\sim 5 \cdot 10^9$	α-Fe, γ-Fe, δ-Fe, Г
Fe - N	590	$5 \cdot 10^8$	α-Fe, γ-Fe, γ'-Fe, Г
Fe - N	650	$1,5 \cdot 10^9$	γ-Fe, γ'-Fe, ε, Г
Fe - O	560	10^{-17}	Fe ₃ O ₄ , FeO, α-Fe, Г
Fe - O	910	10^{-12}	FeO, α-Fe, γ-Fe, Г
Fe - O	1371	10^{-5}	FeO, γ-Fe, Ж ₂ (51O), Г
Fe - O	1400	$5 \cdot 10^{-5}$	γ-Fe, δ-Fe, Ж ₂ (51O), Г
Fe - O	1528	0,1	δ-Fe, Ж ₁ (0,5O), Ж ₂ , Г
Fe - O	1424	0,1	FeO, Fe ₃ O ₄ , Ж ₂ (58O), Г
Fe - O	1597	5750	Fe ₃ O ₄ , Ж ₂ (57O), Г
Fe - O	1566	$16 \cdot 10^5$	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Ж ₂ (59O), Г
Fe - S	1366	2	γ-Fe (0,082S), δ-Fe (0,23S), Ж ₁ (16S), Г
Fe - S	990	10^{-2}	γ-Fe (0,025S), FeS, Ж ₁ (43S), Г
Fe - S	915	10^{-3}	α-Fe (0,037S), γ-Fe (0,014S), FeS, Г
Fe - S	742	$3 \cdot 10^5$	FeS, FeS ₂ , Ж ₂ (~ 100S), Г
Fe - S	1080	?	FeS, Ж ₁ (59S), Ж ₂ (99,7S), Г
Fe - S	1180	10^5	FeS, Ж ₁ (51S), Г
Fe - Zn	419	~ 1	Zn, ξ, Ж (~ 100Zn), Г
Fe - Zn	530	$\sim 3 \cdot 10^2$	δ, ξ, Ж (~ 100Zn), Г
Fe - Zn	550	$\sim 2 \cdot 10^2$	Γ, Γ ₁ , δ ₁ , Г
Fe - Zn	672	$\sim 3 \cdot 10^3$	Γ ₁ , δ ₁ , Ж (~ 95Zn), Г
Fe - Zn	782	$\sim 10^4$	α (42Zn), Γ (68Zn), Ж (85Zn), Г
Gd - H	780	80	α-Gd (~ 16H), γ-Gd (~ 10H), GdH ₂ , Г
Ge - Mg	635	$\sim 2 \cdot 10^2$	Mg ₂ Ge, Mg, Ж (2Ge), Г
Ge - Mg	680	~ 1	Mg ₂ Ge, Ge, Ж (60Ge), Г
Ge - Mg	1115	$\sim 2 \cdot 10^4$	Mg ₂ Ge, Ж (33Ge), Г
Ge - Zn	396	~ 5	Zn, Ge, Ж (5Ge), Г
Hf - H	380	10^5	δ (65H), ε (65H), Г
H - La	297	?	α-La, β-La, LaH ₂ , Г
H - La	760	$2,5 \cdot 10^2$	β-La (20H), γ-La (23H), LaH ₂ , Г
H - La	1200	10^6	γ-La (~ 45H), Ж (~ 43H), LaH ₂ , Г
H - Li	685	$\sim 3 \cdot 10^3$	LiH, Ж ₁ (21,4H), Ж ₂ (~ 49H), Г
H - Li	692	$\sim 3 \cdot 10^3$	LiH, Ж ₂ (50H), Г
H - Li	179	$\sim 10^{-3}$	Li, LiH, Ж ₁ , Г
H - Mg	~ 640	$\sim 10^8$	Mg, MgH ₂ , Ж (~ 10H), Г
H - Na	97,5	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$	Na, Ж, NaH, Г
H - Na	800	$\sim 10^8$	NaH, Ж (50H), Г
H - Nb	-155	$\sim 10^{-21}$	ο, μ, ν, Г
H - Nb	-140	$\sim 5 \cdot 10^{-21}$	ο, λ, ι, Г
H - Nb	-150	10^{-14}	ξ, γ, β (49H), Г
H - Nb	-130	$\sim 10^{-18}$	ο, μ, λ, Г
H - Nb	-130	$\sim 10^{-23}$	θ (22H), η (12H), α, Г
H - Nb	-108	10^{-19}	ξ, ν, β (48H), Г
H - Nb	-85	$\sim 10^{-15}$	ε, θ, η (36H), Г
H - Nb	-80	$\sim 7 \cdot 10^{-13}$	ε, ι, β (43H), Г
H - Nb	-79	10^{-8}	ν, μ, β (47H), Г
H - Nb	-65	$\sim 10^{-13}$	α, ε, η (40H), Г
H - Nb	-56	10^{-8}	μ, λ, β (46H), Г
H - Nb	-50	$\sim 5 \cdot 10^{-10}$	λ, ι, β (44H), Г

1	2	3	4
H-Nb	-48	$\sim 5 \cdot 10^{-11}$	$\alpha, \varepsilon, \beta$ (42H), Г
H-Nb	-38	$\sim 5 \cdot 10^{-9}$	λ (45H), β (45H), Г
H-Nb	85	$\sim 0,1$	α (11H), α' (33H), β (41H), Г
H-Nb	103	~ 10	α' (43H), β (43H), Г
H-Nb	105	~ 1	α' (41H), β (41H), Г
H-Nb	~ 150	$\sim 10^7$	α' (47H), β (48H), Г
H-Nd	680	~ 20	α' -Nd (16H), γ (22H), NdH ₂ , Г
H-Nd	814	?	α' -Nd (~ 10 H), β -Nd (~ 12 H), γ (~ 18 H), Г
H-Nd	880	$4 \cdot 10^3$	β -Nd (32H), γ (38H), NdH ₂ , Г
H-Nd	~ 1160	?	β -Nd, Ж, NdH ₂ , Г
H-Np	~ 281	?	α -Np, β -Np, NpH ₂ , Г
H-Np	~ 577	$\sim 10^4$	β -Np, γ -Np, NpH ₂ , Г
H-Np	~ 637	$\sim 4 \cdot 10^4$	γ -Np, NpH ₂ , Ж, Г
H-Pr	~ 850	$1,5 \cdot 10^3$	α -Pr (~ 20 H), β -Pr (~ 18 H), PrH ₂ , Г
H-Pr	~ 1250	$\sim 5 \cdot 10^5$	β -Pr (~ 50 H), Ж (~ 35 H), PrH ₂ , Г
H-Pu	~ 122	?	α -Pu, β -Pu, α -PuH ₂ , Г
H-Pu	~ 206	$\sim 3 \cdot 10^{-3}$	β -Pu, γ -Pu, α -PuH ₂ , Г
H-Pu	~ 319	$\sim 0,2$	γ -Pu, δ -Pu, α -PuH ₂ , Г
H-Pu	~ 370	$\sim 2 \cdot 10^5$	α -PuH ₂ (~ 73 H), β -PuH ₂ , Г
H-Pu	~ 451	~ 10	δ -Pu (~ 3 H), δ' -Pu (~ 4 H), α -PuH ₂ , Г
H-Pu	~ 476	~ 25	δ' -Pu (~ 6 H), ε -Pu (~ 7 H), α -PuH ₂ , Г
H-Pu	~ 640	$\sim 2 \cdot 10^3$	ε -Pu (12H), Ж (8H), α -PuH ₂ , Г
H-Sr	240	?	α -Sr, γ , α -SrH ₂ , Г
H-Sr	~ 560	?	α -Sr, γ , β -Sr, Г
H-Sr	620	~ 50	β -Sr, γ , α -SrH ₂ , Г
H-Sr	855	$\sim 5 \cdot 10^3$	β -Sr (40H), α -SrH ₂ , β -SrH ₂ , Г
H-Ta	~ 210	?	β, θ, η , Г
H-Ta	~ 205	?	ξ, ι, γ , Г
H-Ta	-170	?	η, θ, ξ , Г
H-Ta	-80	$\sim 10^{-4}$	ξ, γ, δ (43H), Г
H-Ta	-75	$\sim 5 \cdot 10^{-5}$	ξ, θ (40H), β (35H), Г
H-Ta	-65	$\sim 3 \cdot 10^{-3}$	γ, λ, δ (44H), Г
H-Ta	-40	$\sim 3 \cdot 10^{-2}$	ξ, δ (42H), β (35H), Г
H-Ta	-20	1	λ (45H), δ (45H), Г
H-Ta	10	10^{-4}	α (11H), ε (28H), β (32H), Г
H-Ta	45	$\sim 10^3$	α' (38H), β (39H), δ (40H), Г
H-Ta	48	$\sim 10^3$	ε (36H), β (38H), α' (38H), Г
H-Ta	60	1	ε (33H), α (33H), Г
H-Ti	281	3	α -Ti (7,9H), β -Ti (40H), TiH ₂ , Г
H-U	660	$3,5 \cdot 10^6$	α -U (~ 52 H), β -U (~ 55 H), UH ₃ , Г
H-U	150	$6,5 \cdot 10^6$	β -U (~ 41 H), γ -U (~ 42 H), UH ₃ , Г
H-V	-50	10^{-2}	$\varepsilon, \delta, \beta$, Г
H-V	160	10^2	$\alpha, \beta, \varepsilon$, Г
H-V	~ 100	$\sim 10^6$	$\alpha', \varepsilon, \xi, \gamma$, Г
H-Zn	255	$\sim 10^{-4}$	α -Zr (0,35H), γ, δ (~ 60 H), Г
H-Zn	550	10	α -Zr (5,3H), β -Zr (35H), ZrH ₂ , Г
H-Zn	~ 660	$\sim 10^4$	α (~ 62 H), ε (~ 62 H), Г
H-Mg	170	$\sim 3 \cdot 10^2$	MgHg, MgHg ₂ , Ж (18Mg), Г

1	2	3	4
H-Mg	560	?	MgHg, Mg ₅ Hg ₃ , Ж (61Mg), Г
H-Mg	558	?	Mg ₅ Hg ₃ , Mg ₂ Hg, Ж (63Mg), Г
H-Mg	519	$\sim 2,5 \cdot 10^2$	Mg ₂ Hg, Mg ₅ Hg ₂ , Ж (75Mg), Г
H-Mg	508	$\sim 1,5 \cdot 10^2$	Mg ₅ Hg ₂ , Mg ₃ Hg, Ж (76Mg), Г
H-Mg	453	~ 6	Mg ₃ Hg, Mg, Ж (82Mg), Г
Hg-Ni	232	$6 \cdot 10^3$	NiHg ₄ , Ni, Ж (~ 100 Hg), Г
Hg-Pd	238	10^4	Pd ₂ Hg ₅ , PdHg, Ж (~ 100 Hg), Г
Hg-Te	410	10^3	HgTe, Te, Ж (85Te), Г
Hg-Te	664	$\sim 10^6$	HgTe, Ж ₁ (~ 52 Te), Ж ₂ (~ 55 Te), Г
Hg-Te	670	$\sim 3 \cdot 10^6$	HgTe, Ж ₁ (~ 50 Te), Г
Hg-U	455	$\sim 5 \cdot 10^5$	UHg ₄ , UHg ₃ , Ж (2U), Г
Hg-U	735	$\sim 10^7$	UHg ₃ , UHg ₂ , Ж (~ 8 U), Г
Hg-U	725	$\sim 2 \cdot 10^6$	UHg ₂ , UHg, β -U, Г
Hg-U	669	$\sim 10^6$	UHg, β -U, α -U, Г
Hg-U	773	$\sim 4 \cdot 10^6$	UHg ₂ , γ -U, β -U, Г
K-Sb	~ 63	$\sim 1,1 \cdot 10^{-4}$	K, K ₃ Sb, Ж (~ 100 K), Г
K-Sb	460	5	K ₃ Sb, K ₅ Sb ₄ , Ж (40Sb), Г
K-Sb	507	~ 10	K ₅ Sb ₄ , K ₅ Sb, Ж (41Sb), Г
K-Sb	397	$\sim 8 \cdot 10^{-4}$	K ₅ Sb, K ₅ Sb ₂ , Ж (62Sb), Г
K-Sb	407	$\sim 7 \cdot 10^4$	K ₅ Sb ₂ , Sb, Ж (66Sb), Г
K-Sb	610	~ 10	K ₅ Sb, Ж (50Sb), Г
K-Sb	411	$\sim 10^{-3}$	K ₅ Sb ₂ , Ж (66Sb), Г
Mg-Si	637	$\sim 10^3$	Mg, Mg ₂ Si, Ж (~ 1 Si), Г
Mg-Si	950	$1,5 \cdot 10^3$	Mg ₂ Si, Si, Ж (55Si), Г
Mg-Si	1100	$3 \cdot 10^4$	Mg ₂ Si, Ж (33Si), Г
Mn-N	~ 500	$\sim 0,3$	α -Mn, γ -Mn (9N), ε , Г
Mn-N	782	$4 \cdot 10^2$	γ -Mn (~ 12 N), ε (~ 17 N), ε' (15N), Г
Mn-N	882	$1,5 \cdot 10^4$	ε (18N), ξ' (18N), Г
Mn-O	1560	$\sim 5 \cdot 10^3$	β -Mn ₃ O ₄ , MnO, Ж ₂ (~ 50 O), Г
Mn-O	1176	3,7	β -Mn ₃ O ₄ , α -Mn ₃ O ₄ , MnO, Г
Mn-O	1134	10^3	β -Mn ₃ O ₄ , α -Mn ₃ O ₄ , Г
Mn-Si	1142	0,12	Si, MnSi _{1,733} , Ж (~ 79 Si), Г
Mn-Si	1145	$\sim 0,25$	MnSi _{1,733} , Ж (~ 63 Si), Г
Mn-Si	1144	0,5	MnSi _{1,733} , Ж (~ 62 Si), MnSi, Г
Mo-N	1860	$6,6 \cdot 10^7$	Mo (1,08N), γ -Mo ₂ N (27N), Ж (19N), Г
Mo-N	~ 2000	$> 10^8$	γ -Mo ₂ N (33N), Ж (33N), Г
Mo-O	~ 2250	$\sim 3 \cdot 10^3$	Mo, MoO ₂ , Ж (~ 64 O), Г
Mo-O	818	$7 \cdot 10^2$	MoO ₂ , Mo ₄ O ₁₁ , Ж (74,3O), Г
Mo-O	780	$\sim 10^3$	Mo ₄ O ₁₁ , Mo ₉ O ₂₆ , Ж (74,5O), Г
Mo-O	775	$\sim 10^3$	Mo ₉ O ₂₆ , MoO ₃ , Ж (74,8O), Г
Mo-S	610	$\sim 10^{-9}$	Mo, Mo ₂ S ₃ , MoS ₂ , Г
Mo-S	1607	$\sim 10^3$	Mo, Mo ₂ S ₃ , Ж (~ 37 S), Г
Mo-S	1740	$\sim 2 \cdot 10^3$	Mo ₂ S ₂ , Ж (~ 43 S), Г
Nb-N	2300	4655	α -Mo (19N), β , Ж (24N), Г
Nb-N	1250	$\sim 5 \cdot 10^2$	γ (44N), δ (46N), ε (50N), Г
Ta-N	~ 1750	$\sim 4 \cdot 10^4$	β (35N), δ (~ 42 N), ε (~ 48 N), Г
U-N	1130	10^{-7}	γ -U, UN, Ж (~ 100 U), Г
U-N	970	$\sim 10^3$	U ₂ N ₃ (г.п.γ.), U ₂ N ₃ (о.ч.к.), UN, Г

1	2	3	4
U - N	1500	$\sim 10^7$	U_2N_3 (г.п.у.), U_2N_3 (о.ц.к.), Ж, Г
U - N	1950	$> 10^7$	U_2N_3 (г.п.у.), UN, Ж, Г
U - N	2850	$2,5 \cdot 10^5$	UN, Ж (50N), Г
V - N	~ 550	0,1	V_6N , β , V ($\sim 3N$), Г
V - N	~ 490	2	β , δ (41 N), δ' ($\sim 42N$), Г
Na - Sb	97	$\sim 10^{-5}$	Na, Na_3Sb , Ж ($\sim 100Na$), Г
Na - Sb	435	10^{-2}	Na_3Sb , $NaSb$, Ж (43Sb), Г
Na - Sb	465	$\sim 10^{-2}$	$NaSb$, Ж (50Sb), Г
Na - Sb	400	$3 \cdot 10^{-4}$	$NaSb$, Sb, Ж (60Sb), Г
Nb - O	1905	0,4	Nb (4,00), NbO , Ж (40,50), Г
Nb - O	1830	$\sim 0,5$	NbO_2 , NbO , Ж (60,70), Г
Nb - O	1930	$\sim 1,5$	NbO_2 , Ж (50Sb), Г
Ni - O	1438	10	Ni, NiO , Ж (10), Г
Ni - S	637	$5 \cdot 10^{-8}$	Ni, Ж ₁ (33,5S), β_1 (36,7S), Г
Ni - S	533	$\sim 10^{-10}$	β_1 (37,5S), β' , Ni, Г
Ni - S	560	10^{-5}	β_1 , β_2 , β' , Г
Ni - S	524	10^{-5}	β_1 , β_2 , γ , Г
Ni - S	800	10	β_1 , β_2 , Ж ₁ (40S), Г
Ni - S	806	30	Ж ₁ (43,7S), β_2 (44,3S), Ж ₁ (50,3S), Г
Ni - S	573	$2 \cdot 10^{-3}$	β_2 (44,1S), γ (45,5S), δ (50,1S), Г
Ni - S	999	$\sim 5 \cdot 10^5$	δ (51,7S), Ж ₁ (51,7S), Г
Ni - S	993	$\sim 10^6$	η , δ (52,1S), Ж ₁ (53,2S), Г
Ni - S	356	10^2	η , ξ , δ , Г
Ni - S	379	$5 \cdot 10^{-7}$	δ , ϵ , γ , Г
Ni - S	282	$\sim 2 \cdot 10^{-8}$	ϵ , ξ , δ , Г
Ni - Te	873	$\sim 6 \cdot 10^2$	γ_2 , δ (54Te), Ж (50Te), Г
Ni - Te	880	$\sim 6 \cdot 10^2$	β_1 (44Te), γ_2 , Ж (49Te), Г
Ni - Te	775	$\sim 0,4$	β_1 (42Te), β_2 (41Te), γ_2 , Г
Ni - Te	742	$\sim 0,1$	β_2 (41Te), γ_1 , γ_2 , Г
Ni - Te	1021	$\sim 2 \cdot 10^3$	β_1 (40Te), Ж (40), Г
Ni - Te	1004	$7 \cdot 10^2$	Ni, β_1 (35Te), Ж, Г
D - Pb	327	$\sim 10^{-7}$	Pb, PbO_T , Ж ₁ ($\sim 100Pb$), Г
D - Pb	540	$\sim 5 \cdot 10^3$	PbO_T , PbO_P , Ж ₁ ($\sim 100Pb$), Г
D - Pb	850	10^2	PbO_P , Ж ₁ ($\sim 100Pb$), Ж ₂ ($\sim 50O$), Г
D - Pb	~ 870	$\sim 3 \cdot 10^7$	PbO_P , Pb_3O_4 , Ж ₂ ($\sim 50O$), Г
D - Pb	540	10^4	PbO_T , PbO_P , Pb_3O_4 , Г
D - Pb	370	$\sim 2 \cdot 10^5$	Pb_3O_4 , $Pb_{12}O_{17}$, $Pb_{12}O_{19}$, Г
O - Sn	1045	~ 20	SnO_2 , Ж ₁ (1,10O), Ж ₂ (50,3O), Г
O - Sn	2000	$\sim 10^2$	SnO_2 , Ж ₂ (66O), Г
O - Ta	1550	$3 \cdot 10^{-4}$	α -Ta (5,1O), Ta_2O_5 , Ж ₂ (71O), Г
O - Ta	1880	10^{-2}	α -Ta (5,7O), Ж ₁ (43O), Ж ₂ (65O), Г
O - Th	1370	$\sim 3 \cdot 10^{-5}$	α -Th, β -Th, ThO_2 , Г
O - Th	1735	$2 \cdot 10^{-2}$	β -Th, ThO_2 , Ж ₂ , Г
O - Th	2740	?	ThO_2 , Ж ₁ , Ж ₂ , Г
O - U	1120	10^{-7}	γ -U, UO_2 , Ж ₁ ($\sim 100U$), Г
O - U	2470	$\sim 5 \cdot 10^2$	UO_2 , Ж ₁ , Ж ₂ , Г
O - U	1865	$\sim 5 \cdot 10^4$	UO_2 , Ж ₂ (66O), Г
O - U	1123	30	UO_2 , U_4O_9 , $UO_{2,6}$, Г

1	2	3	4
O - W	585	$\sim 5 \cdot 10^{-13}$	WO_2 , $WO_{2,7}$, $WO_{2,9}$, Г
O - W	484	$\sim 10^{-15}$	WO_2 , $WO_{2,9}$, WO_3 , Г
P - Sn	540	1,3	Sn_4P_3 , Sn_3P_4 , Ж ₂ (50P), Г
P - Sn	559	10^5	Sn_4P_3 , Ж ₁ (32P), Ж ₂ (47P), Г
P - Zn	~ 990	$\sim 5 \cdot 10^5$	α -Zn P_2 , β -Zn P_2 , Ж ($\sim 80P$), Г
P - Zn	~ 990	$\sim 5 \cdot 10^5$	α -Zn P_2 , β -Zn P_2 , Ж ($\sim 60P$), Г
P - Zn	980	10^5	β -Zn P_2 , β -Zn P_2 , Ж ($\sim 58P$), Г
P - Zn	1193	$\sim 7 \cdot 10^5$	β -Zn P_2 , Ж (40P), Г
P - Zn	~ 880	$\sim 3 \cdot 10^4$	α -Zn P_2 , β -Zn P_2 , Ж ($\sim 2P$), Г
P - Zn	~ 880	$\sim 3 \cdot 10^4$	α -Zn P_2 , β -Zn P_2 , α -Zn P_2 , Г
Pb - Th	770	3	Th Pb_4 , Th Pb_3 , Ж ($\sim 100Pb$), Г
Pb - Th	865	20	Th Pb_3 , Th Pb_2 , Ж ($\sim 99Pb$), Г
Pd - S	774	$2,5 \cdot 10^{-5}$	Pd, Pd ₄ S, Ж ($\sim 20S$), Г
Pd - S	642	10^{-2}	Pd ₄ S, Pd ₃ S, Ж (26S), Г
Pd - S	625	$4 \cdot 10^{-2}$	Pd ₁₆ S ₇ , Pd ₃ S, Ж (28S), Г
Pd - S	556	$3 \cdot 10^{-4}$	Pd ₄ S, Pd ₁₆ S, Pd ₃ S, Г
Pd - S	639	0,25	PdS, Pd ₁₆ S ₇ , Ж (29P), Г
Pd - Te	~ 725	10^3	PdTe, PdTe ₂ , Ж (60Te), Г
Pd - Te	507	~ 1	PdTe, e, Ж (38Te), Г
Pd - Te	750	$\sim 2 \cdot 10^3$	PdTe ₂ , Ж (66Te), Г
Pd - Te	745	$\sim 4 \cdot 10^2$	PdTe, Ж (50Te), Г
Pd - Zn	425	~ 10	Zn, γ , Ж, Г
Pd - Zn	552	50	β_1 , β' , γ , Г
Rb - Sb	37	$\sim 10^{-4}$	Rb, Rb ₃ Sb, Ж ($\sim 100Rb$), Г
Rb - Sb	439	~ 50	Rb ₅ Sb ₂ , Rb ₅ Sb ₄ , Ж ($\sim 37Sb$), Г
Rb - Sb	515	~ 10	Rb ₅ Sb ₄ , RbSb, Ж ($\sim 42Sb$), Г
Rb - Sb	398	$3 \cdot 10^{-3}$	RbSb, RbSb ₂ , Ж (60Sb), Г
Rb - Sb	418	$4 \cdot 10^{-3}$	RbSb ₂ , Rb ₃ Sb ₇ , Ж (63Sb), Г
Rb - Sb	456	10^{-2}	Rb ₃ Sb ₇ , Sb, Ж (66Sb), Г
Rh - S	940	1,45	Rh, Rh ₁₇ S ₁₅ , Ж (35S), Г
Rh - S	1113	$1,3 \cdot 10^3$	Rh ₁₇ S ₁₅ , Rh ₃ S ₄ , Ж (45S), Г
Rh - S	1120	$\sim 2 \cdot 10^3$	Rh ₃ S ₄ , Rh ₂ S ₃ , Ж (47S), Г
S - Sn	851	$\sim 5 \cdot 10^6$	SnS ₂ , Ж ₂ ($\sim 69S$), Ж ₃ ($\sim 90S$), Г
S - Sn	870	$4 \cdot 10^6$	SnS ₂ , Ж ₂ ($\sim 66S$), Г
S - Sn	750	$2 \cdot 10^4$	SnS ₂ , Sn ₃ S ₂ , Ж ₂ ($\sim 55S$), Г
S - Sn	740	$1,5 \cdot 10^4$	Sn ₂ S ₃ , SnS, Ж ₂ ($\sim 55S$), Г
S - Sn	881	$\sim 3 \cdot 10^3$	SnS, Ж (50S), Г
S - Sn	~ 860	$\sim 10^3$	SnS, Ж ₁ ($\sim 7S$), Ж ₂ ($\sim 57S$), Г
Se - Sn	628	$\sim 4 \cdot 10^3$	SnSe ₂ , SnSe, Ж ₂ ($\sim 63Se$), Г
Se - Sn	656	$\sim 2 \cdot 10^4$	SnSe ₂ , Ж ₂ (66Se), Г
Se - Sn	828	$\sim 6 \cdot 10^2$	SnSe, Ж ₁ ($\sim 30Se$), Ж ₂ ($\sim 47Se$), Г
Se - Sn	880	$\sim 2 \cdot 10^3$	SnSe, Ж ₂ (50Se), Г
Te - Zn	419	~ 25	Zn, ZnTe, Ж ($\sim 100Zn$), Г
Te - Zn	1290	$\sim 10^5$	ZnTe, Ж (50Te), Г
Te - Zn	443,5	~ 10	Te, ZnTe, Ж ($\sim 100Te$), Г
Y - Zn	420	~ 20	Zn, YZn ₁₂ , Ж ($\sim 100Zn$), Г
Y - Zn	685	$\sim 6 \cdot 10^2$	YZn ₁₂ , YZn _{8,5} , Ж ($\sim 99Zn$), Г
Y - Zn	860	$\sim 6 \cdot 10^4$	YZn _{8,5} , YZn ₆ , Ж ($\sim 87Zn$), Г

1	2	3	4
Y - Zn	870	~ 5 · 10 ⁴	YZn ₆ , YZn _{4,46} , Ж (~ 86 Zn), Г
Y - Zn	880	~ 4 · 10 ⁴	YZn _{4,46} , YZn _{3,67} , Ж (~ 85 Zn), Г
Y - Zn	895	~ 4 · 10 ⁴	YZn _{3,67} , YZn ₃ , Ж (~ 84 Zn), Г
Y - Zn	905	~ 3 · 10 ⁴	YZn ₃ , β-YZn ₃ , Ж (~ 83 Zn), Г
Y - Zn	1015	2 · 10 ⁴	β-YZn ₂ , YZn, Ж (~ 67 Zn), Г
Y - Zn	1080	?	YZn ₂ , Ж (66 Zn), Г
Y - Zn	1105	?	YZn, Ж (50 Zn), Г
Y - Zn	875	2 · 10 ²	Y, YZn, Ж (30 Zn), Г

УКАЗАТЕЛЬ СИСТЕМ

Система	М.Хансена и К.Андерко стр.	Р.П.Эллиот, том, стр	Ф.Шапка, стр.	А.Е.Вол том, стр.	Ю.В.Левинс- кий, стр.
Ag - O	51	1,35	41	-	-
Ag - P	53	1,36	-	-	-
Ag - Pd	56	1,37	42	-	-
Ag - Ph	60	1,38	-	-	-
Ag - S	60	1,40	43	-	-
Al - H	114	1,59	-	1,205	-
Al - O	139	1,71	69	1,247	-
As - Cd	175	-	-	4,101	-
As - Zn	204	1,107	-	-	-
Au - P	243	1,123	-	3,284	-
Ba - H	293	1,173	145	1,551	-
Be - H	311	1,185	154	1,579	-
C - U	411	1,262	207	-	-
Ca - H	424	1,268	219	2,274	-
Ca - Hg	424	-	220	4,522	-
Ca - Mg	427	1,272	222	4,487	-
Ca - Pb	431	1,274	224	4,526	-
Ca - Si	433	1,276	225	4,476	-
Ca - Zn	439	1,278	225	4,567	-
Cd - Ge	440	1,278	227	2,585	-
Cd - Pd	461	-	-	4,155	-
Cd - Pt	462	-	-	4,161	-
Cd - S	464	1,286	235	4,224	-
Cd - Sb	464	1,287	238	4,283	-
Cd - Se	467	1,287	238	4,209	-
Cd - Te	471	1,289	241	4,317	-
Cd - Zn	473	1,293	244	4,35	-
Cd - Zn	476	1,293	244	4,378	-
Ce - H	480	1,298	250	-	-
Ce - O	-	1,304	255	-	-

Co - H	505	1,324	273	2,276	-
Co - O	516	1,328	230	-	-
Co - P	518	1,329	-	-	-
Co - S	526	1,333	281	-	-
Co - Se	532	1,335	282	-	-
Cr - H	564	1,350	290	2,359	-
Cr - H	570	1,353	292	-	-
Cr - O	577	1,357	294	-	-
Cr - P	580	1,358	295	-	-
Cr - S	589	1,361	298	-	-
Cr - Si	593	1,363	299	-	-
Cs - Sb	621	1,374	-	-	-
Cu - H	629	1,378	308	2,286	-
Cu - O	647	-	312	-	-
Cu - S	663	1,387	315	-	-
Cu - Se	672	1,390	316	-	-
Cu - Te	682	1,392	316	-	-
Dy - H	-	1,399	324	-	-
Er - H	-	1,408	333	-	-
Fe - H	703	1,422	350	2,262	-
Fe - N	715	1,428	355	1,84	-
Fe - O	729	1,433	359	2,667	-
Fe - P	737	1,434	361	2,929	-
Fe - S	749	1,442	367	2,856	-
Fe - Zn	783	1,453	376	2,960	-
Gd - H	811	2,35	399	2,256	-
Ge - Mg	813	-	411	2,598	-
Ge - Zn	828	2,68	-	2,647	-
H - Hf	830	2,69	425	2,259	-
H - Ho	-	-	426	-	-
H - La	831	2,70	426	2,279	-
H - Li	-	2,71	426	2,282	-
H - Lu	-	2,72	427	-	-
H - Mg	833	2,72	427	2,283	-
H - Mn	834	-	-	2,285	-
H - Mo	835	2,73	-	2,290	-
H - Na	-	2,73	427	2,293	-
H - Nb	835	2,73	428	2,298	-
H - Nd	837	2,75	429	2,294	-
H - Ni	837	2,75	429	2,295	-
H - Np	-	2,76	-	2,295	-
H - Pa	838	2,76	-	2,317	-
H - Pd	839	2,76	430	2,306	-
H - Pr	842	2,77	431	2,316	-
H - Pu	843	2,77	-	2,313	-
H - Se	-	2,79	432	-	-
H - Sm	845	2,80	432	2,323	-
H - Sr	845	2,80	432	2,328	-
H - Ta	846	2,80	434	2,331	-
H - Tb	-	-	81	-	-
H - Th	847	2,82	434	2,351	-
H - Ti	848	2,82	435	2,338	-
H - Tm	-	2,82	435	-	-
H - U	853	2,83	436	2,354	-

H - V	856	2,83	436	2,5
H - Y	857	2,84	437	2,271
H - Yb	857	2,84	-	2,271
H - Zr	858	2,85	438	2,366
Ht - N	863	2,89	442	2,82
Hg - Mg	873	-	-	-
Hg - Mn	875	2,105	456	-
Hg - Ni	879	2,107	457	-
Hg - Pd	882	2,108	-	-
Hg - Pt	883	2,108	-	-
Hg - S	886	-	458	-
Hg - Sm	-	2,110	460	-
Hg - Te	891	2,112	461	-
Hg - Th	892	2,112	462	-
Hg - U	895	2,113	463	-
H - Y	-	-	463	3,755
K - O	-	2,141	497	-
K - Sb	932	2,143	-	-
Mg - Si	971	2,172	522	-
Nb - N	991	2,178	528	1,110
Mn - O	-	2,180	530	-
Mn - Si	1010	2,187	533	-
Mo - N	1024	2,195	541	1,117
Mo - O	-	2,197	544	-
Mo - S	1031	2,204	549	-
N - Nb	1042	2,212	556	1,124
N - Ta	1046	2,218	558	1,140
N - Th	1047	-	559	1,158
N - Ti	1048	2,219	560	1,144
N - U	1050	2,220	561	1,159
N - V	1051	-	563	1,74
N - Zr	1054	2,222	564	1,171
Na - Sb	1061	2,225	566	-
Nb - O	1072	2,227	569	-
Ni - O	1085	2,254	598	-
Ni - P	1087	2,255	599	-
Ni - S	1095	2,262	601	-
Ni - Te	1109	2,268	607	-
O - Pb	1126	2,279	611	-
O - Pr	-	2,280	614	-
O - Pu	-	2,282	616	-
O - Sc	-	2,285	619	-
O - Sn	1129	2,287	622	-
O - Ta	1130	2,288	623	-
O - Tb	-	2,289	623	-
O - Th	-	2,290	625	-
O - Ti	1131	2,291	625	-
O - U	-	2,294	627	-
O - V	1135	2,297	631	2,21
O - W	1139	2,299	633	2,391
O - Y	-	2,300	635	3,691
O - Zn	1141	2,302	637	-
P - Sn	1152	2,312	-	-
P - Zn	1157	-	647	-